

Equilíbrios de Óxido-Redução

N. Baccan, J.C. de Andrade, O.E.S. Godinho, J.S. Barone
Química Analítica Quantitativa Elementar, 3ª edição, 2001
Editora Blücher, capítulo 5

Skoog, West, Holler, Crouch, Fundamentos de Química Analítica,
Thompson, 8ª Edição, capítulos 18 - 20

Equilíbrios de Óxido-Redução

Reações de óxido redução – reações que envolvem transferência de elétrons

Variação do Número de Oxidação de algum dos átomos nos íons ou moléculas envolvidos na reação

Oxidação = Aumento do número de oxidação – perda de elétrons

Redução = Diminuição do número de oxidação – ganho de elétrons

Agentes Oxidantes – Espécies com alta afinidade por receber elétrons – Se reduzem na reação

Agentes Redutores – Espécies com alta tendência a doar elétrons – Se oxidam na reação

Equilíbrios de Óxido-Redução



Nox do Zn varia de 0 a +2

Nox do Cu varia de +2 a 0



Nox do Cr varia +6 para +3

Nox do Fe varia +2 para +3

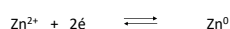
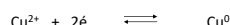
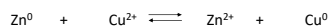


Nox do C variou de 0 para +4

Nox do O variou de 0 para -2

Equilíbrios de Óxido-Redução

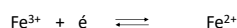
Semi-reações – tabeladas sempre no sentido da redução



Para escrever a reação global espontânea (ou seja, termodinamicamente favorecida) é preciso saber quais das reações tem maior potencial para ocorrer no sentido da redução. O outro par é então escrito no sentido da oxidação e somam-se a duas semi-reações.

É preciso saber qual é a espécie com maior tendência a receber elétrons, ou seja, o oxidante mais forte

Equilíbrios de Óxido-Redução



MnO_4^- Agente Oxidante – ganha elétrons, diminui o número de oxidação de +7 para +2

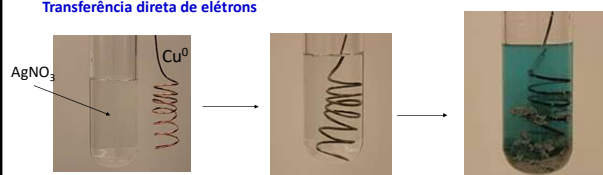
Fe^{2+} - Agente redutor – perde elétrons para o MnO_4^- - tem o seu número de oxidação aumentado de +2 para +3

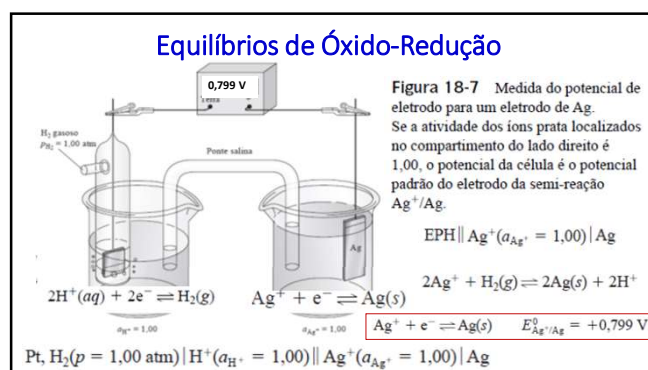
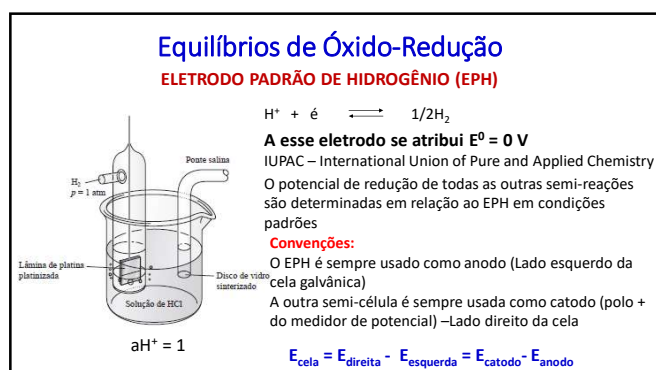
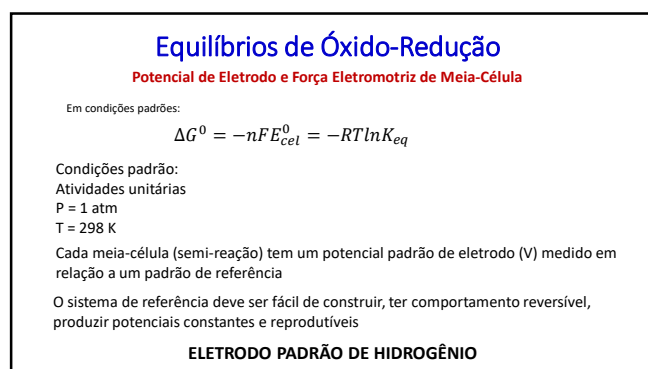
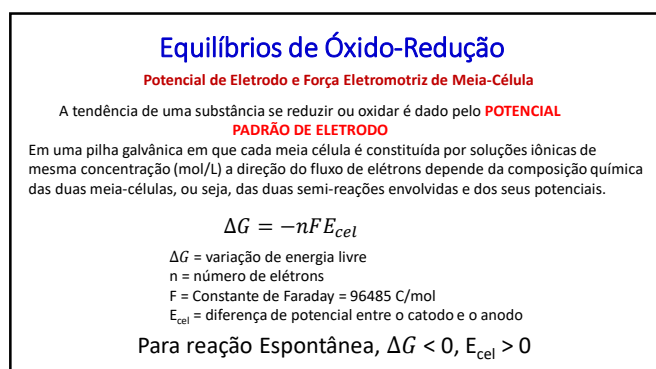
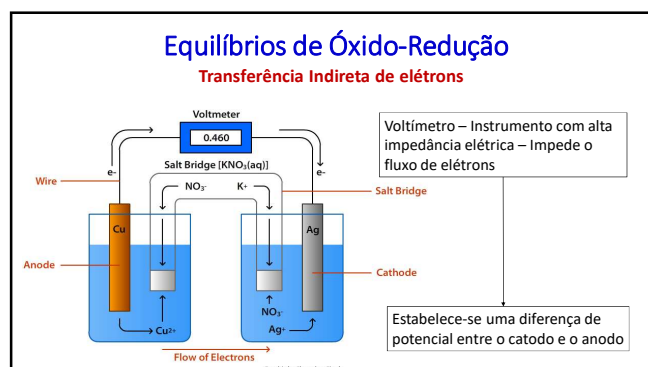
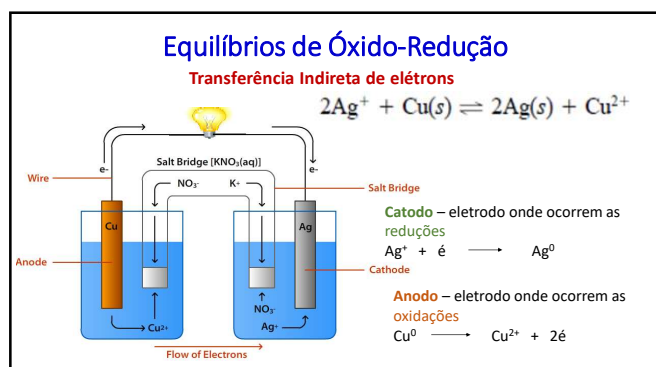
Equilíbrios de Óxido-Redução

Pilhas ou células galvânicas

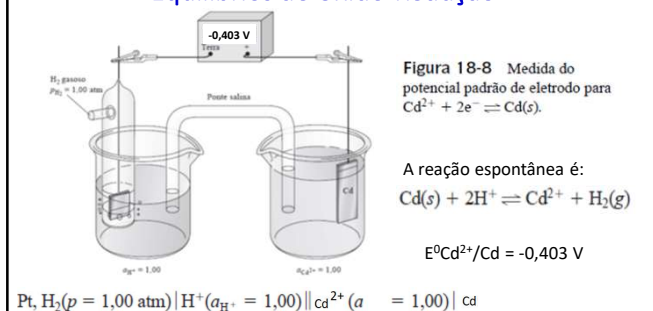
A transferência de elétrons do doador (reductor) para o aceptor (oxidante) pode ocorrer através do contato direto entre as espécies, ou através de um condutor elétrico externo

Transferência direta de elétrons





Equilíbrios de Óxido-Redução



Equilíbrios de Óxido-Redução

TABELA 18-1
Potenciais Padrão de Eletrodos*

Reação	E° a 25 °C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Br}_2(l) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087
$\text{Br}_2(l) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+0,799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+0,337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	+0,268
$\text{AgCl}(s) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+0,017
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0,000
$\text{AgI}(s) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	-0,151
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	-0,350
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	-0,403
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	-0,763

Equilíbrios de Óxido-Redução

Meias-células que forçam o H^+ a aceitar elétrons e se reduzir a H_2 são atribuídos a $E^\circ < 0$

Meias-células que aceitam os elétrons da oxidação de H_2 a H^+ são atribuídos a $E^\circ > 0$



Se mergulhar uma barra de Zn^0 numa solução de Cu^{2+} , ocorrerá reação?

$$E^\circ = E^\circ_{\text{redução}} \text{ ou } E^\circ = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} \text{ ou ainda } E^\circ = E^\circ_{\text{(espécie que se reduz)}} - E^\circ_{\text{(espécie que se oxida)}}$$

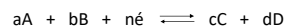
$$E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}} = 0,337 - (-0,763) = 1,10 \text{ V}$$

Se mergulhar uma barra de Cu^0 numa solução de Zn^{2+} , ocorrerá reação?

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}} = (-0,763) - 0,337 = -1,10 \text{ V}$$

Equilíbrios de Óxido-Redução – Equação de Nernst

A equação de Nernst permite relacionar o potencial de uma célula em condições não-padrões com as condições padrão



$$E = E^\circ - 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{(aC)^c (aD)^d}{(aA)^a (aB)^b}$$

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

T = Temperatura em K

n = número de elétrons

F = constante de Faraday = 96485 C mol^{-1}

E = Potencial

E° = Potencial padrão de redução

aA, aB, aC e aD se referem às atividades de A, B, C, D

$$aX = \delta_X [X]$$

$$\delta_X = \text{coeficiente de atividade de X}$$

Equilíbrios de Óxido-Redução – Equação de Nernst

Quando o quociente das atividades se iguala a 1, temos que $E = E^\circ$

Para temperatura de 25°C e solução diluídas, nas quais as atividade se aproximam às concentrações molares, pois δ_X tende a 1:

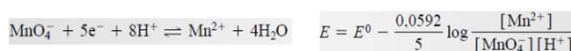
$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Exemplo: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(s) \quad E = E^\circ - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$

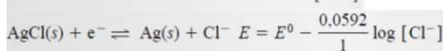
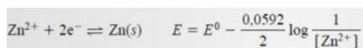
$$\text{Quando } [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}], E = E^\circ$$

Equilíbrios de Óxido-Redução – Equação de Nernst

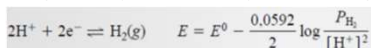
Para o solvente em soluções diluídas, a atividade é igual à fração em mol do solvente, que tende à unidade (em soluções aquosas diluídas, a atividade da água tende a 1 ($a_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$))



Para sólidos ou líquidos puros a atividade é exatamente 1



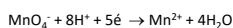
Para gases em equilíbrio com a solução a atividade é igual à pressão parcial do gás



Equilíbrios de Óxido-Redução – Equação de Nernst

Cálculo do potencial de meia célula usando os valores de E^0

Calcular o potencial de uma solução de permanganato de potássio na qual:
 $[MnO_4^-] = 0,10 \text{ mol/L}$, $[Mn^{2+}] = 0,00010 \text{ mol/L}$ e $pH = 1$ a $25^\circ C$



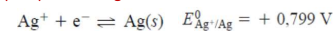
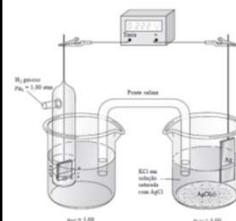
$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8} \quad E = 1,51 - 2,303 \frac{8,314 \times 298}{5 \times 96485} \log \frac{0,00010}{0,10[0,1]^8} = 1,451 \text{ V}$$

E em $pH = 3$?

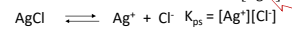
$$E = 1,51 - 2,303 \frac{8,314 \times 298}{5 \times 96485} \log \frac{0,00010}{0,10[0,001]^8} = 1,262 \text{ V}$$

Equilíbrios de Óxido-Redução – Equação de Nernst Efeito de Precipitação

Sabendo que $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799 \text{ V}$ e que $K_{ps, AgCl} = 1,82 \times 10^{-10}$, mostre que $E^0_{AgCl/Ag} = 0,222 \text{ V}$ a $25^\circ C$, se o fio de prata estiver mergulhado em uma solução de Cl^- com $a_{Cl^-} = 1,0$ em equilíbrio com o precipitado de $AgCl$

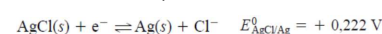


$$E = 0,799 - 0,0592 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$



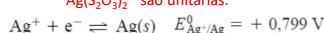
$$[Ag^+] = K_{ps}/[Cl^-]$$

$$E = 0,799 - 0,0592 \log \frac{[Cl^-]}{K_{ps}} = 0,799 - 0,0592 \log \frac{1,0}{1,82 \times 10^{-10}} = 0,222 \text{ V}$$

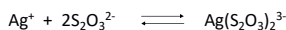


Equilíbrios de Óxido-Redução – Equação de Nernst Efeito de Complexação

Sabendo que $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,799 \text{ V}$ e que $K_{est, Ag(S_2O_3)_2^{3-}} = 1,58 \times 10^{13}$, mostre que $E^0_{Ag(S_2O_3)_2^{3-}/Ag} = 0,017 \text{ V}$ a $25^\circ C$, se o fio de prata estiver mergulhado em uma solução cujas atividades de $S_2O_3^{2-}$ e $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ são unitárias.



$$E = 0,799 - 0,0592 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$



$$K_{est} = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2} = 1,58 \times 10^{13}$$

$$[Ag^+] = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{K_{est}[S_2O_3^{2-}]^2}$$

$$E = 0,799 - 0,0592 \log(1,58 \times 10^{13}) = 0,017 \text{ V}$$

Equilíbrios de Óxido-Redução – Efeito de Complexação nos Potenciais de Redução

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \text{ em } HClO_4 \text{ } 10^{-4} \text{ mol/L} = 0,770 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \text{ em } HCl \text{ } 1,0 \text{ mol/L} = 0,70 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \text{ em } H_2SO_4 \text{ } 1,0 \text{ mol/L} = 0,68 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \text{ em } H_3PO_4 \text{ } 2,0 \text{ mol/L} = 0,46 \text{ V}$$

ClO_4^- não forma complexos com Fe^{2+} ou Fe^{3+} (só afeta a força iônica e com isso os coeficientes de atividade)

Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} formam complexos mais fortes com Fe^{3+} do que com Fe^{2+}

Estabilidade dos Complexos:
 $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-$

$$E = E^0 - 0,0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 1, \text{ então } E = E^0$$

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 100, \text{ então } E = 0,653 \text{ V}$$

Equilíbrios de Óxido-Redução

Exercício 1

Indique (justificando) quais das reações abaixo ocorrem espontaneamente. Equacione todas as semi-reações envolvidas e, somente para as reações espontâneas, a reação global:

- NO_3^- com MnO_4^- em meio ácido.
- iodo com $S_2O_3^{2-}$.
- Mn^{2+} com $PbSO_4$ em meio de ácido sulfúrico.
- Mn^{2+} com $S_2O_8^{2-}$ em meio de ácido nítrico.

Valores de potencial normal:

$$(NO_3^-, H^+/NO) = +0,94 \text{ V} \quad (S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = +2,00 \text{ V}$$

$$(MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}) = +1,51 \text{ V} \quad (I_2/I^-) = +0,55 \text{ V}$$

$$(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = +0,09 \text{ V} \quad (PbO_2/PbSO_4) = +1,68 \text{ V}$$

Equilíbrios de Óxido-Redução

Exercício 2 (18-13 Skoog 8th ed)

Calcule o potencial de um eletrodo de cobre imerso em:

- $Cu(NO_3)_2$ $0,0440 \text{ mol L}^{-1}$.
- $NaCl$ $0,0750 \text{ mol L}^{-1}$ saturada em $CuCl$.
- $NaOH$ $0,0400 \text{ mol L}^{-1}$ saturada em $Cu(OH)_2$.
- $Cu(NH_3)_4^{2+}$ $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$ e NH_3 $0,128 \text{ mol L}^{-1}$. β_4 para o $Cu(NH_3)_4^{2+}$ é $5,62 \times 10^{11}$.
- uma solução na qual a concentração analítica do $Cu(NO_3)_2$ seja $4,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, que para H_2Y^{2-} seja $2,90 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($Y = EDTA$) e o pH esteja fixo em 4,00.

Dados:

$$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337 \text{ V}$$

$$K_{ps} CuCl = 1,9 \times 10^{-7}$$

$$K_{ps} Cu(OH)_2 = 4,8 \times 10^{-20}$$

$$K_{est} CuY^{2-} = 6,3 \times 10^{18}$$

$$\alpha_4 \text{ em } pH 4 = 3,61 \times 10^{-9}$$

Equilíbrios de Óxido-Redução

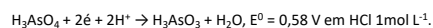
Resumo:

- Reações redox/par redox
- Balanceamento – Fundamental para o cálculo estequiométrico
- Quem se oxida, Quem se reduz? Quando as reações ocorrem e em que sentido?
- Os potenciais padrão de redução e o eletrodo padrão de hidrogênio
- A Equação de Nernst relacionando a condição padrão com qualquer outra
- O efeito de equilíbrios simultâneos nos potenciais

Equilíbrios de Óxido-Redução

A titulação direta de As(III) com solução de I_2 é geralmente usada para determinação de arsênio ou para a padronização de solução de I_2 .

A semi-reação para redução de As(III) é:

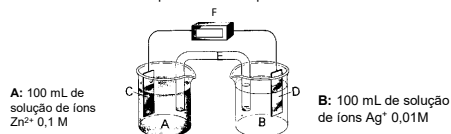


Demonstre que a padronização do I_2 com As(III) é possível em pH 8,0, mas não em pH 0.

Sugestão: Use a equação de Nernst e considere uma situação em que $[H_3AsO_4] = [H_3AsO_3]$

Equilíbrios de Óxido-Redução

Analise a célula eletroquímica abaixo apresentada:



C e D: eletrodos de zinco e prata respectivamente, E: ponte salina contendo KNO_3 F: medidor de diferença de potencial

- Determine a diferença de potencial da célula, identificando o ânodo e o cátodo.
- Calcule a constante de equilíbrio da reação envolvendo íons $Ag(I)$ e zinco metálico.
- Responda a questão apresentada no item a numa nova situação obtida pela adição de 0,001 mols de KI à solução B ($K_f AgI = 1 \times 10^{-17}$).
- Discuta qualitativamente como o potencial da célula eletroquímica variaria caso se adicionasse solução de NaOH à semi-célula A após a realização do experimento descrito no item c.

$E^0 Zn^{2+}/Zn = -0,77 \text{ V}$, $E^0 Ag^+/Ag = 0,80 \text{ V}$.