Química Geral

ELETROQUÍMICA

Prof. Dr. Deyber Arley Vargas

Eletroquímica

Conversão da energia elétrica em energia química
e vice-versa.

Os processos eletroquímicos envolvem reações redox
(oxidação-redução)

$$\overset{0}{Mg}\,(s) + 2\overset{+1}{H}Cl\,(aq) \longrightarrow \overset{+2}{Mg}Cl_2\,(aq) + \overset{0}{H}_2\,(g)$$

Diferença entre número de oxidação e valência

Valência → Indica a capacidade do átomo de se combinar, que é o mesmo que o número de ligações que ele pode formar.

Número de oxidação → Número inteiro que representa o número de elétrons que um átomo coloca em jogo quando forma um determinado composto.

1 — group IUPAC
1A — group CAS

atomic number — 6
symbol — C
name — carbon
atomic mass — 12.011
common oxidation states — -4, +2, +4

metals
metalloids
nonmetals
unknown

period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
		2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10 VIIIB	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	1 H hydrogen 1.0079 (+1, -1)																	2 He helium 4.0026
2	3 Li lithium 6.941 (+1)	4 Be beryllium 9.012 (+2)											5 B boron 10.811 (+3)	6 C carbon 12.011 (-4, -2, +2, +4)	7 N nitrogen 14.007 (-3, +1, +2, +3, +4, +5)	8 O oxygen 15.999 (-2)	9 F fluorine 18.998 (-1)	10 Ne neon 20.179
3	11 Na sodium 22.990 (+1)	12 Mg magnesium 24.305 (+2)											13 Al aluminum 26.982 (+3)	14 Si silicon 28.086 (-4, +4)	15 P phosphorus 30.976 (-3, +3, +5)	16 S sulfur 32.065 (-2, +2, +4, +6)	17 Cl chlorine 35.453 (-1, +1, +3, +5, +7)	18 Ar argon 39.948
4	19 K potassium 39.098 (+1)	20 Ca calcium 40.078 (+2)	21 Sc scandium 44.956 (+3)	22 Ti titanium 47.867 (+2, +3, +4)	23 V vanadium 50.942 (+2, +3, +4, +5)	24 Cr chromium 51.996 (+2, +3, +4, +5, +6)	25 Mn manganese 54.938 (+2, +3, +4, +6, +7)	26 Fe iron 55.845 (+2, +3)	27 Co cobalt 58.933 (+2, +3)	28 Ni nickel 58.693 (+2)	29 Cu copper 63.546 (+1, +2)	30 Zn zinc 65.38 (+2)	31 Ga gallium 69.723 (+3)	32 Ge germanium 72.64 (-4, +4)	33 As aresenic 74.922 (-3, +3, +5)	34 Se selenium 78.96 (-2, +4, +6)	35 Br bromine 79.904 (-1, +1, +3, +5)	36 Kr krypton 83.798 (+2, +4)
5	37 Rb rubidium 85.468 (+1)	38 Sr strontium 87.62 (+2)	39 Y yttrium 88.906 (+3)	40 Zr zirconium 91.224 (+4)	41 Nb niobium 92.906 (+4, +5)	42 Mo molybdenum 95.96 (+3, +4, +6)	43 Tc technetium (98) (+4, +6, +7)	44 Ru ruthenium 101.07 (+3, +4, +6, +8)	45 Rh rhodium 102.91 (+2, +3, +4)	46 Pd palladium 106.42 (+2, +4)	47 Ag silver 107.87 (+1)	48 Cd cadmium 112.441 (+2)	49 In indium 114.818 (+3)	50 Sn tin 118.710 (+2, +4)	51 Sb antimony 121.760 (-3, +3, +5)	52 Te tellurium 127.60 (-2, +4, +6)	53 I iodine 126.904 (-1, +1, +5, +7)	54 Xe xenon 131.293 (+2, +4, +6)
6	55 Cs cesium 132.905 (+1)	56 Ba barium 137.327 (+2)	* 71 Lu lutetium 174.97 (+3)	72 Hf halfnium 178.49 (+4)	73 Ta tantalum 180.948 (+5)	74 W tungsten 183.84 (+4, +6)	75 Re rhenium 186.207 (+4, +6, +7)	76 Os osmium 190.23 (+4, +8)	77 Ir iridium 192.217 (+3, +4)	78 Pt platinum 195.084 (+2, +4)	79 Au gold 196.967 (+1, +3)	80 Hg mercury 200.59 (+1, +2)	81 Tl thallium 204.383 (+1, +3)	82 Pb lead 207.2 (+2, +4)	83 Bi bismuth 208.980 (+3, +5)	84 Po polonium (210) (+2, +4)	85 At astatine (210) (-1)	86 Rn radon (220)
7	87 Fr francium (223) (+1)	88 Ra radium (226) (+2)	* * 103 Lr lawrencium (262)	104 Rf rutherfordium (261)	105 Db dubnium (262)	106 Sg seaborgium (266)	107 Bh bohrium (264)	108 Hs hassium (277)	109 Mt meitnerium (268)	110 Ds darmstadium (271)	111 Rg roentgenium (272)	112 Cn copernicium (285)	113 Nh nihonium (286)	114 Fl flerovium (289)	115 Mc moscovium (289)	116 Lv livermorium (293)	117 Ts tennessine (294)	118 Og oganesson (294)

Lathanides

*	57 La lathanum 138.905 (+3)	58 Ce cerium 140.116 (+3, +4)	59 Pr praseodymium 140.908 (+3)	60 Nd neodymium 144.242 (+3)	61 Pm promethium (145) (+3)	62 Sm samarium 150.36 (+2, +3)	63 Eu europium 151.964 (+2, +3)	64 Gd gadolinium 157.25 (+3)	65 Tb terbium 158.925 (+3)	66 Dy dysprosium 162.500 (+3)	67 Ho holmium 164.930 (+3)	68 Er erbium 167.259 (+3)	69 Tm thulium 168.934 (+3)	70 Yb ytterbium 173.054 (+2, +3)

Actinides

* *	89 Ac actinium (227) (+3)	90 Th thorium 232.038 (+4)	91 Pa protactinium 231.036 (+4, +5)	92 U uranium 238.029 (+3, +4, +5, +6)	93 Np neptunium (237) (+3, +4, +5, +6)	94 Pu plutonium (244) (+3, +4, +5, +6)	95 Am americium (243) (+3, +4, +5, +6)	96 Cm curium (247) (+3)	97 Bk berkelium (247) (+3, +4)	98 Cf californium (251) (+3)	99 Es einsteinium (252)	100 Fm fermium (257)	101 Md mendelevium (258)	102 No nobelium (259)

"A soma dos números de oxidação dos elementos existentes em uma fórmula química deve somar zero."

Qual é o número de oxidação do:

Zn	S	Cr
$ZnCl_2$	$MgSO_4$	$Cr_2(SO_4)_3$
$X + 2(-1) = 0$ $X = +2$	$1(+2) + x + 4(-2) = 0$ $X = +6$	$2X + 3(+6) + 12(-2)] = 0$ $2X = +6$ $X = +3$

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX

Método do íon-elétron

1. Escrever a equação não balanceada da reação na forma iônica.

$$Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$$

2. Separar a equação em duas semirreações.

Oxidação $\overset{+2}{Fe^{2+}} \longrightarrow \overset{+3}{Fe^{3+}}$

Redução $\overset{+6}{Cr_2O_7^{2-}} \longrightarrow \overset{+3}{Cr^{3+}}$

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX

3. Balancear todos os átomos, com exceção do O e do H, em cada semirreação.

→ **Para reações em meio ácido**, adicionar H_2O para balancear os átomos de 0 e H^+ para balancear os átomos de H.

Semirreação de oxidação

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Semirreação de redução

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX

Semirreação de redução

$$\underbrace{14H^+ + Cr_2O_7^{2-}}_{\text{12 cargas positivas}} \longrightarrow \underbrace{2Cr^{3+} + 7H_2O}_{\text{6 cargas positivas}}$$

Adicionamos seis elétrons no lado esquerdo:

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX

4. Somar as duas semiequações e verificar se a equação final está balanceada.

$$6\left(Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^{-}\right)$$

$$14H^{+} + Cr_2O_7^{2-} + 6e^{-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$6Fe^{2+} + 14H^{+} + Cr_2O_7^{2-} + \cancel{6e^{-}} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+}\ 7H_2O + \cancel{6e^{-}}$$

Equação iônica simplificada balanceada

$$6Fe^{2+} + 14H^{+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+}\ 7H_2O$$

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX

5. Verificar se a equação contem o mesmo número de cada tipo de átomos, bem como as mesmas cargas em ambos os lados da equação.

$$6Fe^{2+} + 14H^{+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+}\ 7H_2O$$

A equação resultante foi equilibrada “atômica” e “eletricamente”.

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX

5. Verificar se a equação contem o mesmo número de cada tipo de átomos, bem como as mesmas cargas em ambos os lados da equação.

$$6Fe^{2+} + 14H^{+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+}\ 7H_2O$$

A equação resultante foi equilibrada “atômica” e “eletricamente”.

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX

→ **Para reações em meio BÁSICO**, acertam-se primeiro os átomos tal como se procede em meio ácido (Passo 4). Em seguida, para cada íon H^+ adiciona-se igual número de íons OH^- em ambos os lados da equação.

EXERCICIO

Escreva a equação iônica balanceada que representa a oxidação do íon iodeto (I^-) pelo íon permanganato (MnO_4^-) em solução básica para originar iodo molecular (I_2) e óxido de manganês (IV) ($Mn0_2$).

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX

Resolução *Passo 1*: A equação não balanceada é

$$MnO_4^- + I^- \longrightarrow MnO_2 + I_2$$

Passo 2: As duas semirreações são:

Oxidação: $\overset{-1}{I^-} \longrightarrow \overset{0}{I_2}$

Redução: $\overset{+7}{MnO_4^-} \longrightarrow \overset{+4}{MnO_2}$

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX

Passo 3: Balancear todos os átomos e cargas em cada semirreação. Semirreação de oxidação: primeiro acertamos os átomos de I:

$$2I^- \longrightarrow I_2$$

Para igualar as cargas, adicionamos $2e^-$ no lado direito da equação:

$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

Semirreação de redução: para balancear os átomos de O, adicionamos duas moléculas de H_2O no lado direito:

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Para balancear os átomos de H, adicionamos quatro íons H^+ no lado esquerdo:

$$MnO_4^- + 4H^+ \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Como há três cargas líquidas positivas no lado esquerdo, temos de adicionar três elétrons no mesmo lado para balancear as cargas:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX

Passo 4: Somamos agora as semirreações de oxidação e redução para obter a reação global. Para igualar o número de elétrons, multiplicamos a semirreação de oxidação por 3 e a semirreação de redução por 2:

$$3(2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-)$$
$$2(MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O)$$
$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ + \cancel{6e^-} \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O + \cancel{6e^-}$$

Os elétrons em ambos os lados se cancelam e obtemos a equação iônica simplificada:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O$$

Esta é a equação balanceada em meio ácido. Contudo, como a reação ocorre em meio básico e há oito íons H^+, teremos de adicionar igual número de íons OH^- em ambos os lados da equação:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ + 8OH^- \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O + 8OH^-$$

BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX

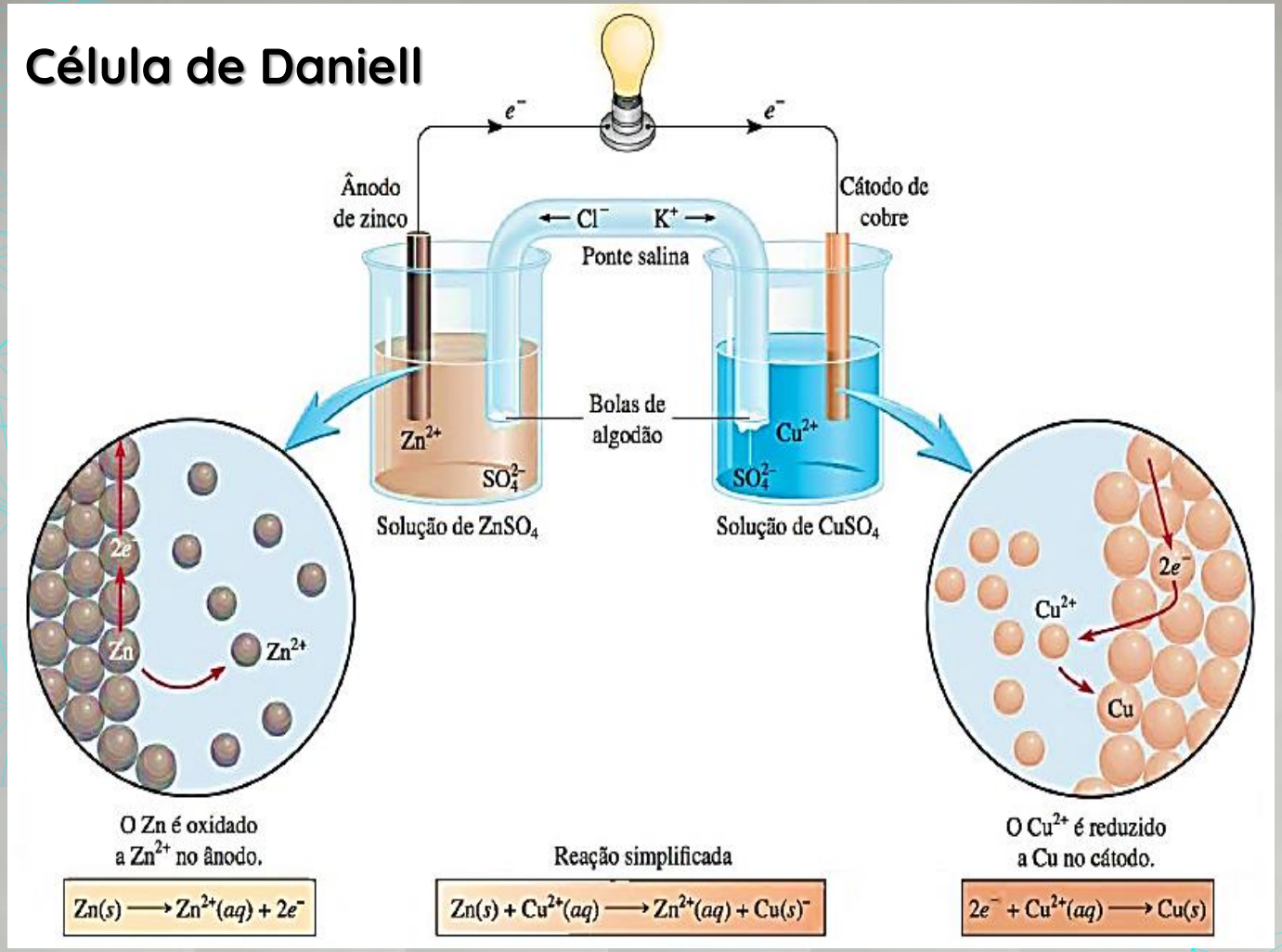
Finalmente, combinando os íons H^+ e OH^- para dar H_2O, obtemos:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 4H_2O \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 8OH^-$$

Passo 5: A revisão final mostra que a equação está balanceada em termos de átomos e de cargas.

CÉLULA GALVÂNICA

Dispositivo experimental usado para produzir eletricidade a partir de uma reação espontânea.



Eletrodo Zn (Ânodo)

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

Eletrodo Cu (Cátodo)

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

DIAGRAMA DE CÉLULA

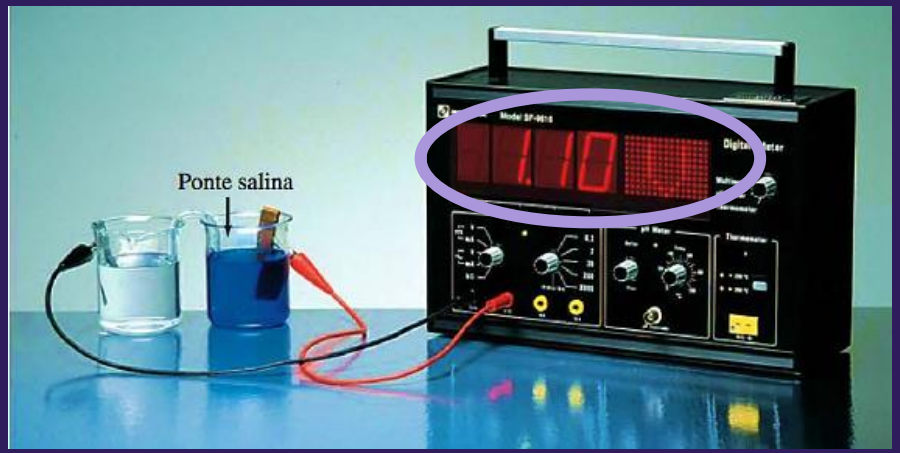
Notação convencional usada para representar as células galvânicas

$$Zn\,(s) \,|\, Zn^{2+}\,(1\,M) \,||\, Cu^{2+}\,(1\,M) \,|\, Cu\,(s)$$

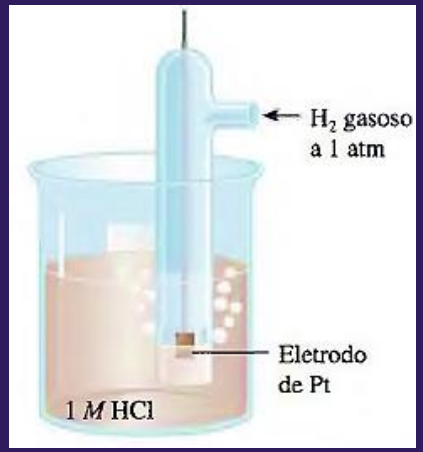
- Os traços verticais representam um limite de fase.
- Por convenção, o ânodo é escrito primeiro à esquerda do traço duplo, e os demais componentes aparecem pela ordem que os encontramos quando nos deslocamos do ânodo para o cátodo.

POTENCIAIS PADRÃO DE REDUÇÃO

Quando ambas as concentrações dos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} são 1,0 M, verifica-se que o potencial ou a Fem da célula de Daniell é 1,10 V a 25°C.



Como relacionar este potencial com a reação redox correspondente?
Semicélula - o eletrodo de hidrogênio serve como referência.



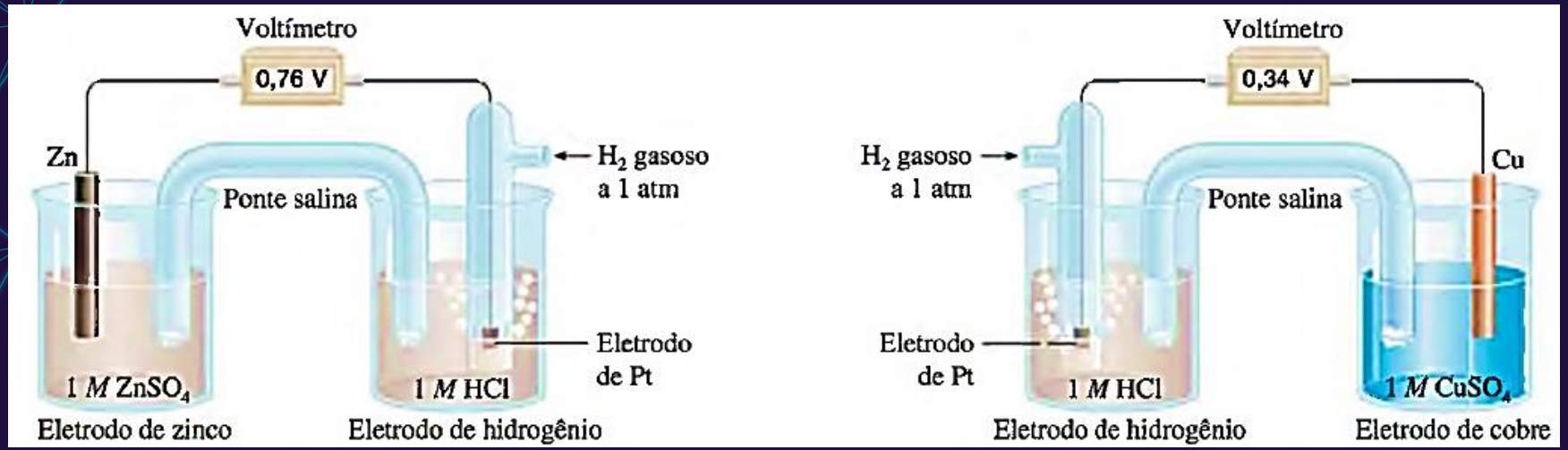
Eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)

Em condições padrão (pressão de H_2 1 atm e concentração da solução de HCl 1 M), o potencial para a reação de redução do a 25°C é definido como exatamente zero:

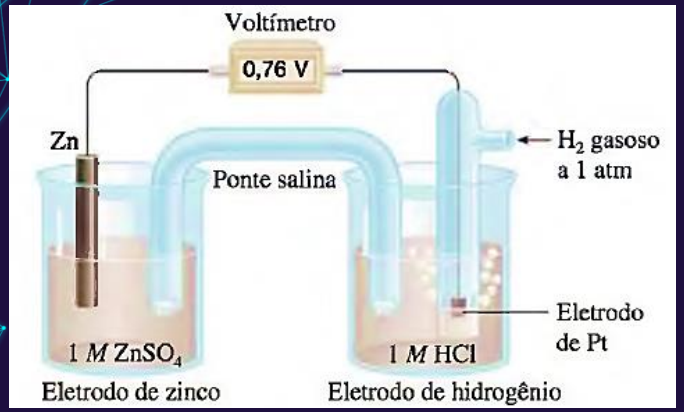
$$2H^+ (1M) + 2e^- \longrightarrow H_2 (1\ atm) \qquad E° = 0\ V$$

E° → Potencial padrão de redução

EPH para medir os potenciais de outros tipos de eletrodos.



Célula galvânica constituída por um eletrodo de Zn e um EPH



$$Zn\,(s)\,|\,Zn^{2+}\,(1\,M)\,||\,H^{+}\,(1\,M)\,|\,H_2\,(1\,atm)\,|\,Pt(s)$$

Ânodo (oxidação) $Zn\,(s) \longrightarrow Zn^{2+}\,(1M) + 2e^{-}$

Cátodo (redução) $2H^{+}\,(1\,M) + 2e^{-} \longrightarrow H_2\,(1\,atm)$

Global $Zn\,(s) + 2H^{+}\,(1M) \longrightarrow Zn^{2+}\,(1\,M) + H_2\,(1\,atm)$

Célula galvânica constituída por um eletrodo de Zn e um EPH

Ânodo (oxidação)	$Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+}\ (1M) + 2e^-$
Cátodo (redução)	$2H^+\ (1\ M) + 2e^- \longrightarrow H_2\ (1\ atm)$
Global	$Zn\ (s) + 2H^+\ (1M) \longrightarrow Zn^{2+}\ (1\ M) + H_2\ (1\ atm)$

A **fem** padrão da célula, $E°_{célula}$ é o resultado da contribuição anódica e da contribuição catódica e é dada por:

$$E°_{célula} = E°_{cátodo} - E°_{ânodo}$$

Célula galvânica constituída por um eletrodo de Zn e um EPH

H_2 a 1 atm, íons H^+ e Zn^{2+} 1 M, a Fem da célula é 0,76 V a 25°C.

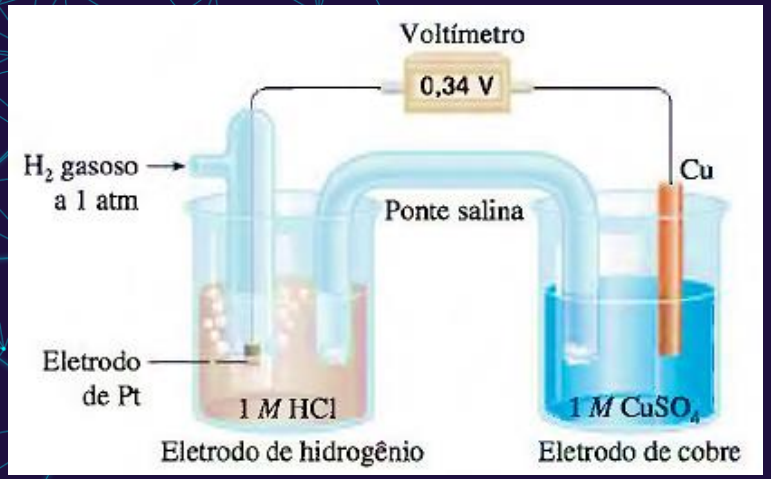
$$E°_{célula} = E°_{H+/H2} - E°_{Zn2+/Zn}$$

$$0,76\ V = 0 - E°_{Zn2+/Zn}$$

$$-\ 0,76\ V = E°_{Zn2+/Zn}$$

Portanto, o potencial padrão de redução do zinco, E° Zn2+/Zn = - 0,76 V

Célula galvânica constituída por um eletrodo de Cu e um EPH



$$Pt(s) \,|\, H_2\,(1\ atm) \,|\, H^+\,(1\ M) \,||\, Cu^{2+}\,(1\ M) \,|\, Cu\,(s)$$

Ânodo (oxidação) $H_2\,(1\ atm) \longrightarrow 2H^+\,(1\ M) + 2e^-$

Cátodo (redução) $Cu^{2+}\,(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Cu\,(s)$

Global $Cu^{2+}\,(1\ M) + H_2\,(1\ atm) \longrightarrow Cu\,(s) + 2H^+\,(1M)$

Célula galvânica constituída por um eletrodo de Cu e um EPH

H_2 a 1 atm, íons H^+ e Cu^{2+} 1 M, a Fem da célula é 0,34 V a 25°C.

$$E°_{célula} = E°_{Cu2+/Cu} - E°_{H+/H2}$$

$$0,34\ V = E°_{Cu2+/Cu} - 0$$

$$0,34\ V = E°_{Cu2+/Cu}$$

Portanto, o potencial padrão de redução do cobre, E° Cu2+/Cu= 0,34 V

Para a célula de Daniell representada

Ânodo (oxidação)	$Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+}\ (1M) + 2e^-$
Cátodo (redução)	$Cu^{2+}\ (1\ M) + 2e^- \longrightarrow Cu\ (s)$
Global	$Zn\ (s) + Cu^{2+}\ (1M) \longrightarrow Zn^{2+}\ (1\ M) + Cu\ (s)$

Fem da célula:

$$E°_{célula} = E°_{Cu2+/Cu} - E°_{Zn2+/Zn}$$

$$E°_{célula} = 0{,}34\ V - (-0{,}76\ V)$$

$$E°_{célula} = 1{,}10\ V$$

E° prevê a espontaneidade de uma reação redox.

E° → + Formação de produtos é favorecida na reação redox quando se atinge o equilíbrio.

E° → - Existirão mais reagentes do que produtos no equilíbrio.

Semirreação	E°(V)
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2,87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O$	+2,07
$Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq)$	+1,82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1,77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1,70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1,61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1,51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1,50
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1,33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1,23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1,23
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1,07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0,96
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0,92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2^{e-} \longrightarrow 2Hg(l)$	+0,85
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,77

Semirreação	E°(V)
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0,68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0,59
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0,53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH_2(aq)$	+0,40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,34
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,22
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0,20
$Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq)$	+0,15
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,13
$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0,00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0,13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0,14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0,25
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	−0,28
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	−0,31
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	−0,40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0,44
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0,74
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.76

Força crescente como agente oxidante

Força crescente como agente redutor

1. Os valores de E° referem-se às reações de semicélula lidas no sentido direto (da esquerda para a direita).

2. Quanto mais positivo for E°, maior é a tendência de a substância ser reduzida.

$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	−0,83
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	−1,18
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	−1,66
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Be(s)$	−1,85
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2,37
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2,71
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2,87
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$	−2,89
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	−2,90
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2,93
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3,05

$$F_2(1\ atm) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(1\ M) \qquad E° = 2{,}87\ V$$

Reação de semicélula tem o **valor mais elevado de *E°*** de todas as reações de semicélula → **agente oxidante mais forte** porque tem a maior tendência para ser reduzido.

$$Li^+(1\ M) + e^- \longrightarrow Li(s) \qquad E° = -3{,}05\ V$$

Reação de semicélula tem o **valor mais baixo de *E°*** de todas as reações de semicélula → **agente oxidante mais fraco** porque é a espécie mais difícil de reduzir.

3. As reações de semicélula são reversíveis. Qualquer eletrodo pode funcionar quer como ânodo quer como cátodo dependendo das condições.

4. Regra da diagonal: Em condições padrão, qualquer espécie situada à esquerda em uma dada reação de semicélula reagirá espontaneamente com uma espécie situada à direita em qualquer reação de semicélula localizada abaixo da Tabela

$$Cu^{2+}(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ = 0{,}34\ V$$

$$Zn^{2+}(1\ M) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E^\circ = -0{,}76\ V$$

Zn reduz espontaneamente o Cu^{2+}

5. A modificação dos coeficientes estequiométricos de uma reação de semicélula não afeta o valor de E° porque os potenciais de eletrodo são propriedades intensivas.

$$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(1\ M) \qquad E^\circ = 0{,}53\ V$$

$$2I_2(s) + 4e^- \longrightarrow 4I^-(1\ M) \qquad E^\circ = 0{,}53\ V$$

6. Sempre que se inverter a reação de semicélula, E° muda de sinal mantendo, no entanto, o seu valor.

EXERCICIO

Preveja o que acontecerá ao adicionar bromo (Br_2) a uma solução contendo NaCl e NaI a 25°C. Admita que todas as espécies estão no estado padrão.

Resolução: Consultando a Tabela 18.1, escrevemos as reações e os respectivos potenciais padrão de redução

$$Cl_2(1\ atm) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(1\ M) \qquad E° = 1{,}36\ V$$

$$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(1\ M) \qquad E° = 1{,}07\ V$$

$$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(1\ M) \qquad E° = 0{,}53\ V$$

EXERCICIO

Aplicando a regra da diagonal, vemos que o Br_2 oxidará o I^-, mas não oxidará o Cl^-. Portanto, a única reação que ocorrerá de forma apreciável nas condições padrão será:

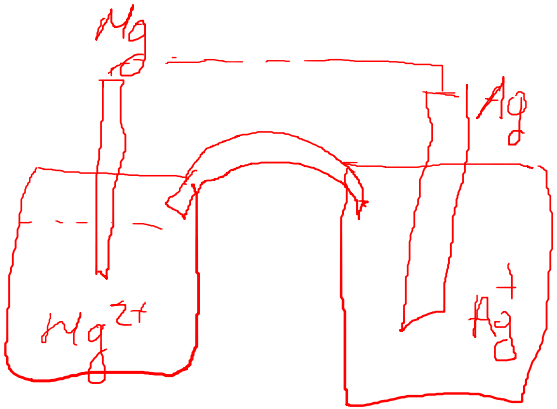
Oxidação:	$2I^-(1\ M) \longrightarrow I_2(s) + 2e^-$
Redução:	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(1\ M)$
Global:	$2I^-(1\ M) + Br_2(l) \longrightarrow I_2(s) + 2Br^-(1\ M)$

Podemos confirmar esta conclusão pelo cálculo de E° célula. Tente fazê-lo. Repare que os íons Na+ são inertes, por isso, não participam da reação redox.

$$E°_{célula} = E°_{cátodo} - E°_{ânodo}$$

EXERCICIO

Uma célula galvânica é constituída por um eletrodo de Mg mergulhado em uma solução 1,0 M de $Mg(N0_3)_2$ e por um eletrodo de Ag mergulhado em uma solução 1,0 M de $AgN0_3$. Calcule a Fem padrão da célula a 25°C.



$$Ag^+(1{,}0\,M) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = 0{,}80\ V$$
$$Mg^{2+}(1{,}0\,M) + 2e^- \longrightarrow Mg(s) \qquad E° = -2{,}37\ V$$

Aplicando a regra da diagonal, vemos que Ag^+ oxidará Mg:

$$\begin{array}{rr} \text{Ânodo (oxidação):} & Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(1{,}0\,M) + 2e^- \\ \text{Cátodo (redução):} & 2Ag^+(1{,}0\,M) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) \\ \hline \text{Global:} & Mg(s) + 2Ag^+(1{,}0\,M) \longrightarrow Mg^{2+}(1{,}0\,M) + 2Ag(s) \end{array}$$

Repare que, para balancear a equação global, multiplicamos a reação de redução do Ag+ por 2 → E° é uma propriedade intensiva e, portanto, o seu valor não é afetado.

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{célula}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \\ &= E^\circ_{Ag^+/Ag} - E^\circ_{Mg^{2+}/Mg} \\ &= 0{,}80\ \text{V} - (-2{,}37\ \text{V}) \\ &= 3{,}17\ \text{V} \end{aligned}$$

O valor positivo de E° mostra que a reação direta é favorecida.

Termodinâmica das reações redox

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

$$\Delta G° = -nFE°_{Celula}$$

n → número de mols dos elétrons trocados.
F → Constante de Faraday → $9{,}647 \times 10^4$ C/mol e-

$$\Delta G° = -RTLnK$$

$$-nFE°_{Celula} = -RTLnK$$

Para uma reação espontânea, ΔG é negativo.

$$E°_{celula} = \frac{RTLnK}{nF}$$

Termodinâmica das reações redox

Quando T = 298 K, a equação pode ser simplificada substituindo R e F pelos seus valores:

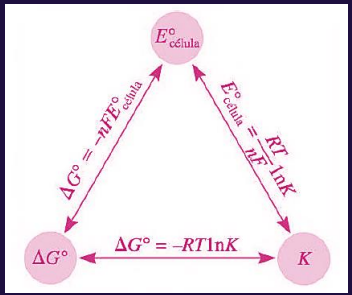
$$E°_{celula} = \frac{\left(8{,}314 \frac{J}{K.mol}\right)(298K)}{n\left(96.500 \frac{J}{V}\right)} LnK$$

$$E°_{celula} = \frac{0{,}0257\ V}{n} LnK \qquad E°_{celula} = \frac{0{,}0592\ V}{n} LogK$$

Termodinâmica das reações redox

Relações entre P, K e AG°

$\Delta G°$	K	$E°_{célula}$	Reações em condições padrão
Negativa	> 1	Positiva	Espontânea (favorece formação de produtos)
0	$= 1$	0	Em equilíbrio
Positiva	< 1	Negativa	Não espontânea (favorece a formação de reagentes)



Exercício 1

Calcule a constante de equilíbrio para a seguinte reação a 25°C:

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

Ânodo (oxidação): $Sn(s) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + 2e^{-}$

Cátodo (redução): $2Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow 2Cu^{+}(aq)$

$$E°_{celula} = \frac{0{,}0257\ V}{n} LnK$$

Exercício 1

Ânodo (oxidação): $Sn(s) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + 2e^-$ $E° = -0,14$

Cátodo (redução): $2Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Cu^+(aq)$ $E° = 0,15$

$$E°_{célula} = E°_{cátodo} - E°_{ânodo}$$

$$E°_{célula} = E°_{Cu2+/Cu} - E°_{Sn2+/Sn}$$

$$E°_{célula} = 0,15\ V - (-0,14\ V)$$

$$E°_{célula} = 0,29\ V$$

Exercício 1

$E°_{célula} = 0{,}29\ V$

$$E°_{celula} = \frac{0{,}0257\ V}{n} LnK \qquad LnK = \frac{nE°}{0{,}0257\ V}$$

$n = 2$ $\quad LnK = \frac{(2)(0{,}29\ V)}{0{,}0257\ V} = 22{,}6$

$$K = e^{22{,}6} = 7 \times 10^{9}$$

Exercício 2

Calcule a variação de energia livre padrão associada à seguinte reação a 25°C.

$$2Au(s) + 3Ca^{2+}(1{,}0\ M) \rightarrow 2Au^{3+}(1{,}0\ M) + 3Ca(s)$$

Ânodo (oxidação): $2Au(s) \rightarrow 2Au^{3+}(1{,}0\ M) + 6e^-$ $E° = -1{,}50$

Cátodo (redução): $3Ca^{2+}(1{,}0\ M) + 6e^- \rightarrow 3Ca(s)$ $E° = -2{,}87$

$$\Delta G° = -nFE°_{Celula}$$

Exercício 2

Ânodo (oxidação): $2Au(s) \rightarrow 2Au^{3+}(1,0\ M) + 6e^-$ $E° = 1,50$

Cátodo (redução): $3Ca^{2+}(1,0\ M) + 6e^- \rightarrow 3Ca(s)$ $E° = -2,87$

$$E°_{célula} = E°_{cátodo} - E°_{ânodo}$$

$$E°_{célula} = E°_{Ca2+/Ca} - E°_{Au3+/Au}$$

$$E°_{célula} = -2,87\ V - (1,50)\ V$$

$$E°_{célula} = -4,37\ V$$

Exercício 2

$$E°_{célula} = -4,37\ V$$

$$\Delta G° = -nFE°_{Celula}$$

$$n = 6 \qquad \Delta G° = -(6)(96,500\ J/V.mol)(-4,37)$$

$$\Delta G° = 2,53 \times 10^6\ J/mol = 2,53 \times 10^3\ kJ/mol$$

O valor positivo e elevado de AG° indica que a reação favorece os reagentes no equilíbrio. Este resultado é consistente com o valor negativo de E° para a célula galvânica.

Influência da concentração na FEM da célula

Considere uma reação redox do tipo

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Como $\Delta G = -nFE$ e $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, a equação pode ser expressa como

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

Dividindo ambos os membros da equação por $-nF$, obtemos

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Influência da concentração na FEM da célula

Equação de Nernst - A 298 K

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{n} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{n} \log Q$$

Durante o funcionamento da célula galvânica:

- Os elétrons fluem do ânodo para o cátodo → formação de produto e na diminuição da concentração do reagente.
- Q aumenta, E diminui.
- No equilíbrio, não há transferência de elétrons, assim E = 0 y Q = K → K é a constante de equilíbrio.

Exercício 3

Preveja se a reação seguinte ocorreria espontaneamente a 298 K:

$$Co(s) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + Fe(s)$$

$[Co^{2+}] = 0{,}15$ M e $[Fe^{2+}] = 0{,}68$ M.

Exercício 3

Preveja se a reação seguinte ocorreria espontaneamente a 298 K:

$$Co(s) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + Fe(s)$$

$[Co^{2+}]$ = 0,15 M e $[Fe^{2+}]$ = 0,68 M.

Ânodo (oxidação): $Co(s) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + 2e^-$

Cátodo (redução): $Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{célula}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \\ &= E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} - E^\circ_{Co^{2+}/Co} \\ &= -0{,}44\ \text{V} - (-0{,}28\ \text{V}) \\ &= -0{,}16\ \text{V} \end{aligned}$$

Exercício 3

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{n} \ln Q$$

$$= E^\circ - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{n} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$= -0{,}16\ \text{V} - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{0{,}15}{0{,}68}$$

$$= -0{,}16\ \text{V} + 0{,}019\ \text{V}$$

$$= -0{,}14\ \text{V}$$

Dado que E é negativo, a reação não é espontânea na direção em que está escrita.

Exercício 4

Considere a seguinte célula galvânica, cuja fem (E) medida a 25°C, foi de 0,54 V. Considere que $[Zn^{2+}]$ = 1,0 M e que P_{H2} = 1,0 atm. Calcule a concentração molar de H^+.

$$Zn(s) + 2H^+(?\,M) \longrightarrow Zn^{2+}(1{,}0\,M) + H_2(1{,}0\text{ atm})$$

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0257\text{ V}}{n}\ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0592\text{ V}}{n}\log Q$$

Exercício 4

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{n} \ln Q$$

$$= E^\circ - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{n} \ln \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$0{,}54\ \text{V} = 0{,}76\ \text{V} - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{(1{,}0)(1{,}0)}{[H^+]^2}$$

$$-0{,}22\ \text{V} = -\frac{0{,}0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$17{,}1 = \ln \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$e^{17{,}1} = \frac{1}{[H^+]^2}$$

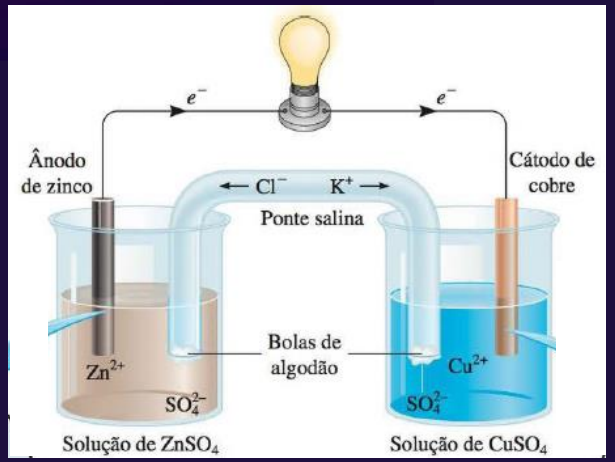
$$[H^+] = \sqrt{\frac{1}{3 \times 10^7}} = 2 \times 10^{-4}\ M$$

O fato de no problema ser dada a fem em condições diferentes das padrão significa que nem todas as espécies reagentes têm as concentrações padrão.

Uma vez que tanto os íons Zn^{2+}como o H_2 gasoso estão no estado padrão, $[H^+]$ será diferente de 1 M.

Células de concentração

Célula de concentração → Célula galvânica a partir de duas semicélulas constituídas pelo mesmo material mas diferindo na concentração dos íons.



Solução $ZnSO_4$ 0,10M Solução $ZnSO_4$ 1,0M

De acordo com o princípio de Le Châtelier, a tendência para a redução aumenta com o aumento da concentração em íons Zn^{2+}.

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

A redução deveria ocorrer no compartimento contendo a solução mais concentrada, e a oxidação, naquele que contém a solução mais diluída.

Células de concentração

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(0{,}10\,M)\,||\,Zn^{2+}(1{,}0\,M)\,|\,Zn(s)$$

Semirreações

$$\begin{array}{rr} \text{Oxidação:} & Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(0{,}10\,M) + 2e^- \\ \text{Redução:} & Zn^{2+}(1{,}0\,M) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \\ \hline \text{Global:} & Zn^{2+}(1{,}0\,M) \longrightarrow Zn^{2+}(0{,}10\,M) \end{array}$$

fem da célula

$$E = E^\circ - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]_{dil}}{[Zn^{2+}]_{conc}}$$

valor de E° é zero → o mesmo eletrodo e o mesmo tipo de íons estão envolvidos

$$E = 0 - \frac{0{,}0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{0{,}10}{1{,}0}$$

$$= 0{,}0296\ \text{V}$$

Eletrólise

Reações redox → espontâneas → conversão da energia química em energia elétrica

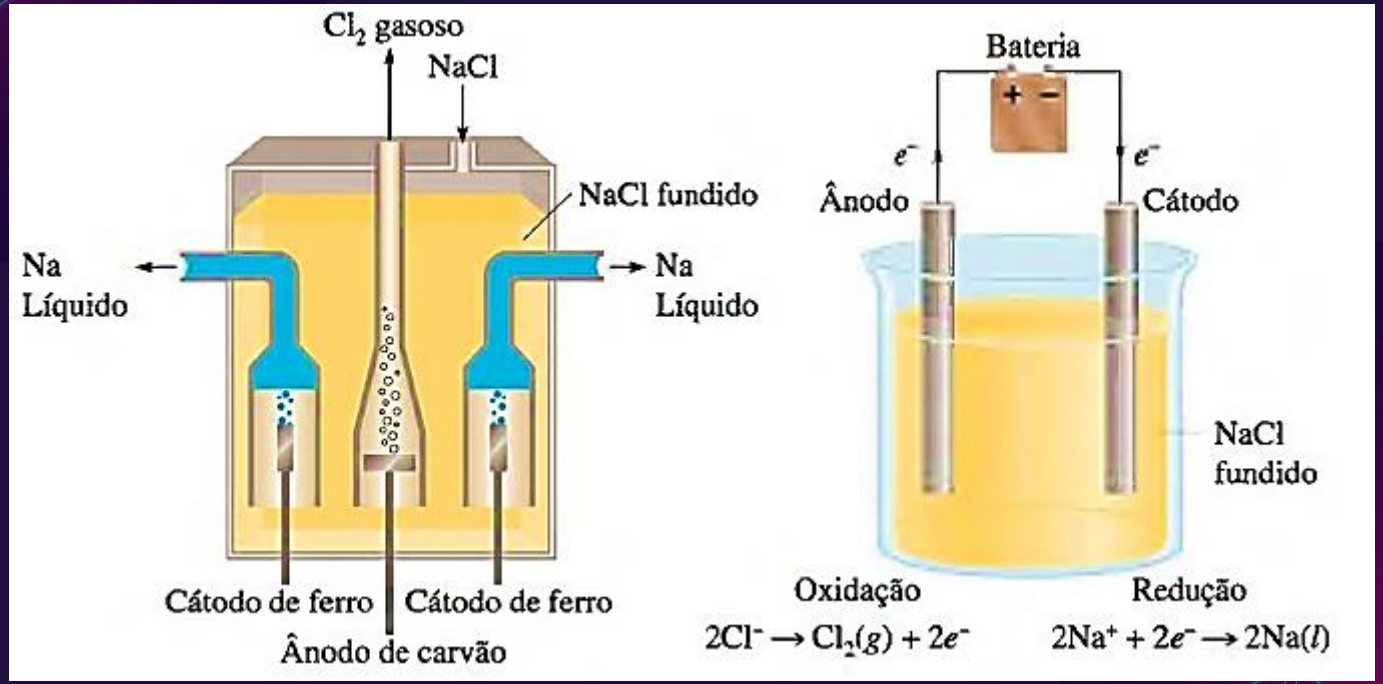
Eletrólise → não espontânea → energia elétrica é usada para provocar uma reação química

Eletrólise do cloreto de sódio fundido

Ânodo (oxidação):	$2Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$
Cátodo (redução):	$2Na^+(l) + 2e^- \longrightarrow 2Na(l)$
Global:	$2Na^+(l) + 2Cl^-(l) \longrightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$

Célula de Downs

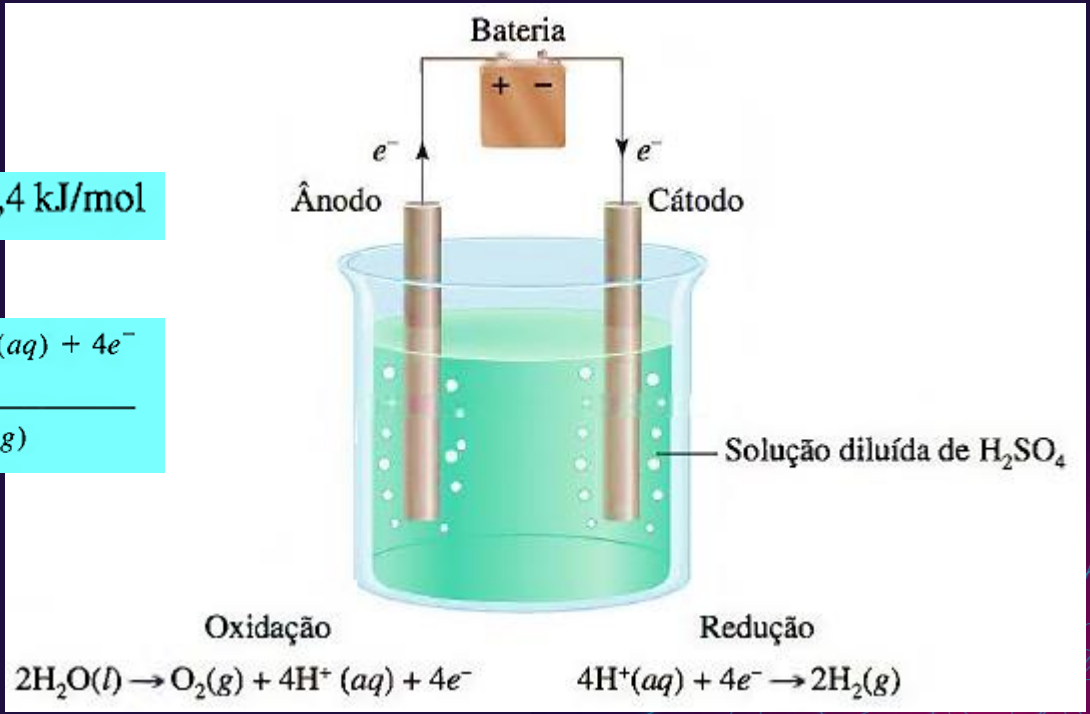
Diagrama simplificado Eletrolise



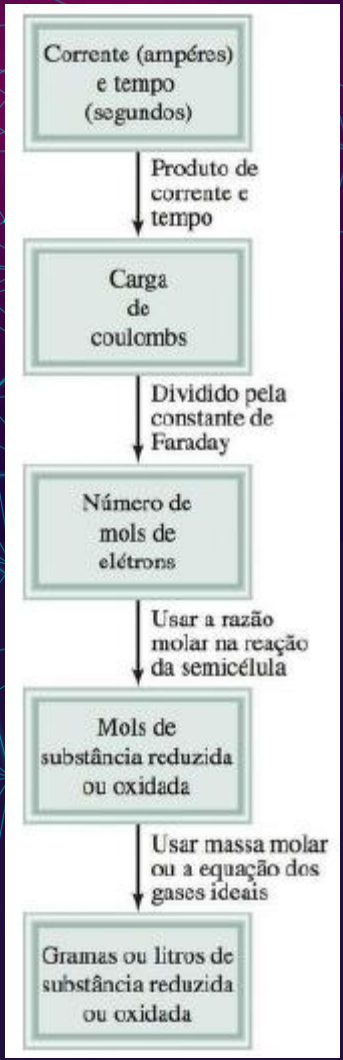
Eletrólise da água

$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta G^\circ = 474{,}4\ \text{kJ/mol}$$

Ânodo (oxidação):	$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$
Cátodo (redução):	$2[2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)]$
Global:	$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$



Aspectos quantitativos da eletróiise



Eletrólise do $CaCl_2$ fundido em uma célula eletrolitica.

Suponha que uma corrente de 0,452 A passa pela célula durante 1,50 h. Qual é a quantidade de produtos formados no ânodo e no cátodo?

Ânodo (oxidação):	$2Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$
Cátodo (redução):	$Ca^{2+}(l) + 2e^- \longrightarrow Ca(l)$
Global:	$Ca^{2+}(l) + 2Cl^-(l) \longrightarrow Ca(l) + Cl_2(g)$

$$?\ C = 0{,}452\ \cancel{A} \times 1{,}50\ \cancel{h} \times \frac{3600\ \cancel{s}}{1\ \cancel{h}} \times \frac{1\ C}{1\ \cancel{A} \cdot \cancel{s}} = 2{,}44 \times 10^3\ C$$

$$?\ g\ Ca = 2{,}44 \times 10^3\ \cancel{C} \times \frac{1\ \cancel{mol\ e^-}}{96.500\ \cancel{C}} \times \frac{1\ \cancel{mol\ Ca}}{2\ \cancel{mol\ e^-}} \times \frac{40{,}08\ g\ Ca}{1\ \cancel{mol\ Ca}} = 0{,}507\ g\ Ca$$

$$?\ g\ Cl_2 = 2{,}44 \times 10^3\ \cancel{C} \times \frac{1\ \cancel{mol\ e^-}}{96.500\ \cancel{C}} \times \frac{1\ \cancel{mol\ Cl_2}}{2\ \cancel{mol\ e^-}} \times \frac{70{,}90\ g\ Cl_2}{1\ \cancel{mol\ Cl_2}} = 0{,}896\ g\ Cl_2$$

Aspectos quantitativos da eletróiise

Uma corrente de 1,26 A passa por uma célula eletrolítica contendo uma solução diluída de ácido sulfúrico durante 7,44 h. Escreva as reações de semicélula e calcule o volume de gases liberados nas CPTP.

Ânodo (oxidação): $2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$

Cátodo (redução): $2[2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)]$

Global: $2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$

$$?\,C = 1{,}26\ \cancel{A} \times 7{,}44\ \cancel{h} \times \frac{3600\ \cancel{s}}{1\ \cancel{h}} \times \frac{1\ C}{1\ \cancel{A} \cdot \cancel{s}} = 3{,}37 \times 10^4\ C$$

$$3{,}37 \times 10^4\ \cancel{C} \times \frac{1\ \text{mol}\ e^-}{96.500\ \cancel{C}} = 0{,}349\ \text{mol}\ e^-$$

$$0\ 349\ \cancel{\text{mol}\ e^-} \times \frac{1\ \text{mol}\ O_2}{4\ \cancel{\text{mol}\ e^-}} = 0{,}0873\ \text{mol}\ O_2$$

O volume de 0,0873 mol de O_2 nas CPTP é dado por

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(0{,}0873\ \text{mol})(0{,}0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273\ \text{K})}{1\ \text{atm}} = 1{,}96\ \text{L}$$

Procedemos do mesmo modo para o hidrogênio. Para simplificar, combinamos os dois primeiros passos para calcular o número de mols de H_2 gerado

$$3{,}37 \times 10^4\ \mathcal{C} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol}\ e^-}}{96.500\ \mathcal{C}} \times \frac{1\ \text{mol}\ H_2}{2\ \cancel{\text{mol}\ e^-}} = 0{,}175\ \text{mol}\ H_2$$

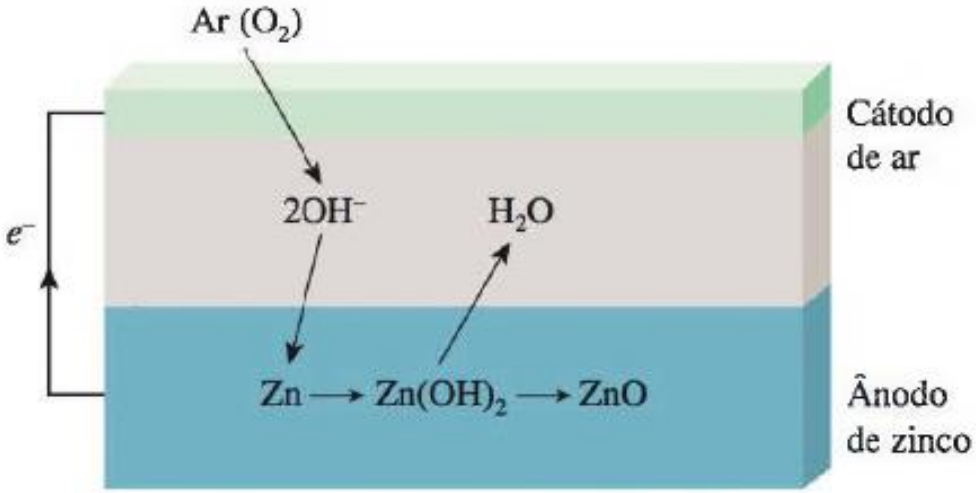
O volume de 0,175 mol de H_2 nas CPTP é dado por

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$= \frac{(0{,}175\ \text{mol})(0{,}0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273\ \text{K})}{1\ \text{atm}}$$

$$= 3{,}92\ \text{L}$$

A batería zinco-ar mostra-se muito promissora para os automóveis alimentados a eletricidade por ser leve e recarregável



Ânodo $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Catodo $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Global $Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$

O ΔG° de uma reação determinada pode ser calculada a partir do ΔG° de formação dos produtos e reagentes como mostrado na seguinte expressão

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(ZnO) - [\Delta G_f^\circ(Zn) + \tfrac{1}{2}\Delta G_f^\circ(O_2)]$$
$$\Delta G^\circ = -318.2 \text{ kJ/mol} - [0 + 0]$$
$$\Delta G^\circ = -318.2 \text{ kJ/mol}$$

Se se pretender retirar uma corrente de 2,1 x 10^5 A da batería zinco-ar, que volume de ar (em litros) deve ser fornecido à batería por segundo? Considere que a temperatura é de *25°C* e que a pressão parcial do oxigênio é de 0,21 atm

RTA: 63 L Ar/s

Dado que $E° = 0,52$ V para a redução

$Cu^{+}_{(aq)} + e^{-}$ -----> $Cu_{(s)}$,

Calcule o valor da constante de equilíbrio *(K)* para a seguinte reação a 25°C:

$2Cu^{+}_{(aq)}$-----> $Cu^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

(exprese a respostata no formato a,bx10^x) RTA: 2,0 x10^6

Qual é a fem de uma célula constituída pelas semicélulas Pb/Pb^{2+} e $Pt/H_2/ H^{+}$ se $[Pb^{2+}] = 0,10$ M, $[H^{+}] = 0,050$ M, e $P_{H^2} = 1,0$ atm?

Uma corrente elétrica constante passa durante 3,75 h por duas células eletrolíticas ligadas em série. Uma delas contém uma solução de AgNO3 e a outra uma solução de CuCl**2**. Durante esse período, depositaram-se 2,00 g de prata na primeira célula, Quantas gramas de cobre se depositaram na segunda célula?

O oxalato de cálcio (CaC**204**) é insolúvel em água. Esta propriedade é usada para determinar a quantidade de íons Ca^{2+} no sangue. O oxalato de cálcio isolado do sangue é dissolvido em um ácido e titulado com uma solução padrão de $KMn0_4$ conforme a seguinte reação:

$$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2$$

Para titular o oxalato de cálcio isolado de uma amostra de 10,0 mL de sangue, foram necessários 24,2 mL de $KMn0_4$ $9{,}56 \times 10^{-4}$ *M.*
Calcule o número de miligramas de cálcio por mililitro de sangue

(Indique a resposta com 3 casas decimais)