

## Equilíbrios de Óxido Redução

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

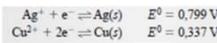
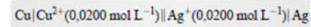
Allen J. Bard, Equilíbrio Químico, Harper & Row Publishers Inc., New York, 1970. Capítulo 5

## Equilíbrios de Óxido Redução

Cálculo dos potenciais de células eletroquímicas

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}}$$

Calcule o potencial termodinâmico da célula abaixo e a variação de energia livre associada à reação a 25°C:



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

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} &= 0,799 - 0,0592 \log \frac{1}{0,0200} = 0,6984 \text{ V} \\ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= 0,337 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,0200} = 0,2867 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E_{\text{celda}} = 0,6984 - 0,2867 = 0,4117 \text{ V}$$

$$\Delta G = -nFE = -2 \times 96485 \times 0,412 = -79503 \text{ J}$$

## Equilíbrios de Óxido Redução

Cálculo dos potenciais de células eletroquímicas

Agora, calcule o potencial dessa célula:



$$E_{\text{celda}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = 0,2867 - 0,6984 = -0,4117 \text{ V}$$

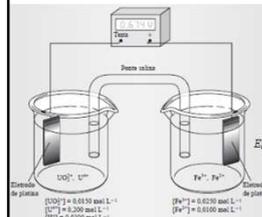
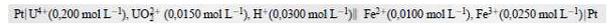
Essa reação não é espontânea, ou seja, o  $\text{Cu}^{2+}$  não se reduz e a  $\text{Ag}$  não se oxida espontaneamente nessa célula.

Se montar essa célula e deixa-la em curto (sem o voltímetro) a reação espontânea ocorre:  
 $2\text{Ag} + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$

Para a reação inversa ocorrer (não espontânea), aplica-se externamente uma ddp de pelo menos  $-0,412 \text{ V}$  entre os eletrodos nessa célula – **Cela Eletrolítica**

## Equilíbrios de Óxido Redução

Calcule o potencial da célula e indique qual é a reação espontânea que ocorreria com a célula em curto-circuito



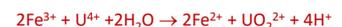
Lado Direito

$$E_{\text{direita}} = 0,771 - 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0,771 - 0,0592 \log \frac{0,0100}{0,0250} = 0,7946 \text{ V}$$

Lado Esquerdo

$$E_{\text{esquerda}} = 0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^{+}]^4} = 0,334 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,200}{(0,0150)(0,0300)^4} = 0,334 - 0,2136 = 0,1204 \text{ V}$$

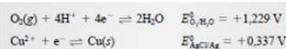
$$E_{\text{celda}} = 0,7946 - 0,1204 = 0,6742 \text{ V}$$



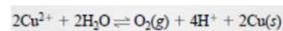
## Equilíbrios de Óxido Redução

Calcular o potencial necessário para iniciar a deposição de cobre a partir de uma solução de  $\text{CuSO}_4$ ,  $0,010 \text{ mol/L}$  em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para produzir um pH 4,0. Tanto o anodo como o catodo são de Pt.

Deposição de cobre ocorrerá no catodo e como não há outra substância mais facilmente oxidável que a água, ocorrerá liberação de  $\text{O}_2$  no anodo



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,010} = +0,278 \text{ V} \quad E_{\text{celda}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = 0,278 - 0,992 = -0,714 \text{ V}$$

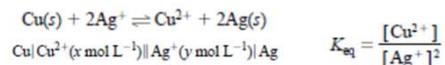


**Não espontânea:  
Deve-se aplicar um potencial mais negativo que  $-0,714 \text{ V}$**

$$= +1,229 - \frac{0,0592}{4} \log \frac{1}{(1 \text{ atm})(1,00 \times 10^{-4})^4} = +0,992 \text{ V}$$

## Equilíbrios de Óxido Redução

Cálculos das Constantes de Equilíbrio das Reações Redox



$$E_{\text{celda}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Ag}^{+}} - E_{\text{Cu}^{2+}}$$

Quando o equilíbrio é atingido  $E_{\text{celda}} = 0$ ,  $E_{\text{Ag}^{+}} = E_{\text{Cu}^{2+}}$

$$E_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^{+}]^2} = E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} = \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^{+}]^2} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$\frac{2(E_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ})}{0,0592} = \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2} = \log K_{\text{eq}}$$

$$E_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} = \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^{+}]^2} + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1}$$

$$K_{\text{eq}} = 4,1 \times 10^{15}$$

### Equilíbrios de Óxido Redução

Cálculos da Constantes de Equilíbrio das Reações Redox

Pode-se também calcular a partir do ΔG

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

$$\log K_{eq} = \frac{nE_{eq}^0}{0,0592} = \frac{n(E_{ox}^0 - E_{red}^0)}{0,0592}$$

### Equilíbrios de Óxido Redução

Cálculos da Constantes de Equilíbrio das Reações Redox

Calcule a constante de equilíbrio para a reação

$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^-$$

$$2Fe^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} \quad E^0 = 0,771 \text{ V}$$

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \quad E^0 = 0,536 \text{ V}$$

$$K_{eq} = \frac{[Fe^{2+}]^2 [I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2 [I^-]^3}$$

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

$$E_{I_3^-}^0 = E_{I_3^-}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

$$E_{Fe^{3+}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = E_{I_3^-}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

$$E_{Fe^{3+}}^0 - E_{I_3^-}^0 = \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

$$E_{Fe^{3+}}^0 - E_{I_3^-}^0 = \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]^2 [I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2 [I^-]^3}$$

$$E_{Fe^{3+}}^0 - E_{I_3^-}^0 = \frac{0,0592}{2} \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = 8,7 \times 10^7$$

### Equilíbrios de Óxido Redução

Cálculos da Constantes de Equilíbrio das Reações Redox

Expressão Geral

$$A_{ox} + a e^- \rightleftharpoons A_{red} \quad bA_{ox} + ba e^- \rightleftharpoons bA_{red} \quad aB_{ox} + bA_{red} \rightleftharpoons aB_{red} + bA_{ox}$$

$$B_{ox} + b e^- \rightleftharpoons B_{red} \quad aB_{ox} + ab e^- \rightleftharpoons aB_{red} \quad K_{eq} = \frac{[A_{ox}]^b [B_{red}]^a}{[A_{red}]^b [B_{ox}]^a}$$

Como no equilíbrio  $E_A = E_B$

$$E_A^0 - \frac{0,0592}{ab} \log \frac{[A_{red}]^b}{[A_{ox}]^b} = E_B^0 - \frac{0,0592}{ab} \log \frac{[B_{red}]^a}{[B_{ox}]^a}$$

$$E_B^0 - E_A^0 = \frac{0,0592}{ab} \log \frac{[A_{ox}]^b [B_{red}]^a}{[A_{red}]^b [B_{ox}]^a} = \frac{0,0592}{ab} \log K_{eq}$$

$$\log K_{eq} = \frac{ab(E_B^0 - E_A^0)}{0,0592}$$

### Equilíbrios de Óxido Redução

Cálculos com as Constantes de Equilíbrio das Reações Redox

Equilibra-se 1,0 litro de solução de  $Cu^{2+}$  0,10 mol/L com Zn metálico. Qual é a  $[Zn^{2+}]$  e  $[Cu^{2+}]$  nessa solução?

Reação:  $Cu^{2+} + Zn^0 \rightleftharpoons Cu^0 + Zn^{2+}$

$$E_{Cu^{2+}}^0 = 0,337 \text{ V} \quad E_{Zn^{2+}}^0 = -0,763 \text{ V} \quad K_{eq} = 1,45 \times 10^{37} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

O valor da constante é muito elevado, o seja a reação é muito favorável

$$[Zn^{2+}] \sim 0,10 \text{ mol/L} \quad [Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] / 1,45 \times 10^{37} = 6,9 \times 10^{-39} \text{ mol/L}!!!!$$

Quantos íons sobraram por litro de solução? Tem sentido físico?

### Equilíbrios de Óxido Redução

Cálculos com as Constantes de Equilíbrio das Reações Redox

Em qual pH a reação de 0,10 mols de  $I_3^-$  com 0,10 mols de  $H_3AsO_3$  em 1,0 L de solução será quantitativa (99,9% de conversão)

$$E^0 I_3^-/I^- = 0,536 \text{ V} \quad I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$$

$$E^0 H_3AsO_4/H_3AsO_3 = 0,559 \text{ V} \quad H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$$

$$I_3^- + H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons 3I^- + H_3AsO_4 + 2H^+ \quad \log K_{eq} = \frac{2(E_{I_3^-}^0 - E_{H_3AsO_4}^0)}{0,0592}$$

$$K_{eq} = 0,167 \quad K_{eq} = \frac{[I^-]^3 [H_3AsO_4] [H^+]^2}{[I_3^-] [H_3AsO_3]}$$

Para 99,9% de conversão:

$[I_3^-] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$	$[H^+] = 6,18 \times 10^{-7}$
$[H_3AsO_3] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$	$[H_3AsO_4] = 7,86 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
$[I^-] = 3 \times 0,0999 \sim 0,3 \text{ mol/L}$	$pH = 3,1$
$[H_3AsO_4] = 0,0999 \sim 0,1 \text{ mol/L}$	

### Equilíbrios de Óxido Redução

Cálculos com as Constantes de Equilíbrio das Reações Redox

Quando a uma solução de  $Cu^{2+}$  0,020 mol/L se adiciona KI de modo a se ter 1,0 mol/L neste sal, forma-se  $I_3^-$  e precipita CuI. Quais são  $[Cu^{2+}]$  e  $[I_3^-]$  na solução resultante?

$$E^0 I_3^-/I^- = 0,536 \text{ V} \quad 2Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cu^+$$

$$E^0 Cu^{2+}/Cu^+ = 0,153 \text{ V} \quad 3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e^-$$

$$2Cu^+ + 2I^- \rightleftharpoons 2CuI \quad K_{eq} = \frac{[I_3^-]}{[Cu^{2+}]^2 [I^-]^5}$$

$$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI + I_3^-$$

Pensando só na parte eletroquímica:

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \quad 2Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cu^+ \quad \log K_{el} = \frac{2(0,153 - 0,536)}{0,0592} = -12,93$$

$$2Cu^{2+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Cu^+ + I_3^- \quad K_{el} = \frac{[Cu^+]^2 [I_3^-]}{[Cu^{2+}]^2 [I^-]^3} \quad K_{el} = 1,15 \times 10^{13}$$

## Equilíbrios de Óxido Redução

Quando a uma solução de  $\text{Cu}^{2+}$  0,020 mol/L se adiciona KI de modo a se ter 1,0 mol/L neste sal, forma-se  $\text{I}_2$  e precipita CuI. Quais são  $[\text{Cu}^{2+}]$  e  $[\text{I}_2]$  na solução resultante?

Mas a precipitação de CuI também está envolvida

$$K_{ps, \text{CuI}} = [\text{Cu}^+][\text{I}^-] = 1,4 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Cu}^+] = 1,4 \times 10^{-12}/[\text{I}^-]$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}_2]}{[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{I}^-]^5} = 1,15 \times 10^{-13} = \frac{[1,4 \times 10^{-12}]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{I}^-]^5}$$

$$5,86 \times 10^{10} = \frac{[\text{I}_2]}{[\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{I}^-]^5} = K_{eq}$$

Substituindo  $[\text{Cu}^+]$  na equação de  $K_{ps}$ :  
Quando se considera a precipitação, nota-se que a reação é muito favorável.  $[\text{Cu}^{2+}]$  limita o quanto se forma de  $\text{I}_2$



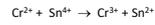
Formam-se 0,010 mol de  $\text{I}_2$ ;  $[\text{I}_2] = 0,010 \text{ mol/L}$   
 $\text{I}^-$  está em grande excesso,  $[\text{I}^-] = 1 - (0,03 + 0,02) = 0,95 \text{ mol/L}$

Substituindo em  $K_{eq}$   
 $[\text{Cu}^{2+}] = 4,7 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

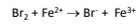
## Equilíbrios de Óxido Redução

### Exercícios

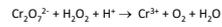
1) Complete as reações abaixo e calcule o valor da constante de equilíbrio:



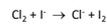
$$E^0 \text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+} = -0,408 \text{ V}; E^0 \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0,154 \text{ V}$$



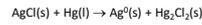
$$E^0 \text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,065 \text{ V}; E^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,771 \text{ V}$$



$$E^0 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1,33 \text{ V}; E^0 \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,682 \text{ V}$$



$$E^0 \text{Cl}_2/\text{Cl}^- = 1,359 \text{ V}; E^0 \text{I}_2/\text{I}^- = 0,535 \text{ V}$$



$$E^0 \text{AgCl}/\text{Ag} = 0,199 \text{ V}; E^0 \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg} = 0,244 \text{ V}$$

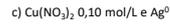
2) Calcule a constantes de equilíbrio e as concentrações em equilíbrio ao se misturar:



$$E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = 0,331 \text{ V}; E^0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0 = -0,763 \text{ V}$$



$$E^0 \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0,154 \text{ V}; E^0 \text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0 = -0,25 \text{ V}$$



$$E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = 0,331 \text{ V}; E^0 \text{Ag}^+/ \text{Ag}^0 = 0,799 \text{ V}$$