



# Equilíbrios de oxirredução

---

Fundamentos de Química  
Analítica

Profa. Márcia Veiga

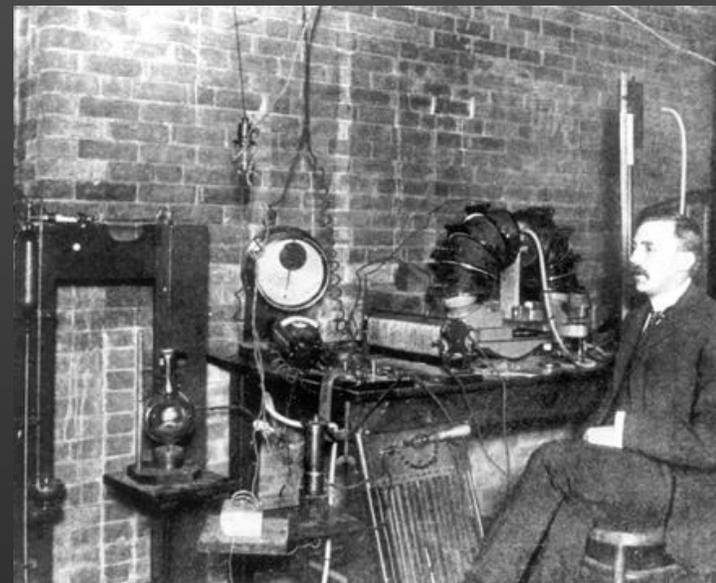
A antiga definição de reação de oxidação considerava este fenômeno como a fixação de oxigênio a um corpo simples ou composto, mineral ou orgânico.

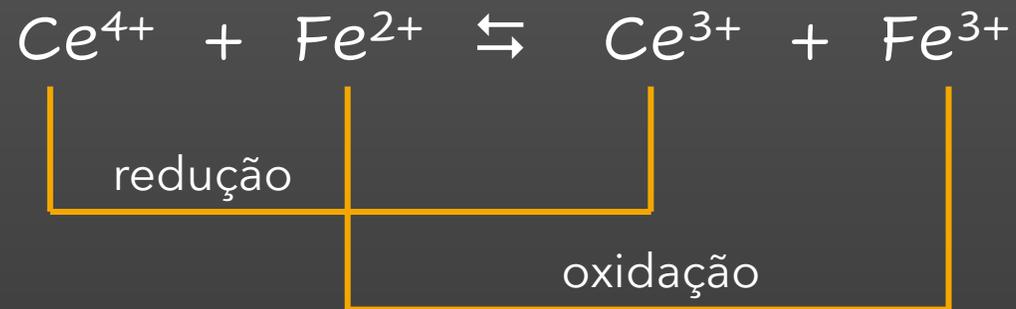


O oxigênio poderia ser fornecido por outro composto como o  $\text{MnO}_2$



Oxidante





**Oxidação** refere-se a perda de um ou mais elétrons por uma espécie durante a reação;

**Redução** refere-se ao ganho de um ou mais elétrons por uma espécie durante a reação.



Reação de óxido-redução

# Oxidantes típicos:

a) As substâncias compostas que possuem pelo menos um elemento Nox ↑

Ex.:  $\text{MnO}_4^-$ ;  $\text{MnO}_4^{2-}$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ;  $\text{ClO}_3^-$ ;  $\text{NO}_3^-$

b) As substâncias simples não metálicas

Ex.:  $\text{F}_2$ ;  $\text{Cl}_2$ ;  $\text{Br}_2$ ;  $\text{O}_2$

c) Os cátions (ico)

Ex:  $\text{Sb}^{5+}$ ;  $\text{As}^{5+}$ ;  $\text{Sn}^{4+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$

d) Os cátions de metais nobres

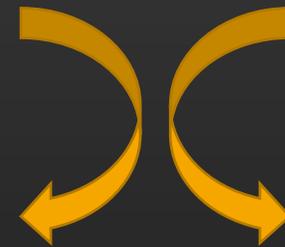
Ex.:  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{Pt}^{2+}$ ;  $\text{Au}^{3+}$

# Redutores típicos

a) As substâncias compostas que possuem pelo menos um elemento Nox ↓  
Ex.:  $S^{2-}$ ;  $S_2O_3^{2-}$ ;  $C_2O_4^{2-}$ ;  $I^-$ ;  $Br^-$ ;  $Cl^-$

b) As substâncias simples metálicas  
Ex.: Cs Rb K Na Ba Li Sr Ca Mg Be Zn Cr Fe Cd Ti Co **H** Sb Bi As Cu Ag Pd Pt Au

Metais mais reativos que o hidrogênio  
Menos nobres  
REDUTORES FORTES



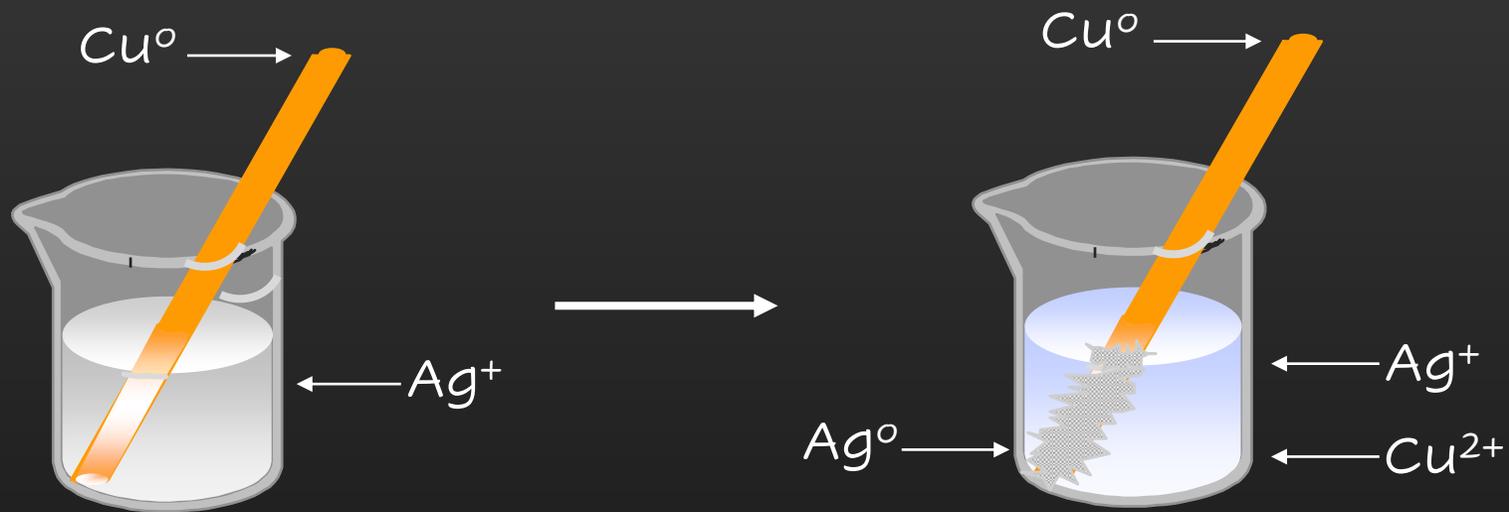
Menos reativos  
Mais nobres  
OXIDANTES FORTES

c) Os cátions (oso)  
Ex.:  $Sb^{3+}$ ;  $As^{3+}$ ;  $Fe^{2+}$ ;  $Cu^+$ ;  $Sn^{4+}$

# Reações de oxirredução

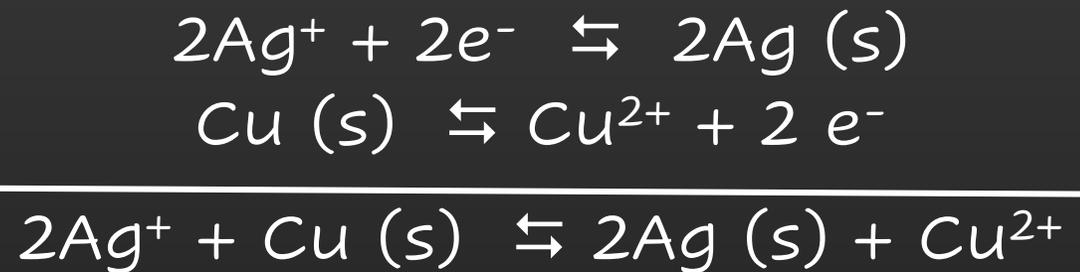


**Caminho 1:** Colocar os reagentes em contato direto



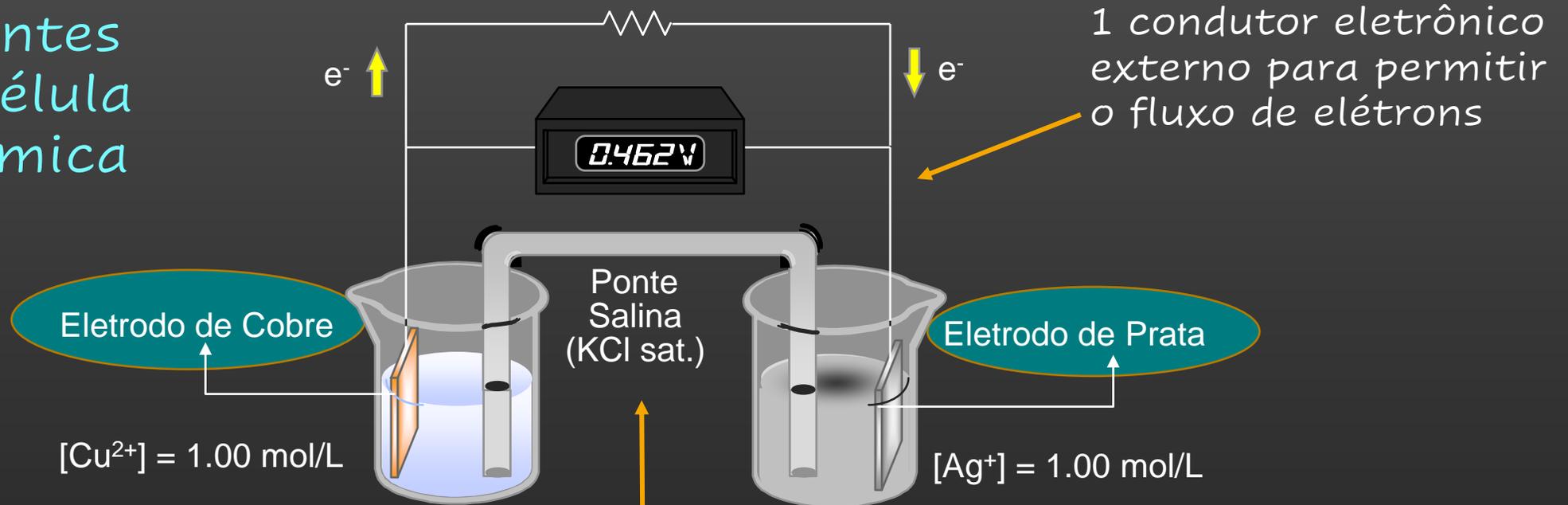
## Contato direto

Imersão de uma fita de cobre em solução de nitrato de prata  
(*silver tree*)

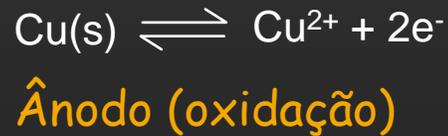


## Caminho 2: Separar os reagentes em um arranjo apropriado

### Componentes de uma célula eletroquímica



2 condutores imersos em uma solução contendo eletrólitos (eletrodos)



1 condutor iônico para evitar o contato direto dos reagentes e permitir o fluxo de íons

1 condutor eletrônico externo para permitir o fluxo de elétrons

# Células eletroquímicas



Luigi Galvani  
1737 - 1798

Uma célula eletroquímica é um sistema no qual uma corrente elétrica – um fluxo de elétrons através de um circuito – é, ou produzida por uma reação química espontânea, ou é usada para ocasionar uma reação não espontânea.

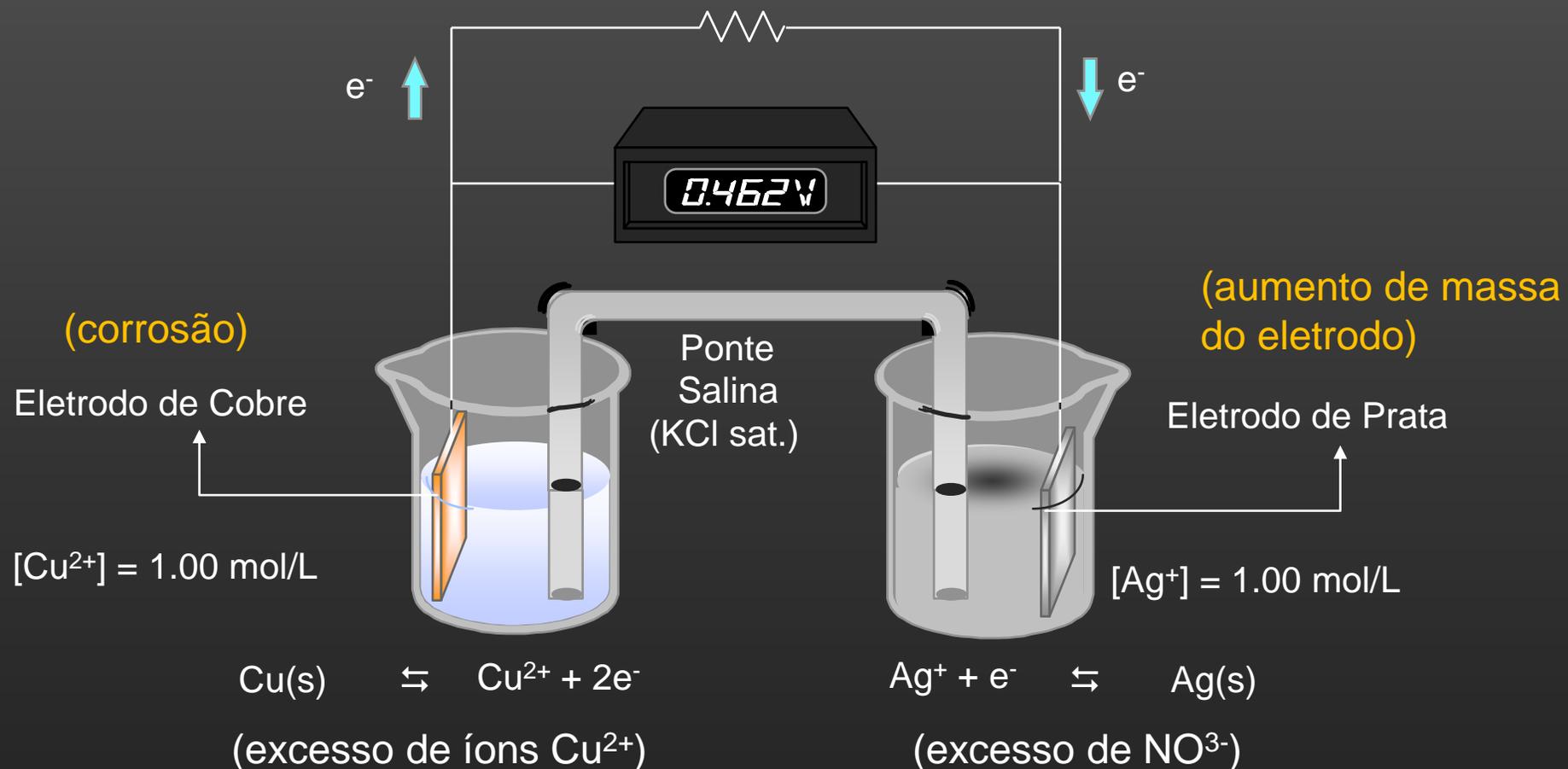


Alessandro Volta  
1745 - 1827

**Célula galvânica:** é uma célula eletroquímica na qual uma reação química espontânea é usada para gerar uma corrente elétrica;

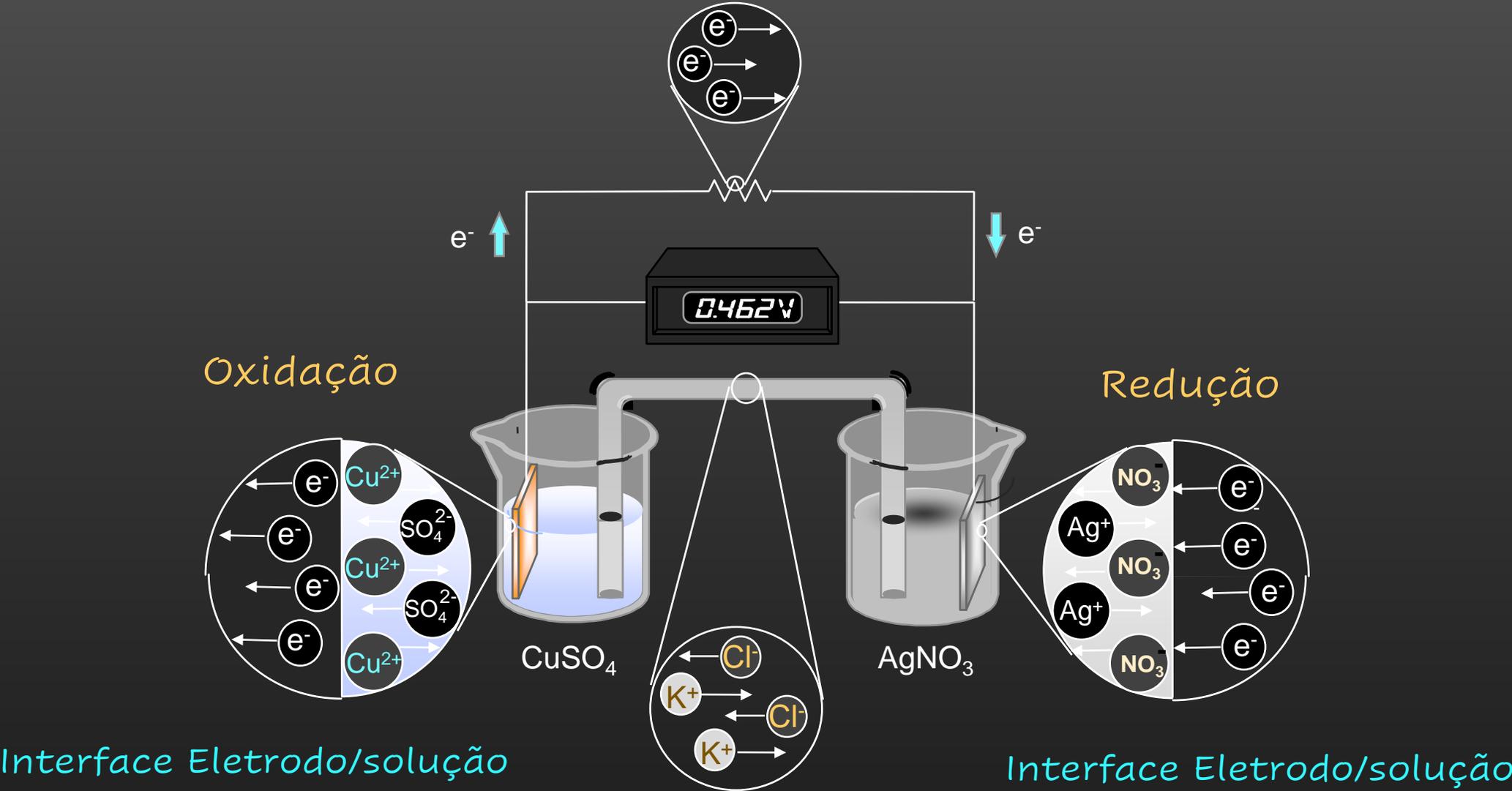
**Célula eletrolítica:** é uma célula eletroquímica na qual uma corrente elétrica é usada para conduzir uma reação química.

# Célula Galvânica



**PONTE SALINA:** evita o desequilíbrio de cargas, mantendo um fluxo de elétrons através do circuito.

# Célula eletroquímica – Movimento de cargas



- ✓ Célula Eletroquímica é composta de 2 reações de meia-cela
- ✓ cada reação de meia-cela possui um *potencial de eletrodo* associado, medido em relação a um padrão de referência, magnitude na qual a semirreação ocorre (redução)



$$E_{\text{cela}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$$

$$E_{\text{cela}} = 0,799 - (+0,337) = + 0,462 \text{ V}$$

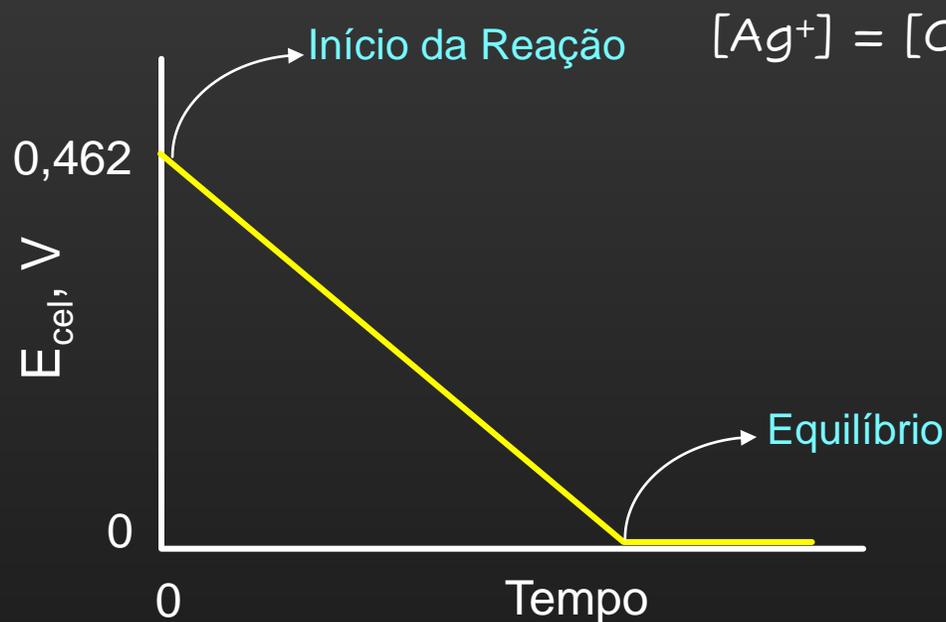
Reação espontânea:  $E_{\text{cela}} > 0$

## Diferença de Potencial em uma Célula Eletroquímica

Diferença de Potencial é a medida da tendência da reação ocorrer em direção ao equilíbrio



Para a concentração de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  igual a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  a diferença de potencial na célula eletroquímica é igual a  $0,462 \text{ V}$ .



$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 4,1 \times 10^{15}$$

O potencial da célula  $E_{cel}$  está relacionado à energia livre da reação  $\Delta G$ :

$$\Delta G = - nFE_{cel}$$

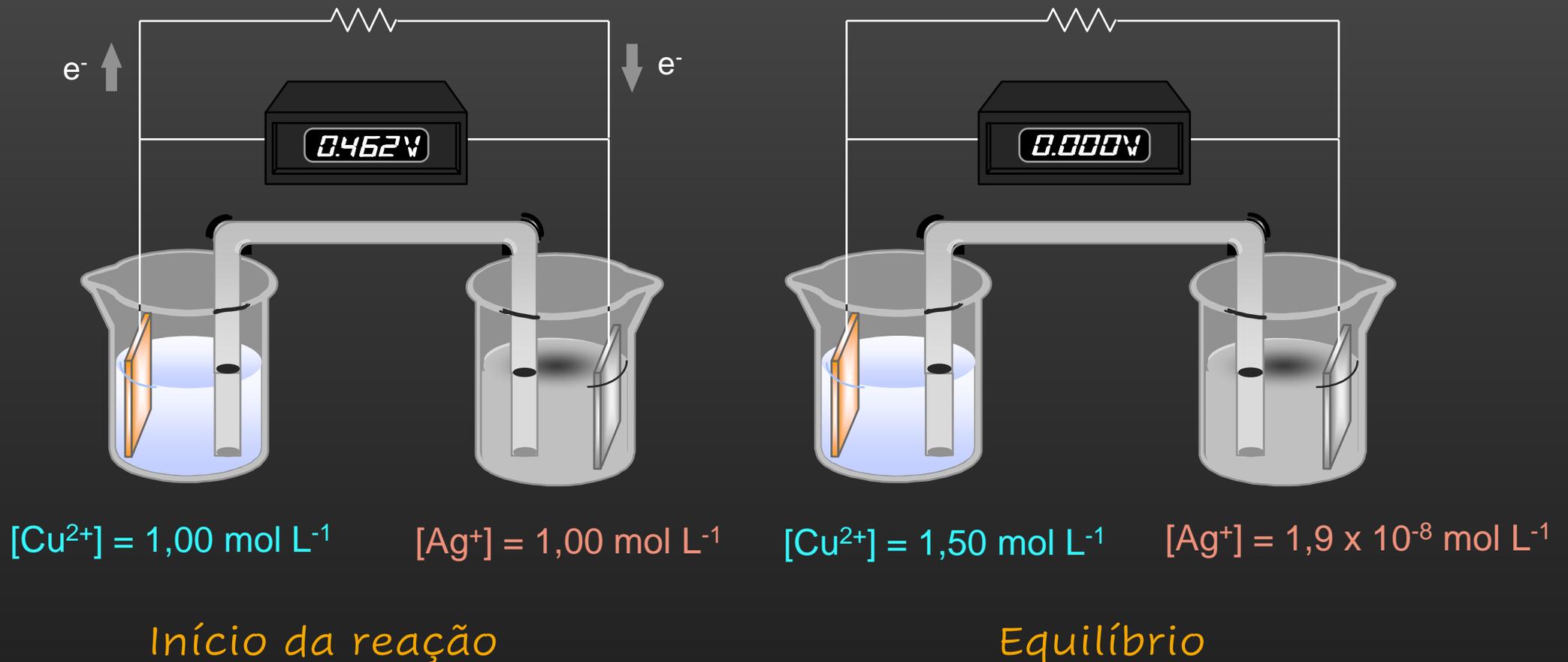
Se reagentes e produtos estão em seus estados padrão:

$$\Delta G^0 = - nFE_{cel}^0 = - RT \ln K_{eq}$$

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{- nFE_{cel}^0}{RT}$$

$$\log K_{eq} = \frac{nE_{cel}^0}{0,0592} = \frac{n(E_{direita}^0 - E_{esquerda}^0)}{0,0592}$$

# Equilíbrio da Reação



O que acontece com  $E_{\text{cela}}$  com o tempo?

- Diminui com o tempo  $\rightarrow E_{\text{cela}} = 0 \text{ V}$
- Capacidade de produção da corrente se extingue, por isso a pilha acaba.
- Com a reação, o potencial da célula diminui continuamente e se aproxima de zero quando o estado de equilíbrio para a reação global é alcançado.

## Representação esquemática das células



Oxidação

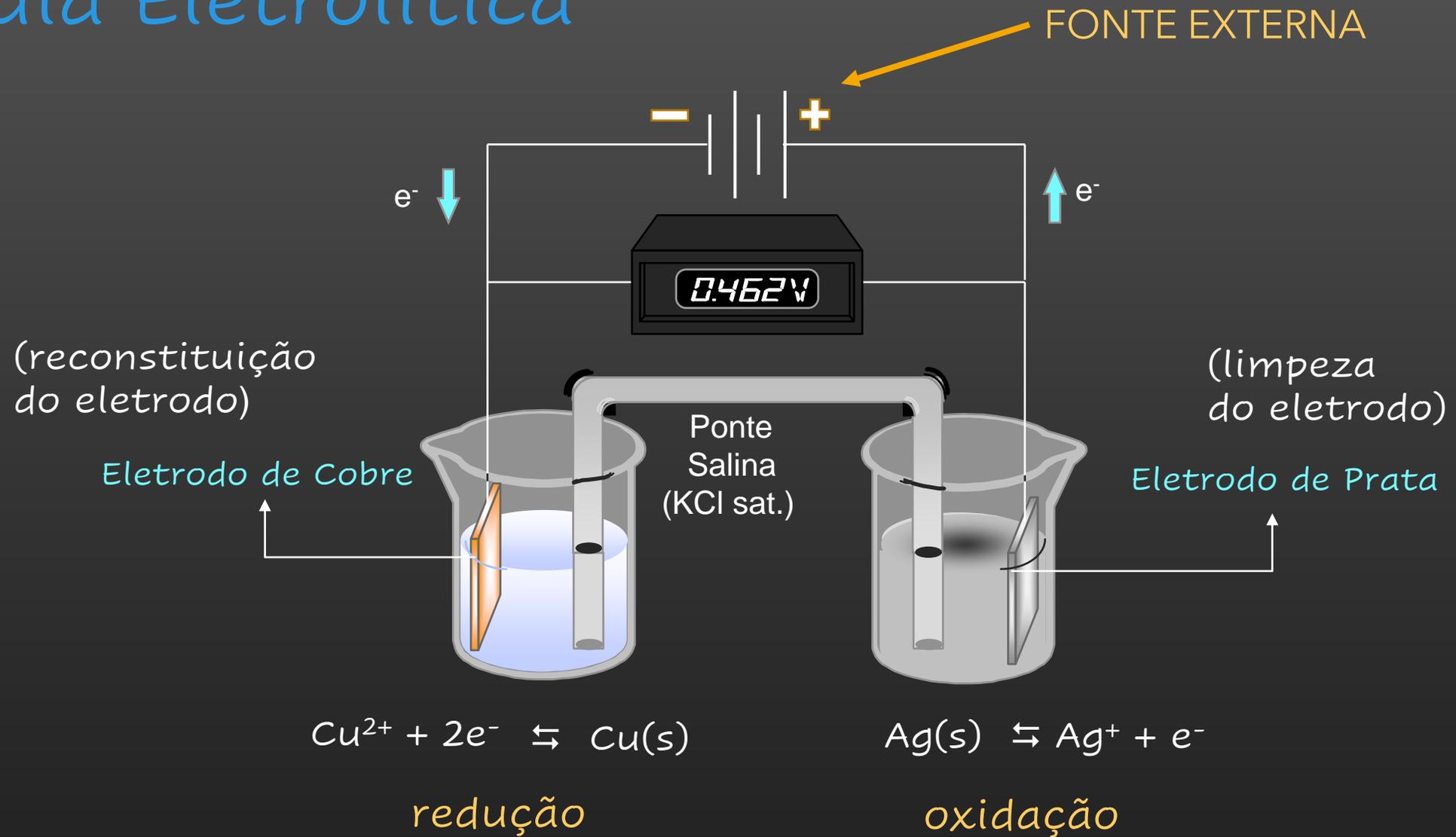


Redução

Limite entre as fases  
ou interface

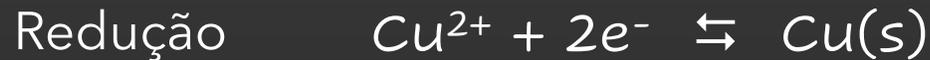
Ponte Salina

# Célula Eletrolítica





Semirreações de redução: valores  $E^\circ$  tabelados

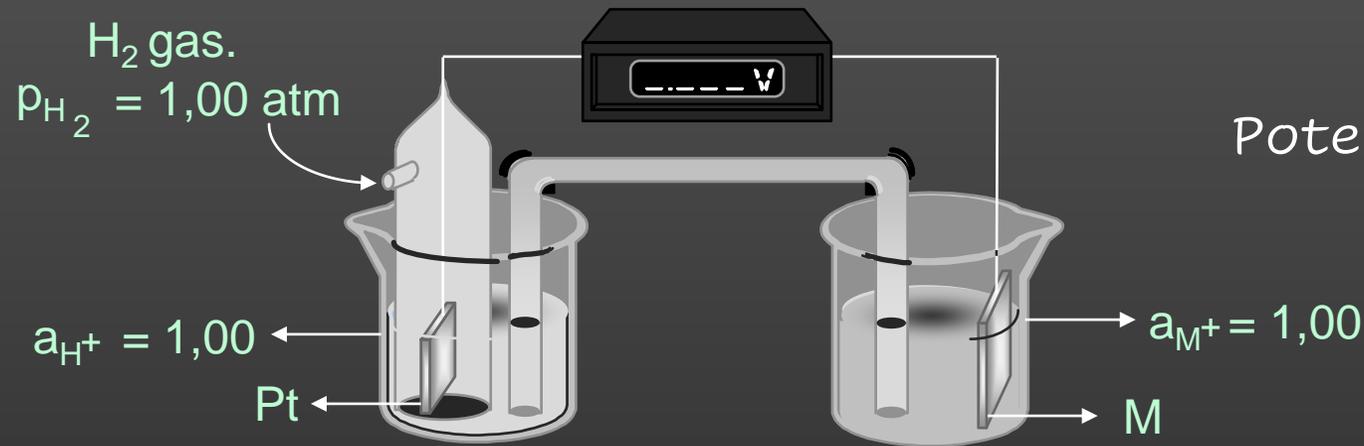


$$E_{\text{cela}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$$

$$E_{\text{cela}} = 0,337 - (+0,799) = -0,462 \text{ V}$$

Reação não espontânea:  $E_{\text{cela}} < 0$

# Eletrôdo Padrão de Hidrogênio



Potencial do EPH = 0,000 V (qualquer T.)

- Fácil construção
- Reversível
- Comportamento altamente reprodutível



$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})_i^2}{(p_{\text{H}_2})_i (a_{\text{Cu}^{2+}})_i}$$

No estado padrão, as atividades dos produtos e reagentes = 1,00  $\Rightarrow E_{\text{cel}} = E^{\circ}$



$$E^{\circ} = 0,337 \text{ V}$$

# TABELA DE POTENCIAIS PADRÃO

|           | REAÇÃO  | $E^0$ a 25 °C, V |  |
|-----------|---|------------------|--|
| OXIDANTES | $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$                               | + 1,359          | ↑<br>• espécies mais efetivas como receptores de $\text{e}^-$ , fortes agentes oxidantes |
|           | $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$           | + 1,229          |  |
|           | $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$                                   | + 0,799          |  |
|           | $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$                                     | + 0,771          |  |
|           | $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$   | + 0,536          |  |
|           | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\ell) + 2\text{Cl}^-$ | + 0,268          |  |
|           | $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$                                 | 0,000            |  |
| REDUTORES | $\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-$             | - 0,151          | ↓<br>• espécies mais efetivas como doadores de $\text{e}^-$ , fortes agentes redutores   |
|           | $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$   | - 0,350          |  |
|           | $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$                               | - 0,403          |  |
|           | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$                               | - 0,763          |  |

## Potencial de Eletrodo

- Potencial de uma cela onde o eletrodo em questão atua como cátodo e o EPH atua como ânodo
- Se as atividades de todos os reagentes e produtos é igual a 1  $\therefore$  o potencial medido será o **Potencial de Eletrodo Padrão ( $E^\circ$ )**



$E^\circ$  positivo:  $e^-$  fluem do EPH (ânodo) para o eletrodo do metal (cátodo)

$E^\circ$  negativo:  $e^-$  fluem do eletrodo do metal (ânodo) para o EPH (cátodo)



## Convenções de sinais (IUPAC – 1953)

### Potencial de eletrodo

Exclusivamente para semirreações representadas na forma de **reduções**

Termo **potencial de oxidação** pode ser utilizado para representar o processo no sentido contrário, mas jamais pode ser denominado potencial de eletrodo

Sinal do potencial de eletrodo (+ ou -) indica se a redução é espontânea ou não em relação ao EPH



## Atividades vs concentração molar

Equação de Nernst  $\Rightarrow$  atividades

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[B]^b \dots}{[A]^a \dots}$$

Substituição de atividades por concentrações molares  
 $\Rightarrow$  somente para soluções diluídas!

Em soluções concentradas, cálculos utilizando-se concentrações molares ao invés de atividades levam a erros consideráveis!

# Efeito da concentração sobre os potenciais de eletrodos

- **Equação de Nernst**

- O potencial de um eletrodo é uma medida da extensão das concentrações das espécies eletroativas nas semicélulas, as quais são diferentes do seu valor no equilíbrio.



$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



Walther Nernst  
(1864 - 1941)

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ K (25}^\circ\text{C)}$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\ln = 2,303 \log$$

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$



$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^0 - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$