



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL



# EQUILÍBRIOS REDOX

Bruno L. Hennemann

QFL0240

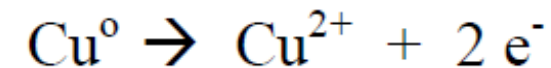
# Sumário

- Conceitos gerais de redox.
- Semi reações e reação global.
- Considerações sobre potencial e potencial padrão de redução.
- Células eletroquímicas.
- Equação de Nernst.
- Equilíbrios em reações redox.
- Exemplos.

# Conceitos gerais

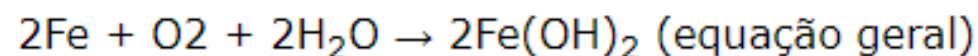
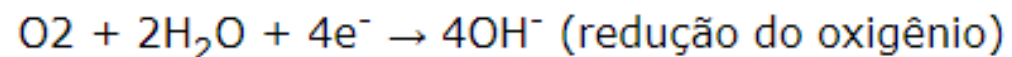
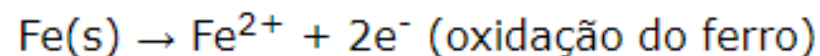
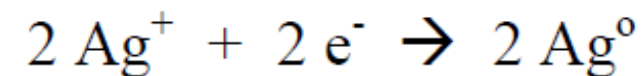
OXIDAÇÃO

→  
ESPÉCIE PERDE  
ELÉTROS



REDUÇÃO

→  
ESPÉCIE GANHA ELÉTROS



**Agente oxidante:** é aquele que aceita elétrons e é reduzido durante o processo.

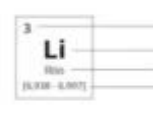
**Agente redutor:** é aquele que perde elétrons e que se oxida no processo.

Reações de oxidação e redução **SEMPRE** ocorrem concomitantemente!

# Conceitos gerais

Tabela Periódica

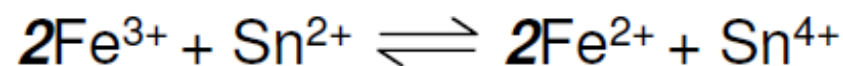
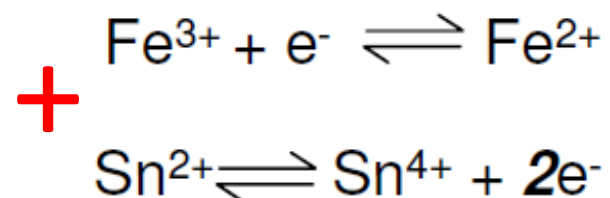
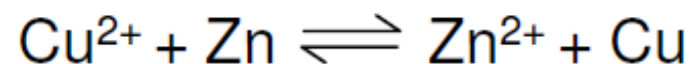
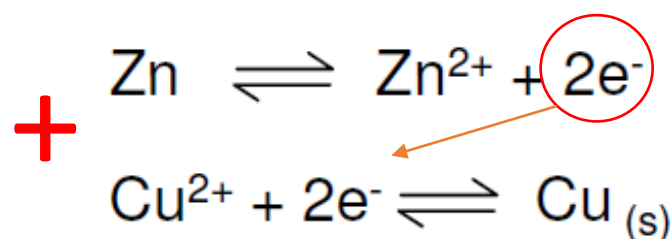
GRUPO		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18						
PERÍODO	1	1 <b>H</b> hidrogênio 1,008																	2 <b>He</b> hélio 4,0026						
	2	3 <b>Li</b> lítio 6,94	4 <b>Be</b> berílio 9,0122																	5 <b>B</b> boro 10,81	6 <b>C</b> carbono 12,011	7 <b>N</b> nitrogênio 14,007	8 <b>O</b> oxigênio 15,999	9 <b>F</b> flúor 18,998	10 <b>Ne</b> neônio 20,180
	3	11 <b>Na</b> sódio 22,990	12 <b>Mg</b> magnésio 24,305																	13 <b>Al</b> alumínio 26,982	14 <b>Si</b> silício 28,085	15 <b>P</b> fósforo 30,974	16 <b>S</b> enxofre 32,06	17 <b>Cl</b> cloro 35,45	18 <b>Ar</b> argônio 39,948
	4	19 <b>K</b> potássio 39,098	20 <b>Ca</b> cálcio 40,078(4)	21 <b>Sc</b> escândio 44,956	22 <b>Ti</b> titânio 47,867	23 <b>V</b> vanádio 50,942	24 <b>Cr</b> cromio 51,996	25 <b>Mn</b> manganês 54,938	26 <b>Fe</b> ferro 55,845(2)	27 <b>Co</b> cobalto 58,933	28 <b>Ni</b> níquel 58,693	29 <b>Cu</b> cobre 63,546(3)	30 <b>Zn</b> zinco 65,38(2)	31 <b>Ga</b> gálio 69,723	32 <b>Ge</b> germânio 72,630(8)	33 <b>As</b> arsênio 74,922	34 <b>Se</b> selênio 78,971(8)	35 <b>Br</b> bromo 79,904	36 <b>Kr</b> criptônio 83,798(2)						
	5	37 <b>Rb</b> rubídio 85,468	38 <b>Sr</b> estrôncio 87,62	39 <b>Y</b> ítrio 88,906	40 <b>Zr</b> zircônio 91,224(2)	41 <b>Nb</b> nióbio 92,906	42 <b>Mo</b> molibdênio 95,95	43 <b>Tc</b> tecnécio (98)	44 <b>Ru</b> rutênio 101,07(2)	45 <b>Rh</b> ródio 102,91	46 <b>Pd</b> paládio 106,42	47 <b>Ag</b> prata 107,87	48 <b>Cd</b> cádmio 112,41	49 <b>In</b> índio 114,82	50 <b>Sn</b> estanho 118,71	51 <b>Sb</b> antimônio 121,76	52 <b>Te</b> telúrio 127,60(2)	53 <b>I</b> iodo 126,90	54 <b>Xe</b> xenônio 131,29						
	6	55 <b>Cs</b> césio 132,91	56 <b>Ba</b> bário 137,33	57-71 Lantanídeos	72 <b>Hf</b> hafnício 178,49(2)	73 <b>Ta</b> tântalo 180,95	74 <b>W</b> tungstênio 183,84	75 <b>Re</b> rênio 186,21	76 <b>Os</b> ósmio 190,23(3)	77 <b>Ir</b> irídio 192,22	78 <b>Pt</b> platina 195,08	79 <b>Au</b> ouro 196,97	80 <b>Hg</b> mercúrio 200,59	81 <b>Tl</b> talho 204,38	82 <b>Pb</b> chumbo 207,2	83 <b>Bi</b> bismuto 208,98	84 <b>Po</b> polônio (209)	85 <b>At</b> astato (210)	86 <b>Rn</b> radônio (222)						
	7	87 <b>Fr</b> frâncio (223)	88 <b>Ra</b> rádio (226)	89-103 Actinídeos	104 <b>Rf</b> rutherfordio (261)	105 <b>Db</b> dúbnio (268)	106 <b>Sg</b> seabórgio (269)	107 <b>Bh</b> bório (270)	108 <b>Hs</b> hássio (285)	109 <b>Mt</b> meitnério (276)	110 <b>Ds</b> darmstadtio (281)	111 <b>Rg</b> roentgenio (288)	112 <b>Cn</b> copernício (289)	113 <b>Nh</b> nihônio (284)	114 <b>Fl</b> fleróvio (289)	115 <b>Mc</b> moscóvio (288)	116 <b>Lv</b> livermório (293)	117 <b>Ts</b> tenessino (294)	118 <b>Og</b> oganessônio (294)						
		57 <b>La</b> lantânio 138,91	58 <b>Ce</b> cério 140,12	59 <b>Pr</b> praseodímio 140,91	60 <b>Nd</b> neodímio 144,24	61 <b>Pm</b> promécio (145)	62 <b>Sm</b> samário 150,36(2)	63 <b>Eu</b> europio 151,96	64 <b>Gd</b> gadolínio 157,25(3)	65 <b>Tb</b> térbio 158,93	66 <b>Dy</b> disprósio 162,50	67 <b>Ho</b> hólmio 164,93	68 <b>Er</b> érbio 167,26	69 <b>Tm</b> tulio 168,93	70 <b>Yb</b> itêrbio 173,05	71 <b>Lu</b> lutécio 174,97									
		89 <b>Ac</b> actínio (227)	90 <b>Th</b> tório 232,04	91 <b>Pa</b> protactínio 231,04	92 <b>U</b> urânio 238,03	93 <b>Np</b> netúnio (237)	94 <b>Pu</b> plutônio (244)	95 <b>Am</b> américio (243)	96 <b>Cm</b> cúrio (247)	97 <b>Bk</b> berquélio (247)	98 <b>Cf</b> califórnia (251)	99 <b>Es</b> einstênio (252)	100 <b>Fm</b> fêrmio (257)	101 <b>Md</b> mendelévio (258)	102 <b>No</b> nobélio (259)	103 <b>Lr</b> laurêncio (262)									


 número atômico  
 símbolo químico  
 nome  
 peso atômico  
 (ou número de massa do isótopo mais estável)

-  Não metais
-  Metais alcalinos
-  Semimetais
-  Outros metais
-  Lantanídeos
-  Gases nobres
-  Metais alcalino-terrosos
-  Halogênios
-  Metais de transição
-  Actinídeos

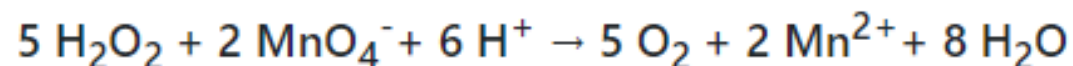
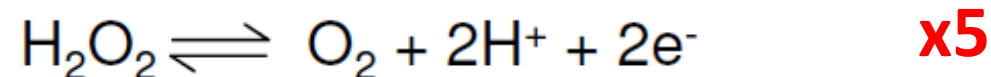
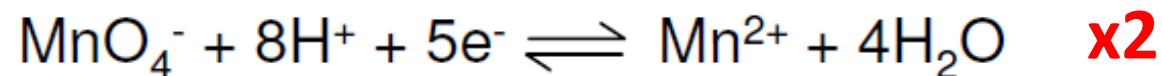
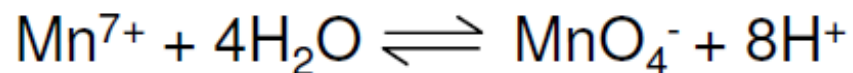
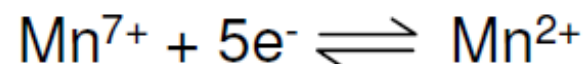
# Semi-reações e reação global (geral)

- As reações de oxido-redução podem ser divididas em 2 semi-reações:



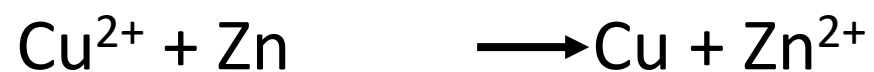
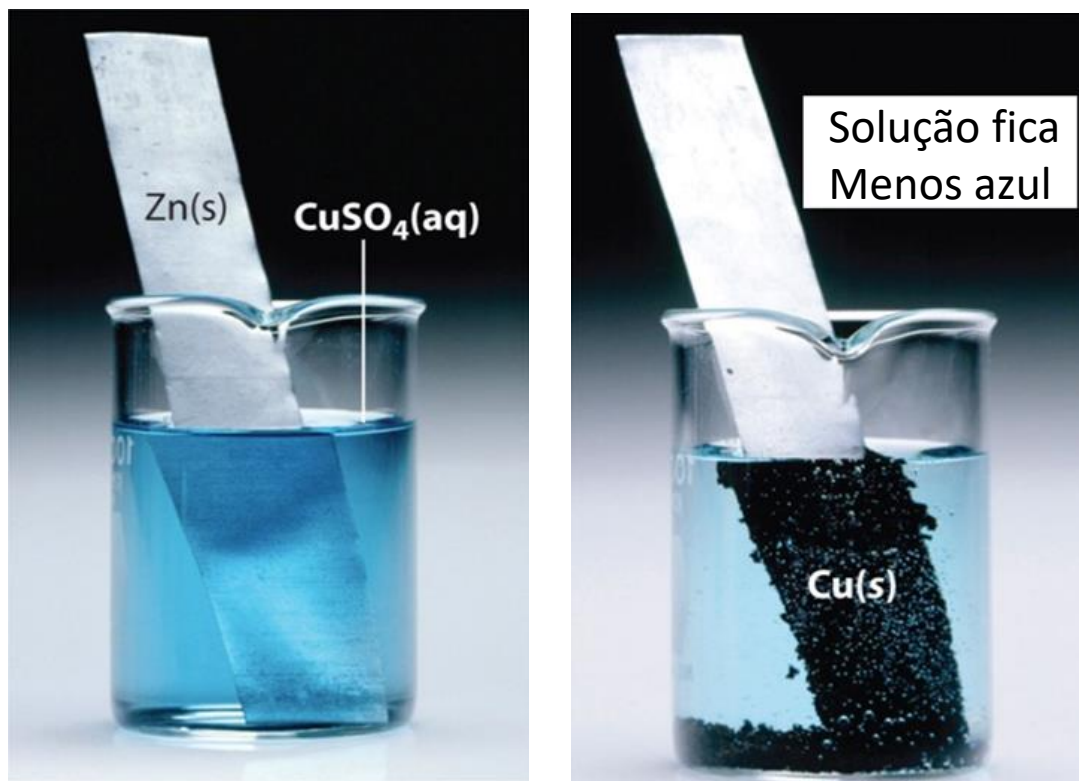
Estequiometria 2:1

- Sistemas combinados redox e ácido-base:



# Semi-reações e reação global (geral)

- Reações redox em fases heterogêneas



# Semi-reações e reação global (geral)

- Qual é o estado de oxidação do O no  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?
  1. -2
  2. -1
  3. 0
  4. +1
  5. +2
  6. Não sei

# Semi-reações e reação global (geral)

- Qual é o estado de oxidação do I no  $I_2$ ?

1. -2

2. -1

3. 0

4. +1

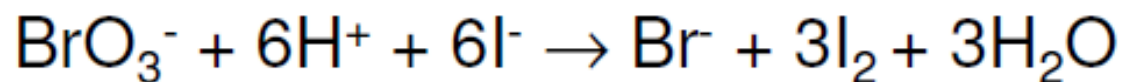
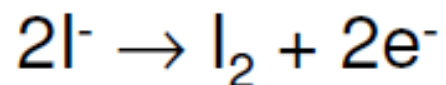
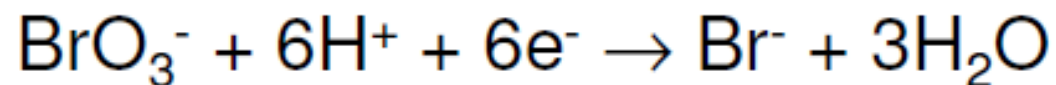
5. +2

6. Não sei



# Semi-reações e reação global (geral)

Quais semi-reações dão origem a reação global descrita abaixo?



# Potencial e potencial padrão

- **Eletroquímica** é o estudo das reações químicas nas quais partículas carregadas (íons ou elétrons) atravessam a interface entre duas fases da matéria.
- Processos de oxidação e redução estão envolvidos no estudo da eletroquímica, onde as reações químicas ocorrem com o envolvimento de **transferência** de elétrons de um reagente para outro.
- Os aspectos fundamentais da transferência de elétrons em processos REDOX correlacionados com a medida de **POTENCIAIS**.

POTENCIAL

O potencial é uma medida da capacidade do reagente (no estado sólido ou líquido) em ser reduzido ou oxidado.

Medido em V

# Potencial e potencial padrão

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

## 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

Todas as reações  
estão escritas como  
reações de redução

\*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.

# Potencial e potencial padrão

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

## Standard Electrode Potentials - Part 2

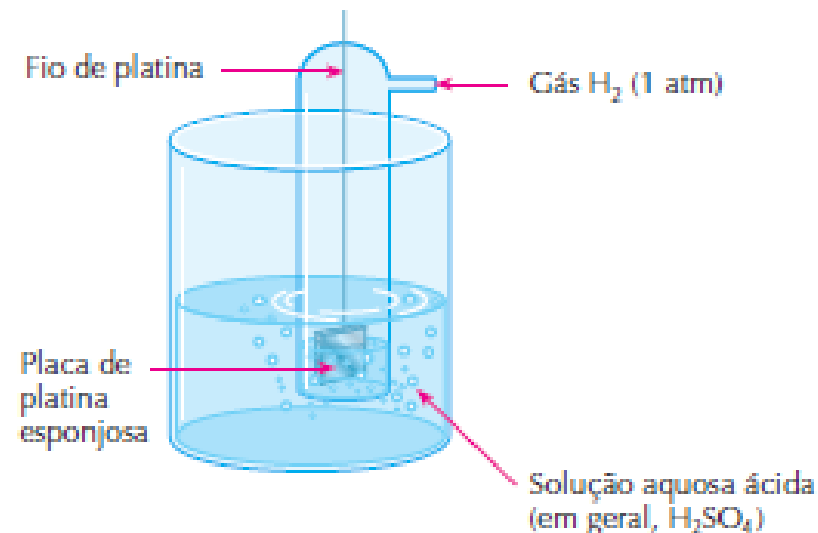
**Table 21.2** Standard Electrode (Half-Cell) Potentials (298 K)\*

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.

# Potencial e potencial padrão

Não é possível medir a tendência absoluta de uma semirreação, portanto, na prática, é utilizada outra semirreação como referência. A redução do  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$  em condições padrão (1 atm  $\text{H}_2$  e  $\text{HCl}$  1M) foi definida arbitrariamente com o valor de  **$E^\circ = 0.0\text{V}$**



concentração de  $\text{H}^+$  (aq) = 1 mol/L;

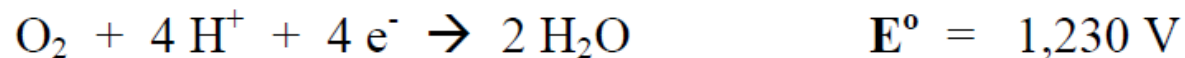
- temperatura = 25 °C;
- pressão do  $\text{H}_2$  = 1 atm.

Nessas condições, convencionou-se, arbitrariamente, que o potencial desse eletrodo ( $E^\circ$ ) é igual a zero.

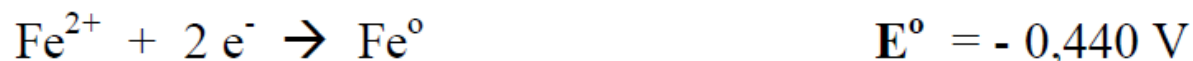
Estabelecidas essas condições, todos os metais serão confrontados com esse eletrodo-padrão.

# Potencial e potencial padrão

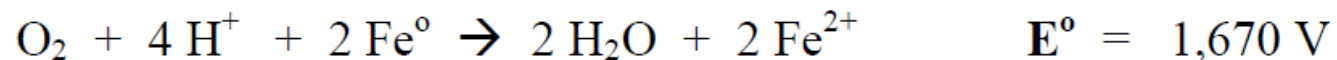
- Espontaneidade das reações REDOX.
- Um constituinte com um **elevado (+)  $E^\circ$**  será um **forte oxidante** (exemplo:  $O_2$ ,  $E^\circ = 1,230 \text{ V}$ ) enquanto que um constituinte com um **baixo (-)  $E^\circ$**  será um **forte redutor** (exemplo:  $Fe^{2+}$ ,  $E^\circ = -0,440 \text{ V}$ ).



Valores da tabela



Valor não muda com a estequiometria



Potencial da célula

# Potencial e potencial padrão

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

A reação termodinamicamente possível ocorre entre:

1.  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{I}_2$
2.  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{I}^-$
3.  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{I}_2$
4.  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{I}^-$
5. Não sei



# Células eletroquímicas

- Uma célula eletroquímica consiste de dois condutores elétricos denominados ELETRODOS, mergulhados em uma solução de eletrólitos selecionados de forma adequada.

**Para que uma corrente comece a fluir na célula é necessário:**

- (1) que os eletrodos estejam conectados externamente, através de um condutor metálico.
- (2) que as duas soluções de eletrólitos estejam em contato, permitindo o movimento de íons entre elas.
- (3) que uma reação de transferência de elétrons possa ocorrer em cada um dos eletrodos.





# Células eletroquímicas

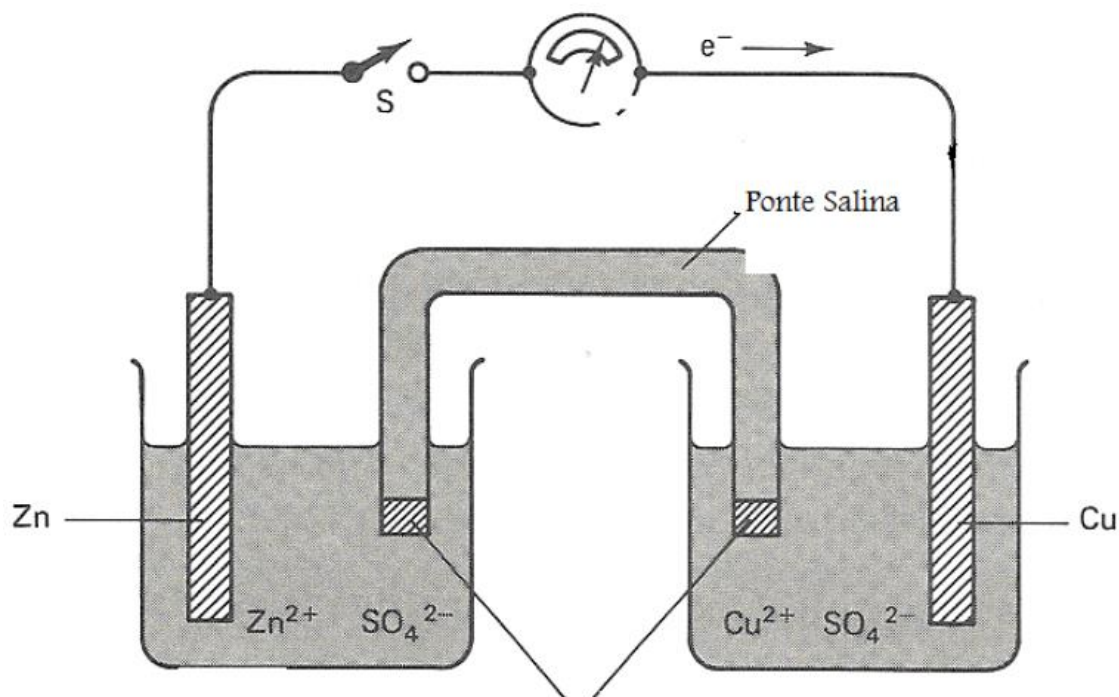
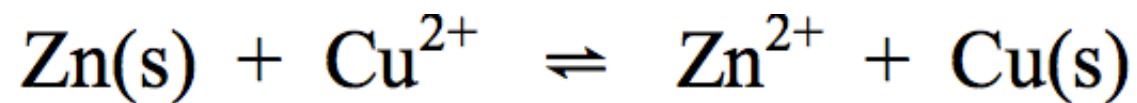
## **Voltaica (galvânica):**

- Processos espontâneos geram energia elétrica.
- Reação tende a proceder espontaneamente, produzindo um fluxo de  $e^-$  do ânodo para o catodo, via um condutor externo

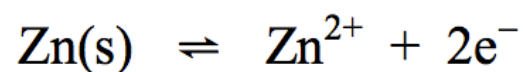
## **Eletrolíticas:**

- Energia de uma fonte externa é usada para conduzir processos eletródicos não espontâneos.
- a direção da corrente é invertida, assim como as reações nos eletrodos.

# Células eletroquímicas - GALVÂNICA

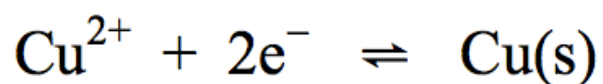


- ponte salina isola os reagentes, mas mantém o contato elétrico entre as 2 semi-células
- um condutor metálico conecta externamente os 2 metais
- o voltímetro mede a diferença de potencial entre os 2 eletrodos em um dado instante



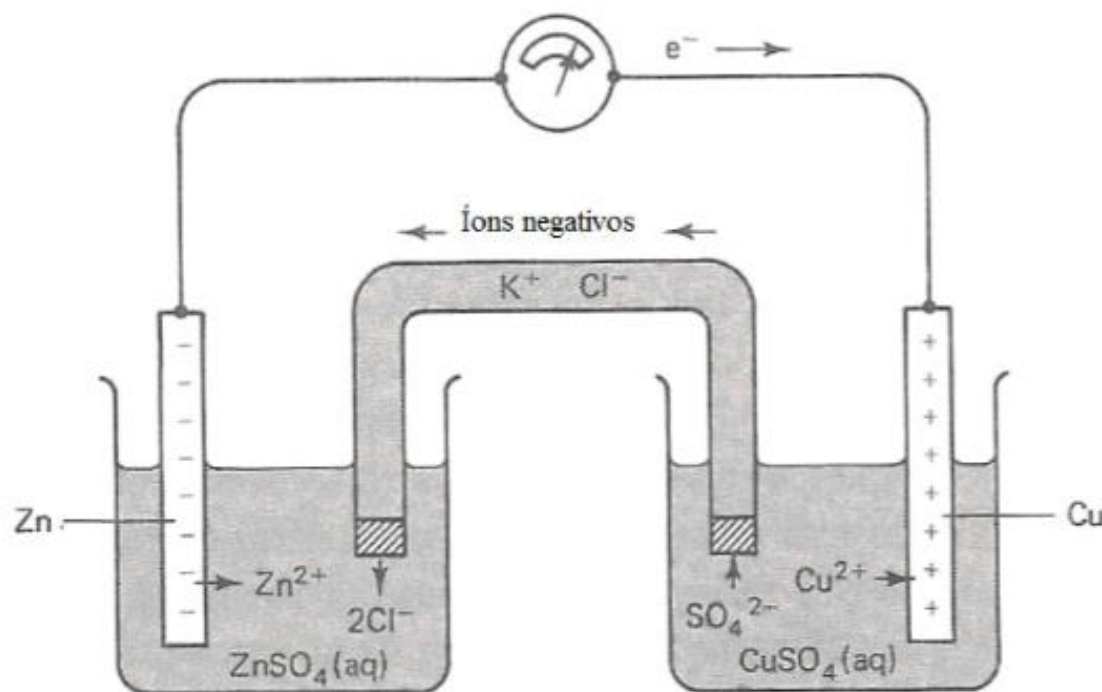
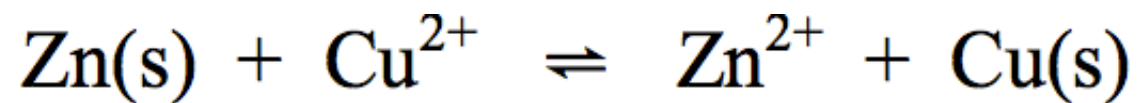
ÂNODO

Placa de vidro poroso



CÁTODO

# Células eletroquímicas - GALVÂNICA

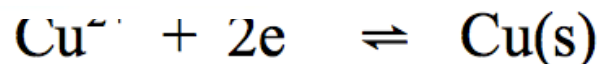


- com o tempo, o potencial decresce continuamente e se aproxima de zero, atingindo o estado de equilíbrio
- neste ponto, as concentrações de Cu<sup>2+</sup> e Ag<sup>+</sup> devem satisfazer à constante de equilíbrio:



ÂNODO

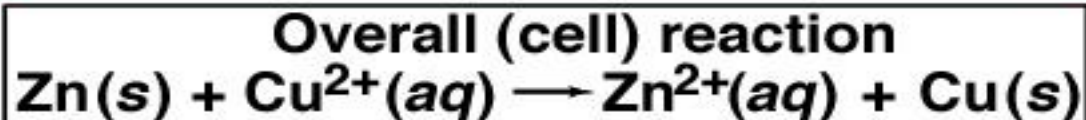
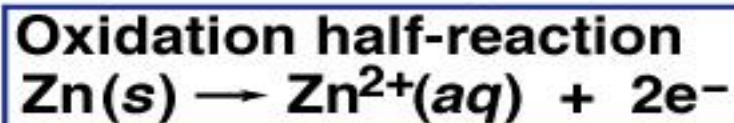
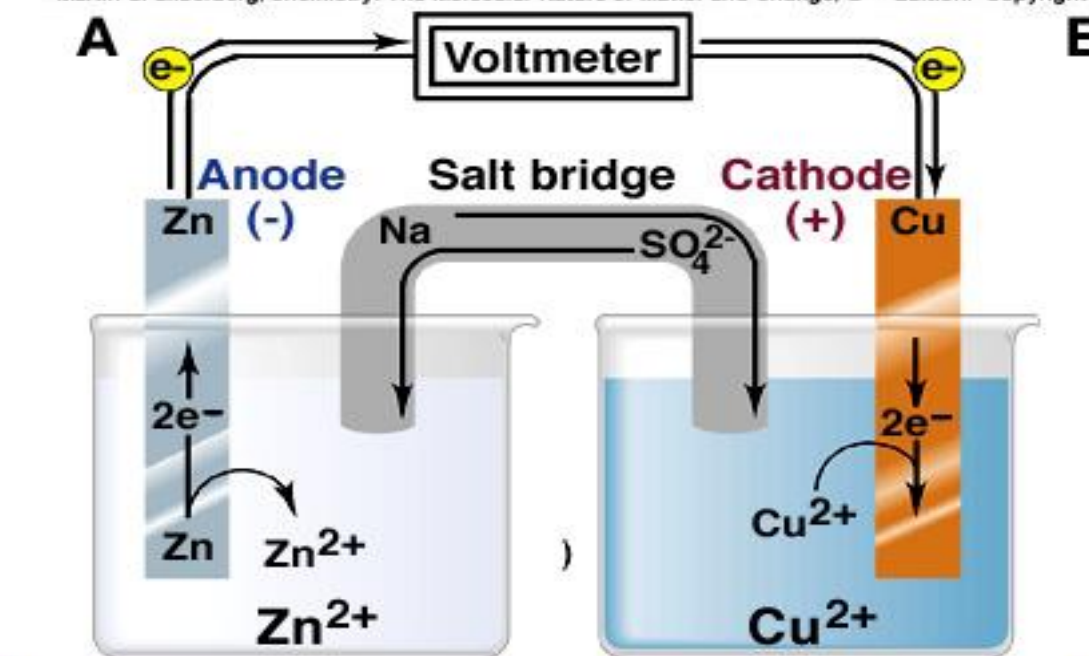
Placa de vidro poroso



CÁTODO

# Células eletroquímicas - GALVÂNICA

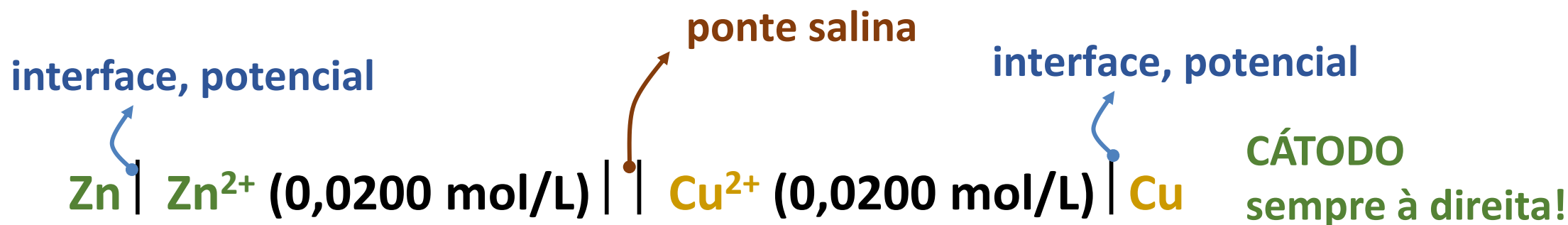
Martin S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 2<sup>nd</sup> Edition. Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.



**Zinc-Copper  
Reaction  
Voltaic Cell**

# Células eletroquímicas - GALVÂNICA

- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA:

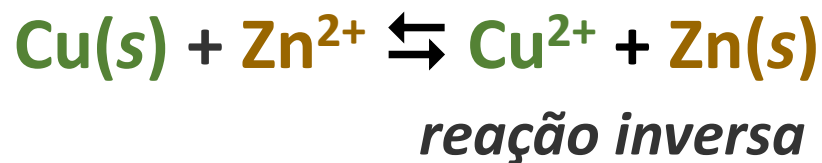


**ÂNODO**  
sempre à esquerda!

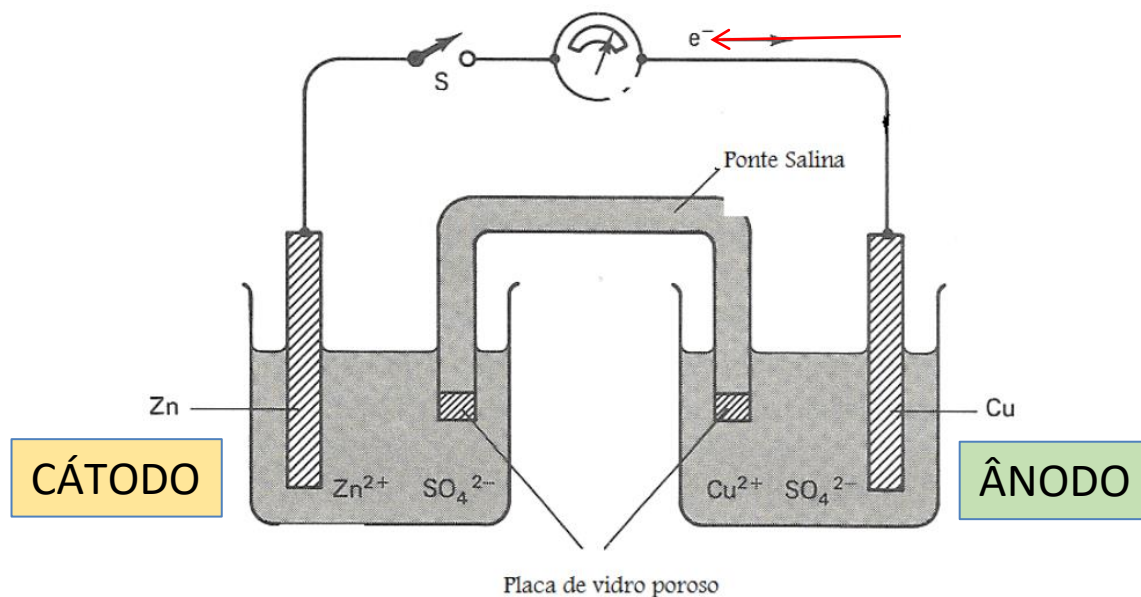
- potencial de junção líquida é o potencial que se desenvolve na interface entre 2 soluções que diferem em composição.
- o potencial aparece devido a diferenças de velocidade com as quais íons do compartimento da célula e os da ponte salina migram através da interface.

# Células eletroquímicas- ELETROLÍTICAS

- Reações químicas ocorrem pela aplicação de potencial externo



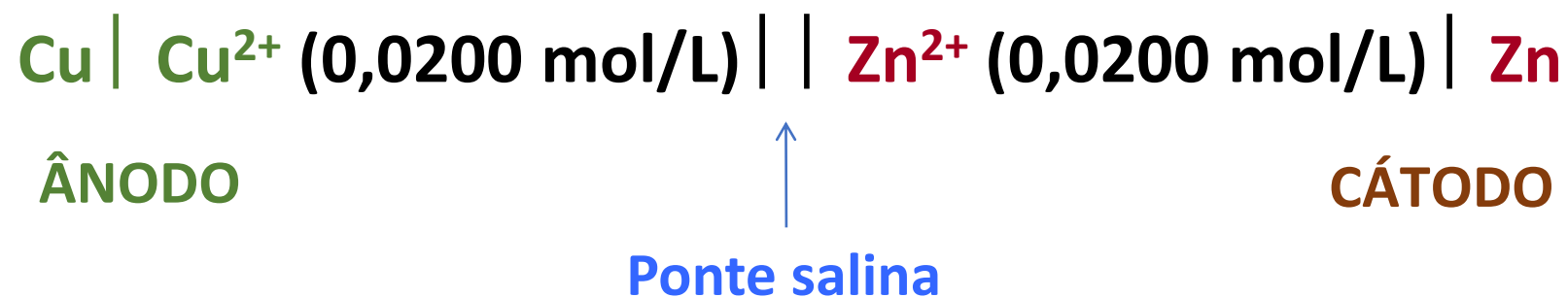
- **redução sempre ocorre no catodo:** catodo agora é o eletrodo de zinco
- **oxidação sempre ocorre no anodo:** anodo agora é o eletrodo de cobre





# Células eletroquímicas- ELETROLÍTICAS

- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA



# Células eletroquímicas

- A diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de zinco e o eletrodo de cobre é o que faz os elétrons fluírem no circuito externo do anodo para o catodo. Esta diferença de potencial entre os eletrodos é denominada **potencial da célula ( $E_{cel}$  ou  $\Delta E$ )** e é determinada pela grandeza dos potenciais dos eletrodos individuais.

$$\Delta E = E_{cel} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

INÍCIO

$$[Zn^{2+}] = 0,0200 \text{ mol/L} \quad [Cu^{2+}] = 0,0200 \text{ mol/L}$$

$$E_{anodo} = 0,2867 \text{ V} \quad E_{catodo} = 0,6984 \text{ V}$$

$$E_{cel} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

$$= 0,6984 - 0,2867 = 0,412 \text{ V}$$

EQUILÍBRIO

$$[Zn^{2+}] = 0,0300 \text{ mol/L} \quad [Cu^{2+}] = 2,7 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

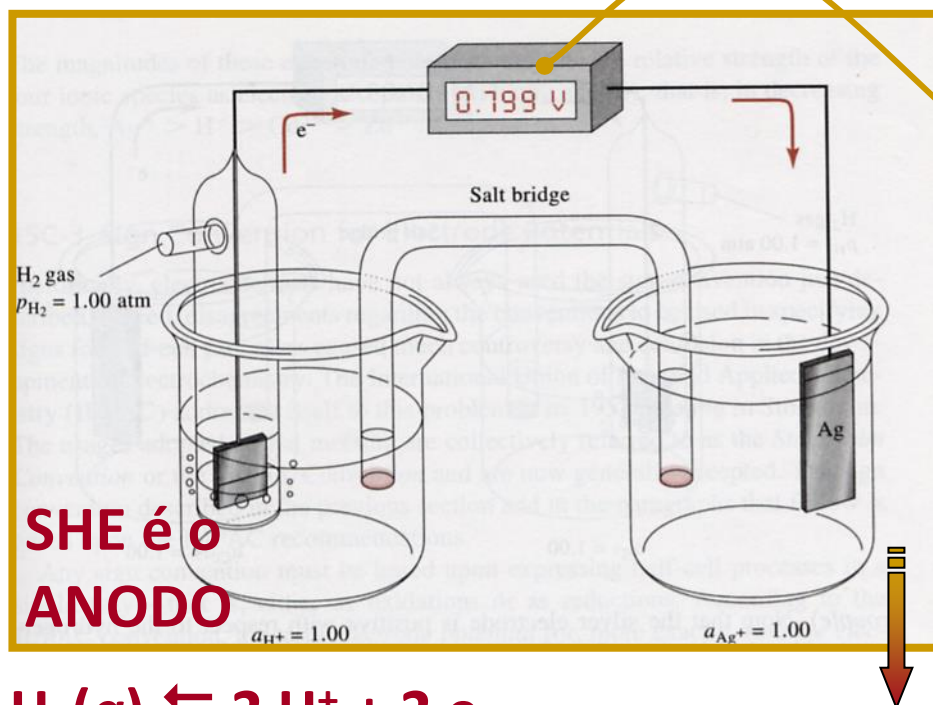
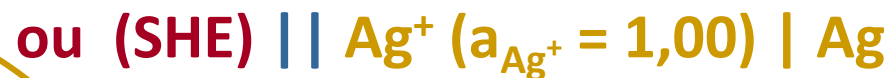
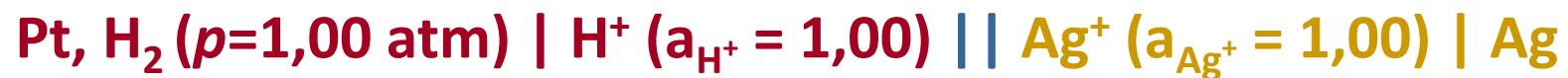
$$E_{anodo} = 0,2919 \text{ V} \quad E_{catodo} = 0,2919 \text{ V}$$

$$E_{cel} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

$$= 0,2919 - 0,2919 = 0,000 \text{ V}$$



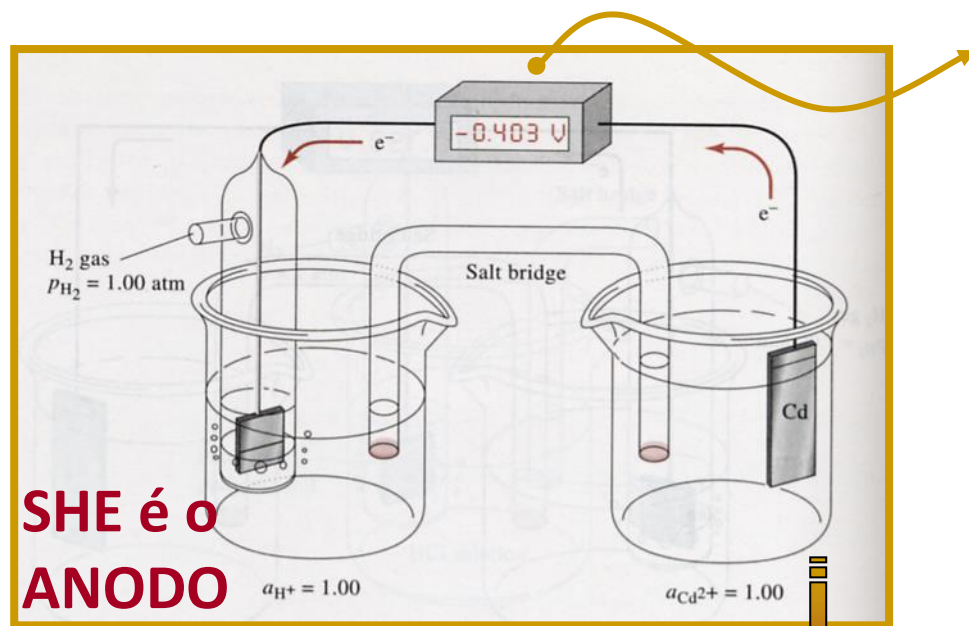
# Células eletroquímicas– potencial padrão



Valor positivo significa que a reação espontânea é:



# Células eletroquímicas– potencial padrão



**SHE é o ANODO**

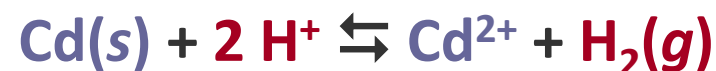
$a_{\text{H}^+} = 1.00$

$a_{\text{Cd}^{2+}} = 1.00$



**célula a medir é o CATODO**

Valor negativo significa que a reação espontânea é a inversa:

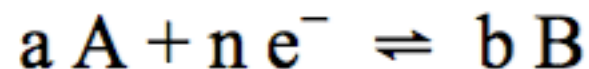


ou seja, o cádmio de fato atua como anodo da célula galvânica

- para reverter a reação, um potencial  $> 0,403 \text{ V}$  (mais negativo que  $-0,403 \text{ V}$ ) deve ser aplicado à célula
- portanto, o potencial padrão para o par  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$  é, por convenção, dado um sinal negativo

# Equação de Nernst

- A Equação de Nernst é uma equação relacionada à eletroquímica que permite determinar o **potencial de uma reação química** em uma condição qualquer, a partir do potencial dessa reação nas condições padrão e das concentrações ou pressões parciais dos produtos e reagentes da reação analisada.



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

**$E^{\circ}$**  = *potencial padrão de eletrodo*, característica de cada semi-célula

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

**T** = temperatura, em graus Kelvin

**n** = número de mols de elétrons que aparecem na semi-reação para o processo de eletrodo como escrito

**F** = Faraday =  $96485 \text{ C}$

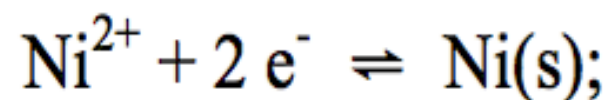
# Equação de Nernst

- Se o potencial de eletrodo for expresso em volts, a temperatura igual a 25°C (298 K) e convertendo o logaritmo natural para logaritmo na base 10, temos a forma mais comum da equação de Nernst:

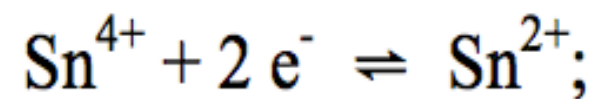
$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

# Equação de Nernst

- Exemplos:



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

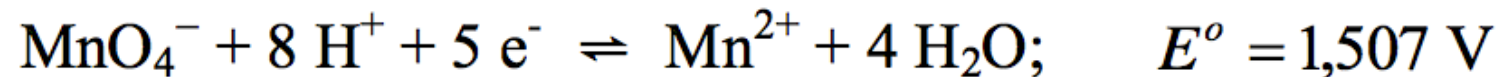


$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]}$$

# Equação de Nernst

- Calcular o potencial de eletrodo da **semi-célula** contendo permanganato de potássio,  $\text{KMnO}_4$ , 0,100 mol/L e cloreto de manganês,  $\text{MnCl}_2$ , 0,050 mol/L em uma solução de pH igual a 1,00.

A semi-reação balanceada, escrita como redução, para a semi-célula é:



A equação de Nernst é:

$$E = E^\circ_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

# Equação de Nernst

- Continuando...

Em pH = 1,00 tem-se que  $[H^+] = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , então:

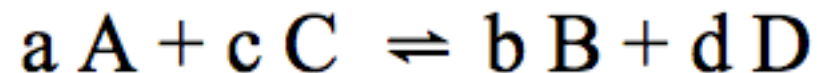
$$E = 1,507 - \frac{0,0592}{5} \log \frac{0,050}{(0,10) (1,00 \times 10^{-1})^8} = 1,42 \text{ V}$$

# Equação de Nernst

- Calculamos o potencial da semi-célula, mas e o potencial da célula?
- Anteriormente definimos que o potencial de uma célula galvânica pode ser obtido pela diferença entre os potenciais de eletrodo das duas semi-células correspondentes:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

Assim, para a reação de oxirredução genérica:



As duas semi-reações:





# Equação de Nernst

- Considerando  $E^{\circ}_{A/B} > E^{\circ}_{D/C}$ , então a primeira semi-reação representa o catodo da célula e a segunda, o anodo.
- Os potenciais de cada um dos eletrodos em função das concentrações das soluções serão dados por:

$$E_{\text{catodo}} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

$$E_{\text{anodo}} = E^{\circ}_{\text{anodo}} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c}{[D]^d}$$

# Equação de Nernst

• Continuando...  $E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[B]^b}{[A]^a} - \left( E_{\text{anodo}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c}{[D]^d} \right)$$

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}}^{\circ} - E_{\text{anodo}}^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[B]^b}{[A]^a} + \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c}{[D]^d}$$

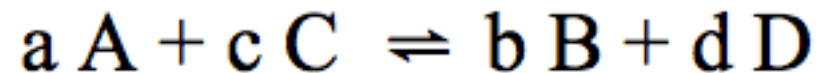
# Equação de Nernst

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

→ Produto

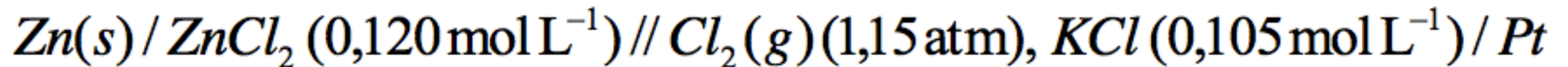
→ Reagente

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{catodo}}^{\circ} - E_{\text{anodo}}^{\circ}$$

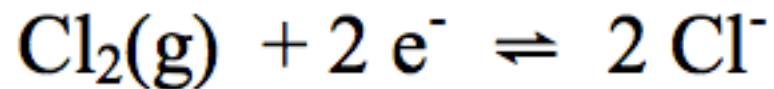


# Equação de Nernst

- **Exemplo:**
- Calcule o potencial da seguinte célula:



A semi-reação balanceada da semi-célula da direita é :



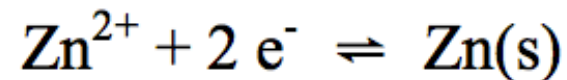
A equação de Nernst é:

$$E = E^o - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{Cl}_2}} = 1,36 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{(0,105)^2}{1,15} = 1,42 \text{ V}$$

# Equação de Nernst

- **Exemplo:**

- Embora o zinco esteja sendo oxidado na semi-célula da esquerda, a semi-reação é escrita como redução para resolvermos a equação de Nernst (Convenção da IUPAC):



$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} = -0,762 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,120} = -0,789\text{V}$$

O potencial dos dois eletrodos é subtraído para obtermos o potencial da célula:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 1,42 - (-0,789) = 2,21\text{V}$$

# Equação de Nernst

- **Calcule o potencial termodinâmico da célula:**



**Obs.** por convenção, o anodo está sempre do lado esquerdo; semi-reações devem ser escritas como redução !!!



$$\begin{aligned} E_{\text{CATODO}} &= E^{\circ} - 0,0592 \log (1/[\text{Ag}^{+}]) \\ &= 0,799 - 0,0592 \log (1/0,0200) = 0,6984 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{ANODO}} &= E^{\circ} - 0,0592/2 \log (1/[\text{Cu}^{2+}]) \\ &= 0,337 - 0,0592/2 \log (1/0,0200) = 0,2867 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0,6984 - 0,2867 = + 0,412 \text{ V}$$

# Equação de Nernst

- **Calcule o potencial termodinâmico da célula:**



**Obs.** Ag agora é o anodo = lado esquerdo



$$\begin{aligned} E_{\text{ANODO}} &= E^0 - 0,0592 \log (1/[\text{Ag}^+]) \\ &= 0,799 - 0,0592 \log (1/0,0200) = 0,6984 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{CATODO}} &= E^0 - 0,0592/2 \log (1/[\text{Cu}^{2+}]) \\ &= 0,337 - 0,0592/2 \log (1/0,0200) = 0,2867 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0,2867 - 0,6984 = -0,412 \text{ V}$$

# Equação de Nernst

- **Calcule o potencial necessário para iniciar a deposição de cobre de uma solução 0,0100 mol/L em  $\text{CuSO}_4$  que contém  $\text{H}_2\text{SO}_4$  suficiente para dar um pH de 4,00.**



# Equação de Nernst

- Calcule o potencial necessário para iniciar a deposição de cobre de uma solução 0,0100 mol/L em  $\text{CuSO}_4$  que contém  $\text{H}_2\text{SO}_4$  suficiente para dar um pH de 4,00.

- deposição do cobre ocorre no **CATODO**
- no sistema em estudo não existe nenhuma espécie mais facilmente oxidável que a água; portanto, oxigênio vai ser liberado no **ANODO**

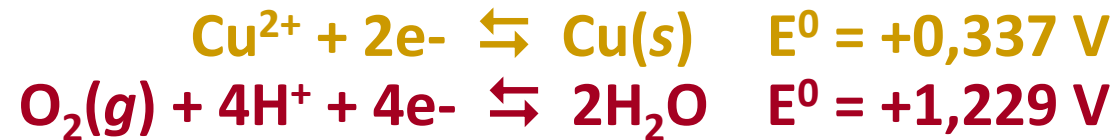


$$E_{\text{catodo}} = E^0 - 0,0592/2 \log (1/[\text{Cu}^{2+}])$$

$$E_{\text{anodo}} = E^0 - 0,0592/4 \log \{1/(p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4)\}$$

# Equação de Nernst

- Calcule o potencial necessário para iniciar a deposição de cobre de uma solução 0,0100 mol/L em  $\text{CuSO}_4$  que contém  $\text{H}_2\text{SO}_4$  suficiente para dar um pH de 4,00.



$$\begin{aligned} E_{\text{catodo}} &= E^0 - 0,0592/2 \log (1/[\text{Cu}^{2+}]) = 0,337 - 0,0592/2 \log (1/0,0100) \\ &= +0,278 \text{ V} \end{aligned}$$

- se  $\text{O}_2$  é liberado do anodo a 1 atm, o potencial do anodo é:

$$\begin{aligned} E_{\text{anodo}} &= E^0 - 0,0592/4 \log \{1/(p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4)\} \\ &= 1,229 - 0,0592/4 \log \{1/(1 (1 \times 10^{-4})^4)\} = +0,9992 \text{ V} \end{aligned}$$

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0,278 - 0,9992 = -0,714 \text{ V (cel. eletrolítica)}$$

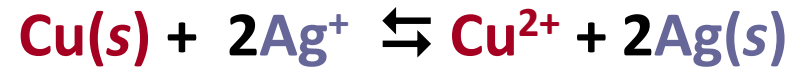
portanto, para iniciar a deposição de cobre no catodo segundo a reação:



é necessário aplicar um potencial maior (mais negativo) que

$$\mathbf{-0,714 \text{ V}}$$

# Constante de equilíbrio



$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

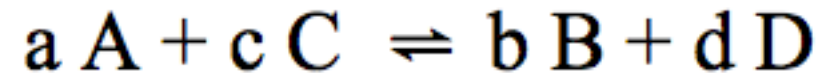


$$E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Cu}}$$

- com o prosseguimento da reação,  $\text{Cu}^{2+}$  aumenta e  $\text{Ag}^+$  diminui
- potencial do eletrodo de cobre fica mais positivo e o da prata menos positivo
- quando as concentrações atingem a situação de equilíbrio e a corrente cessa de fluir na célula, temos:  $E_{\text{cel}} = 0$

# Constante de equilíbrio

- Considerando a reação de oxirredução genérica



$$E_{A/B} \quad E_{D/C}$$

$$\cancel{E_{\text{cel}}} = E_{A/B} - E_{D/C} \quad \longrightarrow \quad E_{A/B} = E_{D/C}$$

Usando a eq. de Nernst..

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

# Constante de equilíbrio

- Rearranjando a equação anterior:

$$E_{A/B}^{\circ} - E_{D/C}^{\circ} = \frac{0,0592}{n} \log \frac{[B]^b [D]^d}{[A]^a [C]^c} \rightarrow \text{Constante de equilíbrio}$$

$$E_{A/B}^{\circ} - E_{D/C}^{\circ} = \frac{0,0592}{n} \log K_{eq} \rightarrow \log K_{eq} = \frac{n(E_{A/B}^{\circ} - E_{D/C}^{\circ})}{0,0592}$$

# Constante de equilíbrio

- Expressão geral:

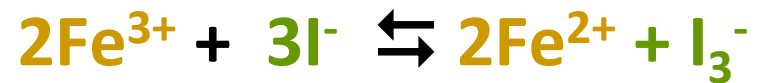
$$\log K_{\text{eq}} = \frac{n(E_{\text{catodo}}^{\circ} - E_{\text{anodo}}^{\circ})}{0,0592}$$

$$K = 10^{nE_{\text{cel}}^{\circ}/0,05916}$$

# Constante de equilíbrio

- Exemplo:

Calcule a constante de equilíbrio para a reação:



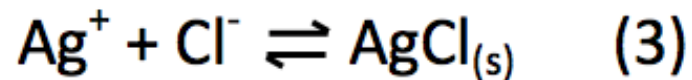
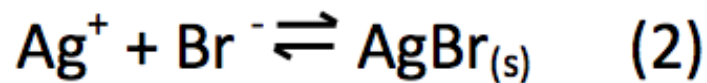
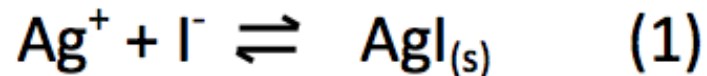
$$\log K = 2 (0,771 - 0,536) / 0,0592$$

$$K = 8,7 \times 10^7$$

# Aula experimental

- **IDENTIFICAÇÃO DE Br e I**

- O  $\text{AgNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi o reagente precipitante dos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ , devido ao fato do íon  $\text{Ag}^+$  ser considerado um agente precipitante comum a estes ânions. o meio reacional foi monitorado para confirmar a acidez da solução pois, em pH alcalino forma-se o monóxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), impedindo a formação dos haletos de prata.



Sólido	Coloração	Kps
$\text{AgI}_{(s)}$	amarelo	$0,9 \times 10^{-16}$
$\text{AgBr}_{(s)}$	amarelo claro	$7,7 \times 10^{-13}$
$\text{AgCl}_{(s)}$	branco	$1,5 \times 10^{-10}$



# Aula experimental

## • IDENTIFICAÇÃO DE Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>

3 gotas Sol. de I<sup>-</sup>

2 gotas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

CHCl<sub>3</sub>

1 -2 gotas de água de cloro

Agitar

Excesso de água de cloro

3 gotas Sol. De Br<sup>-</sup>

2 gotas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

CHCl<sub>3</sub>

1 -2 gotas de água de cloro

Agitar

Excesso de água de cloro

# Aula experimental

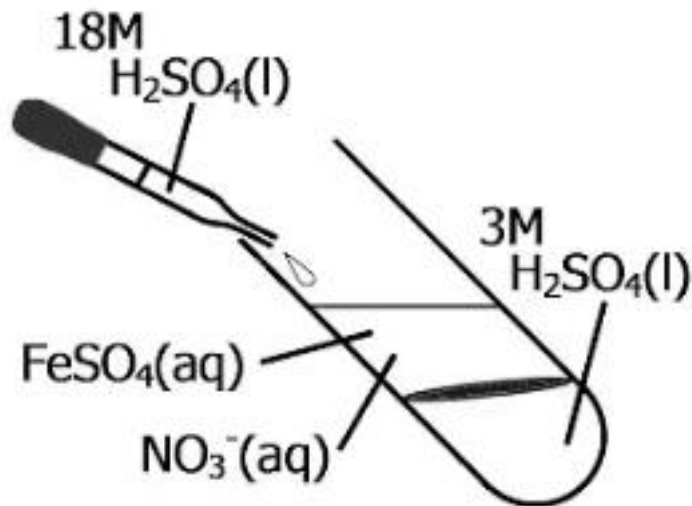
- **IDENTIFICAÇÃO DE Br e I**



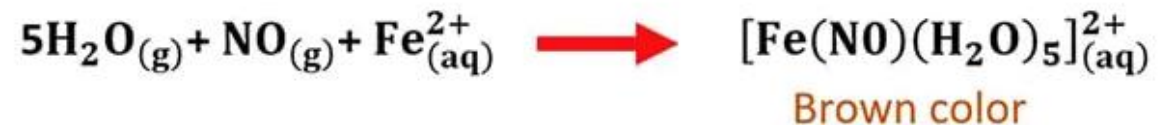
Semi-reações	E° (V)
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+1,00
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+1,51
$\text{I}_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,615
$\text{Br}_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087

# Aula experimental

## • IDENTIFICAÇÃO DE $\text{NO}_2^-$ e $\text{NO}_3^-$



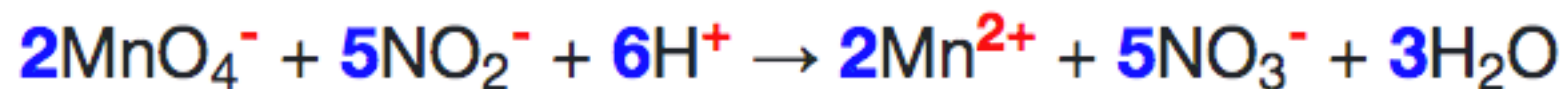
O teste do anel é um teste típico de nitrato que envolve a adição de sulfato de ferro (II) amoniacal a uma solução de nitrato e, em seguida, a adição lenta de ácido sulfúrico forte até que o ácido forme uma camada abaixo da solução aquosa. A existência do íon nitrato será demonstrada pela formação de um anel marrom na junção das duas camadas. Este teste será prejudicado pela presença de íons de nitrito.



A solução de sal de Mohr ( $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) usada como fonte de  $\text{Fe}^{2+}$  deve ser preparada no momento do teste. Para isso, prepare em um tubo de ensaio uma solução de uma ponta de espátula de sulfato ferroso amoniacal e cerca de 1mL de água destilada.

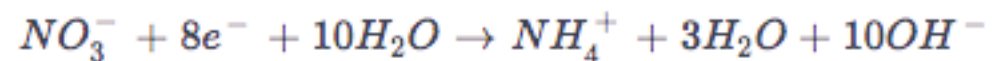
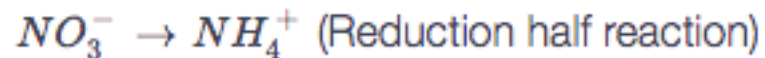
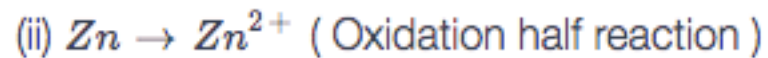
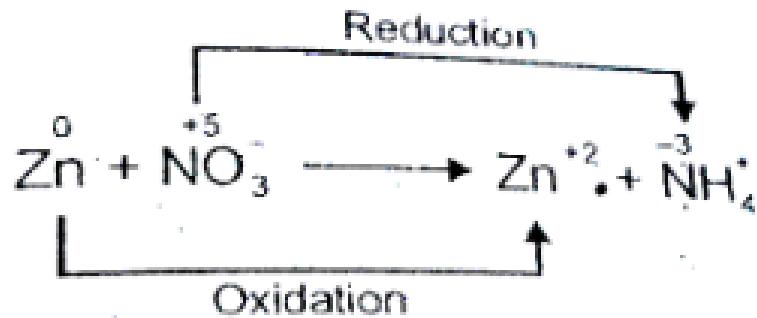
# Aula experimental

- **IDENTIFICAÇÃO DE  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$**



# Aula experimental

- IDENTIFICAÇÃO DE  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$



# Aula experimental

## • **SEPARAÇÃO DE $\text{NO}_2^-$ e $\text{NO}_3^-$**

A eliminação de  $\text{NO}_2^-$  pode ser feita com ureia,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NH}_4\text{Cl}$

