

Número de oxidação - NOX

Hana Gabriela

February 21, 2022



1 Introdução - Rearranjo dos elétrons

As reações químicas são reorganizações da matéria. Os átomos se recombina-
nam para formar novas substâncias, os produtos. Às vezes, os elétrons também se
reorganizam, nesse caso, a reação é chamada de oxirredução.

- Se o átomo **ganhou** elétrons, ocorreu redução.
- Se o átomo **perdeu** elétrons, ocorreu oxidação.

Você sabia que ferro enferrujado sofreu uma reação de oxirredução? Mas
como será possível investigar que ocorreu essa troca de elétrons?



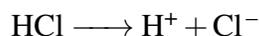
2 Afinal, o que é NOX

Podemos utilizar o conceito de Número de Oxidação para indicar quais átomos
perderam elétron e quais ganharam.

Por definição, o número de oxidação representa *a carga de um átomo ao
considerar que as ligações são totalmente iônicas em uma ligação heteronuclear.*

Assim, podemos considerar o Número de Oxidação como a carga teórica dos
átomos, em que os átomos mais eletronegativos são os mais negativos. Por exem-
plo, no cloreto de hidrogênio, sabe-se que o cloro é mais eletronegativo, portanto,
puxa mais facilmente os elétrons para si. Ou seja, o cloro deve ser o átomo mais
negativo na ligação.

Para quantificar essa carga teórica, vejamos a situação *hipotética* em que a
ligação do HCl seja quebrada de forma iônica, temos a formação de dois íons:



O átomo de hidrogênio fica com uma carga positiva e o cloro fica com uma carga negativa. Assim, o cloro tem $NOX = -1$ e o hidrogênio, $NOX = +1$. Mas, em uma visão mais realista, a ligação entre os átomos de hidrogênio e cloro não é totalmente iônica e há cargas parciais.

3 Maneiras de estimar o NOX

3.1 NOX em substâncias simples

Para substâncias simples, as ligações são apolares, portanto, a carga teórica de cada átomo é zero e, conseqüentemente o NOX é zero. Por exemplo, os NOXs de H_2 , F_2 , Zn e Fe são todos iguais a zero.

3.2 NOX conhecidos

Devido grandes diferenças em energias de ionização e afinidades eletrônicas quando há seguidas retiradas ou adições de elétrons, alguns elementos têm NOX fixo.

Frequentemente, a determinação do NOX de um átomo é justificada pela "Regra do Octeto". Essa regra diz que os átomos devem perder ou ganhar elétrons para adquirir configuração de gás nobre, já que estes são considerados estáveis.

Geralmente, os átomos da família 18 (gases nobres) não fazem ligações químicas com outros átomos. Assim, a estabilidade dos gases nobres advém da sua baixa reatividade.

A tabela abaixo sumariza os átomos e seus números de oxidações *fixos*.

Elementos	NOX
Metais alcalinos (Li, Na, K, Cs, Fr)	+1
Prata (Ag)	+1
Metais alcalino terrosos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba)	+2
Zinco (Zn)	+2
Alumínio (Al)	+3
Fluoreto (F)	-1

Table 1: Elementos e seus respectivos NOXs

Além desses NOXs fixos, devemos notar os casos do hidrogênio, oxigênio e halogênios.

- Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais simples, por apresentar apenas um elétron em seu *estado fundamental*. Assim, um átomo de hidrogênio pode perder apenas um elétron, tornando-se H^+ . Ele também pode ganhar um elétron, tornando-se um hidreto, H^- .

A adição de dois elétrons na eletrosfera de um átomo de hidrogênio é muito energética. Isso ocorre porque o segundo elétron sofre repulsão dos outros elétrons e há apenas um próton para exercer atração. Assim, em condições normais é muito difícil ter um íon de hidrogênio com carga -2 .

Diante disso, a depender da situação, o hidrogênio terá $NOX = \pm 1$. Se o outro átomo for mais eletronegativo, como no HCl, o hidrogênio tem $NOX = 1$, porém, no caso do outro átomo ser menos eletronegativo, como no NaH, o hidrogênio tem $NOX = -1$.

- Oxigênio

Na maioria dos casos que o oxigênio é o elemento mais eletronegativo, ele tem $NOX = -2$, devido a Regra do Octeto¹. Mas, o oxigênio pode fazer uma ligação covalente com outro oxigênio e ligações heteroatômicas, como nos peróxidos:



em peróxidos, o NOX do oxigênio é -1 , visto, que na ligação homonuclear (entre os átomos de oxigênio) não há diferença de eletronegatividade. Já em um superóxido, o nox do oxigênio é $-\frac{1}{2}$.



Há também o caso em que o oxigênio faz ligação com um átomo de flúor, que é um elemento mais eletronegativo. Dessa forma, o oxigênio pode apresentar NOXs positivos: $+1$ ou $+2$.

¹Na verdade, a regra do octeto é muito falha, mas inicialmente utilizaremos essa explicação para facilitar a aprendizagem dessa matéria.

- Halogênio

Os halogênios apresentam $NOX = -1$, desde que sejam os elementos mais eletronegativos da interação.

Para sumarizar, fazemos:

Elementos	NOX comuns
Hidrogênio	± 1
Oxigênio	$\pm 1, \pm 2, -\frac{1}{2}$
Halogênios	-1

Table 2: Elementos e seus respectivos NOXs

3.3 Usando igualdades

Anteriormente, apresentamos alguns números de oxidação fixos. Esses valores serão utilizados na determinação do NOX de outras espécies.

Em uma molécula como a amônia, NH_3 , o hidrogênio é menos eletronegativo que o nitrogênio. Daí, o hidrogênio tem $NOX = +1$. Além disso, a molécula é está neutra. Então, o somatório das cargas teóricas individuais dos átomos é zero. Matematicamente:

$$3 \cdot NOX(H) + NOX(N) = 0$$

Agora, basta substituir o valor conhecido e resolver a equação:

$$3 \cdot (+1) + NOX(N) = 0$$

$$NOX(N) = -3$$

No caso de um íon, o somatório dos NOXs individuais de cada átomo será igual a carga do íon. Vejamos, para o íon SO_4^{2-} :

O oxigênio é mais eletronegativo que o enxofre, então, $NOX(O) = -2$. E montamos a equação para descobrir $NOX(S)$.

$$NOX(S) + 4NOX(O) = -2$$

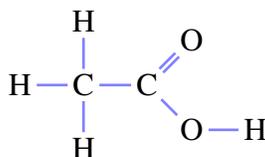
$$NOX(S) + 4 \cdot (-2) = -2$$

$$NOX(S) = -2 + 8$$

$$NOX(S) = +6$$

3.4 Usando o conceito de eletronegatividade

Em alguns casos, principalmente na química orgânica, não será possível descobrir o NOX de determinado átomo apenas analisando a equação da molécula inteira. Para entender melhor, tomamos o exemplo do ácido acético (CH_3COOH), e perguntamos: qual o NOX do carbono, nesse caso?



Ácido acético

Pela equação das cargas, temos:

$$4 \cdot \text{NOX}(\text{H}) + 2 \cdot \text{NOX}(\text{O}) + 2 \cdot \text{NOX}(\text{C}) = 0$$

$$4 \cdot (+1) + 2 \cdot (-2) + 2 \cdot \text{NOX}(\text{C}) = 0$$

$$4 - 4 + 2 \cdot \text{NOX}(\text{C}) = 0$$

$$\text{NOX}(\text{C}) = 0$$

Mas, será mesmo que o carbono ligado a dois átomos de oxigênio tem carga zero? E o carbono ligado a três hidrogênios?

Bom, no caso do carbono ligado a oxigênios, ao pensarmos na quebra das ligações, vemos que o oxigênio ficaria com os elétrons, mas na ligação carbono-carbono não haveria distribuição de cargas, já que a mesma é apolar. Assim, esse carbono tem carga teórica +3.

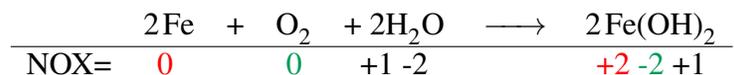
Já no caso do carbono ligado a hidrogênios, em uma situação teórica de quebra das ligações, o carbono ficaria com os elétrons da ligação Carbono-hidrogênio, mas não haveria distribuição na ligação carbono-carbono. Então, esse carbono tem $\text{NOX} = -3$.

Notou que os valores são diferentes, a depender do método? Isso acontece porque a equação calcula o NOX médio desses elementos, enquanto a análise de cada átomo revela o NOX individual deles.

4 Fim - Investigando a ferrugem

Como podemos saber que uma reação foi de oxirredução? Pelo NOX!

Se em uma reação, alguns átomos têm seus NOX alterados entre o estado inicial e o final, então, a reação foi de oxirredução. Vamos investigar a formação da ferrugem, que ocorre pela seguinte reação:



Abaixo da reação, temos os números de oxidação dos respectivos átomos. Note como o NOX(Fe) e NOX(O) variaram! O ferro perdeu elétrons, portanto, foi oxidado, enquanto o oxigênio ganhou elétrons, sendo reduzido. E, finalmente, podemos afirmar: a formação de ferrugem é um processo de oxirredução.