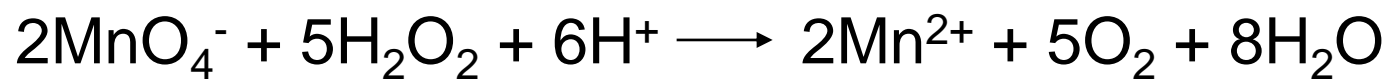


Equilíbrios redox

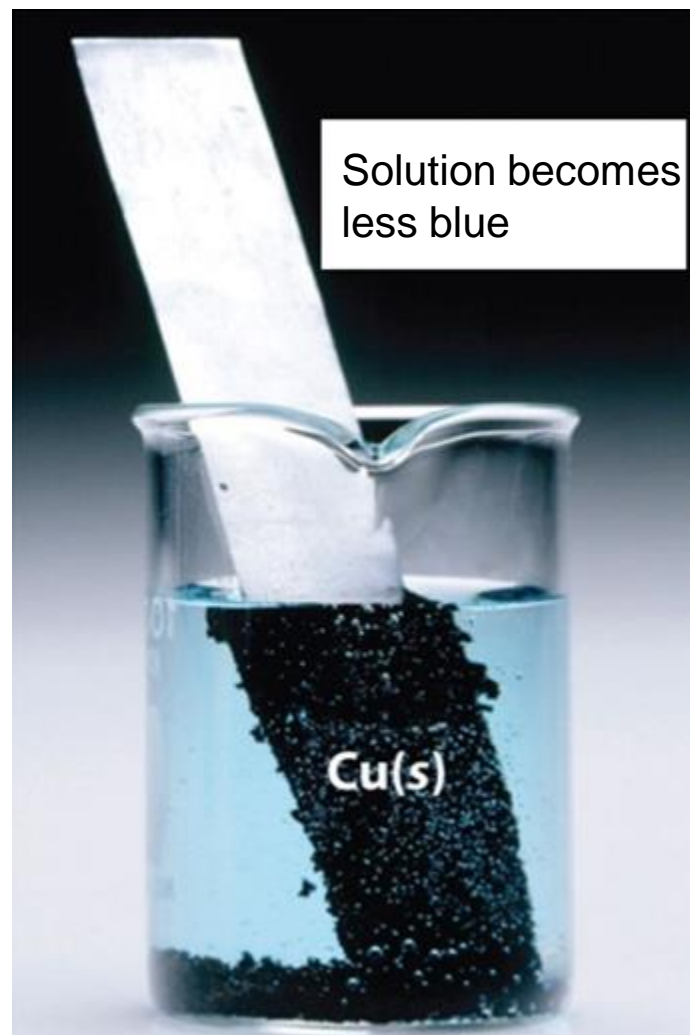
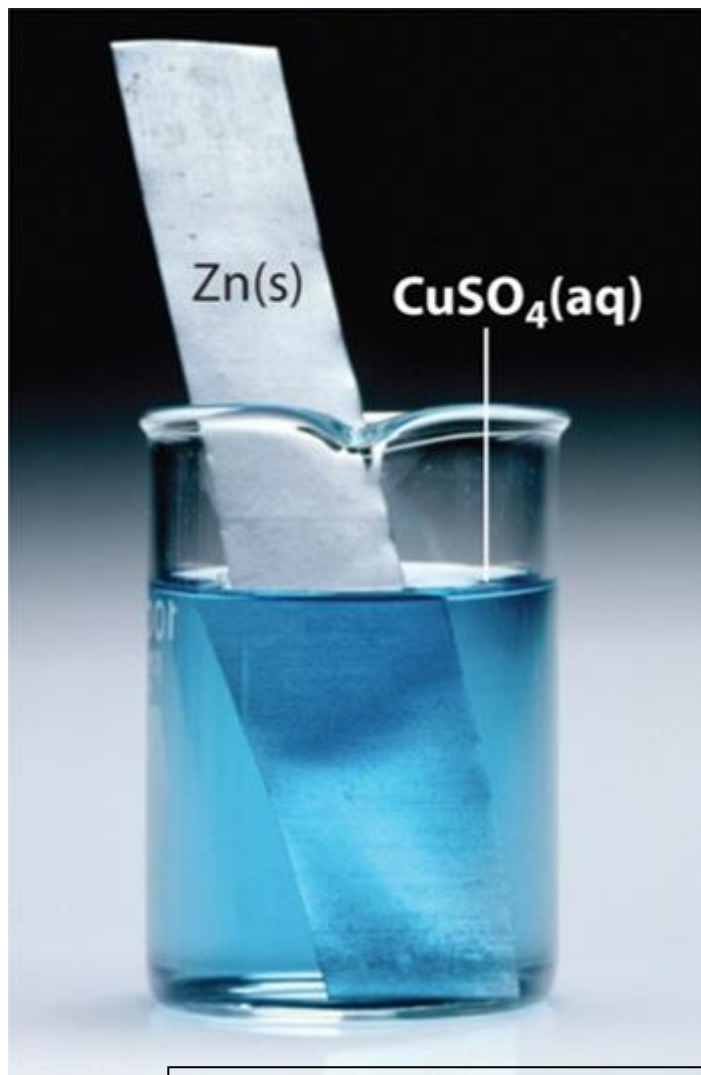
QFL 1111 – Química Analítica I – 2023

Mauro Bertotti: mbertott@iq.usp.br

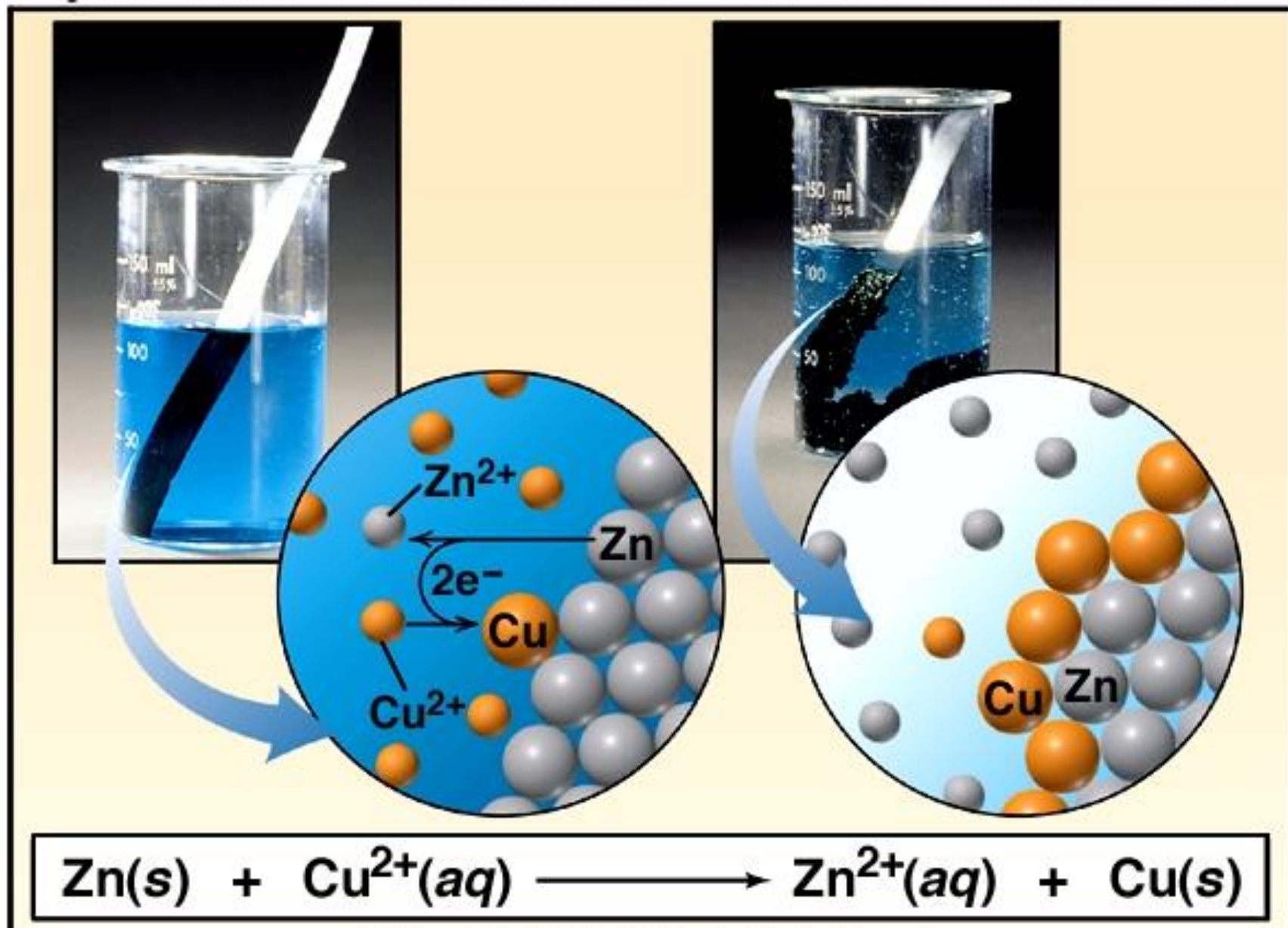
Reações envolvendo transferência de elétrons (redox)



Reações redox em fases heterogêneas (*heterogeneous electron-transfer processes*)

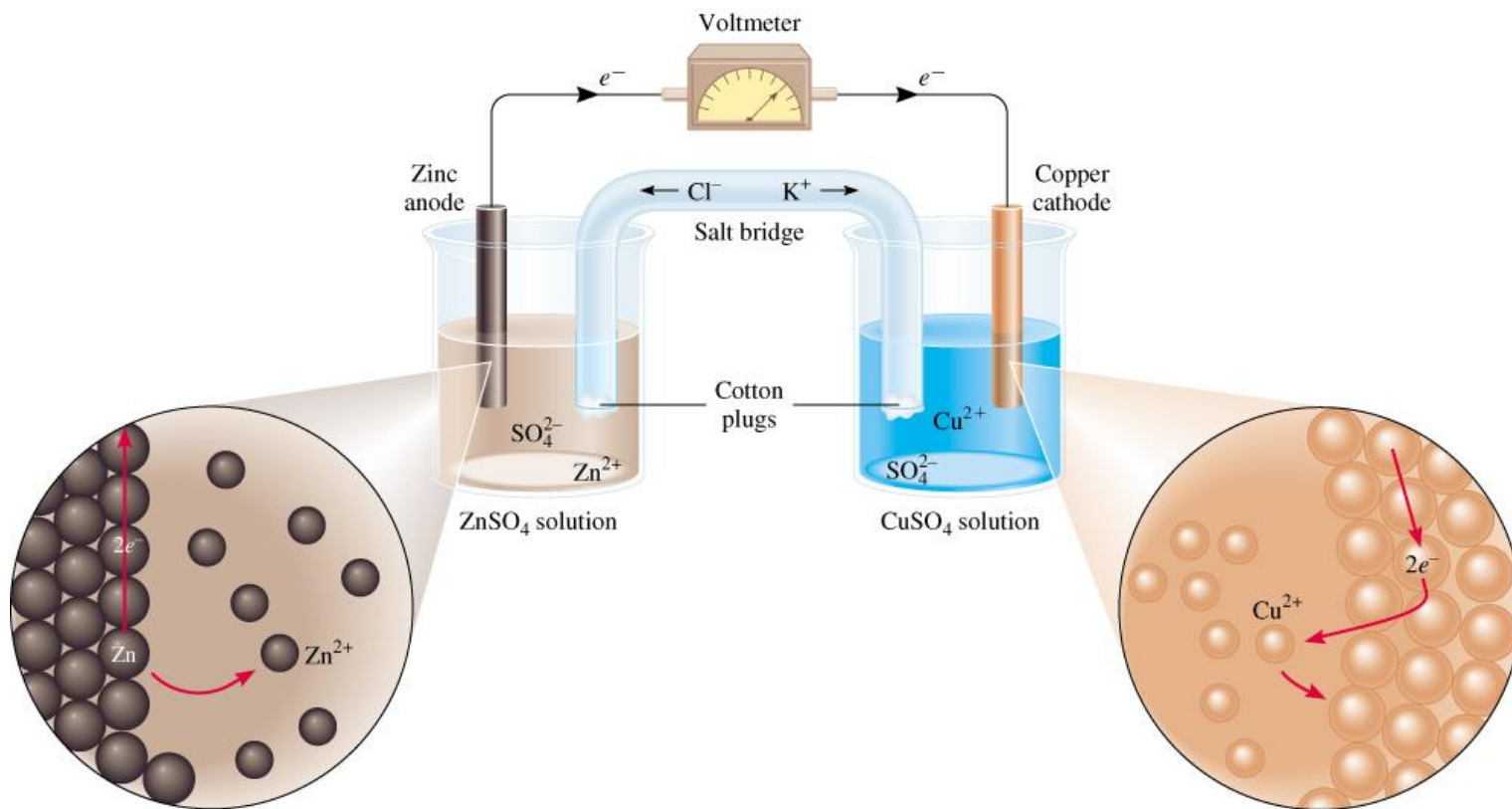


Spontaneous Reaction between Zn and Cu²⁺



Reações redox em fases heterogêneas

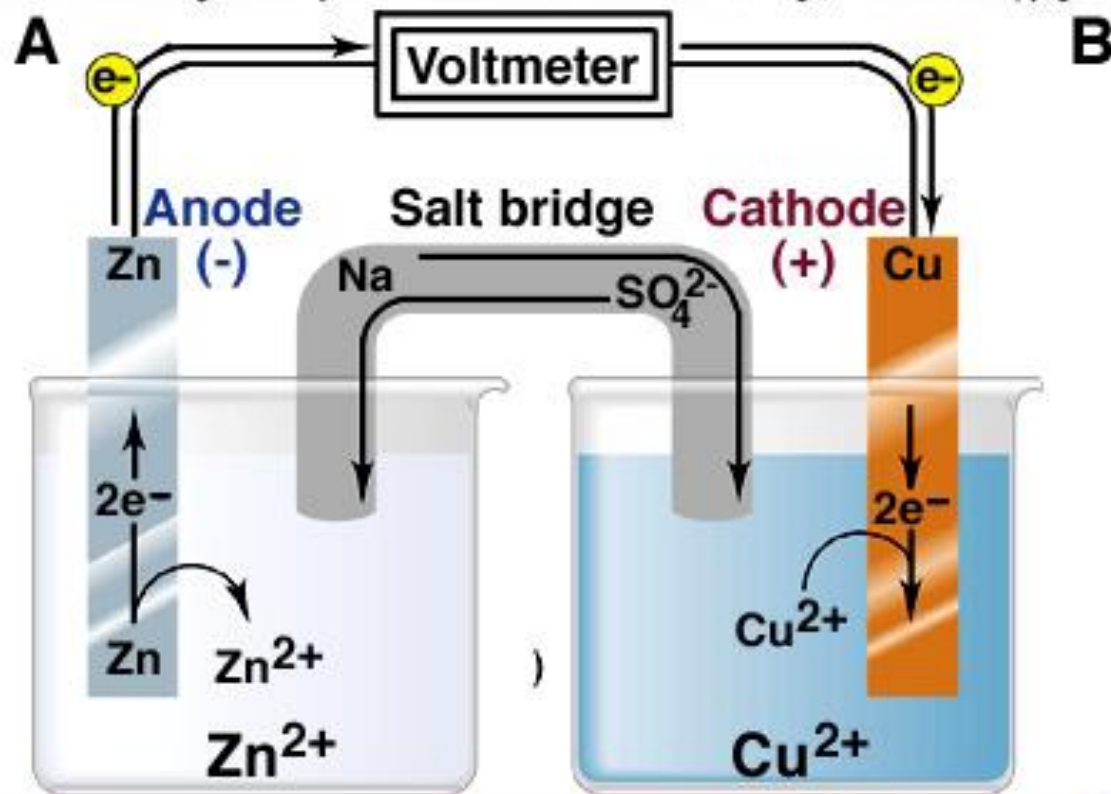
Daniell Cell



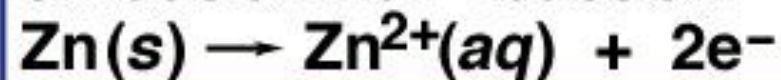
Zn oxidation (anode)

Cu²⁺ reduction (cathode)

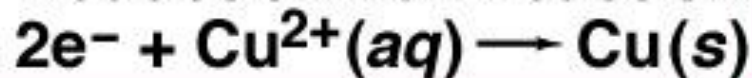




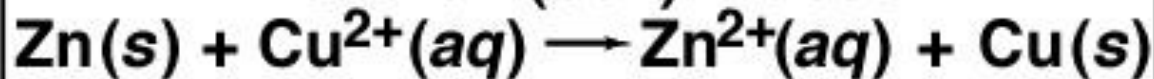
Oxidation half-reaction



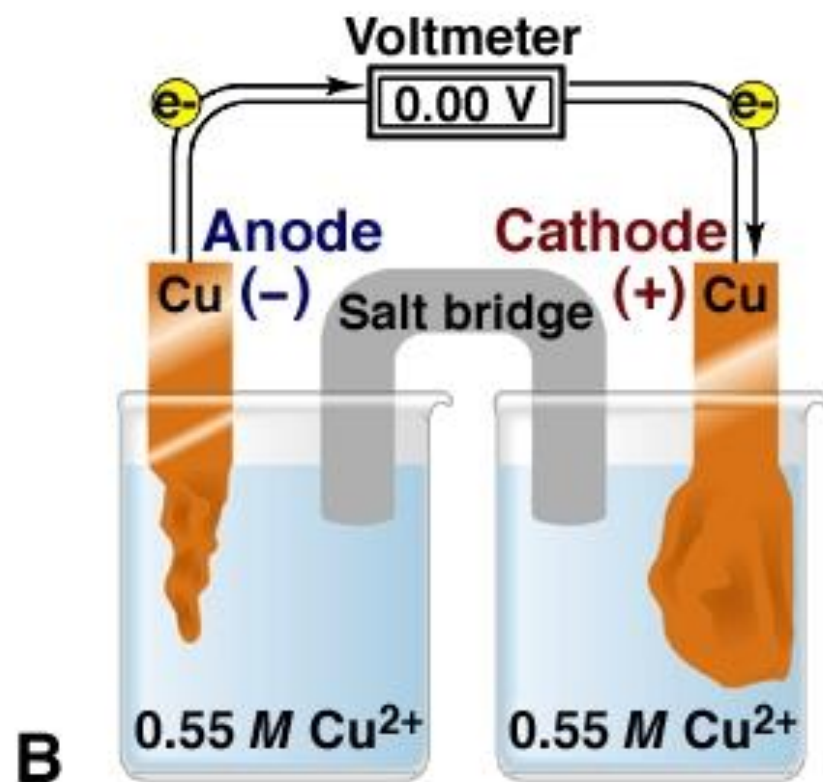
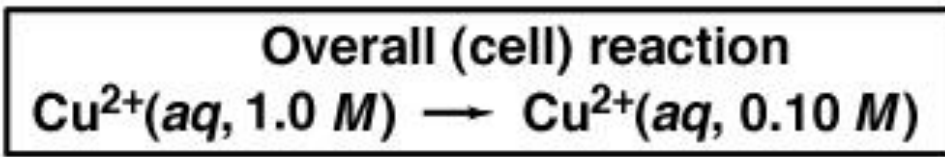
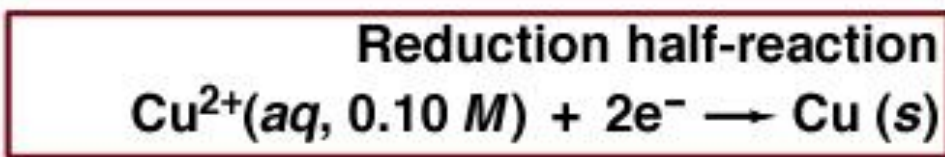
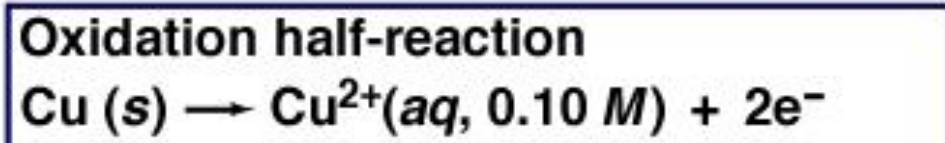
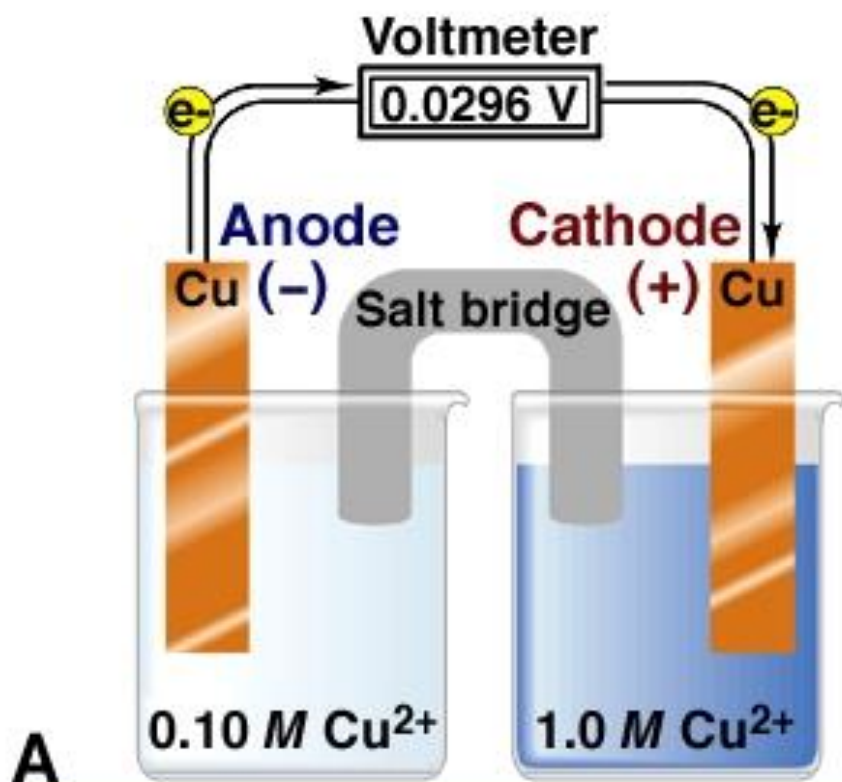
Reduction half-reaction



Overall (cell) reaction



**Zinc-Copper
Reaction
Voltaic Cell**



A Concentration Cell

Nomenclatura em sistemas redox

Redução: Processo em que a espécie química recebe elétrons

Oxidação: Processo em que a espécie química doa elétrons

Redutor: Espécie química que doa elétrons, portanto se oxida

Oxidante: Espécie química que recebe elétrons, portanto se reduz

Cátodo: Eletrodo em que ocorre redução

Ânodo: Eletrodo em que ocorre oxidação

Tópicos a serem abordados

1. Balanceamento de equações redox
2. Potenciais padrão
3. Espontaneidade de reações redox
4. Células eletroquímicas
5. Equação de Nernst
6. Relação entre ΔE° e K_{equil}
7. Cálculos envolvendo equilíbrios redox
8. Aplicações analíticas em Química Analítica Qualitativa

1. Balanceamento de equações redox

- Fe^{2+} com MnO_4^-
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ com I^-
- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ com MnO_4^-
- Compostos orgânicos

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q1. Qual é o estado de oxidação do H na H_2O ?

1. -2
2. -1
3. 0
4. +1
5. +2
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q2. Qual é o estado de oxidação do O na H_2O ?

1. -2
2. -1
3. 0
4. +1
5. +2
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q3. Qual é o estado de oxidação do O no H_2O_2 ?

1. -2
2. -1
3. 0
4. +1
5. +2
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q4. Qual é o estado de oxidação do I no I_2 ?

1. -2
2. -1
3. 0
4. +1
5. +2
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q5. Qual é o estado de oxidação do I no I⁻?

1. -2
2. -1
3. 0
4. +1
5. +2
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q6. Qual é o estado de oxidação do I no IO_3^- ?

1. 2
2. 3
3. 4
4. 5
5. 6
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q7. Qual é o estado de oxidação do Mn no MnO_4^- ?

1. 4
2. 5
3. 6
4. 7
5. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q8. Qual é o estado de oxidação do Cr no $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$?

1. 4
2. 5
3. 6
4. 7
5. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q9. Qual é o estado de oxidação do Cr no CrO_4^{2-} ?

1. 4
2. 5
3. 6
4. 7
5. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q10. Qual é o estado de oxidação do S no SO_4^{2-} ?

1. -2
2. -1
3. 0
4. +4
5. +6
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q11. Qual é o estado de oxidação do S no SO_2 ?

1. -2
2. -1
3. 0
4. +4
5. +6
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q12. Qual é o estado de oxidação do S no S^{2-} ?

1. -2
2. -1
3. 0
4. +4
5. +6
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q13. Qual é o estado de oxidação do N no NO_3^- ?

1. -3
2. -1
3. 0
4. +3
5. +5
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q14. Qual é o estado de oxidação do N no NO_2 ?

1. -3
2. -1
3. 0
4. +3
5. +4
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q15. Qual é o estado de oxidação do N no NO_2^- ?

1. -3
2. -1
3. 0
4. +3
5. +5
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q16. Qual é o estado de oxidação do N no NO?

1. -3
2. -1
3. 0
4. +2
5. +4
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q17. Qual é o estado de oxidação do N no N_2 ?

1. -3
2. -1
3. 0
4. +3
5. +4
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q18. Qual é o estado de oxidação do N no NH_4^+ ?

1. -3
2. -1
3. 0
4. +3
5. +4
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q19. Qual é o estado de oxidação do N no NH_3 ?

1. -3
2. -1
3. 0
4. +3
5. +4
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q20. Qual é o estado de oxidação do C no CO_2

1. -4
2. -2
3. 0
4. +2
5. +4
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q21. Qual é o estado de oxidação do C no HCOOH?

1. -3
2. 0
3. 2
4. 3
5. 4
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q22. Qual é o estado de oxidação do C no H_3CCOOH ?

1. -3
2. -2
3. +2
4. +3
5. +4
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q23. Qual é o estado de oxidação do C no H_3CCOOH ?

1. -3
2. -2
3. +2
4. +3
5. +4
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q24. Qual é o estado de oxidação do C no HCCl_3 ?

1. -3
2. -2
3. +2
4. +3
5. +4
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q25. Qual é o estado de oxidação do C no CH_4 ?

1. -4
2. -2
3. +2
4. +3
5. +4
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q26. Quantos elétrons estão envolvidos na transformação de NO_3^- a NO_2^- ?

1. 1
2. 2
3. 3
4. 4
5. 5
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q27. Quantos elétrons estão envolvidos na transformação de NO_3^- a NH_4^+ ?

1. 4
2. 5
3. 6
4. 7
5. 8
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q28. Quantos elétrons estão envolvidos na transformação de SO_4^{2-} a SO_2 ?

1. 1
2. 2
3. 3
4. 4
5. 5
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q29. Quantos elétrons estão envolvidos na transformação de SO_4^{2-} a S^{2-} ?

1. 1
2. 3
3. 5
4. 6
5. 8
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q30. Quantos elétrons estão envolvidos na transformação de CH_4 a H_2CO ?

1. 1
2. 2
3. 3
4. 4
5. 5
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q31. Quantos elétrons estão envolvidos na transformação de CH_4 a HCOOH ?

1. 1
2. 2
3. 4
4. 5
5. 6
6. Não sei

Equilíbrios Redox – Número de oxidação

Q32. Quantos elétrons estão envolvidos na transformação de CH_4 a CO_2 ?

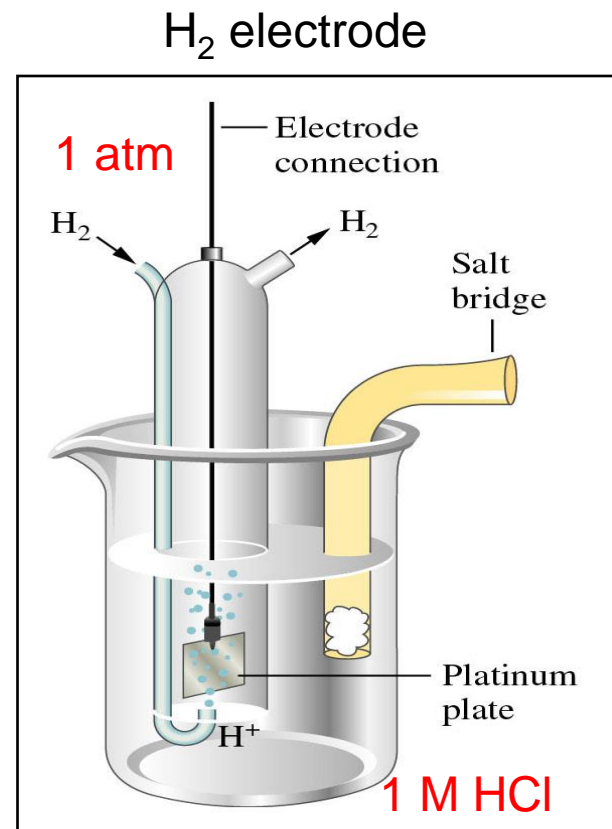
1. 3
2. 4
3. 6
4. 7
5. 8
6. Não sei

1. Balanceamento de equações redox

- Fe^{2+} com MnO_4^-
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ com I^-
- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ com MnO_4^-
- Compostos orgânicos

2. Potenciais padrão

- Não é possível medir a tendência absoluta de uma semirreação, portanto, na prática, é utilizada outra semirreação como referência.
- A redução do H^+ a H_2 em condições padrão (1 atm H_2 e HCl 1 M) foi definida arbitrariamente com o valor de $E^\circ = 0.0 \text{ V}$



Ebbing, D. D.;
Gammon, S. D.
General Chemistry, 8th
ed., Houghton Mifflin,
New York, NY, 2005.

Standard Electrode Potentials - Part 1

Table 21.2 Standard Electrode (Half-Cell) Potentials (298 K)*

Half-Reaction	E^0 (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	+2.07
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq)$	+1.82
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1.70
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.51
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O(l)$	+0.96
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	+0.68
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22

*Written as reductions; E^0 value refers to all components in their standard states: 1 M for dissolved species; 1 atm pressure for gases; the pure substance for solids and liquids.

Standard Electrode Potentials - Part 2

Table 21.2 Standard Electrode (Half-Cell) Potentials (298 K)*

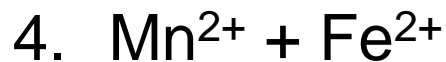
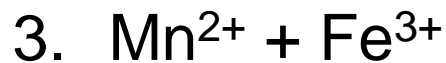
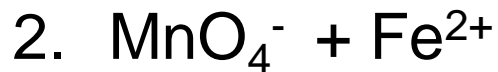
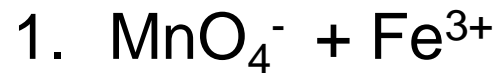
Half-Reaction	E^0 (V)
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.20
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.15
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.13
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{N}_2(\text{g}) + 5\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq})$	-0.23
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.31
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{s})$	-1.18
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr}(\text{s})$	-2.89
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{s})$	-2.90
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$	-2.93
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{s})$	-3.05

*Written as reductions; E^0 value refers to all components in their standard states: 1 M for dissolved species; 1 atm pressure for gases; the pure substance for solids and liquids.

3. Espontaneidade de reações redox



4 possibilidades de reação:



A espécie oxidada do par de maior E° (MnO_4^-) oxida a espécie reduzida do par de menor E° (Fe^{2+})

Potenciais Redox

Q33. $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V}$ e $E^\circ \text{I}_2/\text{I}^- = 0,54 \text{ V}$

A reação termodinamicamente possível ocorre entre:

1. Fe^{3+} e I_2
2. Fe^{3+} e I^-
3. Fe^{2+} e I_2
4. Fe^{2+} e I^-
5. Não sei

Potenciais Redox

Q34. $E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ V}$ e $E^\circ \text{I}_2/\text{I}^- = 0,54 \text{ V}$. A reação termodinamicamente possível ocorre entre:

1. MnO_4^- e I_2
2. MnO_4^- e I^-
3. Mn^{2+} e I_2
4. Mn^{2+} e I^-
5. Não sei

Potenciais Redox

Q35. $E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ V}$ e $E^\circ \text{NO}_3^-/\text{NO}_2^- = 0,91 \text{ V}$

A reação termodinamicamente possível ocorre entre:

1. MnO_4^- e NO_3^-
2. MnO_4^- e NO_2^-
3. Mn^{2+} e NO_3^-
4. Mn^{2+} e NO_2^-
5. Não sei

Potenciais Redox

Q36. $E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51 \text{ V}$ e $E^\circ \text{NO}_3^-/\text{NO}_2^- = 0,91 \text{ V}$ Nas condições padrão, a diferença de potencial para a reação entre MnO_4^- e NO_2^- é de:

1. 2,42 V
2. 0,60 V
3. -0,60 V
4. Não sei

Potenciais Padrão

Q37. $E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,33\text{V}$ e $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,77\text{V}$

Nas condições padrão, a diferença de potencial para a reação entre Cu^{2+} e Zn é de:

1. 0,33 V
2. 0,77V
3. 1,10 V
4. -1,10 V
5. -0,33 V
6. -0,77 V
7. Não sei

Potenciais Redox

Q38. Na oxidação de Fe(II) por MnO_4^-



a adição de ácido:

1. Favorece a reação
2. Desfavorece a reação
3. Não afeta a reação
4. Não sei

Potenciais Redox

Q39. Considere a oxidação de iodeto por $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A adição de íons H^+

1. Favorece a reação
2. Desfavorece a reação
3. Não afeta a reação
4. Não sei

Potenciais Redox

Q40. $E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = 0\text{V}$, $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80\text{ V}$. É possível oxidar Ag em meio de H_2SO_4 ?

1. Sim
2. Não
3. Depende da concentração do ácido
4. Não sei

Potenciais Redox

Q41. $E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = 0\text{V}$, $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80\text{ V}$ e $E^\circ \text{NO}_3^-/\text{NO} = 0,96\text{V}$.

É possível oxidar Ag em meio de NO_3^- ?

1. Sim
2. Não
3. Depende da concentração do nitrato
4. Não sei

Potenciais Redox

Q42. $E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = 0\text{V}$, $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80\text{ V}$ e $E^\circ \text{NO}_3^-/\text{NO} = 0,96\text{V}$. É possível oxidar Ag em meio de HNO_3 ?

1. Sim
2. Não
3. Depende da concentração do ácido
4. Não sei

Potenciais Redox

Q43. $E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = 0\text{V}$, $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80\text{ V}$. É possível oxidar Ag em meio de HCN sabendo que cianeto complexa com íons Ag(I) ?

1. Sim
2. Não
3. Depende do valor da constante de estabilidade
4. Não sei

4. Células eletroquímicas



O **potencial padrão** da célula é designado como E°_{cell} e é medido a uma temperatura específica em situação em que não flui corrente pelo circuito e com todos os componentes em condições padrão.

Tipos de células eletroquímicas

Voltaica (galvânica):

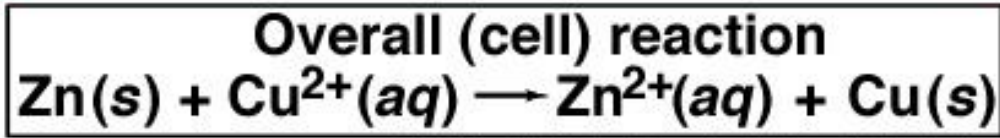
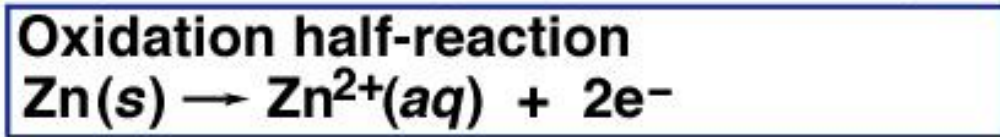
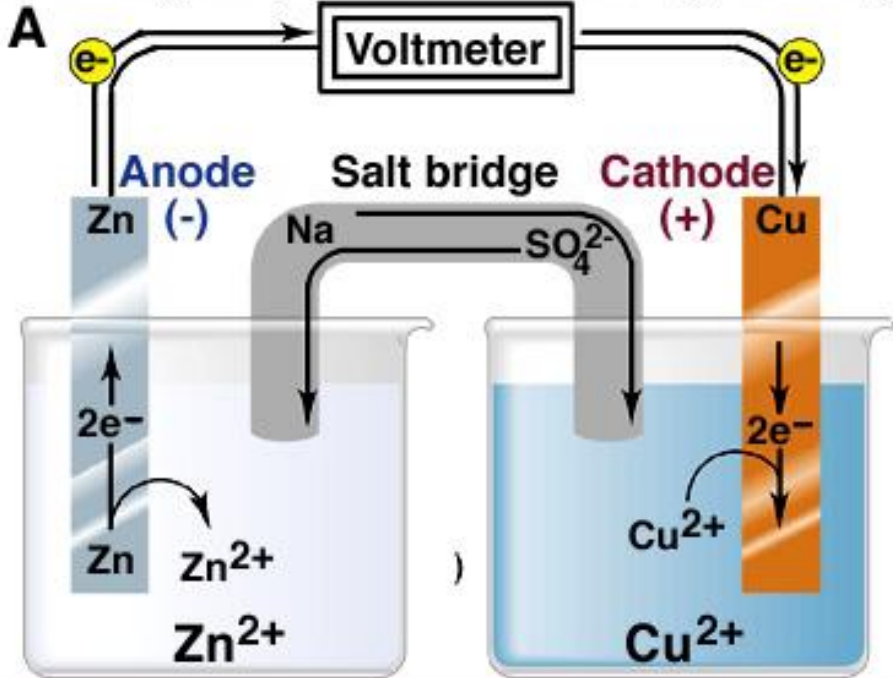
Processos espontâneos geram energia elétrica

Eletrolíticas:

Energia de uma fonte externa é usada para conduzir processos eletródicos não espontâneos

Voltaica (galvânica): Processos espontâneos geram energia elétrica

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2nd Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.



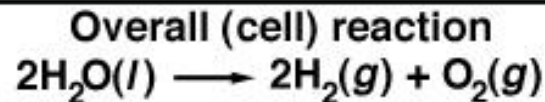
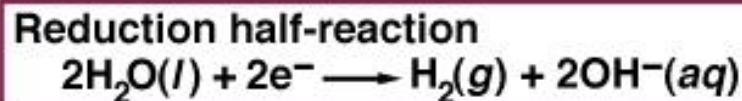
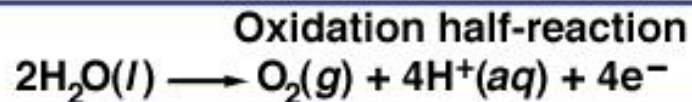
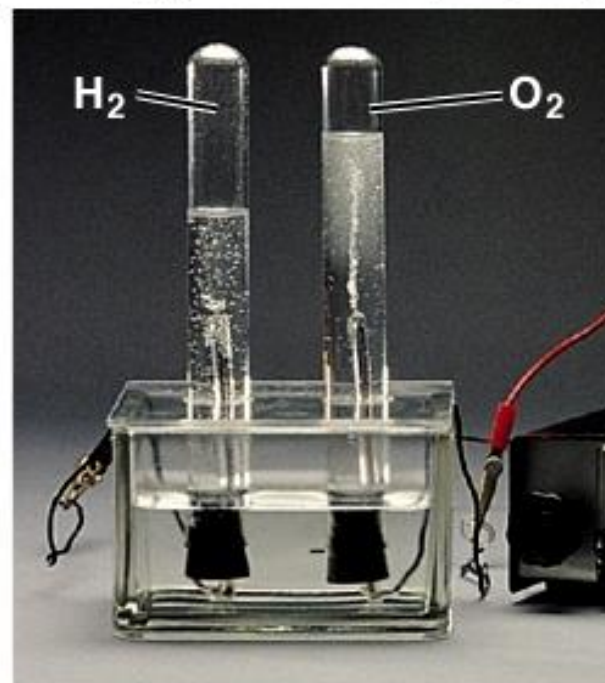
**Zinc-Copper
Reaction
Voltaic Cell**

© McGraw-Hill Higher Education/Stephen Frisch, photographer

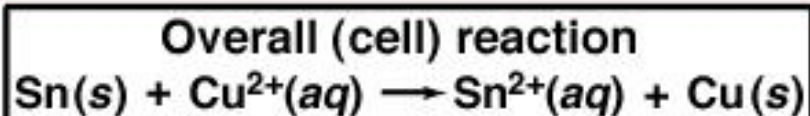
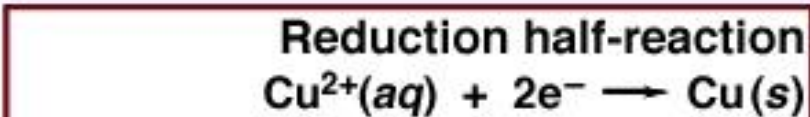
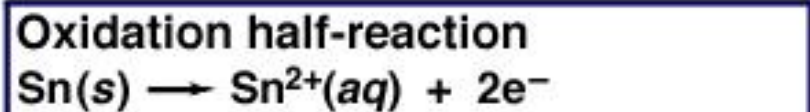
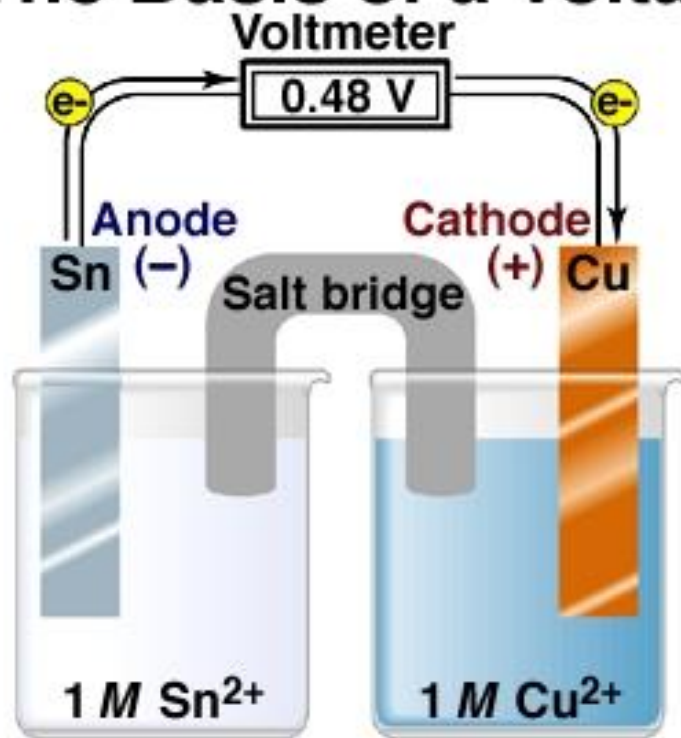
Eletrolíticas: Reações químicas ocorrem pela aplicação de potencial externo

Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2nd Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

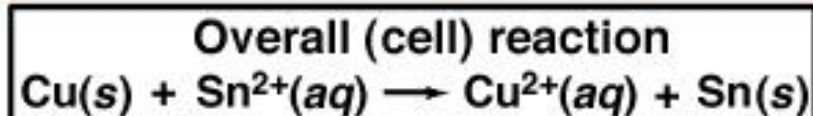
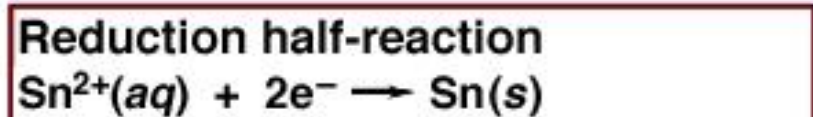
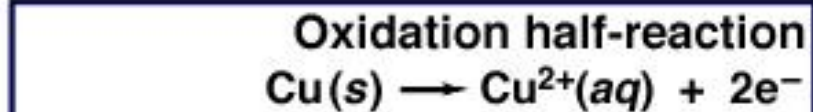
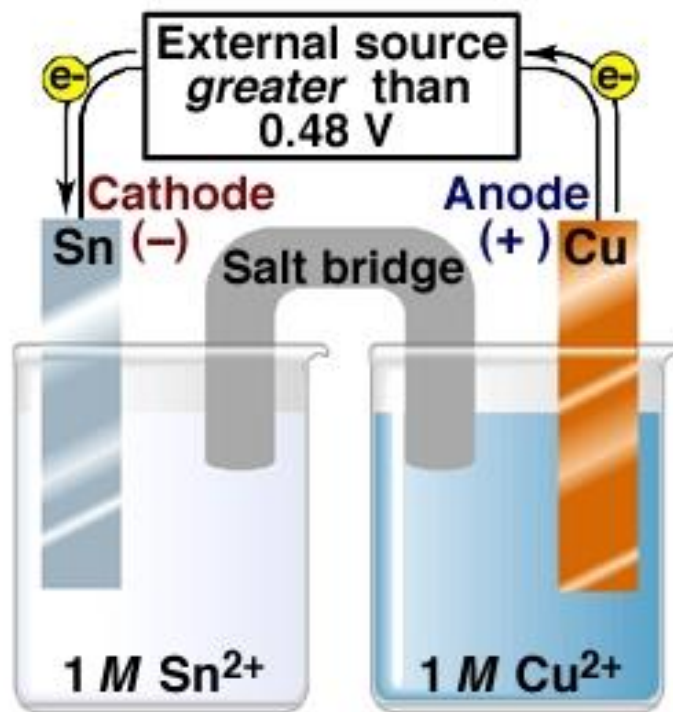
The Electrolysis of Water



The Basis of a Voltaic and an Electrolytic Cell

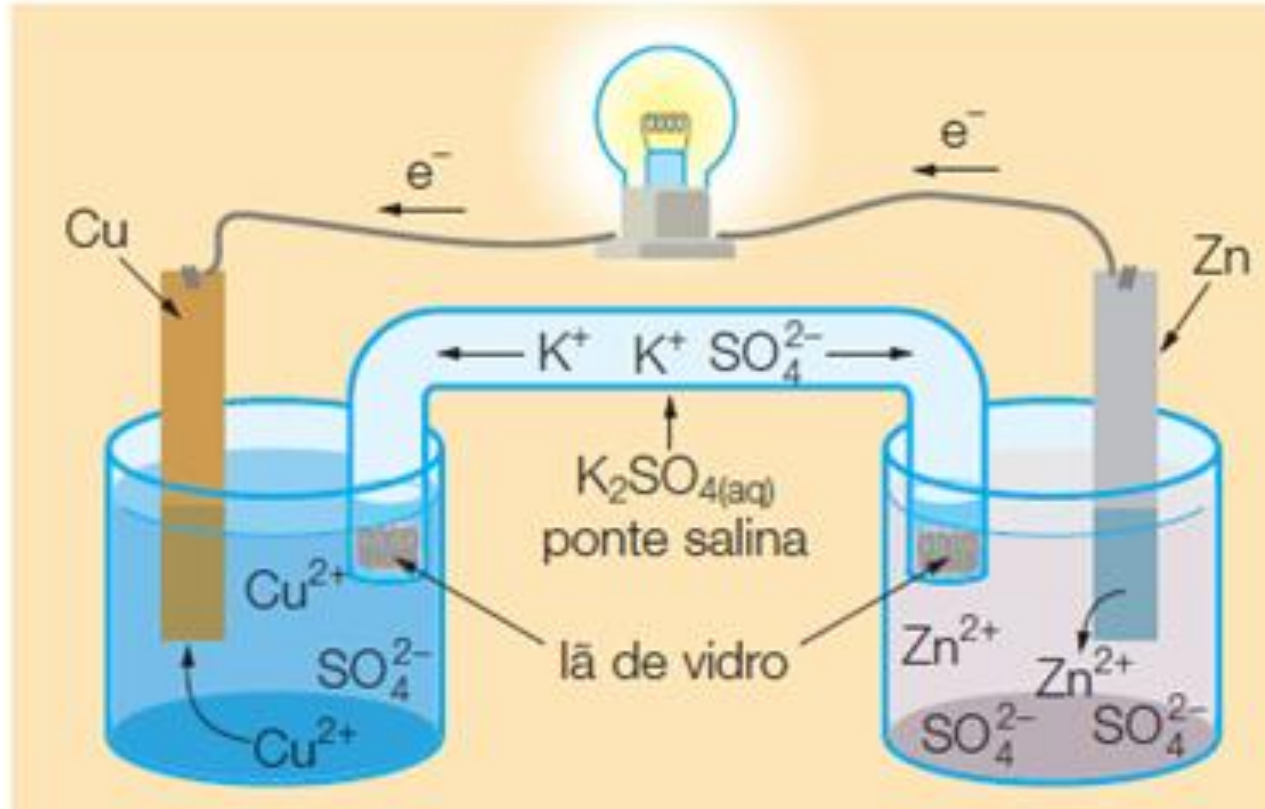


A Voltaic cell



B Electrolytic cell

Celulas eletroquímicas: o papel da ponte salina



Semi-célula com eletrodo de Cu: Ocorre redução: perda de íons Cu^{2+}

Semi-célula com eletrodo de Zn: Ocorre oxidação: acúmulo de íons Zn^{2+}

Celulas eletroquímicas: variação do potencial durante a operação



Semi-célula com eletrodo de Cu: Ocorre redução: perda de íons Cu^{2+}

Semi-célula com eletrodo de Zn: Ocorre oxidação: acúmulo de íons Zn^{2+}



A tendência de a reação seguir em direção à formação dos produtos diminui ao longo do tempo!!!!

5. Equação de Nernst



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

$$\Delta G = -nF \Delta E$$

$$-nF \Delta E = RT \ln K$$

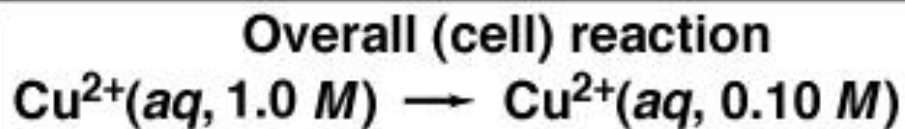
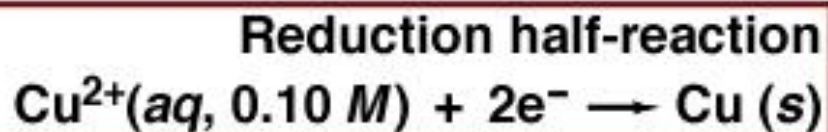
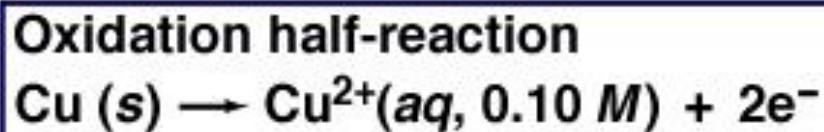
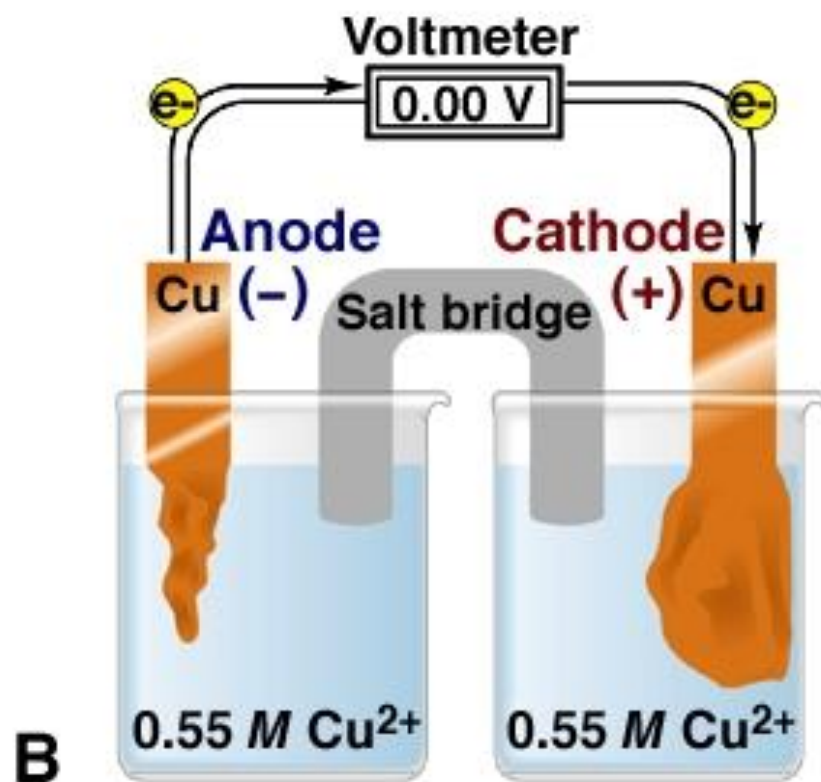
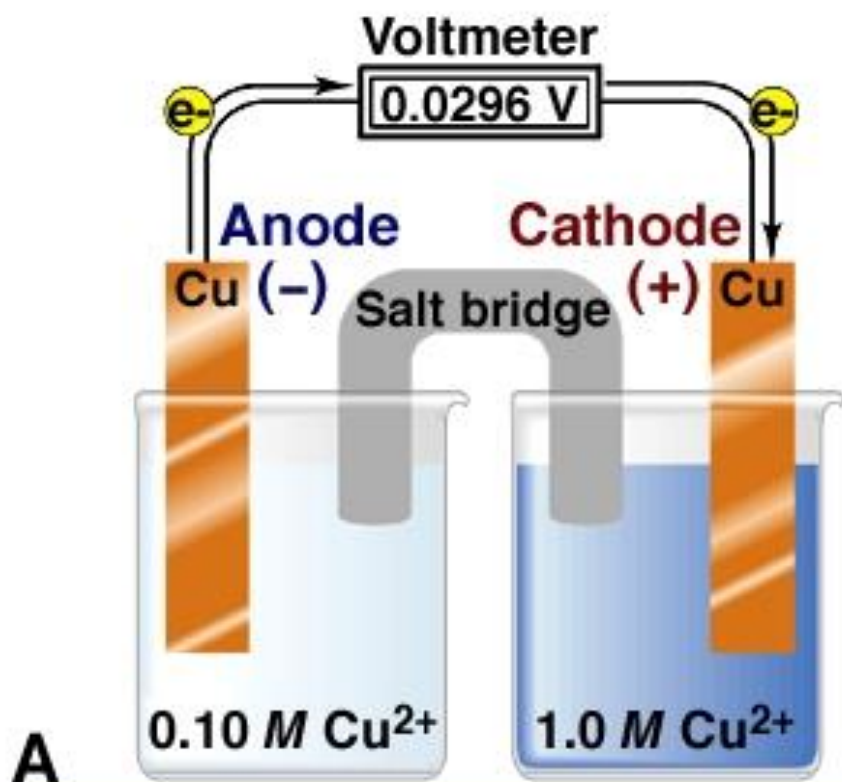
$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln K$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o(x=0)}{C_R(x=0)}$$

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

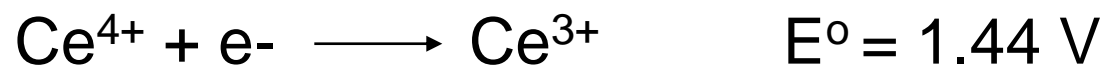
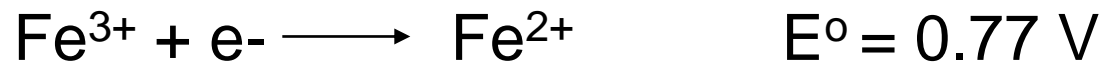
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$E = E^\circ + 0,059/n \log [\text{Ox}] / [\text{Red}]$$



A Concentration Cell

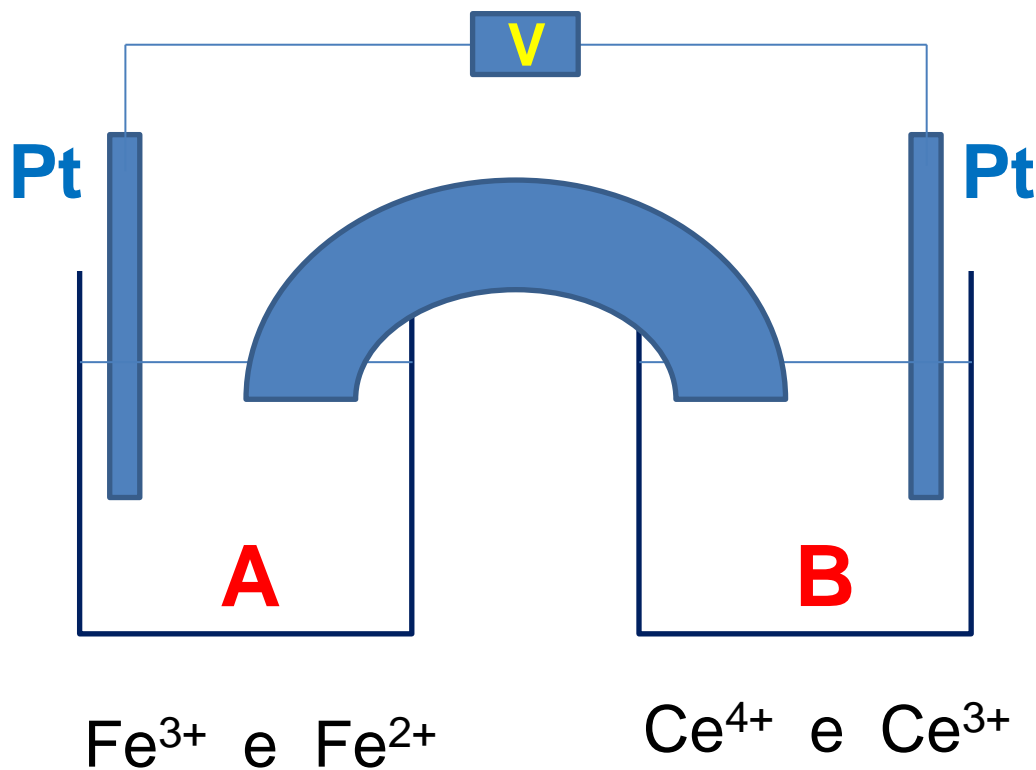
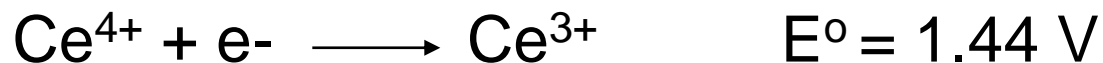
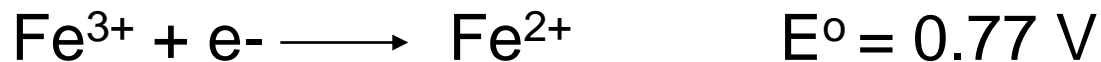
6. Relação entre ΔE° e K_{equil}



$$K = \frac{|\text{Ce}^{3+}| |\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Ce}^{4+}| |\text{Fe}^{2+}|}$$

$$K = 10^{\Delta E^\circ / 0.059}$$

6. Relação entre ΔE° e K_{equil}



$$E_A = E^\circ + 0,059 \log [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_B = E^\circ + 0,059 \log [\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}]$$

$$\Delta E = E_B - E_A$$

7. Cálculos envolvendo equilíbrios redox

A: 100 mL de solução de AgNO_3 0,1 M

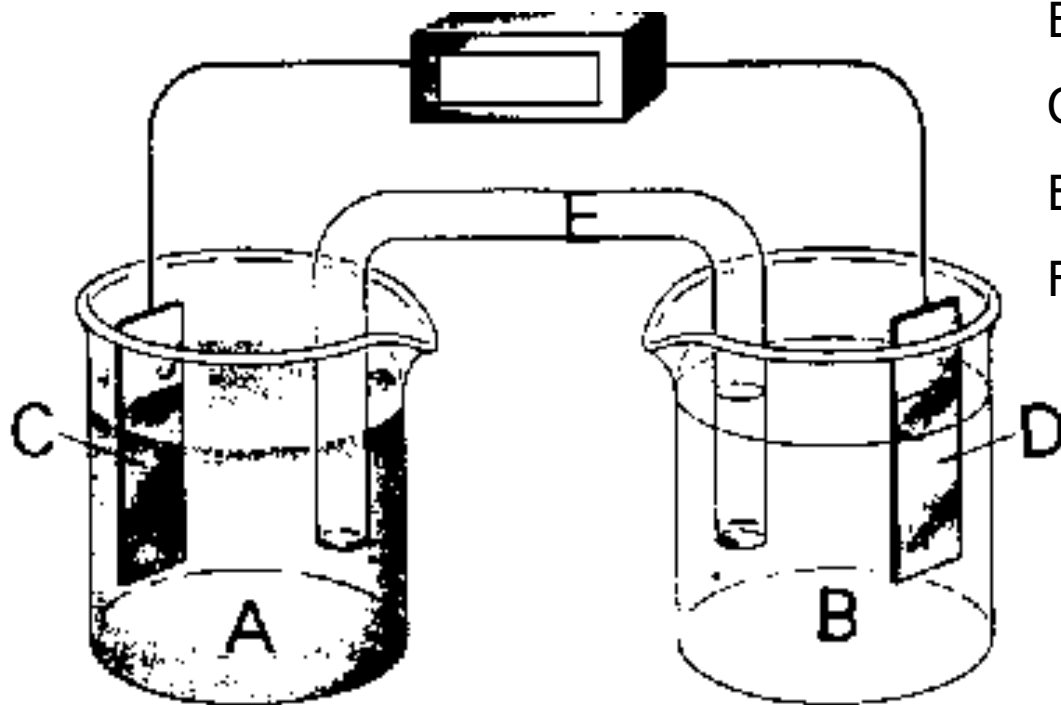
B: 100 mL de solução de AgNO_3 1 mM

C e D: eletrodos de prata

E: ponte salina contendo KNO_3

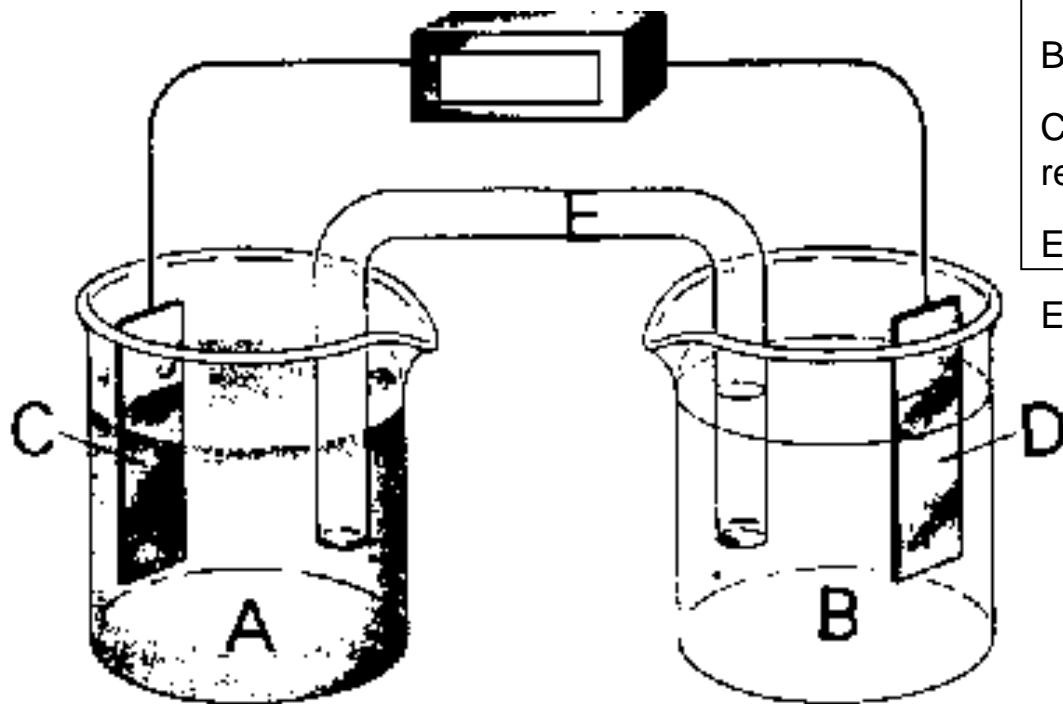
F: medidor de diferença de potencial

$$E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = 0,80 \text{ V.}$$



1. Determine a diferença de potencial da célula, identificando o ânodo e o cátodo.
2. Descreva o papel da ponte salina, assim como o sentido do fluxo de íons.
3. Explique, sem fazer cálculos, o que acontece com o potencial da célula caso se adicione KBr à solução A?
4. Calcule o potencial da célula (ΔE) se 10^{-4} mol de KBr forem adicionados à solução B. $K_s \text{AgBr} = 1 \times 10^{-13}$
5. Se 0,02 mol de CN^- forem adicionados à solução A, qual será o valor de ΔE ? $K_{est} \text{Ag}(\text{CN})_2^- = 1 \times 10^{21}$

7. Cálculos envolvendo equilíbrios redox



A: 100 mL de solução de íons Ag^+ 0,1 M

B: 100 mL de solução de íons Cu^{2+} 10 mM

C e D: eletrodos de prata e cobre, respectivamente

E: ponte salina contendo KNO_3

$E^\circ \text{Ag}^+ / \text{Ag} = 0,80 \text{ V}$, $E^\circ \text{Cu}^{2+} / \text{Cu} = 0,34 \text{ V}$

- a) Determine a diferença de potencial da célula, identificando o ânodo (oxidação) e o cátodo (redução).
- b) Responda à questão apresentada no item a) numa nova situação obtida após a adição de 0,01 mol de KI(s) à solução do compartimento A. $K_s \text{AgI} = 1 \times 10^{-17}$
- c) Em relação ao valor de potencial determinado no item a), o que ocorreria se fosse borbulhado H_2S à solução do compartimento B (a diferença de potencial seria maior, menor ou igual)? Justifique.

A tabela abaixo apresenta o pH e as concentrações de íons e gases dissolvidos no sedimento depositado no fundo de um oceano em unidades definidas como ppm (partes por milhão).

Tabela adaptada de R.M. Atlas and R. Bartha, Microbial Ecology: Fundamentals and Applications, 1981, Addison-Wesley Publishing Company.

1. Por que as concentrações de SO_4^{2-} e Fe^{3+} são maiores na interface sedimento/líquido e diminuem com a profundidade da coluna de sedimento?
2. Escreva as equações químicas balanceadas dos processos envolvendo a oxidação de S^{2-} e Fe^{2+} com oxigênio.
3. Sabendo que o $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é 0,77 V em meio ácido (H^+ 1 mol L^{-1}) e que esse valor é de -0,56 V em meio alcalino (OH^- 1 mol L^{-1}), o que pode ser dito a respeito da solubilidade relativa dos hidróxidos de Fe^{2+} e Fe^{3+} (ou seja, compare a solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ com a do $\text{Fe}(\text{OH})_2$)?

Profundidade h (cm)	Concentração no sedimento (ppm)						
	pH	SO_4^{2-}	S^{2-}	CO_2	Fe^{3+}	Fe^{2+}	O_2
0	7,0	7,0	0,0	1,0	4,0	0,5	2,0
5	6,5	5,0	2,0	1,5	3,0	1,5	1,0
10	6,0	3,5	3,5	2,0	2,0	2,0	0,5
15	5,5	3,3	3,8	3,0	0,8	3,8	0,3
20	5,0	3,0	4,0	1,0	0,5	4,0	0,0



8. Aplicações analíticas de equilíbrios redox

1. Identificação de K^+ com cobaltinitrito de sódio ($E^\circ Co^{3+}/Co^{2+} = 1,82 V$, $NO_2^-/NO = 0,92 V$)
2. Identificação de Br^- e I^- em mistura ($E^\circ Cl_2/Cl^- = 1,33 V$, $E^\circ Br_2/Br^- = 1,06 V$, $I_2/I^- = 0,54 V$)
3. Identificação de NO_2^-
4. Nitrito e iodeto podem coexistir em uma amostra?
5. Identificação de NO_3^-
6. Identificação de NO_2^- e NO_3^- em mistura