

AULA 13

Equilíbrio de Oxirredução

Objetivos

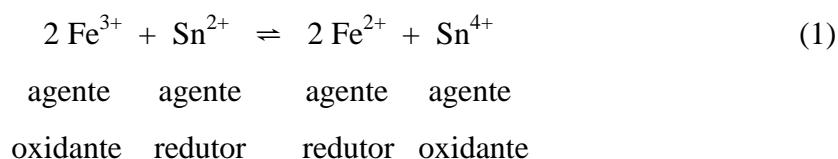
- ✓ Identificar as reações de oxidação e de redução.
- ✓ Escrever uma reação de oxirredução a partir das semi-reações de oxidação e de redução.
- ✓ Definir agente oxidante e agente redutor.
- ✓ Definir potencial de eletrodo.
- ✓ Compreender o funcionamento de uma célula eletroquímica.
- ✓ Conhecer a função de todos os componentes de uma célula eletroquímica.
- ✓ Definir potencial padrão de eletrodo.
- ✓ Determinar o potencial de um eletrodo e o potencial de uma célula galvânica usando a equação de Nernst.
- ✓ Relacionar a constante de equilíbrio de uma reação com o potencial da célula galvânica usando a equação de Nernst.

O Processo de Oxidação-Redução

Uma reação de **oxidação-redução** ou de **oxirredução** ocorre quando os reagentes sofrem uma variação no número de oxidação. Na **oxidação** há uma **perda** de elétrons, e o processo resulta no aumento no número de oxidação da espécie, enquanto que, na **redução** há um **ganho** de elétrons, e o processo resulta na diminuição no número de oxidação. Como elétrons livres não existem em solução, condição da eletroneutralidade, uma oxidação (perda de elétrons) tem que ser sempre acompanhada da correspondente redução (ganho de elétrons). A espécie que causa a oxidação é denominada **agente oxidante** ou, simplesmente, **oxidante**, e a que causa a redução é o **agente redutor** ou **redutor**. Para uma oxidação ocorrer, o agente oxidante precisa receber um ou mais elétrons da substância que

está sendo oxidada, logo o agente oxidante sofre uma redução. Inversamente, um agente redutor é oxidado em uma reação química de oxirredução.

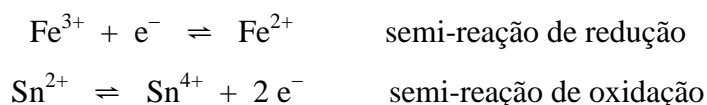
Por exemplo, na reação direta



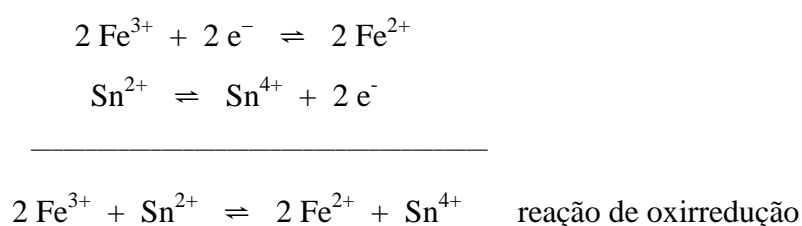
o íon ferro (III), Fe^{3+} , é reduzido pelo agente redutor íon estanho (II), Sn^{2+} , e o íon estanho (II), Sn^{2+} é oxidado pelo agente oxidante íon ferro (III), Fe^{3+} .

É conveniente escrever as reações de oxirredução em duas etapas, denominadas **semi-reações**. Uma semi-reação é a representação individual do processo de oxidação ou de redução.

A reação (1) pode ser entendida como a soma de duas semi-reações, desde que devidamente balanceadas:



No processo global, o número de elétrons doados tem que ser igual ao número de elétrons recebidos, portanto, a semi-reação do ferro tem que ser multiplicada por 2.



Potencial Eletroquímico (Força dos Oxidantes e Redutores)

O conhecimento da força relativa dos oxidantes e redutores é de grande importância para a Química Analítica, pois permite prever tanto a direção quanto a extensão das reações de oxirredução. Já foi estudado no tópico equilíbrio ácido-base, que a força de um ácido

está relacionada com sua habilidade em doar prótons, assim como a força de uma base está relacionada com sua habilidade em receber prótons. Por analogia, a força de um redutor pode ser relacionada com sua habilidade em doar elétrons e a força de um oxidante pode ser relacionada com sua habilidade em receber elétrons.

1. Potencial de eletrodo

De forma simplificada, um metal pode ser considerado como sendo formado por íons fixos e elétrons móveis, responsáveis pela condução de eletricidade. Se uma barra metálica é colocada em uma solução contendo íons do metal, haverá uma distribuição dos íons entre a barra e a solução porque, em geral, a atividade do íon no metal é diferente da atividade do íon na solução. A distribuição dos íons ocorre até o sistema atingir um estado de equilíbrio.

Consideremos a situação mostrada na Figura 1 que representa um metal em contato com uma solução de seus íons. O metal é denominado eletrodo.

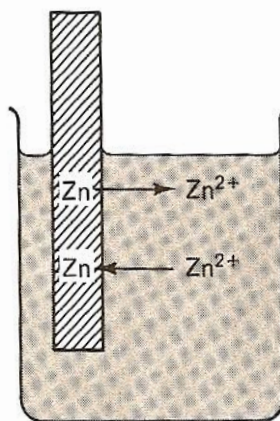
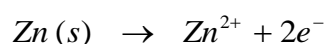


Figura 1: Eletrodo zinco-solução de íon zinco

1) Átomos de zinco do metal se oxidam, passando para a solução como íons zinco (II), Zn^{2+} , e deixando no metal dois elétrons. O metal, conseqüentemente, fica negativo.

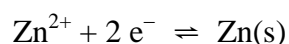


2) Íons zinco (II), Zn^{2+} , da solução se reduzem, adquirindo dois elétrons do metal e se depositam como átomos de zinco. O metal, conseqüentemente, fica positivo.



Essas semi-reações são denominadas **reações de eletrodo**.

3) Na condição de equilíbrio temos:

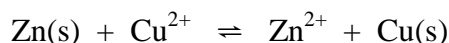


4) Se o eletrodo vai se tornar positivo ou negativo depende de qual tendência é maior, a de ganhar ou de perder elétrons.

5) As forças de Coulomb manterão os íons juntos a barra metálica de modo que as cargas ficam localizadas na interface. À dupla camada elétrica formada corresponde uma diferença de potencial elétrico entre o metal e a solução. Esta diferença de potencial é denominada **potencial de eletrodo (E)**. Se o sinal e a grandeza da carga líquida adquirida pelo eletrodo forem determinados, temos uma medida quantitativa da tendência relativa do zinco, Zn, ser oxidado ou do íon zinco (II), Zn^{2+} , ser reduzido. O valor absoluto do potencial de eletrodo não pode ser medido, mas a diferença de potencial entre dois eletrodos pode ser medida com precisão.

Células Eletroquímicas

No laboratório é fácil demonstrarmos que a seguinte reação ocorre espontaneamente:

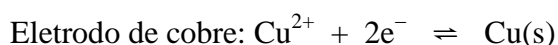
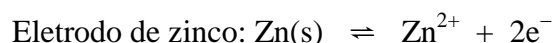


Na reação, cada átomo de zinco fornece dois elétrons para os íons cobre (II), Cu^{2+} . Se for feita uma montagem na qual o zinco sólido, $Zn(s)$, e os íons cobre (II), Cu^{2+} , não

fiquem em contato direto um com o outro, os elétrons transferidos podem criar um fluxo através de um circuito externo, gerando assim, uma fonte de eletricidade utilizável. Tais sistemas são conhecidos como baterias, mas quimicamente recebem o nome mais restrito de **células eletroquímicas**. Quando uma bateria está se descarregando, o seu comportamento é o de uma **célula galvânica** mas, quando a mesma está se carregando, é chamada de **célula eletrolítica**. Em outras palavras, se a célula opera produzindo energia elétrica é denominada célula galvânica, mas se opera consumindo energia elétrica é denominada célula eletrolítica.

Uma célula galvânica típica é mostrada na Figura 2. As lâminas de zinco e cobre mergulhadas em soluções dos seus íons, respectivamente, são os eletrodos da célula e o tubo em U invertido, conectando as duas soluções, é denominado **ponte salina**. A ponte salina é constituída de uma solução saturada de um sal (solução eletrolítica) e tem como função a condução de íons.

As semi-reações que ocorrem nos dois eletrodos são:



Quando um átomo de zinco deixa o metal e passa para a solução como íon zinco, dois elétrons permanecem no metal, tornando-o negativamente carregado. No eletrodo de cobre, o processo inverso causa uma condição de deficiência de elétrons, resultando em um metal positivamente carregado. Os elétrons fluem através de um fio condutor (circuito externo) no sentido do eletrodo onde são formados (eletrodo negativo) para o eletrodo onde são consumidos (eletrodo positivo).

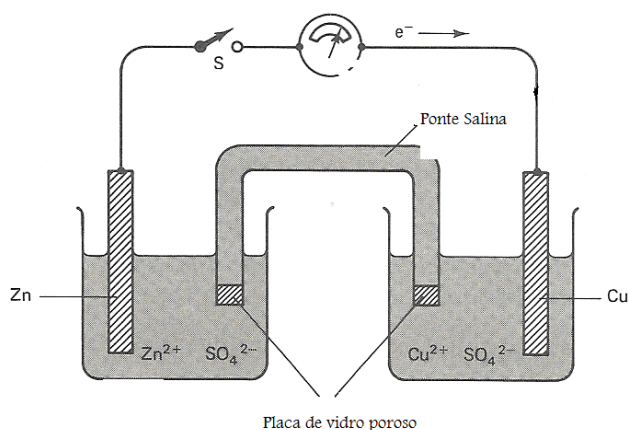
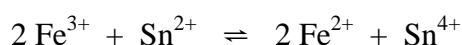


Figura 2: Célula galvânica com ponte salina. A seta mostra a direção do fluxo de elétrons quando a chave S é fechada.

1. Anodo e Catodo

Cada eletrodo em uma célula é definido em termos da reação que ocorre na sua superfície, e não em termos da sua carga elétrica. O **anodo** é o eletrodo no qual ocorre a oxidação e o **catodo** é aquele no qual ocorre a redução. Essas definições se aplicam tanto as células galvânicas como as células eletrolíticas.

Os eletrodos de zinco e cobre na célula da Figura 2 não são somente condutores de eletricidade, mas também, são reagentes e produtos da reação da célula. No entanto, em algumas células podemos ter metais que são apenas condutores e não estão diretamente envolvidos na reação da célula. Esses **eletrodos inertes** simplesmente atuam como um banco de elétrons, doando elétrons para as espécies em solução e recebendo elétrons das espécies em solução. A Figura 3 mostra um esquema desse tipo de célula. A reação que ocorre é:



No béquer da esquerda, os íons estanho (II), Sn^{2+} , se encaminham para o fio de platina, Pt, para liberar dois elétrons à medida que se oxidam a íons estanho (IV), Sn^{4+} , conseqüentemente, tornando o metal negativo (anodo). No eletrodo de platina do béquer da direita, os íons ferro (III), Fe^{3+} , se reduzem a íons ferro (II), Fe^{2+} , pela captura de um elétron (catodo).

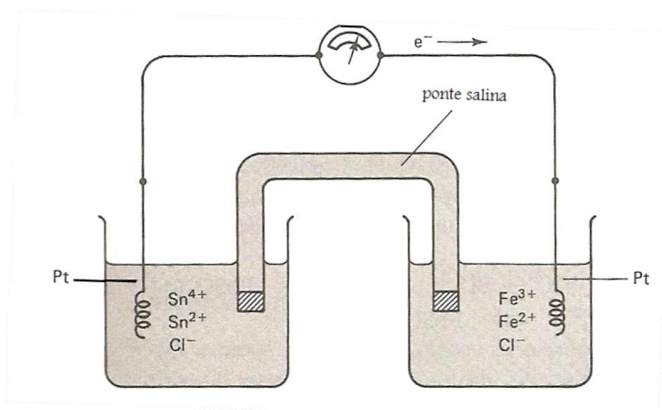


Figura 3: Célula galvânica com eletrodos metálicos inertes

2. Ponte salina

Se as reações nos eletrodos ocorrerem em qualquer extensão mensurável, deve haver um caminho para os íons se moverem entre as soluções a fim de manter a condição de eletroneutralidade. Quando um átomo de zinco é oxidado e passa para a solução como um íon, a solução adquire uma carga líquida positiva de 2 unidades. Se esta carga não for diminuída, ela inibirá a formação de íons zinco adicionais. O mesmo argumento se aplica à solução de cobre, exceto que a carga líquida será negativa. A ponte salina permite que os íons fluam para dentro e para fora das soluções à medida que for necessário para manter a eletroneutralidade da solução.

Assim, é possível traçar o fluxo completo da corrente na célula. A eletroneutralidade pode ser mantida pelo fluxo da esquerda para a direita dos íons positivos (Figura 4a) e/ou da direita para a esquerda dos íons negativos (Figura 4b) através das soluções. Analisando a Figura 4a, observa-se que para cada íon zinco (II), Zn^{2+} , que vai para a solução, outro íon zinco (II), Zn^{2+} , deixa a solução se movendo pela ponte salina. Por sua vez, a ponte salina mantém a sua eletroneutralidade pela passagem de dois íons potássio, cuja carga é +1, para a solução de cobre. Esses dois íons positivos são exatamente os necessários para repor o íon cobre, cuja carga é +2, reduzido no eletrodo. Esse processo representa um fluxo de eletricidade positiva da esquerda para a direita através da solução. Um mecanismo alternativo para satisfazer a eletroneutralidade é mostrado na Figura 4b, onde a eletricidade flui da direita para a esquerda através da solução. Os dois processos não são mutuamente exclusivos, isto é, ambos podem (e usualmente acontece) ocorrer simultaneamente.

É desejável que o cátion e o ânion do eletrólito na ponte salina tenham, aproximadamente, a mesma mobilidade (velocidade de difusão e migração) na solução. Uma solução de cloreto de potássio preenche satisfatoriamente esse requisito, e é o eletrólito mais comumente usado em pontes salinas.

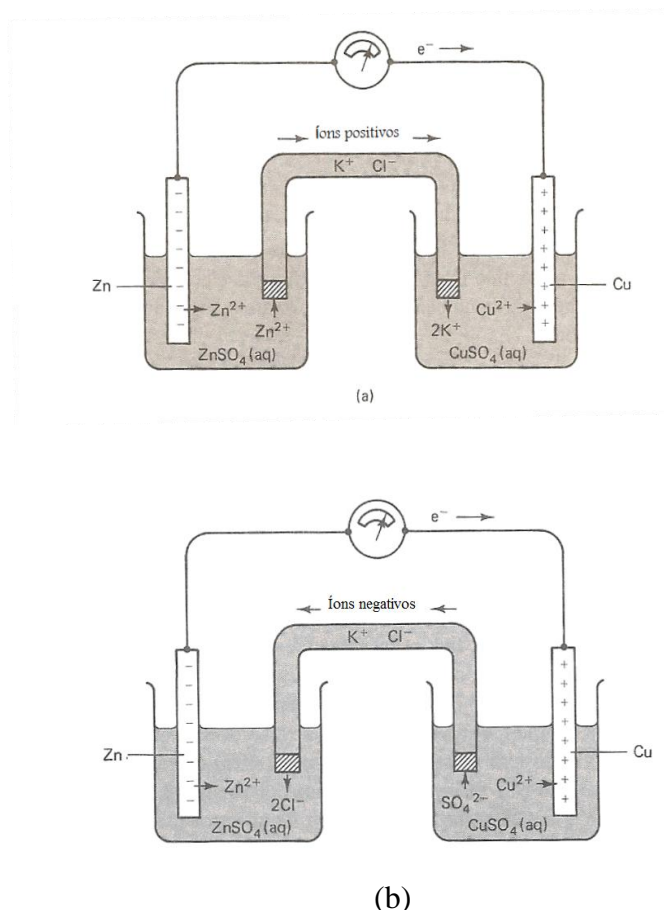
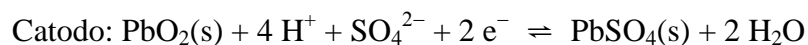
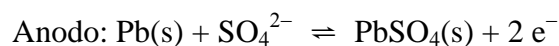


Figura 4: Movimento da carga em uma célula galvânica: a) fluxo de íons positivos da esquerda para a direita; b) fluxo de íons negativos da direita para a esquerda

3. Células galvânicas sem ponte salina

Algumas células de interesse podem ser construídas de forma que os eletrodos compartilhem um eletrólito comum, conseqüentemente eliminando a necessidade da ponte salina. A bateria de chumbo usada em automóveis é um conjunto de células desse tipo (Figura 5). As semi-reações nos eletrodos são:





Tanto o agente oxidante como o agente redutor são insolúveis, o que impede que se misturem na solução e venham reagir diretamente um com o outro.

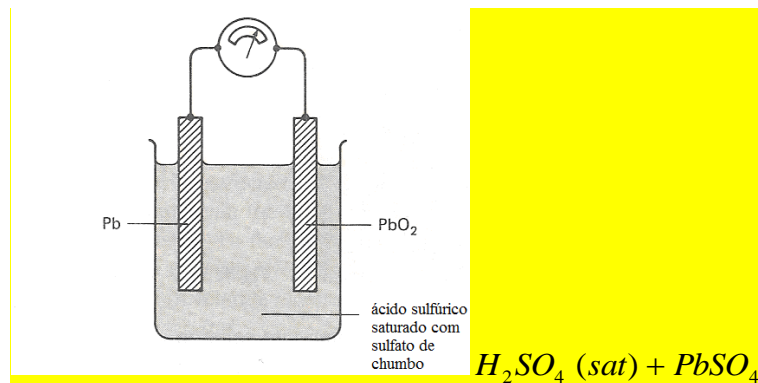
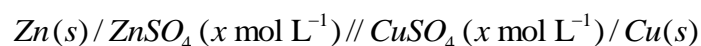


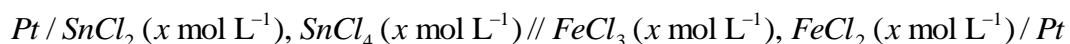
Figura 5: Célula galvânica sem ponte salina

4. Representação esquemática das células eletroquímicas

Por convenção sugerida pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os componentes químicos que constituem a célula eletroquímica são listados colocando-se as substâncias do anodo à esquerda, na ordem da oxidação e as do catodo à direita, na ordem da redução. As interfaces, onde existe uma diferença de potencial, são representadas por uma linha vertical simples. A ponte salina é representada por duas linhas verticais (duas interfaces). Assim, a célula mostrada nas Figuras 2 e 4 é representada por:



e, a célula mostrada na Figura 3 é representada por:



Os componentes da ponte salina, normalmente, não são especificados na representação esquemática da célula. Quando são conhecidas, as concentrações das várias soluções são mostradas nos parêntesis.

5. Força eletromotriz da célula eletroquímica

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 **força eletromotriz da célula (fem) ou potencial da célula (E_{cel} ou ΔE)** e é determinada pela grandeza dos potenciais dos eletrodos individuais. Pela convenção da IUPAC, a força eletromotriz de uma célula galvânica é descrita como:

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

Se forem montadas várias células, cada uma com um catodo diferente, mas o mesmo anodo, as diferenças de potencial das células serão devidas inteiramente aos potenciais dos catodos. Ou, de maneira análoga, se forem montadas várias células, cada uma com um anodo diferente, mas o mesmo catodo, as diferenças de potencial das células serão devidas inteiramente aos potenciais dos anodos. Então, como já mencionado, não é possível medir o valor absoluto do potencial de um eletrodo isolado, mas podemos medir a fem de uma célula. Para facilitar comparações, é usado um sistema de eletrodo como referência, **eletrodo padrão**, contra o qual todos os potenciais de eletrodo são medidos. Dessa maneira, foi construída uma tabela de potenciais relativos, conhecida como **série de potenciais eletroquímicos, encontrada nos livros de química que tratam do tema eletroquímica.**

6. Condições padrão

Pela observação dos processos representados nas Figuras 2 e 4 e pelas semi-reações que ocorrem em cada um dos eletrodos, fica claro que a atividade (concentração) dos íons zinco (II), Zn^{2+} , em solução afeta o potencial adquirido pelo eletrodo de zinco. Um aumento na concentração desses íons inibe a oxidação do zinco metálico e facilita a redução dos mesmos, tornando o eletrodo mais positivo. Por outro lado, um decréscimo na concentração inibe a redução dos íons zinco (II), Zn^{2+} , e facilita a oxidação do zinco metálico, e o eletrodo se torna mais negativo. Da mesma forma, a concentração dos íons cobre (II), Cu^{2+} , em solução afeta o potencial adquirido pelo eletrodo de cobre. Um

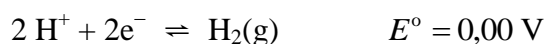
aumento na concentração desses íons facilita a redução dos mesmos e torna o eletrodo mais positivo, enquanto que um decréscimo na sua concentração dificulta a redução, tornando o eletrodo menos positivo.

Assim, o uso efetivo dos potenciais de eletrodo é limitado, a menos que se conheça a concentração da solução, na qual eles estão sendo medidos. Quando todas as substâncias envolvidas na semi-reação estão presentes em concentrações do estado padrão, o eletrodo tem o seu **potencial padrão**, E° .

Vale lembrar que, a atividade de uma espécie em solução é aproximadamente igual a sua concentração, especialmente em soluções diluídas; a atividade de uma substância pura (sólida ou líquida) é definida como a unidade e a atividade de um gás é igual a sua pressão parcial. Nas condições padrão, a concentração das soluções é de 1 mol L⁻¹ e a pressão atmosférica é de 1 atm.

7. Eletrodo padrão de hidrogênio

O eletrodo padrão universalmente aceito é o **eletrodo padrão de hidrogênio** (EPH), mostrado na Figura 6. A parte metálica do eletrodo consiste de uma pequena lâmina de platina recoberta com uma camada de platina finamente dividida (negro de platina, devido à sua aparência escura). A lâmina é imersa em uma solução ácida, com atividade em íon hidrogênio igual a 1 e pela qual passa gás hidrogênio a uma pressão parcial de 1 atm. O negro de platina tem uma grande superfície de contato, o que permite a adsorção de uma quantidade significativa do gás hidrogênio, o qual entra em contato com os íons hidrogênio na superfície do metal. O eletrodo de platina adquire um potencial que é determinado pelas tendências relativas do íon H⁺ se reduzir e do H₂(g) se oxidar, embora não se tenham maneiras de determinar esse valor. Por convenção, o potencial desse eletrodo é considerado igual a zero, em todas as temperaturas.



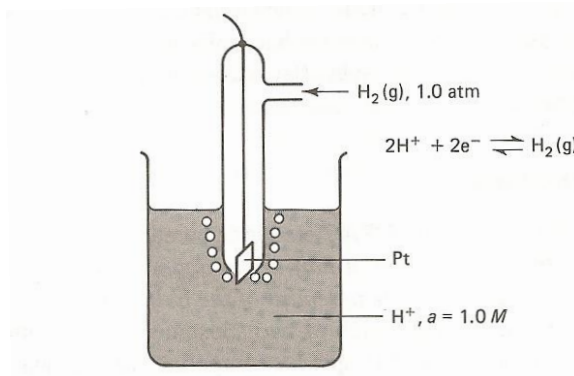


Figura 6: Eletrodo padrão de hidrogênio

8. Medidas dos potenciais padrão de eletrodo

Para se medir os potenciais padrão de eletrodo deve ser montada uma célula como mostrada na Figura 7. O potencial dessa célula é a diferença entre os potenciais padrão de eletrodo do metal e do eletrodo padrão de hidrogênio.

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{M}}^{\circ} - E_{\text{EPH}}^{\circ}$$

Como o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio é definido como zero, então:

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{M}}^{\circ} - 0 = E_{\text{M}}^{\circ}$$

e o potencial dessa célula particular é o potencial padrão de eletrodo do metal, M. Essa é a **única** célula cujo potencial pode ser referido como o potencial de eletrodo do metal e representado pelo símbolo E° ou E . O símbolo ΔE ou E_{cel} será usado para designar o potencial das outras células.

O sinal do potencial de eletrodo é arbitrário, dependendo apenas de como são subtraídos os potenciais dos eletrodos na Figura 7. Durante os primeiros anos da eletroquímica moderna não havia consenso no uso desses sinais. Em 1953, a IUPAC propôs que o sinal do potencial de eletrodo fosse igual ao da carga adquirida pelo eletrodo quando participando da célula formada com o EPH. Essa convenção tem sido aceita pela maioria das sociedades de química e será adotada neste texto.

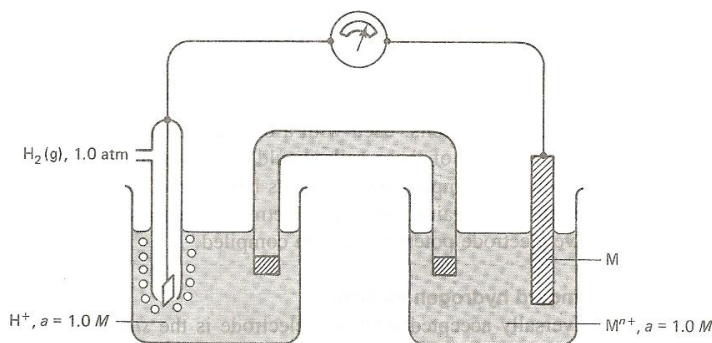
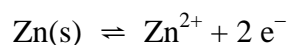


Figura 7: Célula galvânica para medida do potencial padrão de eletrodo

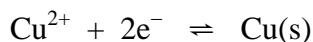
A carga no eletrodo metálico na célula da Figura 7 pode ser determinada pela observação tanto da direção do fluxo de elétrons no circuito externo, como pela reação que ocorre no eletrodo.

Quando o eletrodo metálico é o zinco, a diferença de potencial é 0,762 V e os elétrons fluem do eletrodo de zinco para o eletrodo de platina, o que significa que o zinco é o eletrodo negativo. Chegamos à mesma conclusão quando verificamos que a reação no eletrodo de zinco é:



o que indica que os átomos de zinco vão para a solução como íons zinco (II), Zn^{2+} , deixando seus elétrons no metal. Assim, de acordo com a convenção aceita, o potencial padrão de eletrodo para a semi-célula de zinco é -0,762 V.

Quando o eletrodo metálico é o cobre, a voltagem é 0,339 V e os elétrons fluem do eletrodo de platina para o eletrodo de cobre, o que significa que o cobre é o eletrodo positivo. Chegamos à mesma conclusão quando verificamos que a reação no eletrodo de cobre é:



o que indica que os íons cobre (II), Cu^{2+} , deixam a solução consumindo os elétrons da placa e se depositam no metal na forma de cobre sólido. Assim, de acordo com a convenção aceita, o potencial padrão de eletrodo para a semi-célula de cobre é +0,339 V.

Os potenciais padrão de eletrodo para outras numerosas semi-células podem ser medidos de maneira similar. Os valores de E° para as semi-células são, usualmente, arranjados em ordem numérica crescente do seu potencial de redução, como mostrado no Quadro 1.

Quadro 1 - Lista abreviada dos potenciais de eletrodo (Série Eletroquímica)

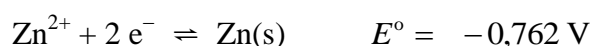
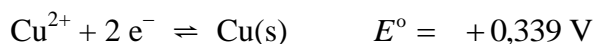
Semi-reação	E° (V)
$\text{Al}^{3+} + 3 e^{-} \rightleftharpoons \text{Al (s)}$	-1,677
$\text{Zn}^{2+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$	-0,762
$\text{Cd}^{2+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons \text{Cd(s)}$	-0,402
$\text{AgI(s)} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{I}^{-}$	-0,152
$2 \text{H}^{+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{Sn}^{4+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,141
$\text{VO}^{2+} + 2 \text{H}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,337
$\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^{+} + 4 e^{-} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{MnO}_4^{-} + 8 \text{H}^{+} + 5 e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,507

Fonte: Harris, Daniel C., Análise Química Quantitativa, 6ª Ed, 2005, RJ.

Uma consequência importante da convenção da IUPAC, em relação ao sinal do potencial de eletrodo é que: *à medida que aumenta a tendência da reação de uma semi-célula ocorrer na direção da redução, aumenta também o potencial de eletrodo da semi-célula, isto é, o seu valor torna-se mais positivo*. Pode-se determinar, então, entre duas substâncias, qual é o melhor agente oxidante, ou seja, qual das substâncias será mais facilmente reduzida, pela simples comparação dos seus respectivos potenciais de eletrodo.

Exemplo:

O íon cobre (II), Cu^{2+} , é um agente oxidante mais forte do que o íon zinco (II), Zn^{2+} , uma vez que o potencial de eletrodo para a semi-célula Cu^{2+}/Cu é mais positivo do que o da semi-célula Zn^{2+}/Zn . Em outras palavras, o potencial de redução do cobre é maior do que o potencial de redução do zinco.



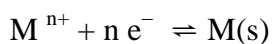
Para um melhor entendimento das propriedades das reações dos agentes oxidantes e redutores, pode ser útil o uso do conceito dos conjugados de maneira análoga ao que é usado no equilíbrio ácido-base. Considerando-se as formas oxidadas e reduzidas de uma substância como sendo um agente oxidante e o seu agente redutor conjugado, fica fácil entender que as suas forças relativas estão inversamente relacionadas. Assim, se o MnO_4^{-} é um bom agente oxidante devido ao seu potencial de eletrodo ser muito positivo (1,507 V), o seu conjugado, Mn^{2+} , deve ser considerado um pobre agente redutor. Inversamente, o Al^{3+} é um pobre agente oxidante porque o seu potencial de eletrodo é -1,677 V, o que significa que o Al (s) é um bom agente redutor.

9. Efeito da concentração no potencial de eletrodo

Como já mencionado, a tendência de uma reação química ocorrer depende não apenas da natureza química dos reagentes, mas também das suas concentrações. Como o potencial de eletrodo é uma medida da tendência relativa de ocorrer uma reação de oxirredução, então o seu valor também depende da concentração dos íons na semi-célula de medida. A relação quantitativa entre a concentração e o potencial de eletrodo foi primeiramente descrita pelo químico alemão Walther Nernst e a equação tem o seu nome.

Os valores tabelados dos potenciais padrão de eletrodo foram determinados nas condições padrão de atividade, temperatura e pressão, ou seja, atividade das espécies em solução igual a unidade, temperatura de 25 °C e pressão igual a 1 atm. Quando tais condições são modificadas, o Princípio de Le Chatelier permite prever, qualitativamente, a tendência do sistema.

Se considerarmos a semi-reação genérica



Um aumento na concentração dos íons M^{n+} em solução desloca o equilíbrio no sentido da reação de redução para consumir os íons em excesso. Portanto, a força oxidante dos íons M^{n+} aumenta. Inversamente, a diminuição da concentração dos íons aumenta a sua força redutora.

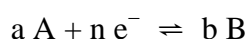
Quantitativamente, os critérios de espontaneidade e equilíbrio são melhores descritos pela energia livre de Gibbs, G .

A energia livre de uma substância é dada por:

$$G = G^{\circ} + RT \ln a \quad (1)$$

onde: R = constante dos gases; T = temperatura absoluta e a = atividade da substância.

A convenção da IUPAC para os potenciais de eletrodo requer que se represente uma semi-célula com a semi-reação escrita na forma da redução. Assim, para a semi-reação genérica:



a variação da energia livre para essa semi-reação é dada por:

$$\Delta G = G_B^b - G_A^a$$

$$G_A = G_A^{\circ} + RT \ln a_A \quad \text{e} \quad G_B = G_B^{\circ} + RT \ln a_B$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_B)^b}{(a_A)^a} \quad (2)$$

onde, ΔG° = variação da energia livre padrão.

A variação da energia livre de uma semi-reação está associada ao potencial de eletrodo pelas equações:

$$\Delta G = -nFE \quad (3)$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (4)$$

onde: E = potencial de eletrodo de redução, E° = potencial padrão de eletrodo de redução, n = número de elétrons que participam da semi-reação, F = constante de Faraday.

Substituindo as equações (3) e (4) em (2), obtém-se a **Equação de Nernst** que relaciona o potencial de eletrodo com a temperatura e a atividade das espécies.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_B)^b}{(a_A)^a}$$

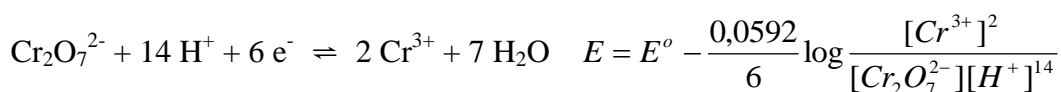
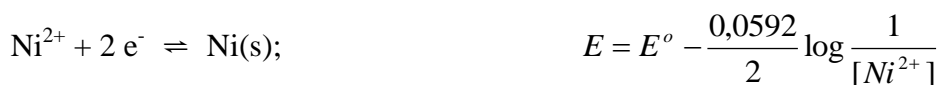
Como já mencionado $a_A = f [A]$, onde f é o coeficiente de atividade e $[A]$ é a concentração em mol L⁻¹, e, como, normalmente, se trabalha com soluções diluídas, $f = 1$. Portanto, a equação de Nernst será função da concentração das espécies envolvidas na semi-reação:

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

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:

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

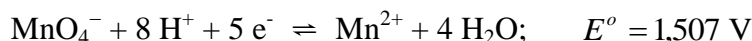
A seguir serão mostrados alguns exemplos da equação de Nernst para diferentes tipos de semi-reações:



Exemplo

Calcular o potencial de eletrodo da semi-célula contendo permanganato de potássio, KMnO_4 , 0,100 mol/L e cloreto de manganês, 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:



para a qual a equação de Nernst é:

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

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

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

Usos dos Potenciais de Eletrodo

Até este ponto já discutimos como os potenciais padrão de eletrodo podem ser usados para prever a direção de uma reação de oxirredução. Com a equação de Nernst, podemos calcular o potencial das células, nas quais as substâncias participantes não estão nas condições padrão. Esse potencial é uma medida quantitativa da força motora da reação de oxirredução. Além disso, os potenciais de eletrodo podem também ser usados para calcular constantes de equilíbrio para as reações.

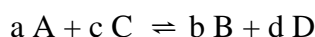
1. Cálculo do potencial da célula

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

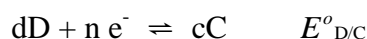
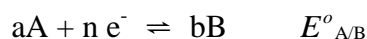
$$E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$$

Como o potencial de cada um dos eletrodos depende das concentrações das substâncias que constituem cada semi-célula, então, o potencial da célula é, também, dependente das concentrações. Para calcular esse potencial, os potenciais de eletrodo individuais são determinados e subtraídos.

Assim, para a reação de oxirredução genérica:



temos as duas semi-reações:



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:

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

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

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

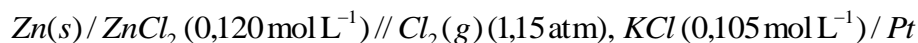
$$E_{\text{cel}} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[B]^b}{[A]^a} + \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c}{[D]^d}$$

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

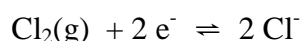
$$\text{onde } E^{\circ}_{\text{cel}} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}}$$

Exemplo

Calcule o potencial da seguinte célula:



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



para a qual a equação de Nernst é:

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

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):

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

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

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

Importante

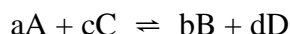
Algumas vezes não se sabe, de antemão, se um eletrodo se comporta como anodo ou como catodo em uma célula. Isto, porque não se tem a representação esquemática da célula ou porque a mesma não está escrita conforme as recomendações da IUPAC. Neste caso, a classificação como catodo ou anodo será feita em função do cálculo dos potenciais de

eletrodo. Aquele que tiver maior potencial de redução será o catodo e o que tiver menor potencial de redução será o anodo da célula.

2. Extensão de uma reação: A constante de equilíbrio

Anteriormente, mostramos que o potencial da célula é uma medida da força eletromotriz da reação que acontece na mesma. Quanto maior a força eletromotriz mais completa é a reação. No entanto, já conhecemos um outro termo que mede a extensão de uma reação - a constante de equilíbrio. Uma vez que E_{cel} e K_{eq} estão relacionados com o mesmo parâmetro (ΔG), deve haver uma relação entre eles.

Considerando a reação de oxirredução genérica



e $E_{A/B} > E_{D/C}$, temos que o potencial da célula desenvolvido pela reação é dado por:

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

No equilíbrio a variação da energia livre da reação é zero, logo E_{cel} também é zero. Portanto, o sistema estará em equilíbrio se:

$$E_{A/B} = E_{D/C}$$

Usando a equação de Nernst para expressar os valores dos potenciais do catodo e do anodo temos:

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

Se o número de elétrons for diferente nas duas semi-reações, eles devem ser igualados antes de escrevermos a equação de Nernst. Rearranjando a equação, e agrupando os termos logarítmicos, temos:

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

Observemos que o termo logarítmico é a constante de equilíbrio para a reação.
Assim,

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

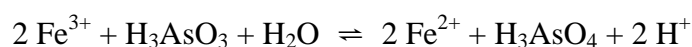
ou

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

Convém lembrar que n é o número de elétrons envolvidos na reação de oxirredução e E° são os potenciais de redução padrão dos eletrodos.

Exemplo

Calcule a constante de equilíbrio para a reação:



A reação pode ser dividida em duas semi-reações:



A semi-reação do ferro foi multiplicada por 2 para igualar o número de elétrons.

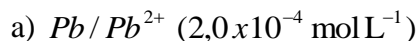
Nesse caso, o íon ferro (III), Fe^{3+} , está sendo reduzido e o ácido arsenioso, H_3AsO_3 , oxidado, então:

$$\log K_{eq} = \frac{2(0,771 - 0,575)}{0,0592} = 6,62$$

$$K_{eq} = 10^{6,62} = 4,2 \times 10^6 \quad (\text{Reação espontânea})$$

Autoavaliação

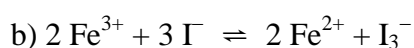
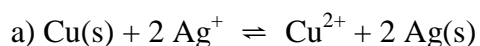
1) Indique se cada semi-célula se comporta como anodo ou catodo quando acoplada ao eletrodo padrão de hidrogênio em um célula galvânica. Escreva as equações das reações de cada semi-célula, anote o potencial padrão. Calcule, então, o potencial da semi-célula.



2) Uma mistura de ácido arsenioso, H_3AsO_3 , $0,150 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido arsênico, H_3AsO_4 , $0,061 \text{ mol L}^{-1}$ tem um potencial de eletrodo de $0,494 \text{ V}$. Qual é o pH dessa solução? Consulte a tabela eletroquímica para montar a equação da reação e anote o potencial padrão.

3) Dez mililitros de uma solução de Cr^{3+} $0,084 \text{ mol L}^{-1}$ e Cr^{2+} $0,119 \text{ mol L}^{-1}$ e misturada com uma solução de V^{3+} $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ e V^{2+} $0,090 \text{ mol L}^{-1}$. Consulte a série eletroquímica para montar as equações das reações, anote o potencial padrão e calcule o potencial inicial da célula. Essa reação é espontânea?

4) Calcule a constante de equilíbrio de cada uma das seguintes reações:



Escreva as equações das semi-reações, anote o potencial padrão de cada semi-célula e então, calcule o potencial inicial da célula.