

© Valentim M B Nunes, 2003

ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO

Objectivo:

- Apresentar de forma muito sucinta alguns fundamentos básicos da Química por forma a permitir a sua aplicação aos fenómenos electroquímicos que serão estudados nesta disciplina

REVISÃO DE FUNDAMENTOS DA QUÍMICA

Matéria – É tudo o que ocupa espaço e possui **massa**. Toda a matéria é constituída com base nos **elementos químicos**. São conhecidos 109 elementos, dos quais alguns são artificiais → ver **Tabela Periódica**. São caracterizados pelo **número atómico** (nº de prótons no núcleo do átomo)

Elemento - é uma substância que, por meios químicos, não pode ser decomposta em substâncias mais simples.

Compostos - são combinações químicas de dois ou mais elementos. As propriedades dos compostos são distintas das dos elementos de partida. A água, por exemplo, é um líquido à pressão e temperatura ambiente, e resulta da combinação de dois gases, o oxigénio e o hidrogénio.

Substâncias - são elementos ou compostos puros. Como exemplos temos a água, H₂O, o amoníaco, NH₃, o ouro, Au e o oxigénio, O₂. Cada substância tem uma composição definida e propriedades químicas e físicas diferentes de qualquer outra substância.

Misturas - são combinações de substâncias, nas quais os constituintes conservam a maior parte das suas características. As misturas podem ser **homogéneas** ou **heterogéneas**. Nas misturas homogéneas, a composição é igual ao longo de toda a mistura, enquanto nas heterogéneas a composição não é uniforme em toda a mistura. As misturas homogéneas são designadas por **soluções**, podendo ser **líquidas**, **sólidas** ou **gasosas**. Qualquer mistura, homogénea ou heterogénea pode ser obtida ou desfeita por meios físicos. Após a separação os componentes da mistura conservam as suas propriedades originais.

Podemos resumir as relações enunciadas no esquema da figura 1:

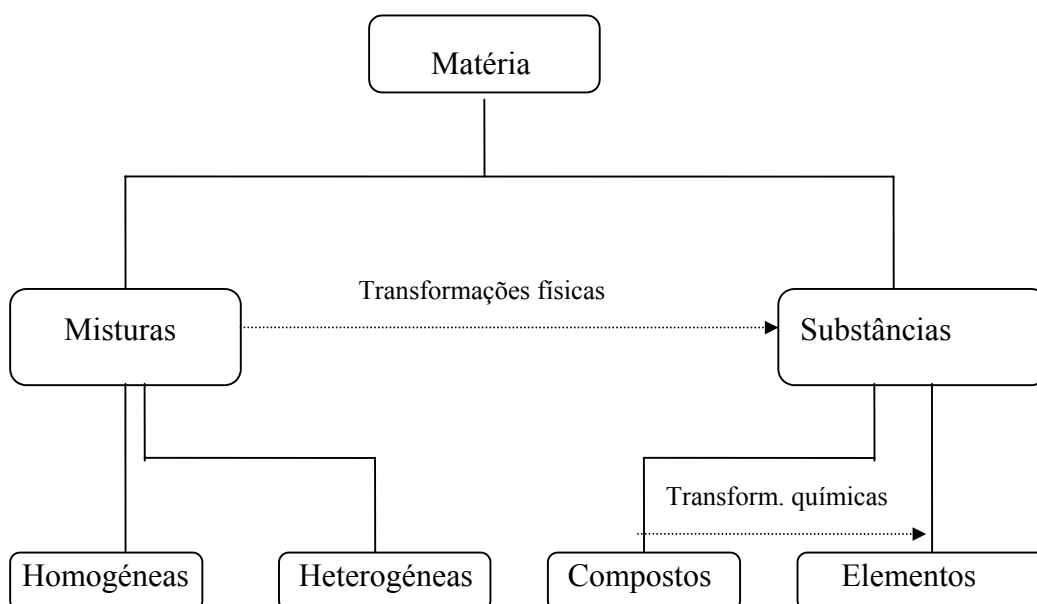


Figura 1. Classificação da matéria.

Em princípio, todas as substâncias podem existir em três estados da matéria: **sólido**, **líquido** ou **gasoso**. Estes estados são interconvertíveis. Um sólido aquecido funde para dar um líquido, e à temperatura a que isto ocorre chamamos **ponto de fusão**. Continuando a aquecer a substância dá-se a vaporização, para dar o respectivo gás. Esta mudança dá-se à **temperatura de ebulição**. O arrefecimento conduz às transformações contrárias.

As substâncias podem ser identificadas pela sua composição e pelas suas propriedades. A cor, o ponto de fusão, o ponto de ebulição, a densidade, etc, são propriedades físicas. As **propriedades físicas** podem ser medidas ou observadas sem que a composição da substância seja alterada. Para observar uma **propriedade química** temos de levar a cabo uma transformação química, como por exemplo a combustão de um gás.

Massa atómica – Propriedade fundamental dos átomos. Por convenção internacional a unidade de massa atómica, u.m.a, é definida como sendo a massa de 1/12 da massa de um átomo de carbono-12:

$$1u.m.a = \frac{\text{massa de um átomo de carbono } 12}{12}$$

As massas indicadas na Tabela Periódica (Massa atómica média) têm em conta a abundância relativa dos vários isótopos de um elemento. Dois isótopos possuem o mesmo nº atómico, mas diferente nº de massa (nº de protões + nº de neutrões do núcleo).

Mole – Unidade do Sistema Internacional para quantidade de matéria. Um mole (símbolo **mol**) é a quantidade de matéria que contem tantas unidades elementares (átomos, moléculas ou outras partículas) quantos os átomos de carbono existentes em exactamente 12 g de carbono-12. Este valor é determinado experimentalmente, e o valor actualmente aceite é:

$$1 \text{ mol} = 6.022045 \times 10^{23} \text{ partículas}$$

Este número é designado por **número de Avogadro**.

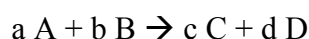
Massa molar – A massa molar de qualquer elemento é a massa em gramas de número igual à massa atómica desse elemento. Um mole de átomos de carbono-12 pesa 12g. A massa atómica do oxigénio é 16 u.m.a., o que significa que 1 mol de átomos de oxigénio pesa exactamente 16 g, e contem 6.022045×10^{23} átomos de oxigénio. Diz-se que a massa molar do oxigénio é 16 g mol^{-1} .

Massa molecular – A massa molecular é a soma das massas atómicas de todos os átomos de uma molécula. Sabendo a massa molecular podemos calcular a massa molar da molécula ou composto. Por exemplo 1 mol de água (H₂O) tem a massa de 18.02 g, e portanto contem 6.022045×10^{23} moléculas de água. Podemos calcular o número de moles existentes numa dada massa, m , de uma amostra de uma substância de massa molar M , pela relação:

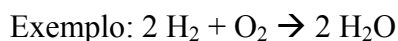
$$n = \frac{m}{M}$$

Iões – Quando a um átomo ou molécula neutra se adicionam ou retiram electrões forma-se uma espécie carregada designada por ião. Um ião com carga positiva é um **catião**, e um ião com carga negativa é um **anião**. A massa do electrão é desprezável, pelo que a massa de um ião é a massa do respectivo átomo ou molécula neutros.

Estequiometria das Reacções Químicas – A **estequiometria** de uma reacção química é a relação entre quantidades de reagentes e produtos, descrita por uma **equação química**. Genericamente.



A e B são reagente, C e D os produtos da reacção e a, b, c, d são os **coeficientes estequiométricos**. Indica-nos a relação entre o número de moles de reagentes e produtos envolvidos numa dada reacção química.

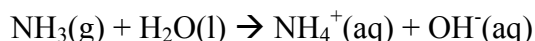


Acerto de Equações – Uma equação acertada é aquela em que o número de átomos de cada elemento, e a mesma carga total, aparecem de um lado e de outro da equação química (conservação da massa e conservação da carga).

Espécies em solução – A maioria das reacções com interesse ocorre em meio aquoso. Todos os solutos solúveis em água podem ser classificados em **electrólitos** e **não-electrólitos**. Os electrólitos são substâncias cujas soluções aquosas conduzem a corrente eléctrica. As soluções aquosas de não-electrólitos não conduzem corrente eléctrica.

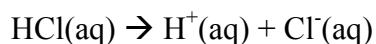
Exemplos de electrólito: KCl, NaCl, NaOH, etc. Exemplos de não-electrólitos: C₂H₅OH(etanol), C₆H₁₂O₆(glucose), etc.

Reacções ácido-base - Um *ácido* pode ser definido como uma substância que, quando em solução aquosa, liberta protões, H⁺. Como exemplos temos o HCl, ácido clorídrico, o HNO₃, ácido nítrico, o H₂SO₄, ácido sulfúrico, etc. Uma *base* pode ser definida como uma substância que, em solução aquosa, produz iões OH⁻. Alguns exemplos são o hidróxido de sódio, NaOH, o hidróxido de potássio, KOH ou o hidróxido de bário, Ba(OH)₂. O amoníaco, NH₃, que é um composto molecular no estado gasoso, também é uma base, pois em solução aquosa produz iões OH⁻ (dá-se o nome de amónia à solução):



As definições anteriores são devidas a *Arrhenius* e são um pouco limitadas. Uma definição mais geral proposta pelo químico Johannes Bronsted em 1932, descreve um ácido como uma substância doadora de protões, iões H⁺, e uma base como uma substância aceitadora de protões.

Um ácido que em solução liberta um ião H⁺ é designado *ácido monoprotónico*. Como exemplos temos o ácido acético e o ácido clorídrico:



O ácido acético é um *ácido fraco*, pois não se encontra totalmente dissociado (daí o uso do símbolo ↔), enquanto o ácido clorídrico é um *ácido forte* (electrólito forte).

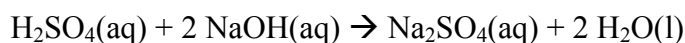
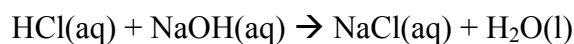
O ácido sulfúrico é um exemplo de um *ácido diprotónico*:



Existem muito poucos *ácidos triprotónicos*. Um exemplo é o ácido fosfórico:

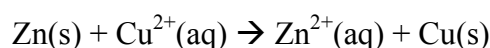


Uma **reacção ácido base**, também designada **reacção de neutralização**, é uma reacção entre um ácido e uma base, com libertação de uma ou mais moléculas de água. Como exemplos temos as reacções do ácido clorídrico e do ácido sulfúrico com o hidróxido de sódio (conhecido vulgarmente como *soda cáustica*):

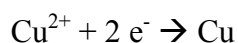
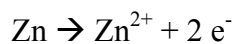


Reacções de oxidação-redução - As reacções ácido-base são caracterizadas, como vimos, pela transferência de prótons entre espécies. As **reacções de oxidação-redução**, ou **reacções redox**, são caracterizadas pela transferência de electrões.

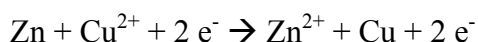
Consideremos a seguinte reacção:



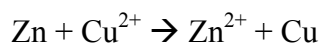
Por simplicidade, este processo pode ser separado em duas etapas, uma envolvendo a perda de electrões pelo zinco, e outra envolvendo o ganho de electrões pelos iões Cu^{2+} :



Cada uma destas etapas é designada por **semi-reacção**. O somatório das duas semi-reacções dá a reacção global:



Eliminando os dois electrões que aparecem em ambos os lados da equação obtemos:



Uma reacção redox envolve sempre uma oxidação e uma redução. *A semi - reacção que envolve a perda de electrões é denominada **reacção de oxidação**. A semi - reacção que envolve o ganho de electrões é designada por **reacção de redução**.* No exemplo anterior, o Zn é oxidado e os iões de Cu^{2+} são reduzidos.

A substância oxidada actua como **agente redutor** e a substância reduzida actua como **agente oxidante**. Ter em atenção que numa reacção redox o n.º de electrões perdidos pelo agente redutor deve ser igual ao n.º de electrões ganhos pelo agente oxidante.

Para saber se uma dada reacção é ou não uma reacção redox recorreremos ao conceito de **número de oxidação**. Uma reacção redox envolve sempre a variação do número de oxidação (aumento e diminuição) dos átomos, grupos de átomos ou iões presentes na reacção.

*O número de oxidação de um elemento numa dada molécula ou composto iónico (também designado por **estado de oxidação**) é a carga que um átomo desse elemento teria se numa dada ligação química fossem atribuídos todos os electrões da ligação ao átomo mais electronegativo (com maior ‘apetência’ para os electrões)*

Para atribuir o número de oxidação aos elementos utilizamos as seguintes regras, bastante simples:

- i) O n.º de oxidação de um elemento em qualquer das suas formas alotrópicas (não combinado com qualquer outro elemento) é zero. Assim, cada átomo em O_2 , O_3 , Na, Au, Br_2 , etc. tem o n.º de oxidação zero.
- ii) Para iões monoatómicos, o n.º de oxidação é igual à carga do ião. O n.º de oxidação do Li^{+} é +1, do Ca^{2+} é +2, do O^{2-} é -2, do Fe^{3+} é +3, etc.

- iii) O n.º de oxidação do H é sempre +1, excepto nos hidretos (como por exemplo o LiH, NaH, CaH₂) onde é -1.
- iv) O n.º de oxidação do oxigénio é sempre -2, excepto nos peróxidos (como a água oxigenada, H₂O₂) onde é -1.
- v) Numa molécula neutra ou num ião mais complexo, o somatório dos números de oxidação de todos os elementos tem de ser igual à carga total dessa espécie.

Exercício resolvido: Atribuir o número de oxidação a todos os elementos presentes nos seguintes compostos ou iões: (a) Fe²⁺; (b) HNO₃; (c) Cr₂O₇²⁻; (d) Li₂O.

No Fe²⁺ o número de oxidação é +2

No HNO₃, o número de oxidação do H é +1, o do O é -2, logo o n.º de oxidação do N, x, é:

$$1 + x + 3 \times (-2) = 0 \Leftrightarrow x = +5$$

No Cr₂O₇²⁻ o n.º de oxidação do O é -2, logo o n.º de oxidação do Cr é:

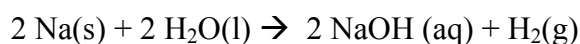
$$2x + 7 \times (-2) = -2 \Leftrightarrow 2x = 12$$

$$x = +6$$

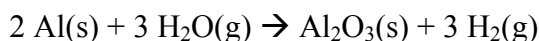
Finalmente, no Li₂O o n.º de oxidação do O é -2, pelo que o n.º de oxidação do Li é +1.

Reacções de Deslocamento – Exemplo importante de reacções redox. Um ião (ou átomo) de um composto é substituído por um ião (ou átomo) de outro elemento.

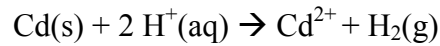
Deslocamento do hidrogénio – Todos os metais alcalinos (Li, Na, K,) e alguns alcalino-terrosos (Ca, Sr, Ba...) reagem com água fria e deslocam o hidrogénio, H₂(g):



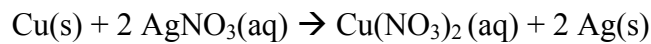
O alumínio reage com vapor de água:



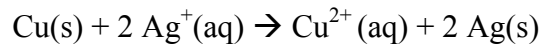
O cádmio reage com uma solução ácida



Deslocamento de metais – Um metal num composto pode também ser deslocado por outro metal no estado não combinado. Por exemplo, o cobre metálico desloca iões de prata de uma solução contendo nitrato de prata (AgNO_3):



ou de forma equivalente:



Uma forma de prever reacções de deslocamento é recorrendo à chamada série de actividades ou **série electroquímica**:

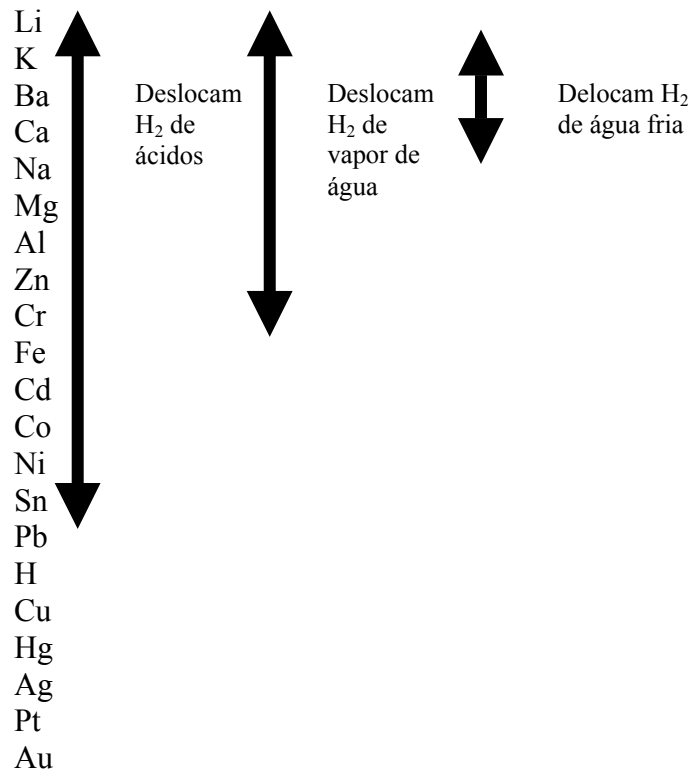


Figura 2. Série electroquímica dos metais

Acerto de Equações Redox - Para acertar uma equação de oxidação-redução devem seguir-se os seguintes passos:

- i) Separar a reacção de oxidação-redução em duas semi-reacções: a reacção de oxidação e a reacção de redução.
- ii) Acertar cada uma das reacções quanto ao nº de átomos, à excepção do O e H.
- iii) Acertar o nº de átomos de O. Para reacções em meio ácido adicionar H₂O e para reacções em meio básico adicionar OH⁻.
- iv) Acertar o nº de átomos de H. Para reacções em meio ácido adicionar H⁺, e para reacções em meio básico adicionar H₂O.
- v) Acertar cada semi-reacção quanto às cargas, adicionando electrões.
- vi) Igualar o nº de electrões perdidos e ganhos, multiplicando cada semi-reacção pelo coeficiente apropriado.
- vii) Finalmente, adicionar as duas semi-reacções, anulando os electrões dos dois lados da equação, e também o nº adequado de espécies comuns a ambos os lados da equação. A equação total tem de estar certa quanto ao nº de átomos de cada elemento (conservação da massa) e quanto à carga eléctrica total.

Concentração de Soluções – As soluções são misturas homogéneas de duas ou mais substâncias. Muitas soluções com interesse são **soluções aquosas**. O **solvente** neste caso é a água, e o **soluto** a substância dissolvida. A quantidade de soluto numa dada solução é expressa em unidades de **concentração**. A mais utilizada é a molaridade.

Molaridade – a molaridade, M , é o número de moles de soluto por litro (dm³) de solução.

$$M = \text{molaridade} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solução}}$$

Exemplo: Calcular a molaridade de uma solução que contem 100 g de NaCl (cloreto de sódio) em 2 litros de solução.

$$M(\text{NaCl}) = 58.5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{N}^\circ \text{ de moles} = 100 \text{ g} / 58.5 \text{ g mol}^{-1} = 1.7 \text{ mol}$$

$$[\text{NaCl}] = 1.7 \text{ mol} / 2 \text{ L} = 0.85 \text{ mol L}^{-1} = 0.85 \text{ M ou } C = 0.85 \text{ M}$$

Diluição de Soluções – procedimento para preparar uma solução menos concentrada a partir de uma solução mais concentrada. Como o nº de moles de soluto inicial é igual ao nº de moles final obtemos facilmente:

$$C_{inicial} \times V_{inicial} = C_{final} \times V_{final}$$

Sugestão final: Para completar o estudo desta Ficha consultar o livro: R. Chang, Química, 5ª ed., McGraw-Hill, Lisboa, 1995 – disponível na biblioteca do IPT – nomeadamente o capítulos 1 (1.3, 1.4, 1.5 e 1.6), capítulo 2 (2.3, 2.4 e 2.5), capítulo 3 (3.1, 3.2, 3.4, 3.5 e 3.6), capítulo 4 (4.1 e 4.4) e capítulo 12 (12.5)