

5930231 – Química Geral

AULA 40 – Eletroquímica

Profa. Sofia Nikolaou (bacharelado)

Prof. Antonio G. S. de Oliveira Filho (licenciatura)

2º semestre de 2020

P. Atkins & L. Jones, Princípios da Química, 5ª edição, editora Bookman

Capítulo 13

Brown, Química: uma ciência central, 13ª edição

Capítulo 17

RELEMBRANDO - Definição de reação de óxido- redução

- São reações que envolvem a **TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS** entre **duas espécies químicas** OU entre **uma espécie química e um eletrodo**.
- São reações que envolvem uma **mudança no número de oxidação** das espécies envolvidas

Também são chamadas
de reações REDOX

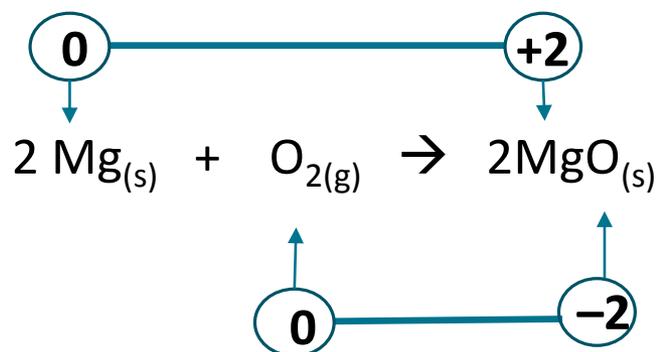


Número de oxidação (NOX)

- *Vamos lembrar como se faz o balanceamento
- *Vamos aprender como se aproveita a corrente que flui quando ocorre uma reação redox espontânea entre duas espécies químicas (Células galvânicas / pilhas)
- *Vamos aprender quando a reação redox NÃO é espontânea (eletrolíse)

Reação de óxido- redução

- reações em que ocorre uma **mudança no número de oxidação** das espécies envolvidas



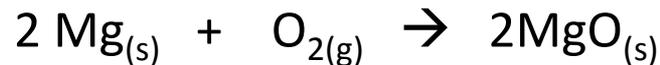
- OXIDAÇÃO é o aumento do número de oxidação do elemento envolvido na reação; ele PERDE elétrons
- REDUÇÃO é a diminuição do número de oxidação do elemento envolvida na reação; ele GANHA elétrons

MUITO IMPORTANTE

Embora as reações de oxidação e redução possam ser escritas separadas, na forma de SEMI-REAÇÕES, os dois processos sempre acontecem juntos (**não se gera elétrons livres em um processo oxidativo; outra espécie sempre irá receber esses elétrons!!!!**)

Reação de óxido-redução

Reação redox global:



Semi-reação de **oxidação**:



AGENTE REDUTOR

Na oxidação, os elétrons são
PRODUTOS

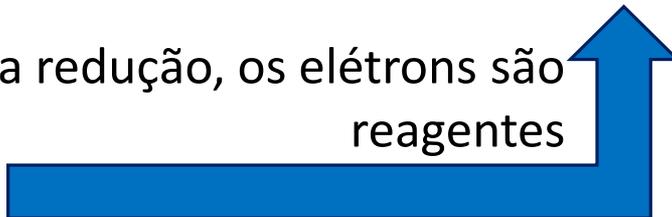


Semi-reação de **redução**:



AGENTE OXIDANTE

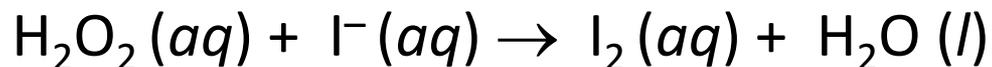
Na redução, os elétrons são
reagentes



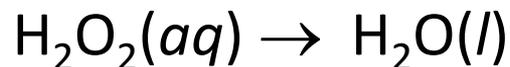
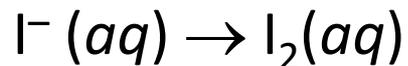
Vamos agora relembrar e aprender um novo jeito (mais fácil) de balancear reações de óxido-redução em meio ácido e em meio básico

Balanceamento de reações de óxido-redução em meio ácido

Balancear a reação abaixo em **meio ácido**

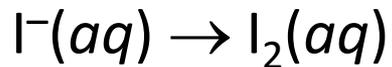


1. reconhecer oxidante e redutor e escrever as semi-reações

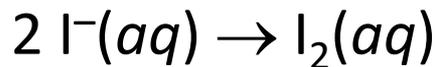


Balanceamento de reações de óxido-redução em meio ácido

2. balancear os elementos das semi-reações exceto para átomos de H e O

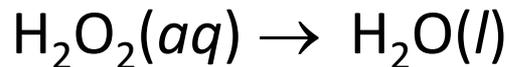


- precisamos balancear o iodo e iodeto: basta multiplicar o lado esquerdo por 2



Balanceamento de reações de óxido-redução em meio ácido

3. balancear eletronicamente as semi-reações

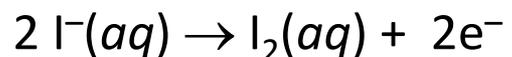


Considerando os estados de oxidação de H e O, notamos que apenas o NOX do O se altera: passa de -1 para -2 . Basta então adicionar 2 elétrons no lado esquerdo, um para cada átomo de O:



Balanceamento de reações de óxido-redução em meio ácido

4. balancear os átomos de H e O das semi-reações pela adição de H₂O e íons H⁺ (meio ácido)



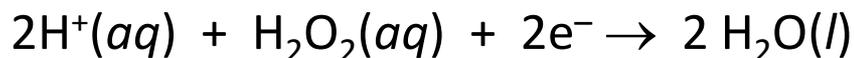
Como esta semi-reação não envolve átomos de O nem de H, esta etapa já está completa



Notamos que falta 1 átomo de O no lado direito. O balanço então é obtido pela adição de H₂O no lado direito, obtendo:

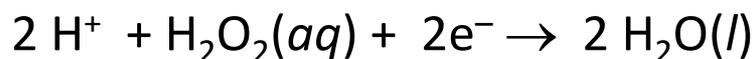


Agora, notamos que faltam dois átomos de H no lado esquerdo. Para balancear a equação, adicionamos dois íons H⁺ no lado esquerdo já que estamos em meio ácido

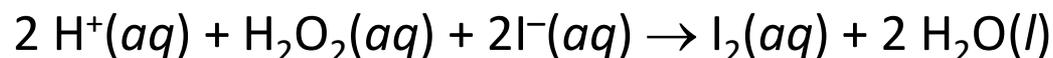
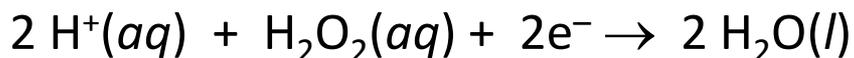


Balanceamento de reações de óxido-redução em meio ácido

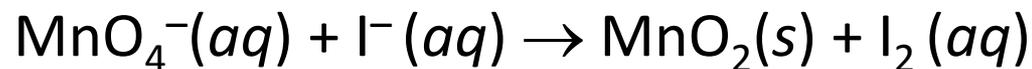
5. combinar as duas semi reações:



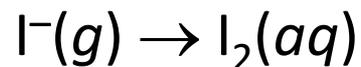
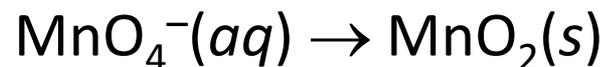
- precisamos eliminar os elétrons das semi-reações. Neste caso, basta somar as semi-reações:



Balanceamento de reações de óxido-redução em meio básico

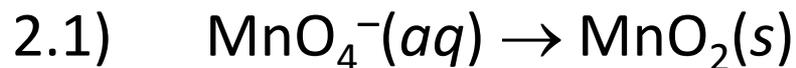


1. reconhecer oxidante e redutor e escrever as semi-reações



Balanceamento de reações de óxido-redução em meio básico

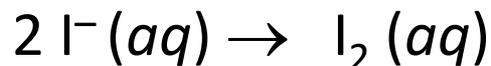
2. balancear os elementos das semi-reações exceto por H e O



Já está balanceada.

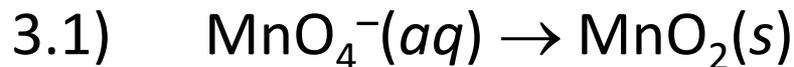


Basta multiplicar o lado esquerdo por 2:

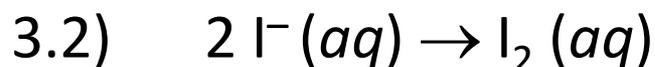


Balanceamento de reações de óxido-redução em meio básico

3. balancear eletronicamente as semi-reações



Analizando os estados de oxidação de Mn em MnO_4^- e MnO_2 , notamos uma diferença de 3 e^- no lado esquerdo:



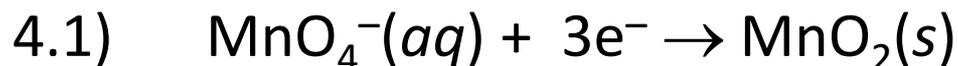
Precisamos adicionar 2 e^- no lado direito:



Esta etapa se distingue do método ensinado no começo do ano. Naquele método fazíamos o balanço eletrônico por último

Balanceamento de reações de óxido-redução em meio básico

4. balancear os átomos de H e O das semi-reações pela adição de H_2O e íons OH^- (meio básico)



- Em meio básico devemos acrescentar íons OH^- , **mas isto sempre causa confusão.**

- **Vamos então balancear cargas** adicionando íons OH^- no lado direito.

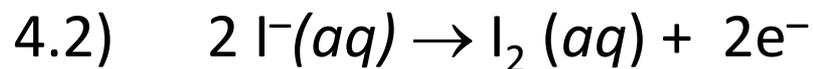


Agora fazemos o balanço de massa, acrescentando molécula de H_2O do lado esquerdo, a fim de balancear H e O



Balanceamento de reações de óxido-redução em meio básico

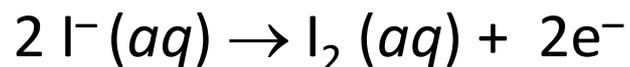
4. balancear os átomos de H e O das semi-reações pela adição de H_2O e íons OH^- (meio básico)



Esta semi-reação não envolve átomos de H ou O então esta etapa já está completa.

Balanceamento de reações de óxido-redução em meio básico

5. combinar as duas semi reações:



• precisamos eliminar os elétrons da equação. Para tanto, vamos multiplicar a primeira por 2 e a segunda por 3, e soma-las:



RESUMO

1. reconhecer oxidante e redutor e escrever as semi-reações



2. balancear os elementos das semi-reações exceto por H e O



3. balancear eletronicamente as semi-reações



Meio ácido



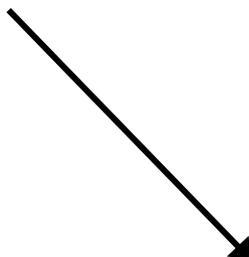
Meio básico

4. balancear os átomos de H e O das semi-reações pela adição de H_2O e íons H^+ .

4.1 balancear a carga adicionando íons OH^-



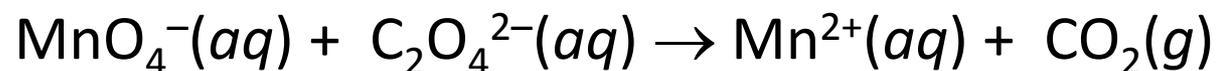
4.2 balancear os átomos de H e O pela adição de H_2O .



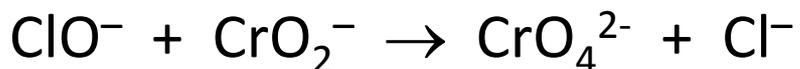
5. combinar as duas semi reações e eliminar elétrons com o fator de multiplicação apropriado

Balanceamento de reações de óxido-redução – FAZER EM CASA!!!!

Balancear a reação abaixo em meio ácido



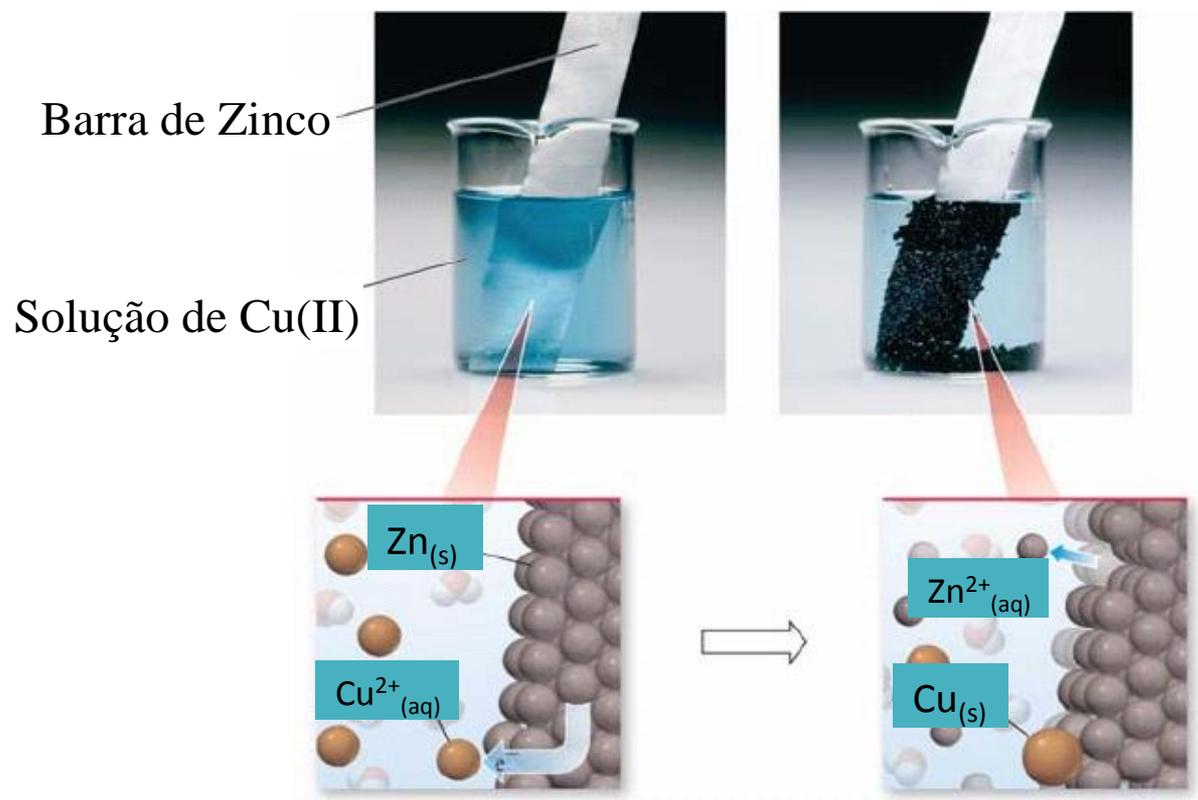
Balancear a reação abaixo em meio básico



Reações redox e células galvânicas

Sabemos então que, quando uma reação redox ocorre, os **elétrons fluem da espécie química que sofre oxidação para a que sofre redução.**

Quando essas espécies químicas estão em **contato físico direto**, os elétrons fluem *entre elas* e **não podemos aproveitar essa corrente....**



Nesse processo, **átomos de zinco da barra sólida são transferidos para a solução na forma de íons Zn^{2+} e íons de Cu^{2+} em solução são transferidos na forma de Cu^0 para a barra sólida.**

Se dermos tempo suficiente, a reação atingirá o **equilíbrio dinâmico**

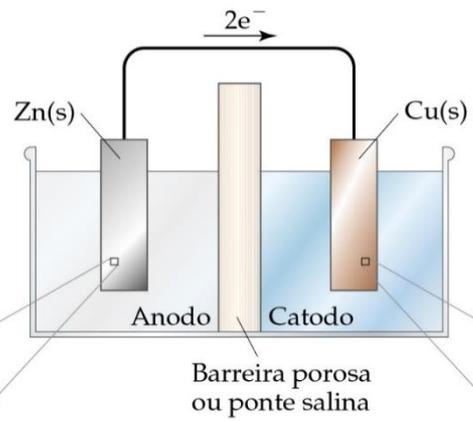
Reações redox e células galvânicas

Se pudermos **separar fisicamente** os compartimentos onde as semi-reações acontecem e **pudermos criar um meio (contato) no qual os elétrons possam fluir**, podemos aproveitar essa corrente....

GERAL: **célula eletroquímica** é um dispositivo em que uma **corrente elétrica é produzida por uma reação química espontânea**

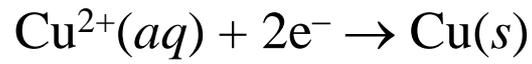
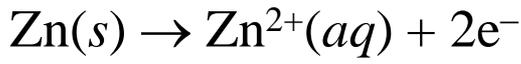
OU é usada para forçar uma reação química não espontânea

Célula Galvânica é um dispositivo em que **uma reação química espontânea é usada na produção de corrente elétrica**



PILHA

ELETRÓLISE



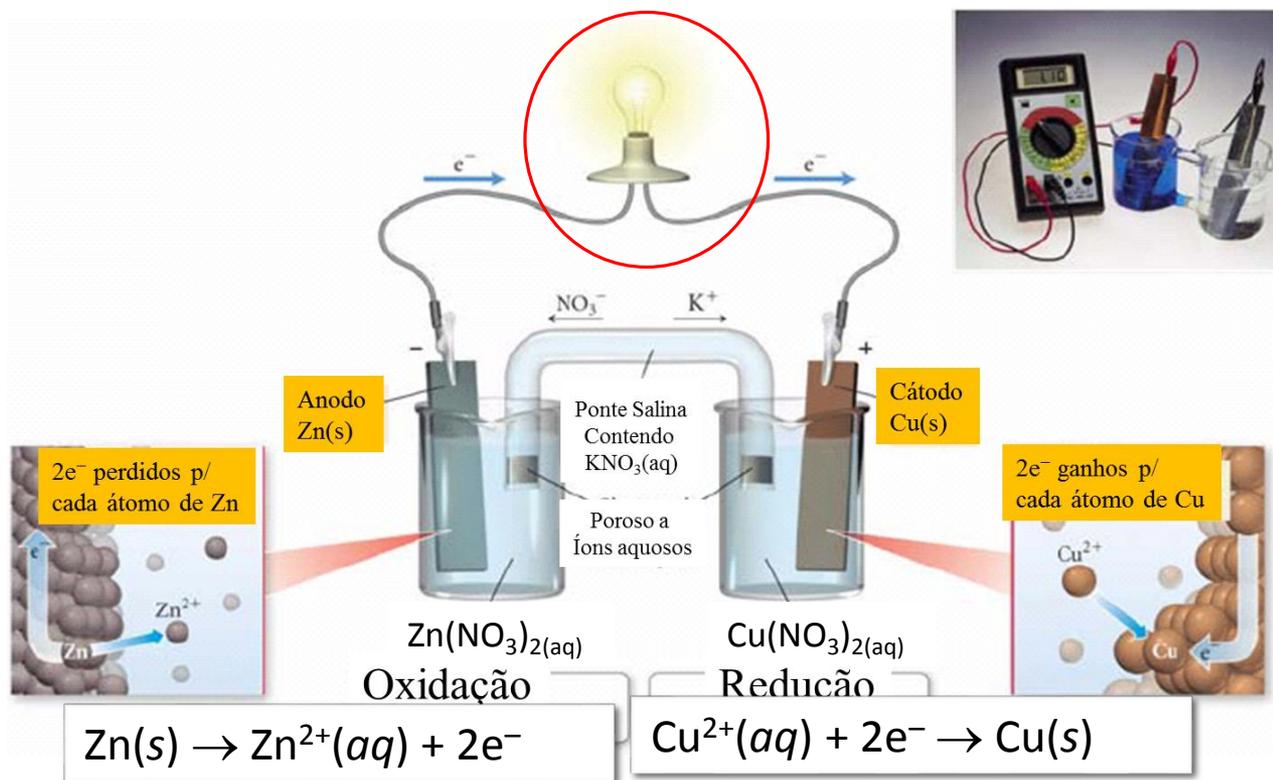
semi-reação de oxidação:
elétrons são produtos

semi-reação de redução: elétrons
são reagentes

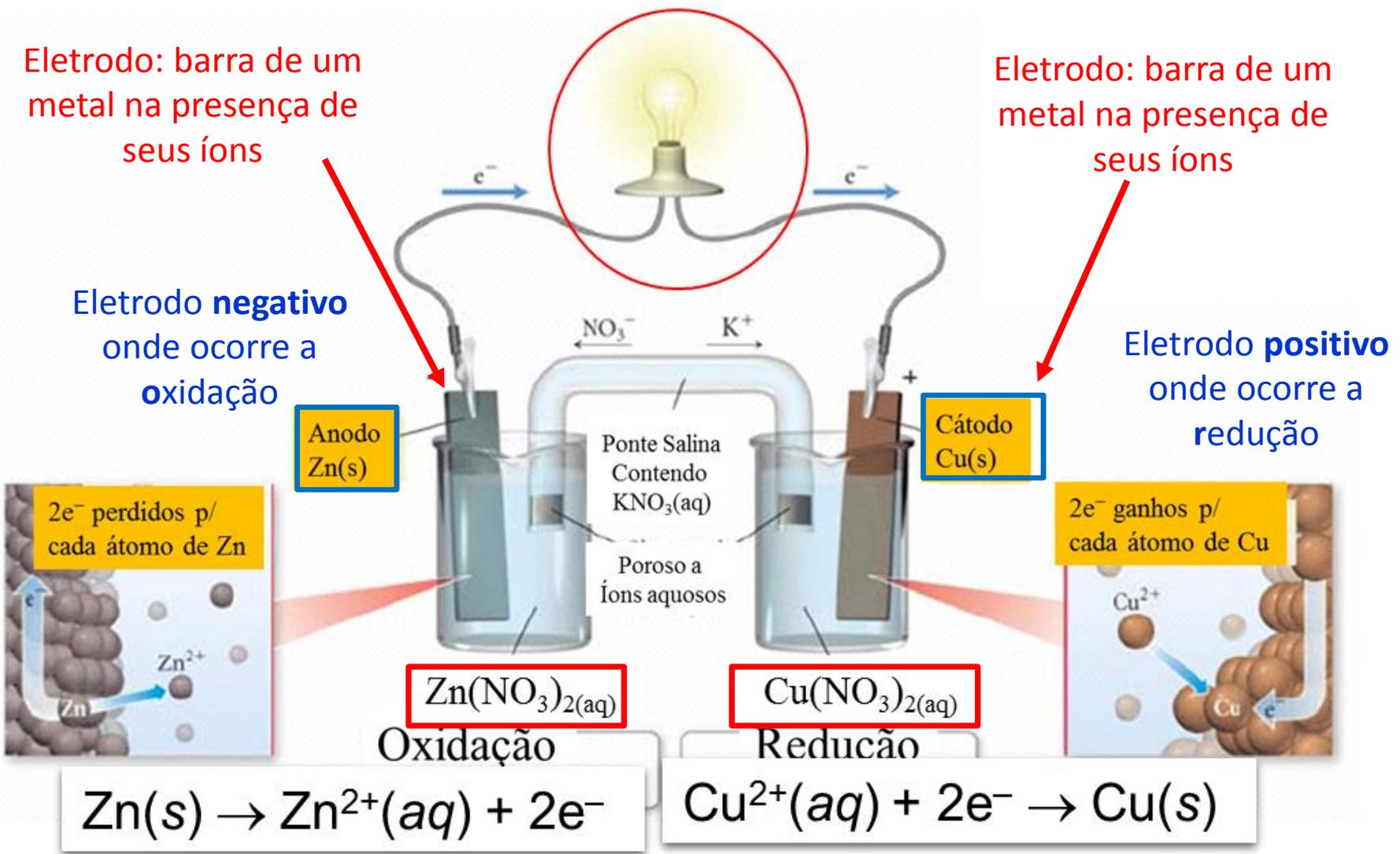
Características das células eletroquímicas

Dispositivo no qual uma **corrente elétrica i (fluxo de elétrons)** é:

- **produzida** por uma reação química espontânea (células galvânicas), **gerando trabalho elétrico w** ;
- **forçada externamente** para produzir uma reação química de interesse (células eletrolíticas), **trabalho w é exercido**.



Características das células eletroquímicas – PILHA DE DANIELL

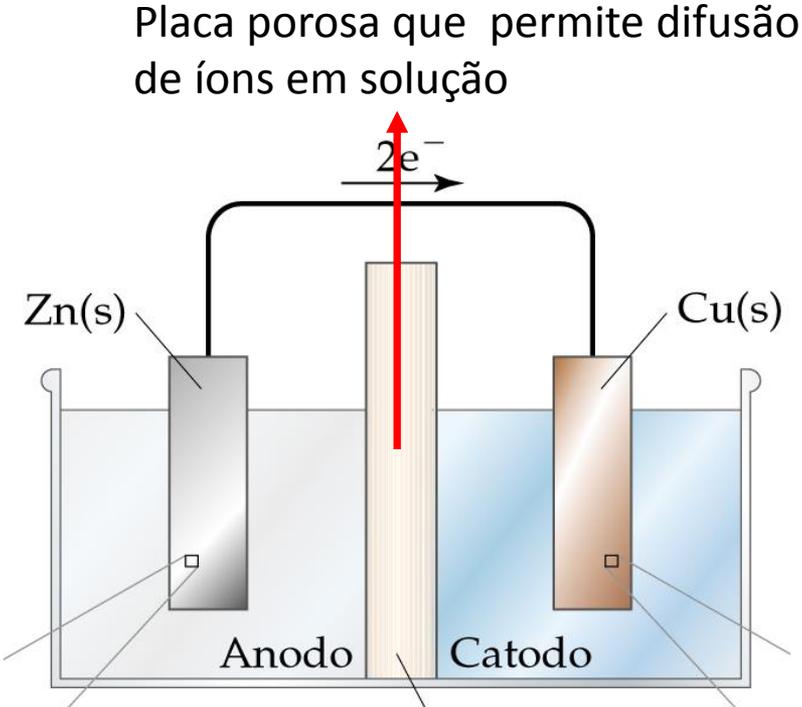
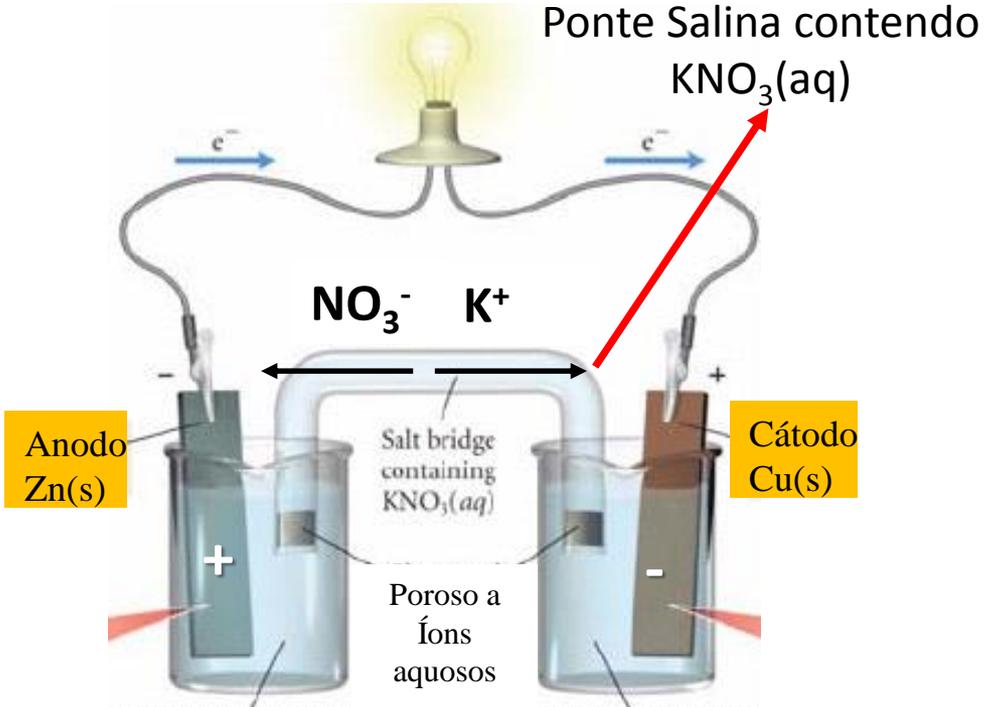


MEIA-CÉLULA: eletrodo + solução eletrolítica. As duas meias células ficam em contato elétrico através da **ponte-salina**

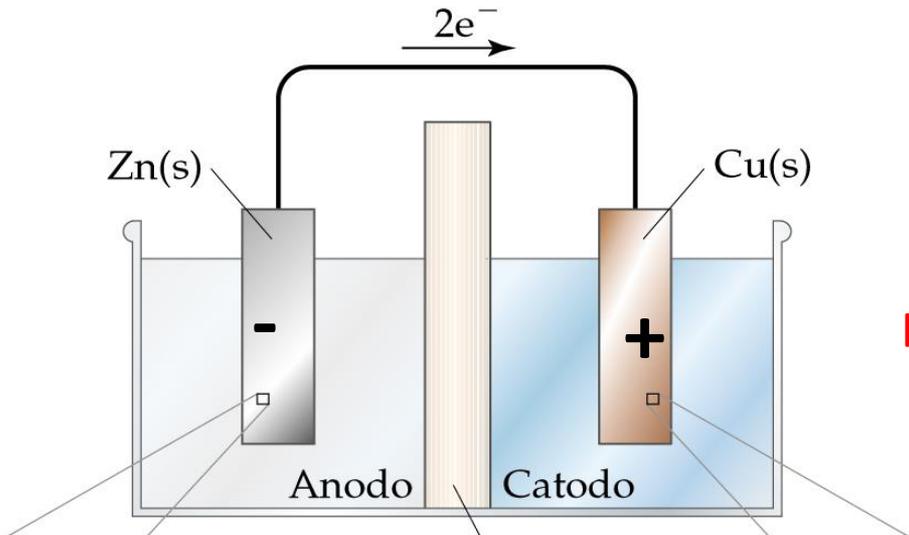
Características das células eletroquímicas – PILHA DE DANIELL

A **ponte salina ou placa porosa** tem a função de manter o **contato elétrico** entre os compartimentos da pilha.

A **migração de íons garante a eletroneutralidade** global da célula, na medida em que o eletrodos vão ficando polarizados.



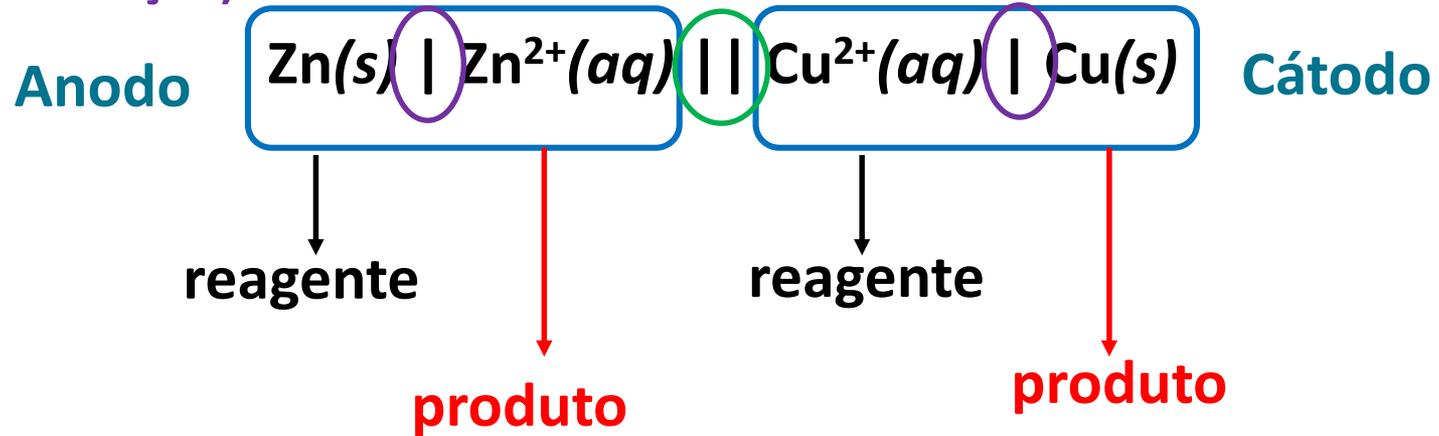
Notação das células eletroquímicas – PILHA DE DANIELL



POR CONVENÇÃO,
O SINAL DO
POTENCIAL E_{CEL}
TEM O SINAL DO
ELETRODO ESCRITO
A DIREITA

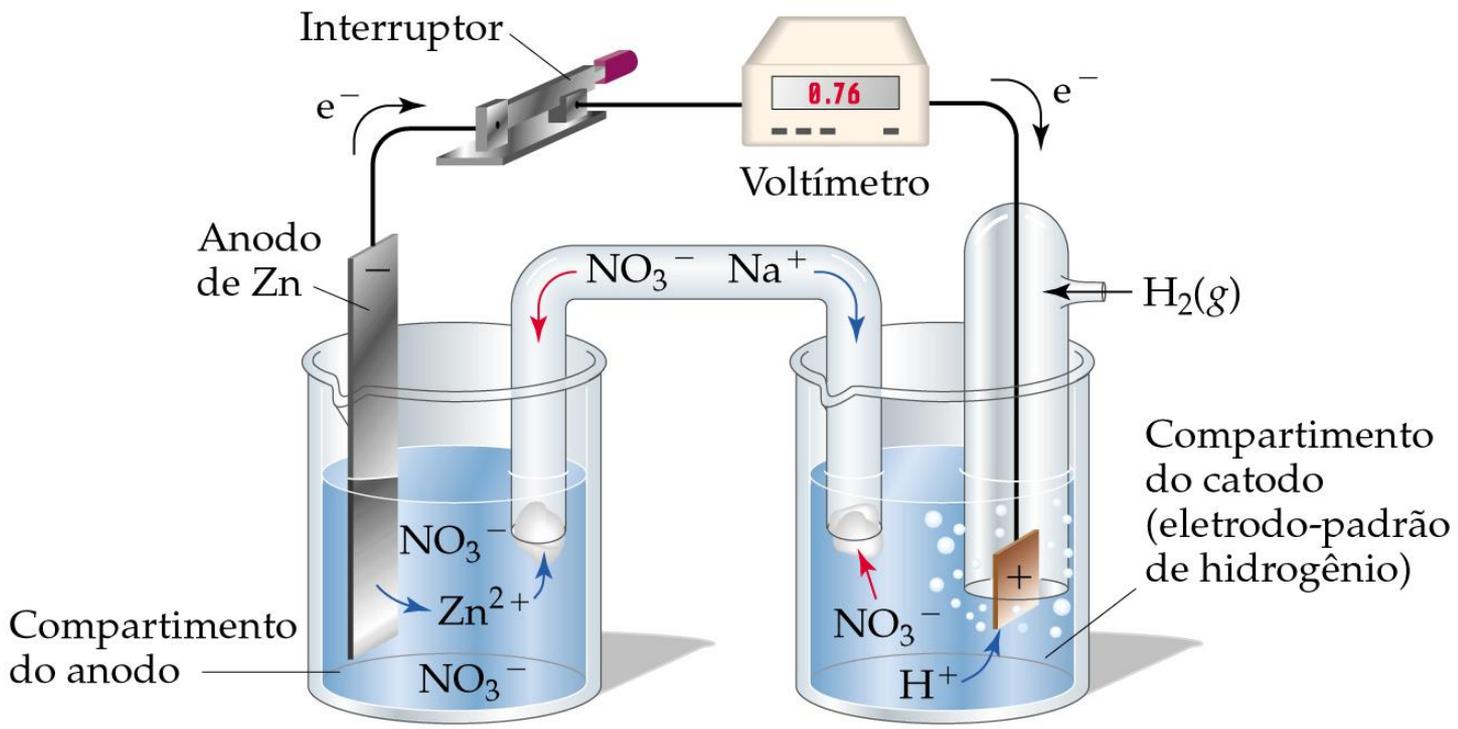
Interface entre fases
(sólido – solução)

Notação para Células:

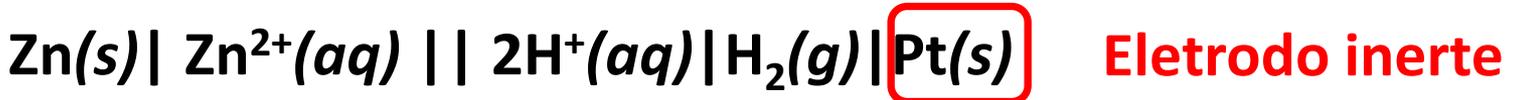


Notação das células eletroquímicas

Nem sempre a espécie química envolvida na reação redox é a mesma que compõe o eletrodo. Reparem na célula abaixo:



Notação desta célula:



Notação das células eletroquímicas

Eletrodo Inerte: função de condução, não participa da reação.
Exemplos: Pt, Au, Carbono vítreo

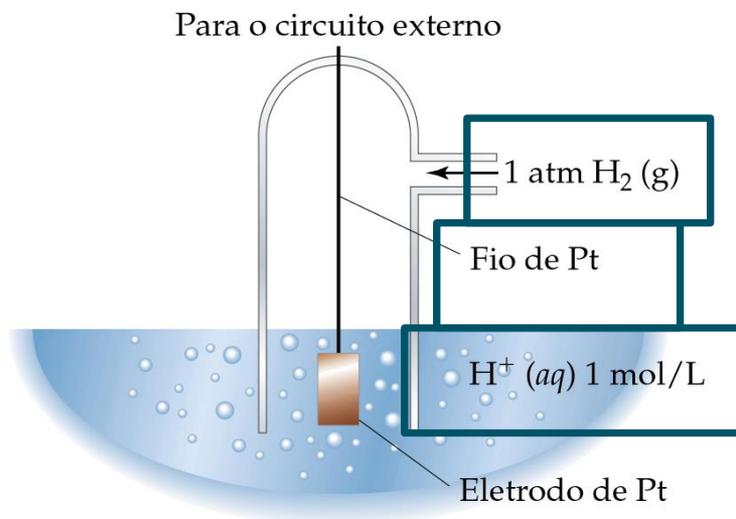
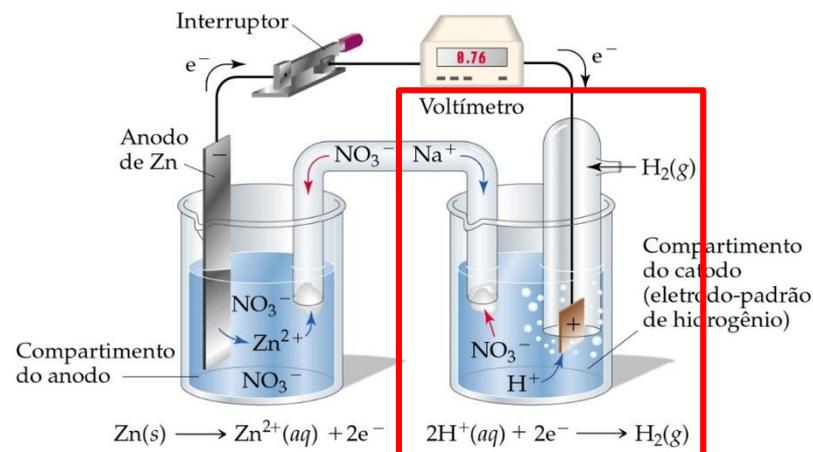
Notação para Células:



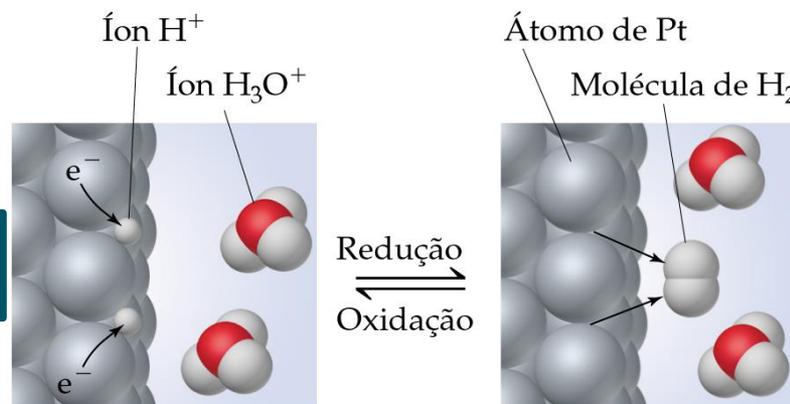
Ambos, reagente e produto, estão na mesma fase (aquosa). Neste caso separa-se com vírgula

Eletrodo PADRÃO de hidrogênio

- Utiliza-se esse eletrodo como um eletrodo de referência para medidas de potenciais
- Atribuiu-se por definição que seu potencial é 0 V (o que não quer dizer que não haja energia envolvida na sua semi-reação!!!)
- PADRÃO: envolve os estados padrão das substâncias envolvidas



(a)



(b)

POTENCIAL ELÉTRICO DE CÉLULAS GALVÂNICAS

- Os **elétrons fluem** do ânodo para o cátodo **porque é direção da reação de oxidação → redução** (quando a reação é espontânea). Significa que a energia livre do cátodo é menor do que do ânodo!
- Voltagem da células (também chamada de **ddp – diferença de potencial**) é a diferença de potencial entre cátodo e ânodo. É medida em **volts**.
- Quanto maior a diferença de potencial elétrico, maior a tendência **termodinâmica** de transferência de elétrons.

POTENCIAL ELÉTRICO DE CÉLULAS GALVÂNICAS

- A força eletromotriz (**ddp** ou fem) é medida em volts (V). Um volt é a diferença de potencial necessária para conceder um joule de energia por a carga de um coulomb:

$$1V = \frac{1J}{1C}$$

- Fem é força que induz o fluxo de elétrons através do circuito externo.
- Potencial de célula: E_{cel} é a fem de uma célula.
- Chamamos o potencial de célula (ou de meia-célula ou de um eletrodo) de PADRÃO quando todas as substâncias envolvidas estão em seus estados padrão (E^0)
 - Pode-se medir a ddp (fem) das células e escalonar em ordem a tendência de transferência de elétrons.
 - Pode-se ordenar a força oxidante e redutora de reagentes

POTENCIAL PADRÃO DE CÉLULAS GALVÂNICAS E ENERGIA LIVRE

Pode-se demonstrar que:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Onde:

ΔG é a variação da energia livre **nas condições padrão**

n é a quantidade de elétrons transferidos

F é a constante de Faraday ($1 F = 96485,332 \text{ C/mol} \sim 96500 \text{ C/mol}$)

E° é potencial da célula.

Como consequência, como n e F são positivos, então **a reação redox é espontânea** (e a **célula eletroquímica funciona como uma pilha**)
quando

$$E^\circ > 0 \text{ (pois nesse caso } \Delta G^\circ < 0 \text{)}$$

POTENCIAL PADRÃO DE CÉLULAS GALVÂNICAS E ENERGIA LIVRE

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$E^\circ > 0, \Delta G^\circ < 0 \rightarrow$ reação espontânea

$E^\circ < 0, \Delta G^\circ > 0 \rightarrow$ reação NÃO espontânea

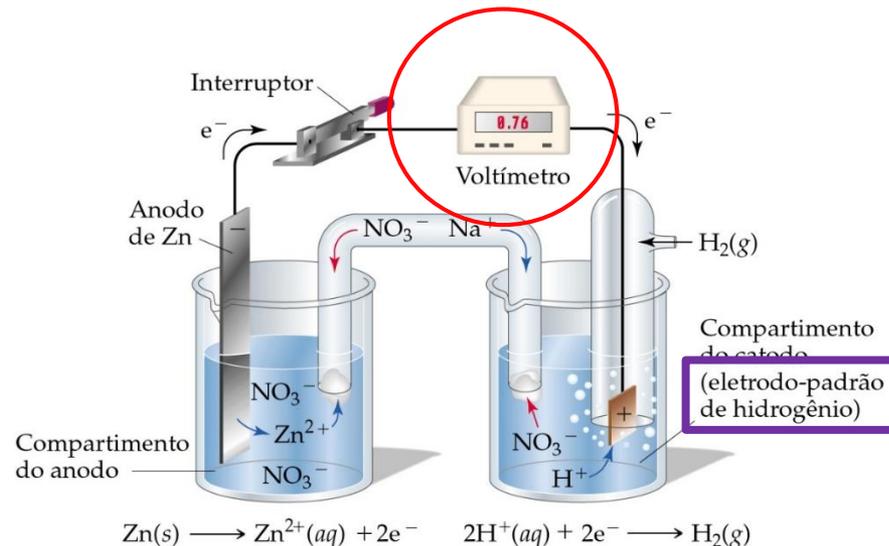
A combinação de potenciais padrão de eletrodo E° (ou meia-célula) deverá ser positiva para que uma célula eletroquímica funcione como uma pilha, o fluxo de elétrons seja espontâneo e possa ser aproveitado para realizar trabalho

POTENCIAL PADRÃO DE CÉLULAS GALVÂNICAS E ENERGIA LIVRE

Como fazemos isso? Como fazemos a combinação dos potenciais padrão dos diferentes eletrodos?

Problemas para comparação de poder redutor e oxidante de reagentes químicos:

1. Não conhecemos o potencial absoluto de semi-reações.
2. Somente podemos medir a diferença de potencial de duas semi-reações conectadas por um circuito.



**Conhecido
como EPH
ou ENH**