ELETROQUÍMICA

Potenciais Padrão de Redução

Semi-reação de redução	**E^0 / V**
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li^0$	-3.04
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg^0$	-2,37
$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,83
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$	-0.76
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0$	-0,41
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$	0,34
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0$	0,80
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	1,23
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au^0$	1,42

Condição padrão *(E^0)*:

- **Concentração: 1,0 M**
- **Pressão: 1,0 atm**
- **Sólidos/Líquidos puros**
- **Temperatura: 25 ºC**

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2é$$

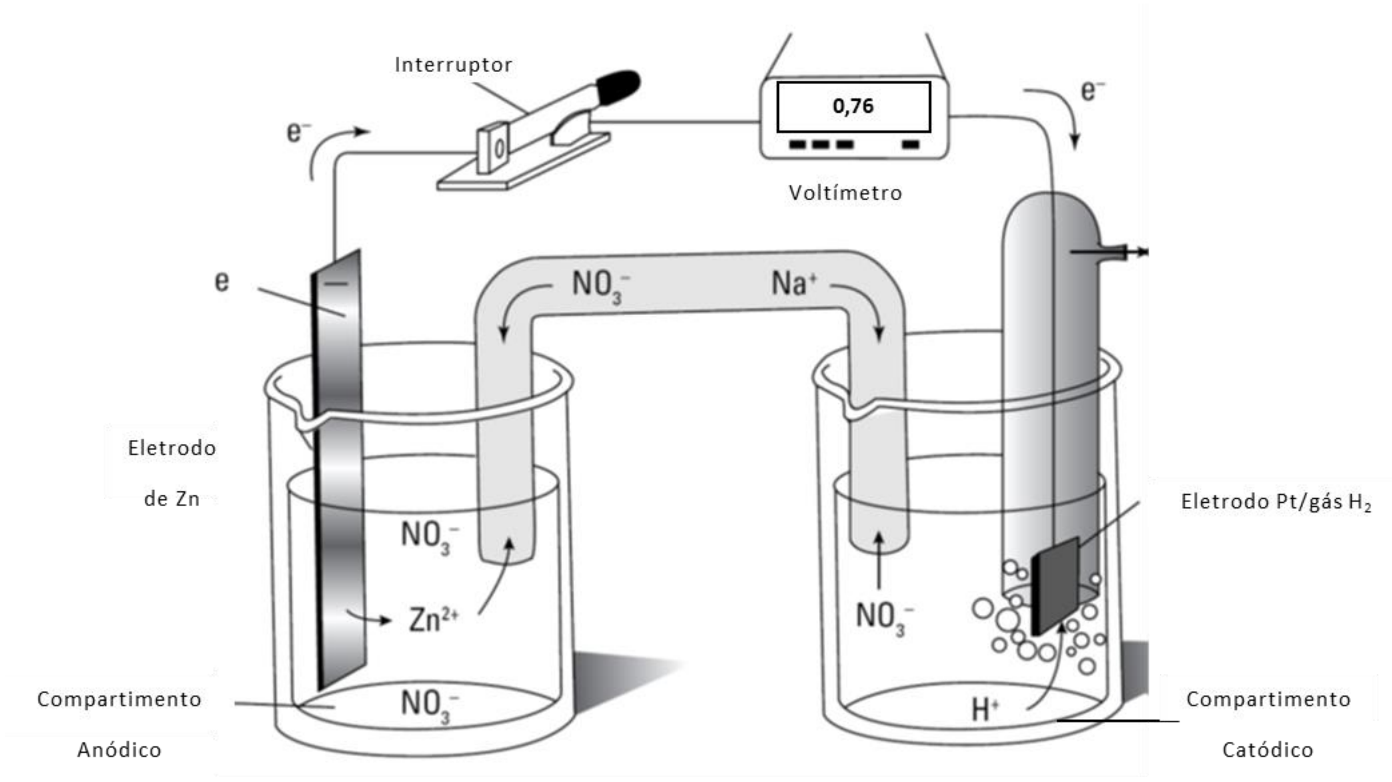
Sólido 1,0*M*

Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)

$$2H^+(aq) + 2é \leftrightarrows H_2(g) \qquad E^0 = 0,0V$$

1,0*M* 1,0 atm

Exemplo: Determinação potencial sistema Zn/Zn^{2+}



Ânodo: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2é$

Cátodo: $2H^{+}(aq) + 2é \rightarrow 2H_2\ (g)$

Reação global: $Zn(s) + 2H^{+}(aq) \rightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(aq)$

$$E^{o}_{célula} = E^{o}_{ox} \quad + \quad E^{o}_{red} = 0,76V$$

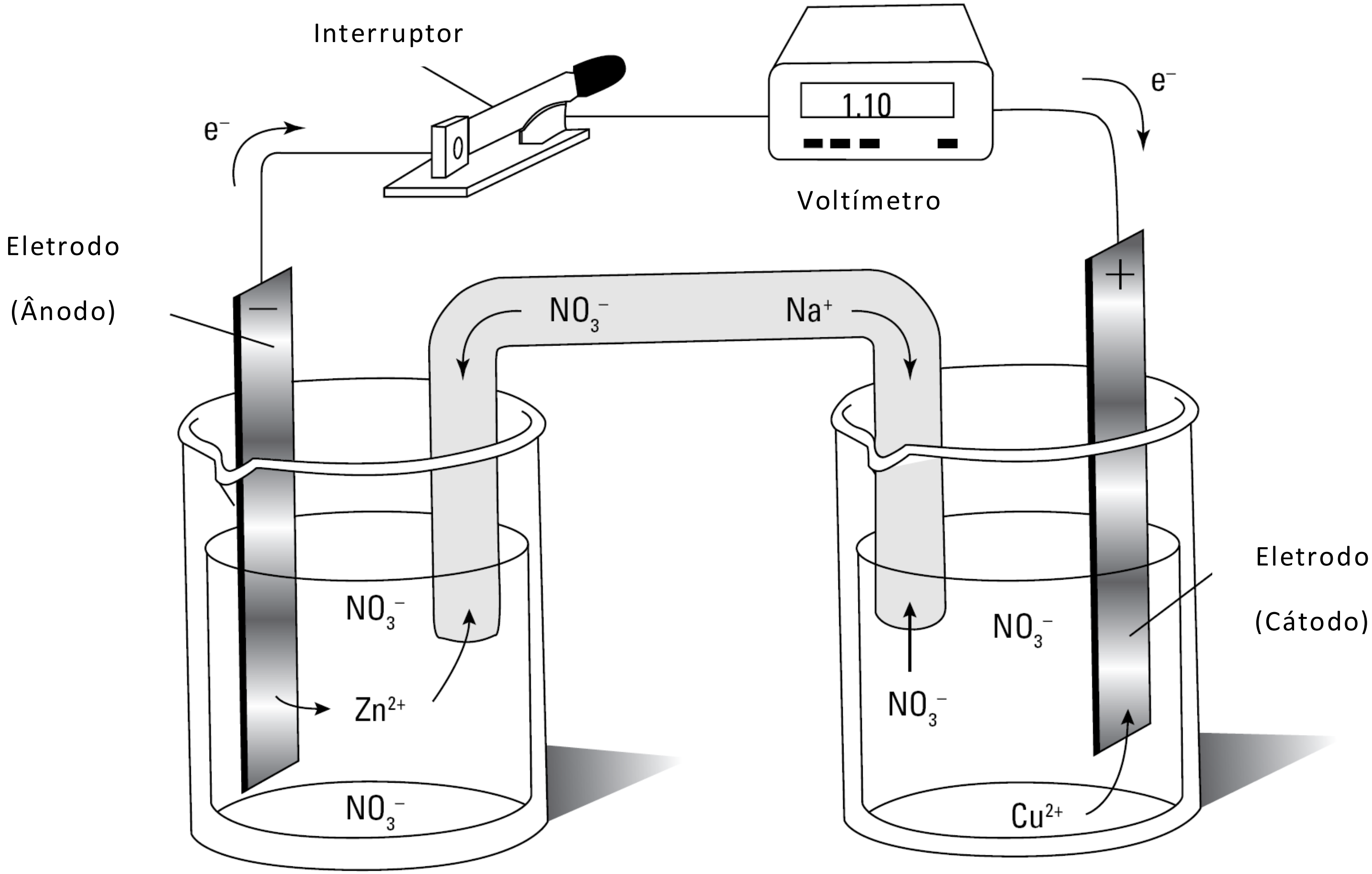
$E_{célula} =$	$E_{ox}(Zn \rightarrow Zn^{2+})$	+	$E_{red}(2H^{+} \rightarrow H_2)$
↓	↓		↓
076 V	?		0,0V

$$Zn(s) \quad \rightarrow \quad Zn^{2+}(aq) \quad + \quad 2é \qquad E^{0} = +0,76V$$

$$Zn^{2+}(aq) \quad + \quad 2é \quad \rightarrow \quad Zn(s) \qquad \boldsymbol{E^{0} = -0,76V}$$

Potenciais Padrão de uma Reação Redox

PILHA DE DANIELL



$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

Potenciais Padrão de Reação

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq + Cu(s)$$

Semi-reação (oxidação): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2é$ *(E^0= +0,76V)*

Semi-reação (redução): $Cu^{2+}(aq) + 2é \rightarrow Cu(s)$ *(E^0= +0,34V)*

$$E^0_{Rea} = E^0_{Oxi} + E^0_{Red}$$

0,76V *0,34V*

$$\boxed{E^0_{Rea} = 1{,}10\ V}$$

Potenciais Redox

⇕

Espontaneidade
da Reação

$$\Delta G^0 = -\,nFE^0$$

n= número de elétrons

F= Constante de Faraday = 96.500 $Cxmol^{-1}$

E^0= Potencial da Reação (V)

Para uma **reação espontânea** temos:

$$\boxed{\Delta G^0 < 0 \text{ e } E^0_{celula} > 0}$$

Calcule a Energia Livre Padrão (ΔG^0) para a reação $Cu^{2+} + Zn^0 \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$:

$$\Delta G^0 = -\,(2 \text{ mol } e^-)(96500 \text{ C/mol } e^-)(1{,}10 \text{ V}) = -2{,}12 \times 10^5 \text{ J} = -212 \text{ kJ}$$

$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg^0$ $\quad E^0 = -2{,}37V$

$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr^0$ $\quad E^0 = -0{,}74V$

Qual a reação que ocorre espontaneamente?

$2Cr^{3+} + 3Mg^0 \rightarrow 2Cr^0 + 3Mg^{2+}$?

$3Mg^{2+} + Cr^0 \rightarrow 3Mg^0 + Cr^{3+}$?

$\boldsymbol{E^0_{Rea} > 0}$

$Mg^0 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e^-$ $\quad E^0 = 2{,}37V$

$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr^0$ $\quad E^0 = -0{,}74V$

$2Cr^{3+} + 3Mg^0 \rightarrow 2Cr^0 + 3Mg^{2+}$ ✓

$\boldsymbol{E^0_{Rea} = (2{,}37 – 0{,}74)V = 1{,}63V}$

Células Voltaicas

REAÇÕES REDOX ESPONTÂNEAS

SEMI-REAÇÕES EM CONTATO DIRETO $\Rightarrow$ TROCA CALOR

SEMI-REAÇÕES EM COMPARTIMENTOS SEPARADOS

$\Downarrow\Downarrow$

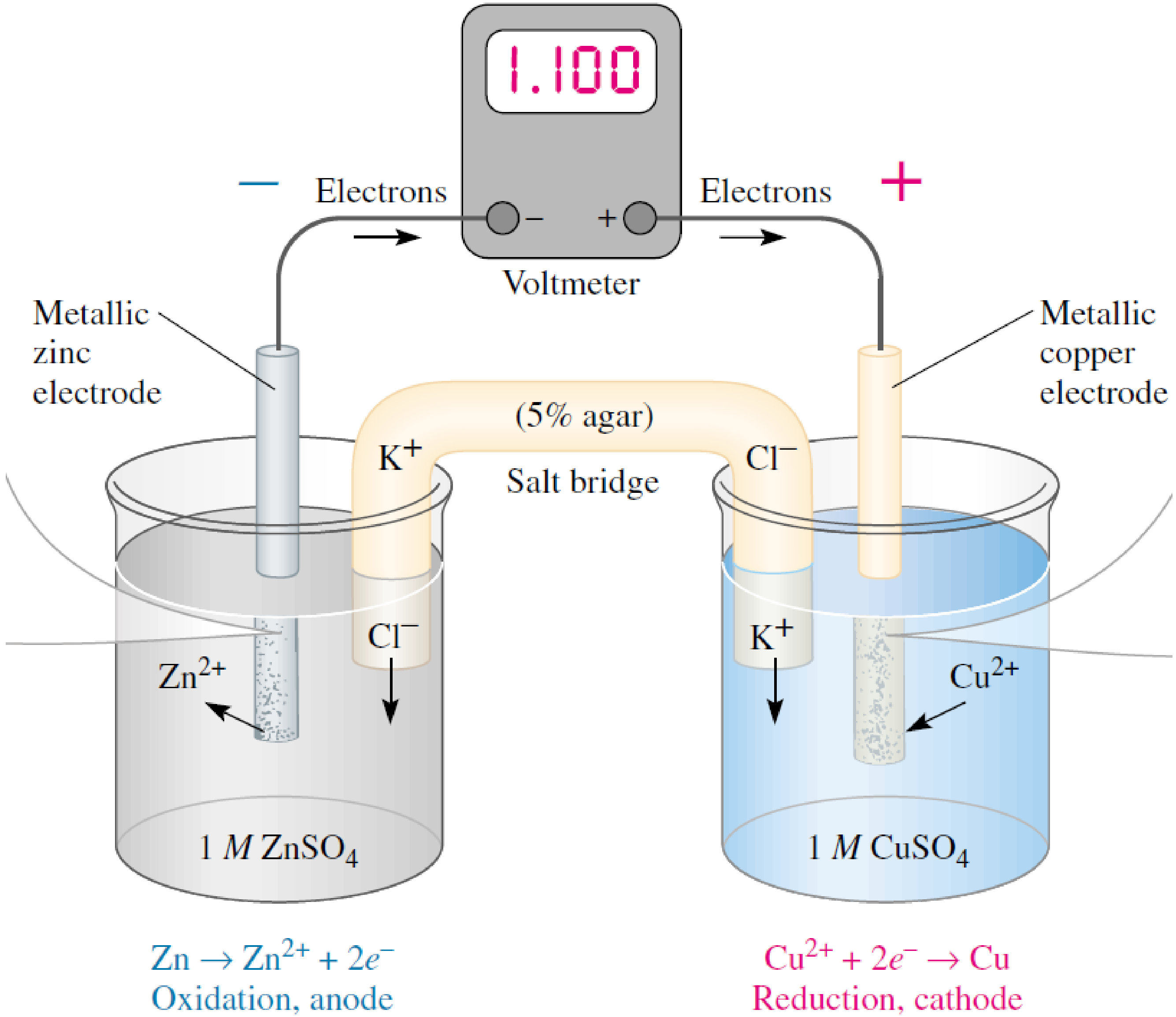
ENERGIA QUÍMICA $\Leftrightarrow$ ENERGIA ELÉTRICA

CÉLULA GALVÂNICA OU VOLTAICA

$\Downarrow$

PILHA

Célula Voltaica



$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq + Cu(s)$

Notação para as Células Galvânicas (Voltaicas)

$Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$

Eletrodo

Ânodo

Solução

Compartimento

Anódico

Ponte Salina

Solução

Compartimento

Catódico

Eletrodo

Cátodo

Exemplo 1 Faça a representação da reação que ocorre na célula correspondente à notação simplificada abaixo:

$$Pt(s) | Sn^{2+}(aq), Sn^{4+}(aq) || Ag^{+} | Ag(s)$$

Pt= eletrodo inerte (ânodo)

Ag= eletrodo (cátodo)

$Sn^{2+}(aq) \rightarrow Sn^{4+}(aq) + 2é$ Reação Anódica

$Ag^{+}(aq) + é \rightarrow Ag(s)$ Reação Catódica

$$\mathbf{Sn^{2+}(aq) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Sn^{4+}(aq) + 2Ag^{0}(s)}$$

Equação de Nernst

Medidas dos Potenciais em Condições $\neq$ Condição Padrão

Walther Nernst

Equação formulada em 1889

2019 $\Rightarrow$ 130 anos da Eq. Nernst

$$E = E^0 - \frac{2,303\ RT}{nF} logQ$$

E= Potencial da célula (V)

E^0= Potencial padrão da reação (V)

R= Constante dos gases (8,314 J/mol.K)

T= Temperatura absoluta (*K*)

n= Número de elétrons envolvidos na reação redox

F= Constante de Faraday (96.485 J/V.mol *é*)

Q= Quociente de reação (assumindo expressão de um processo de equilíbrio)

$$E = E^0 - \frac{2,303\ RT}{nF} logQ$$

A 25ºC temos que:

$$\frac{2,303\ RT}{F} = 0,0592$$

$$\boxed{E = E^0 - \frac{0,0592}{n} logQ}$$

Outras temperaturas:

Recalcular$\Rightarrow$ $\frac{2,303\ RT}{F}$

Zn^{2+} + 2é → Zn^0

Calcule o potencial da semi-reação quando a $[Zn^{2+}]$= 0,10 *M*

Zn^{2+} + 2é → Zn^0 E^0= -0,76V

$$K = \frac{[Red]^y}{[Ox]^x} = \frac{[Zn^0]}{[Zn^{2+}]} = \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

$$E = E^0 - \frac{0{,}0592}{n} log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

$$E = -0{,}76 - \frac{0{,}0592}{2} log \frac{1}{0{,}10} = -0{,}79$$

Determinação de E^0

$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$

$$E = E^0 - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Condição inicial: $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 0{,}1$ M

$$E = E^0 - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[0{,}1]}{[0{,}1]}$$

$$E = E^0 - \frac{0{,}059}{2}\log 1 \quad \Longrightarrow \quad \boldsymbol{E = E^0}$$

Calcule o potencial desenvolvido pela célula representada abaixo:

$Cu \mid Cu^{2+}$ (0,15 *M*) $\mid \mid Fe^{3+}$ (0,35 *M*), Fe^{2+} (0,25 *M*) $\mid$ Pt

Compartimento anódico: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\acute{e}$ E^0= -0,34 V

Compartimento catódico: $Fe^{3+} + \acute{e} \rightarrow Fe^{2+}$ E^0= +0,77 V

A reação global balanceada: $Cu + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$

Portanto E^0 da reação é: 0,77 – 0,34= 0,43V

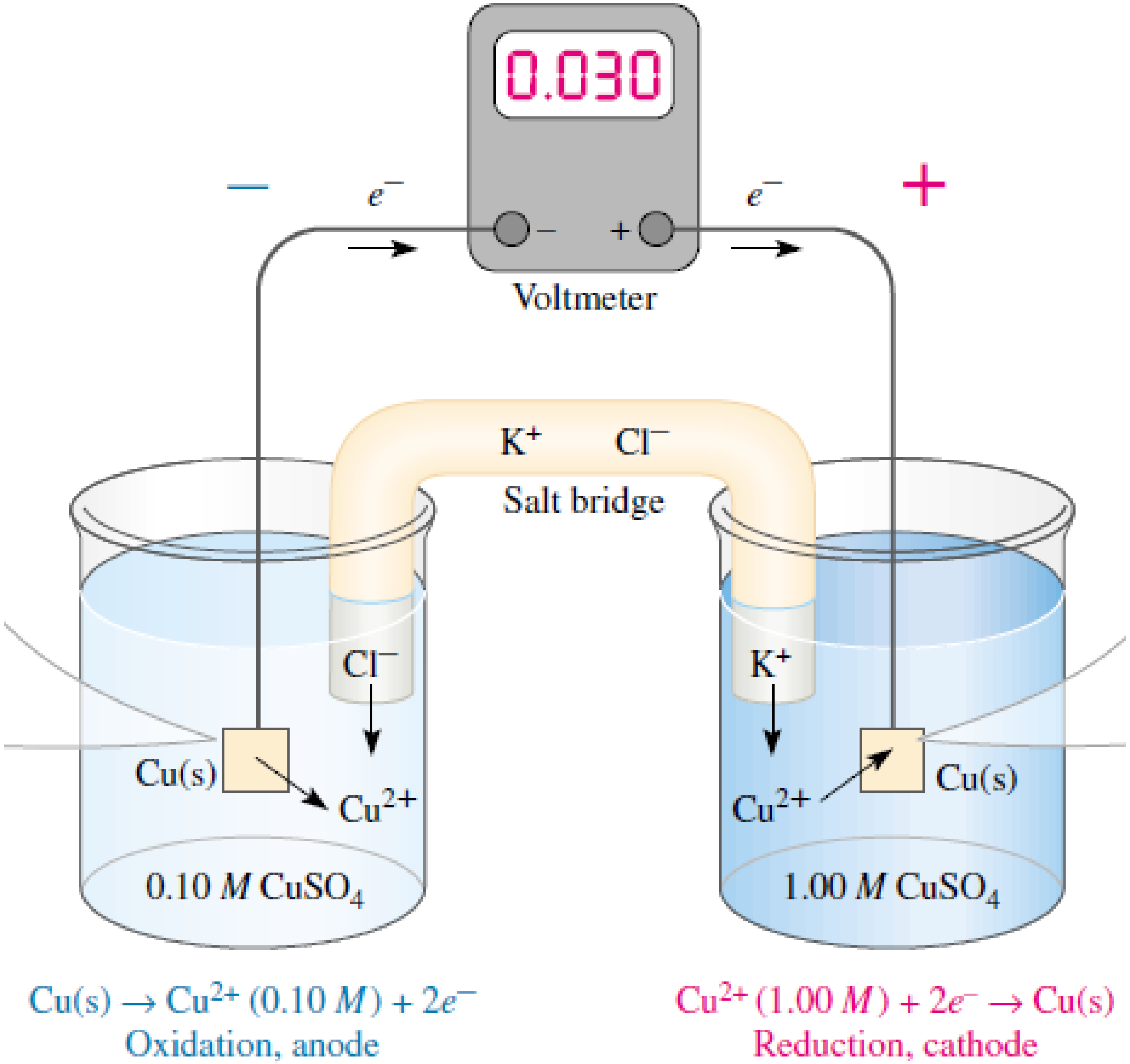
$$\boldsymbol{Q = \frac{[Fe^{2+}]^2[Cu^{2+}]}{[Fe^{3+}]^2} = \frac{(0,25)^2.(0,15)}{(0,35)^2} = 0,0115}$$

$$E = E^0 - \frac{0{,}0592}{n} logQ$$

$$\boldsymbol{E = 0,43 - \frac{0,0592}{2} log0,0115 = 0,43 + [(-0,02960)x(-1,94)] = 0,49V}$$

Pilhas de Concentração

Pilha de Concentração



Calcule o potencial desenvolvido pela célula de concentração representada abaixo:

$Cu \mid Cu^{2+}$ (0,10*M*) $\mid\mid$ Cu^{2+} (1,0*M*) $\mid Cu$

i) determinação E^0 reação:

$Cu^{2+} + 2é \rightarrow Cu^0$ $\quad E^0 = +0{,}34V$

$Cu^0 \rightarrow Cu^{2+} + 2é$ $\quad E^0 = -0{,}34V$

Temos então $E^0 = 0{,}0V$

ii) estabelecimento do quociente de reação:

$$\boldsymbol{Q = \frac{[diluída]}{[concentrada]} = \frac{0,10}{1,0} = 0,10}$$

$$\boldsymbol{E = 0,0 - \frac{0,0592}{2} log 0,10 = 0,03V}$$

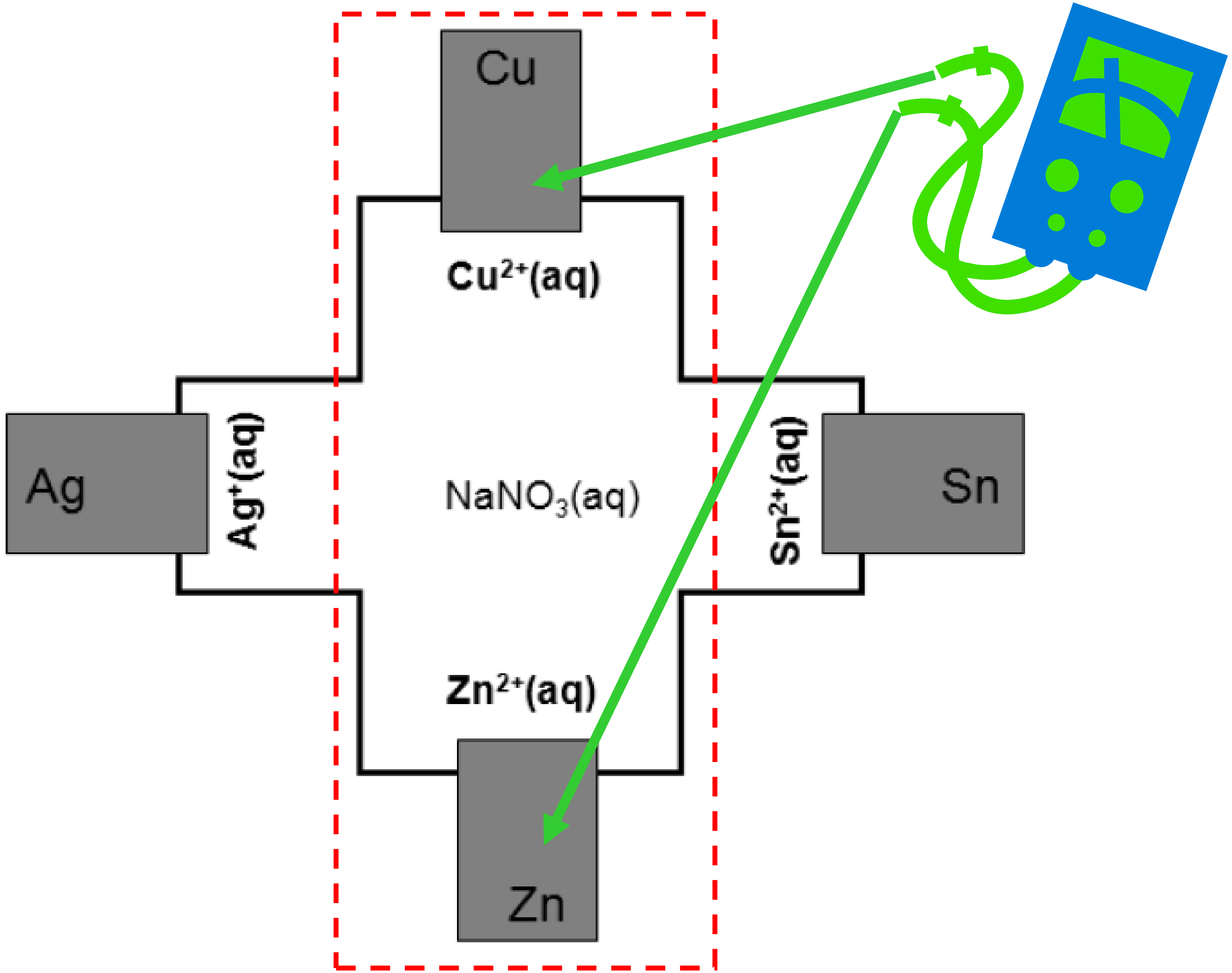
Obs: Se considerássemos o quociente de reação como:

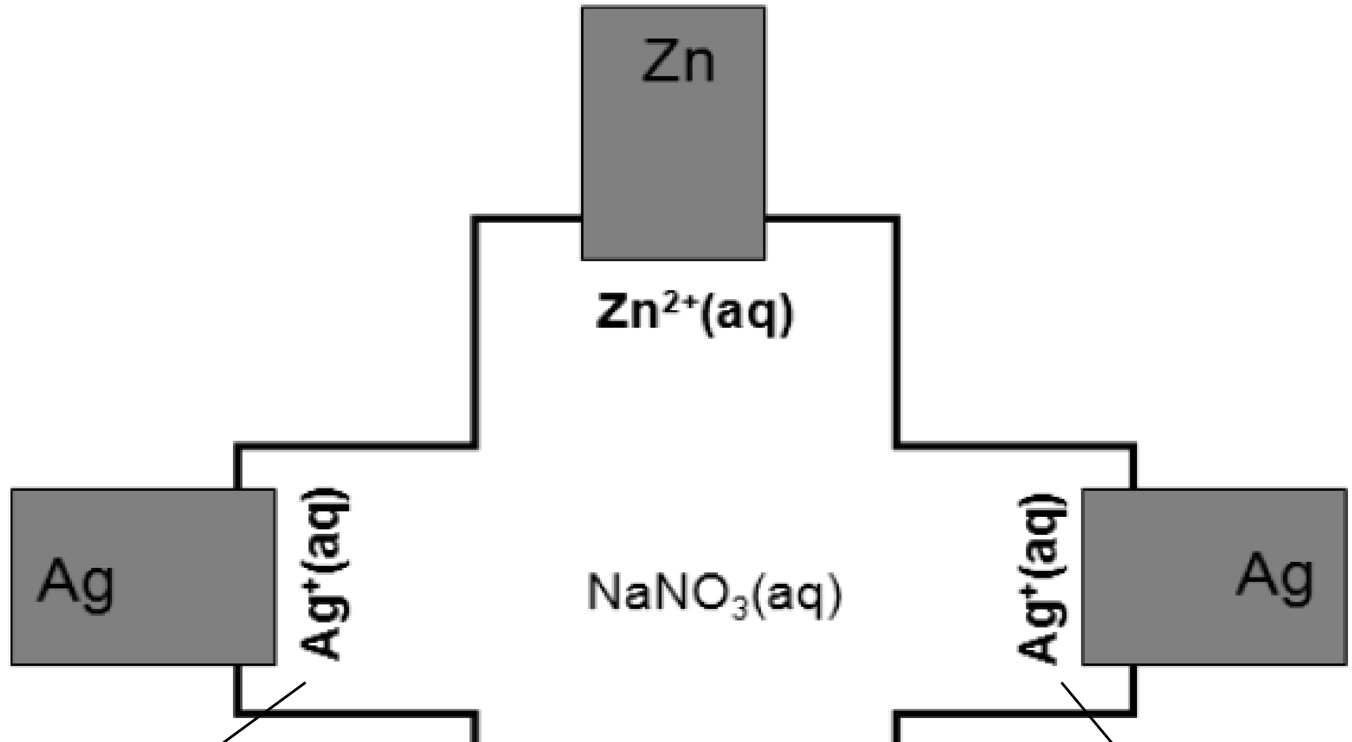
$$Q = \frac{[concentrada]}{[diluída]} = \frac{1,0}{0,10} = 10$$

Teríamos:

$$E = 0,0 - \frac{0,0592}{2} log 10 = -0,03V$$

$\therefore$ PROCESSO NÃO-ESPONTÂNEO


Cu
$Cu^{2+}(aq)$
Ag
$Ag^{+}(aq)$
$NaNO_3(aq)$
$Sn^{2+}(aq)$
Sn
$Zn^{2+}(aq)$
Zn



$[Ag^{+}]$= 0,1 M

$[Ag^{+}]$= ?

$AgCl \leftrightarrows Ag^{+} + Cl^{-}$

Determinação Concentração

$2\,Ag^{+} + Zn \leftrightarrows 2Ag^{0} + Zn^{2+}$

$$E = E^{0} - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^{+}]^{2}}$$

$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$

Pilha de Concentração

$Ag^{+} + é \leftrightarrows Ag^{0}$

$$E = -\frac{0,059}{1}\log\frac{[Ag^{+}Diluída]}{[Ag^{+}Concentrada]}$$