

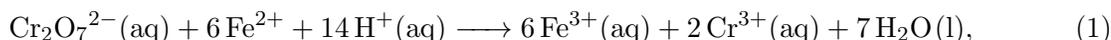
Equilíbrio Químico: Eletroquímica

Química Geral Teórica

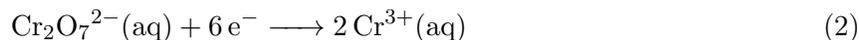
Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Reações eletroquímicas podem transformadas em combinações de semirreações

Uma classe importante de reações é aquelas em que há uma transferência de elétrons entre os participantes da reação. Nelas, um reagente é o **agente oxidante** (que sofre **redução**) e o outro é o **agente redutor** (que sofre **oxidação**). Por exemplo, na reação:



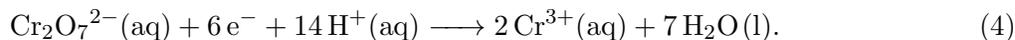
podemos identificar prontamente que os íons Fe^{2+} serão oxidados para Fe^{3+} , assim o Fe(II) cumpre o papel de agente redutor. Podemos identificar, também, que o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ possui dois átomos de cromo com um estado de oxidação (N_{ox}) bastante elevado, Cr(VI), sendo o agente oxidante da reação. Como cada componente de uma reação eletroquímica tem uma capacidade intrínseca de movimentar elétrons, é comum separar uma reação eletroquímica em duas semirreações. No caso da Equação 1, temos a semirreação não balanceada da redução do dicromato:



e a semirreação de oxidação do ferro:



Observe que a Equação 2 está bastante incompleta: no lado esquerdo há sete átomos de oxigênio que não aparecem no seu lado direito. É bastante comum ser apresentado a semirreações incompletas e a estratégia para resolvê-las é procurar meios de formar água. No caso da Equação 2, esses sete átomos de oxigênio podem ser usados para a formação de água. Como cada um tem $N_{ox} = -2$, então adicionamos à semirreação 14H^+ :



Balancear equações eletroquímicas exige, em primeiro lugar, separar as semirreações, considerar se é necessário elementos ácidos ou básicos, considerar a conservação da massa e da carga em ambos os lados do processo e juntar as semirreações de forma que a carga da reação redox seja a mesma em ambos os lados da reação. Não podem sobrar elétrons na equação química final.

2 Células Galvânicas

Uma célula eletroquímica é um dispositivo em que uma corrente elétrica é produzida por uma reação química espontânea ou é usada para provocar uma reação não espontânea. Há um componente oxidante e um componente redutor. Quando a reação ocorre espontaneamente, a célula eletroquímica é chamada de **célula galvânica**; quando a reação é forçada, falamos de uma **célula eletrolítica**.

Considere a reação eletroquímica de oxidação do zinco metálico pelo íon Cu(II):

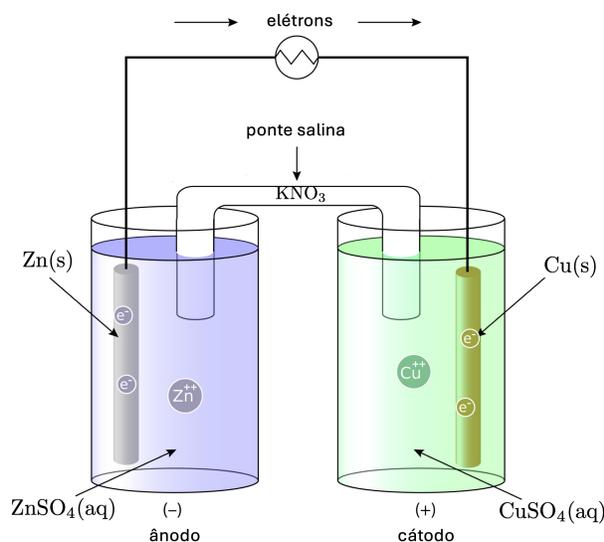
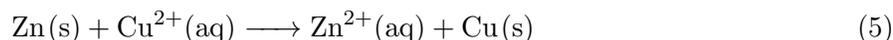
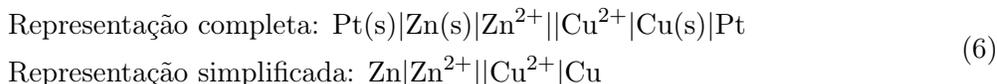


Figura 1: Célula de Daniell.

A reação da Equação 5 acontece naturalmente mediante o contato de uma placa de zinco e uma solução de sulfato de cobre (dica: pesquise uma foto na internet), mas pode ser feita por meio da separação dos seus componentes em **eletrodos** em uma célula galvânica. Na representação diagramática da célula, os eletrodos são incluídos nas extremidades. Substâncias insolúveis e gases são colocados em posições interiores próximas aos eletrodos e substâncias solúveis são colocadas próximas ao centro do diagrama. Em um diagrama completo, incluímos o estado de agregação e as concentrações ou atividades dos componentes solúveis. Separações de fase são indicadas por uma barra vertical; duas barras verticais representam uma ponte salina. Espécies solúveis diferentes na mesma fase são separadas por vírgulas. Podemos transformar o sistema eletroquímico da Equação 5 como:



Esse é exemplo clássico de célula galvânica, a **célula de Daniell**, composta por duas meias-células separadas por uma ponte salina que impede a mistura das duas soluções, mas que permite o fluxo de cargas entre as duas meias-células. Cada meia-célula consiste de um metal, zinco ou cobre, imerso em uma solução de um respectivo sal bastante solúvel, ZnSO_4 e CuSO_4 respectivamente. Os eletrodos são conectados pelo exterior por fios de platina. A Figura 1 contém uma ilustração da célula de Daniell; observe que a presença da ponte salina é extremamente importante para garantir o fluxo de cargas. Diz-se que ela “fecha o circuito.” Definimos a diferença de potencial elétrico (ddp) da célula (ou força eletromotriz) (\mathcal{E}) como a diferença entre os potenciais das meias-células; o potencial do **catodo** (onde ocorre a **redução**, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$) menos o potencial do **anodo** (onde ocorre a **oxidação**, $\text{Zn(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$). Nas representações esquemáticas, como as da Equação 6 iniciamos a descrição da célula pelo ânodo e concluímos no cátodo.

A passagem de corrente em uma célula galvânica é consequência da espontaneidade do processo, logo podemos dizer que a energia livre de Gibbs de reação é igual a:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_R \quad (7)$$

em que o quociente de reação deve ser escrito em termos das **atividades** dos componentes.

$$Q = \frac{a_{\text{Cu(s)}} a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn(s)}} a_{\text{Cu}^{2+}}} = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (8)$$

em que a_X , a atividade da espécie X, é igual a:

$$a_X = \frac{\gamma_X[X]}{c^\circ}. \quad (9)$$

Vimos em aulas anteriores que γ_X , o coeficiente de atividade, é um fator multiplicativo associado à interação da espécie X com o ambiente e que $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ para soluções, o que torna a atividade algo adimensional. No caso de sólidos e líquidos puros $\gamma = 1$ porque não há efeito atenuante ou intensificador de interações intermoleculares quando as substâncias estão separadas e puras em uma única fase, e a razão $[X]/c^\circ = 1$ porque o sólido e o líquido estão em suas condições padrão. Assim, a Equação 7 pode ser reescrita para a célula galvânica de Daniell como:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}. \quad (10)$$

Se a solução estiver diluída o suficiente:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}. \quad (11)$$

Por convenção, as concentrações ou atividades das espécies resultantes da oxidação do agente redutor ([Red]) são colocadas no numerador e as concentrações da espécie oxidante ([Ox]) é colocada no denominador. Assim, para a célula de Daniell:

$$Q_R = \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

3 Reações eletroquímicas e a Equação de Nernst

Vimos em aulas anteriores que a energia livre de Gibbs é o trabalho máximo que uma reação química pode realizar. No caso de reações eletroquímicas, esse trabalho envolve a movimentação de cargas – elétrons ou íons – em um sistema, logo $\Delta_r G$ é associado a uma diferença de potencial elétrico na célula eletroquímica:

$$\Delta_r G = -nF\mathcal{E}, \quad (12)$$

em que n é a quantidade de matéria (“número de mols”) de elétrons movidos na reação eletroquímica balanceada e F é a constante de Faraday, igual a carga de 1 mol de elétrons, $96\,485.3 \text{ C mol}^{-1}$. Podemos escrever a Equação 7 em termos dos potenciais de reação:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q_R, \quad (13)$$

em que \mathcal{E}° é o chamado potencial padrão de reação ou potencial padrão da célula. Chamamos a Equação 13 de Equação de Nernst. Para a célula de Daniell, ela é escrita como:

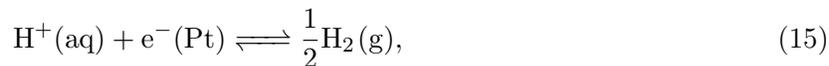
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Note que a Equação de Nernst permite que se acompanhe a evolução de uma reação de acordo com a sua distância do equilíbrio. Quando um voltímetro acoplado a um sistema eletroquímico indicar voltagem nula, sabemos que o equilíbrio foi atingido. Como não é possível medir diretamente a energia livre, temos uma forma eficiente de saber a direção de um processo eletroquímico. Também é possível descobrir a constante de equilíbrio da reação quando $\mathcal{E} = 0$:

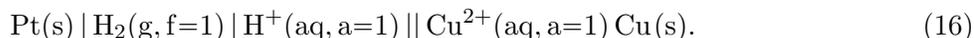
$$\ln K = \frac{nF\mathcal{E}^\circ}{RT}. \quad (14)$$

4 Cada semirreação tem um potencial padrão associado

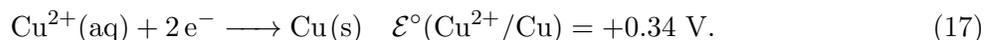
Reações eletroquímicas possuem um potencial padrão associado que normalmente é medido com o auxílio de um eletrodo padrão, o eletrodo de redução de íons H^+ :



em que o elétron está no eletrodo de platina (Pt). O potencial dessa semirreação, por definição é $\mathcal{E}^\circ = 0$. Para medir o potencial a semirreação de redução do íon Cu^{2+} , podemos realizar o seguinte experimento:



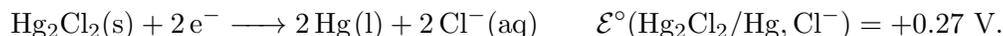
em que f é a fugacidade do gás hidrogênio ($f = \phi P_{\text{parcial}}$), e a corresponde às atividades dos íons do problema. Note que o eletrodo padrão de hidrogênio está no ânodo, indicando que os elétrons são retirados de moléculas de H_2 e reduzem os íons Cu^{2+} presentes no cátodo. Como o potencial de célula do eletrodo padrão de hidrogênio é, por definição, zero, então a medida realizada corresponde ao potencial da semirreação:



Como o eletrodo padrão de hidrogênio é bastante complicado de se trabalhar, foram desenvolvidos outros eletrodos mais robustos e mais facilmente reproduzíveis cujos potenciais medidos com o auxílio da referência original permitem a medida dos potenciais de outras semirreações. O primeiro deles, o eletrodo de referência de calomelano, hoje é evitado pelo risco de envenenamento e contaminação com mercúrio é representado por:



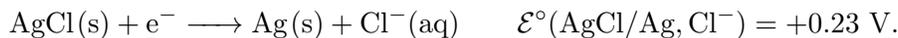
estando associado à semirreação:



A alternativa mais usada hoje em dia é o eletrodo de referência de prata e cloreto:



associado à semirreação:



Por convenção, as semirreações são apresentadas como processos redutivos, como podemos ver na Tabela 1 e elas estão relacionadas à espontaneidade do processo de acordo com a expressão:

$$\Delta_r G^\circ = -nF\mathcal{E}^\circ. \quad (18)$$

Podemos calcular os potenciais padrão de reação combinando os potenciais padrão das semirreações:

$$\mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}^\circ_{\text{cátodo}} - \mathcal{E}^\circ_{\text{ânodo}}. \quad (19)$$

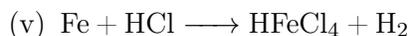
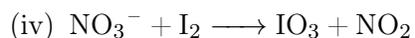
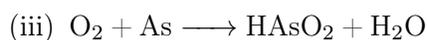
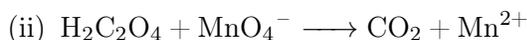
A partir da Equação 19, dos dados da Tabela 1 e com a Equação de Nernst, é possível calcular os potenciais de célula em quaisquer concentrações.

Tabela 1: Alguns potenciais de semirreação de redução.

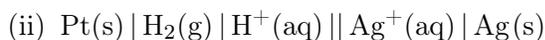
Semirreação de redução	\mathcal{E}° (V)
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2.86
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.800
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1.065
$\text{Co}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.277
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.70
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$	-2.310
$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	+0.071
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$	-0.49
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.257
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq})$	-0.152
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.229
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.828
$\text{VO}_2^+(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{VO}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.000
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.137

5 Exercícios de Fixação

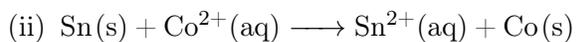
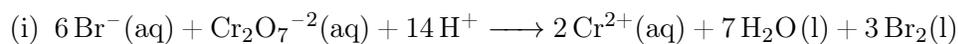
1. Balanceie as reações químicas a seguir:



2. Identifique as semirreações e escreva a equação de Nernst para cada uma das células eletroquímicas abaixo:



3. Diga se as reações a seguir serão espontâneas ou não em condições padrão. Busque os potenciais padrão de reação na literatura.



4. Qual é o valor do potencial da célula de cada uma dessas reações nas condições dadas?

