

**CEDERJ - CENTRO DE EDUCAÇÃO SUPERIOR A DISTÂNCIA
DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

MATERIAL DIDÁTICO IMPRESSO

CURSO: Licenciatura em Química

DISCIPLINA: Química Geral III

CONTEUDISTA: Alexandre Moura Stumbo

AULA 7

REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

META DA AULA

Iniciar o estudo de processos envolvendo reações de oxirredução, especialmente as células galvânicas.

OBJETIVOS

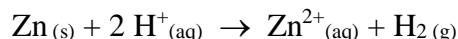
Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. Atribuir números de oxidação a todos os elementos de uma substância;
2. Balancear reações de oxirredução;
3. Descrever o funcionamento de uma célula galvânica, determinando o sentido espontâneo da reação e calculando sua força eletromotriz;
4. Correlacionar a força eletromotriz de uma célula galvânica com a constante de equilíbrio da reação de oxirredução;
5. Determinar o efeito da concentração sobre a força eletromotriz de uma célula galvânica;
6. Empregar a Equação de Nernst para determinar grandezas como pH e constante do produto de solubilidade.

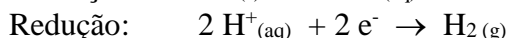
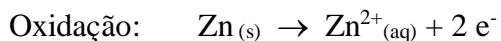
INTRODUÇÃO

Nesta aula, trataremos de reações envolvendo processos de oxidação e redução, que são comumente chamadas de *oxirredução* (ou *redox*). Estes processos envolvem a transferência de elétrons entre as espécies participantes. A espécie que perde elétrons sofre *oxidação*; a que ganha elétrons é a que sofre *redução*.

Iremos concentrar nossa atenção nas reações redox que se passam em solução aquosa. Quando uma placa de zinco metálico é imersa em uma solução de ácido clorídrico, observamos a formação de um gás, o hidrogênio:



Neste caso, os átomos do zinco metálico são oxidados a cátions Zn^{2+} , enquanto que os íons H^+ são reduzidos, formando moléculas de H_2 . Podemos representar cada um destes processos por meio de semi-reações, sendo uma correspondente à oxidação e a outra à redução. Na de oxidação, os elétrons (e^-) liberados aparecem do lado direito, como se fossem um produto da reação; na de redução, os elétrons são representados do lado esquerdo, como se fossem um reagente:



Devemos ter em mente que o desmembramento de uma reação redox em duas semi-reações é apenas um artifício para auxiliar a compreensão e o estudo dos fenômenos que estão ocorrendo. Na realidade, os dois processos são interdependentes e ocorrem simultaneamente. Para que uma espécie possa se reduzir, outra tem que se oxidar, e vice-versa. Além disso, para que seja mantido o balanço das cargas elétricas no meio reacional, o número de elétrons liberados pelas espécies que sofrem oxidação tem que ser exatamente igual ao número de elétrons captados pelas espécies que se reduzem.

Número de oxidação

Para que possamos reconhecer devidamente que uma reação de oxirredução está acontecendo, e identificar as espécies que se oxidam ou que se reduzem, devemos ter uma maneira de determinar se e quantos elétrons estão sendo transferidos. O conceito de *número de oxidação* foi desenvolvido visando ser uma maneira simples de levantar estas informações. O número de oxidação de um elemento em uma substância é a carga real do átomo se ele for um íon monoatômico. Em outras situações, é a carga hipotética assinalada ao átomo se os elétrons compartilhados nas ligações fossem atribuídos arbitrariamente ao elemento mais eletronegativo.

Quando ocorre a oxidação, observamos um aumento do número de oxidação da espécie envolvida; quando a redução acontece, há diminuição do número de oxidação.

As seguintes regras podem ser empregadas para a atribuição de números de oxidação:

- O número de oxidação de um elemento em uma substância elementar é sempre zero. Assim, os átomos de hidrogênio no $H_2(g)$, os de zinco no $Zn(s)$ ou os de fósforo no $P_4(s)$ têm número de oxidação igual a 0.
- O número de oxidação de um elemento em um íon monoatômico é igual à carga deste íon. No sólido iônico NaCl, o sódio tem número de oxidação de +1 e o cloro de -1.
- Certos elementos possuem o mesmo número de oxidação em todos, ou em quase todos, os seus compostos:
 - Os íons dos metais alcalinos (grupo 1A da tabela periódica) têm sempre número de oxidação +1 em seus compostos. Os metais alcalino-terrosos (grupo 2A) são sempre +2, enquanto que o alumínio (grupo 3A) é sempre +3 em seus compostos.
 - O número de oxidação do oxigênio é geralmente -2, tanto em compostos iônicos quanto em moleculares. A principal exceção é nos compostos conhecidos como peróxidos, onde o oxigênio está na forma do íon O_2^{2-} , onde cada oxigênio tem o número de oxidação -1.
 - O número de oxidação do flúor é sempre -1, em todos os seus compostos. Os demais halogênios (grupo 7A) têm número de oxidação -1 na maioria de seus compostos binários. Entretanto, quando estão combinados com o oxigênio, formando oxiânions, apresentam números de oxidação positivos.
 - O número de oxidação do hidrogênio é usualmente +1, quando está ligado a não-metais. A única exceção está nos hidretos metálicos, como LiH e CaH_2 , nos quais o hidrogênio está presente na forma de íon H^- , recebendo, portanto, um número de oxidação de -1.
- A soma dos números de oxidação de todos os átomos em um composto neutro é zero. A soma dos números de oxidação em um íon poliatômico é igual à carga do íon. Esta regra é útil para determinar o número de oxidação de um elemento em um composto ou íon, quando conhecemos os números de oxidação dos demais elementos presentes.

ATIVIDADE 1 (objetivo 1)

Determine o número de oxidação do enxofre em cada uma das seguintes espécies: (a) H_2S ; (b) S_8 ; (c) SCl_2 ; (d) Na_2SO_3 ; (e) SO_4^{2-} .

RESPOSTA COMENTADA

(a) O hidrogênio tem número de oxidação +1, pois está ligado a um não-metal. Como a espécie é neutra: $2(+1) + n_{ox}(S) = 0 \quad \therefore \quad n_{ox}(S) = -2$

(b) O S_8 é uma substância elementar, logo o número de oxidação do enxofre é zero.

(c) O composto é binário e, sendo o cloro um halogênio, seu número de oxidação é -1. Como a espécie é neutra: $n_{\text{ox}}(\text{S}) + 2(-1) = 0 \quad \therefore \quad n_{\text{ox}}(\text{S}) = +2$

(d) O sódio, metal alcalino, tem número de oxidação +1, enquanto que o oxigênio tem número de oxidação -2. Como a espécie é neutra: $2(+1) + n_{\text{ox}}(\text{S}) + 3(-2) = 0 \quad \therefore \quad n_{\text{ox}}(\text{S}) = +4$

(e) O número de oxidação do oxigênio é -2. Como a carga líquida do íon é -2:

$$n_{\text{ox}}(\text{S}) + 4(-2) = -2 \quad \therefore \quad n_{\text{ox}}(\text{S}) = +6$$

FIM DA RESPOSTA COMENTADA

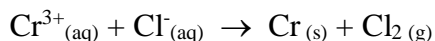
Balanceamento de reações redox

Algumas reações redox são suficientemente simples para serem balanceadas diretamente. Porém, com frequência encontramos reações mais complexas, nas quais os coeficientes necessários para o balanceamento não são tão evidentes. Vamos agora apresentar um procedimento geral para o balanceamento deste tipo de reação, baseado no desmembramento em duas semi-reações, uma de oxidação e outra de redução, que são balanceadas separadamente. Posteriormente, as duas semi-reações são recombinadas, para que se obtenha a reação global balanceada.

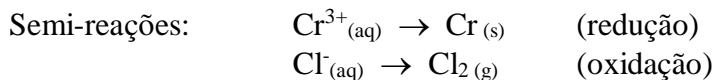
As etapas básicas deste procedimento são, portanto:

- Identificar as espécies que sofrem oxidação e redução, desmembrando a reação global em duas semi-reações (oxidação e redução);
- Balancear ambas as semi-reações separadamente, igualando as massas de todos os elementos e as cargas totais em ambos os lados das semi-reações;
- Combiná-las, de forma que o mesmo número de elétrons esteja envolvido em ambas, para obter a reação global balanceada.

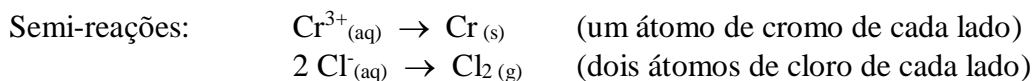
Tomemos como exemplo o seguinte processo de oxirredução:



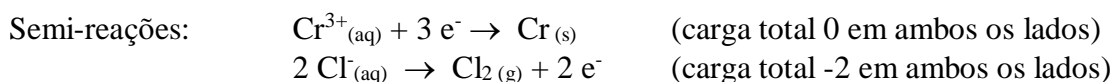
Inicialmente, identificamos e escrevemos separadamente as semi-reações de oxidação e redução. Neste caso, o cromo se reduz (+3 \rightarrow 0) e o cloro se oxida (-1 \rightarrow 0):



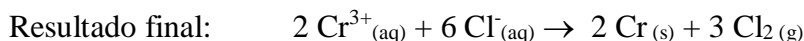
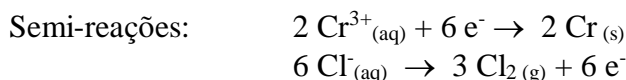
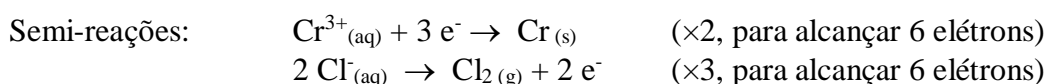
Em seguida, balanceamos as semi-reações separadamente. Primeiro, equilibramos o número de átomos de cada elemento em ambos os lados da reação:



Depois, equilibramos as cargas elétricas totais em ambos os lados das reações, adicionando o número adequado de elétrons:



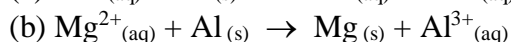
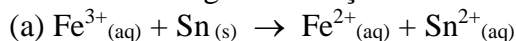
A etapa final consiste em combinar as semi-reações, para reconstituir a reação global, multiplicando cada uma delas por um fator, de modo que o número de elétrons liberados na semi-reação de oxidação fique igual ao número de elétrons envolvidos na semi-reação de redução. Assim, ao somarmos as duas semi-reações, o número de elétrons de ambos os lados será igual, cancelando-se mutuamente:



Para ter certeza que o resultado obtido está correto, basta verificarmos se a quantidade de cada elemento e a carga total são as mesmas de cada lado da reação. Neste caso, temos dois átomos de cromo e seis de cloro de cada lado, e a carga total é nula nos reagentes e nos produtos.

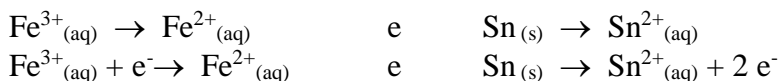
ATIVIDADE 2 (objetivo 2)

Balanceie as seguintes reações de oxirredução:

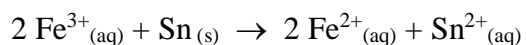


RESPOSTA COMENTADA

(a) Inicialmente, identificamos a espécie que se reduz (Fe: +3 \rightarrow +2) e a que se oxida (Sn: 0 \rightarrow +2). Separando as duas semi-reações e balanceando massas (neste caso não será necessário) e cargas (pela adição de elétrons):

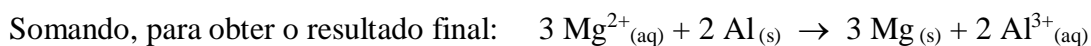
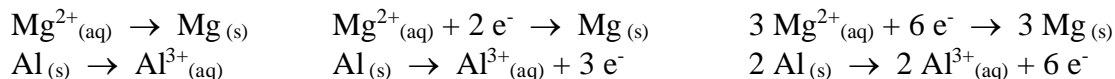


Multiplicando a semi-reação de redução por dois, para que ambas as semi-reações apresentem o mesmo número de elétrons (2) e somando-as, chegamos ao resultado final:



Verificamos que o resultado final está correto, pois as massas (2 Fe e 1 Sn) e as cargas (+6) são as mesmas dos dois lados da equação.

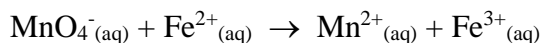
(b) Identificando a espécie que se reduz (Mg: +2 → 0) e a que se oxida (Al: 0 → +3), separando as semi-reações, balanceando massas e cargas e multiplicando cada uma por um fator para igualar o número de elétrons (6):



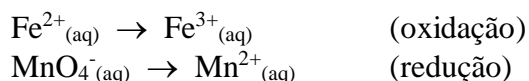
Verificamos que massas (3 Mg e 2 Al) e cargas (+6) estão balanceadas.

FIM DA RESPOSTA COMENTADA

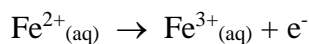
Em alguns casos, participam da reação espécies que não são reduzidas ou oxidadas. Muitas vezes, estas espécies contêm átomos de hidrogênio ou oxigênio. A presença de íons ou moléculas deste tipo torna mais difícil o balanceamento das reações redox, mas o método exposto anteriormente ainda pode ser empregado. Seja, por exemplo, a reação do ânion permanganato com o cátion Fe^{2+} , em meio ácido:



Observamos que o manganês se reduz (+7 → +2), enquanto que o ferro se oxida (+2 → +3). Separando as duas semi-reações:



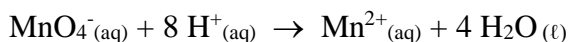
Como anteriormente, balanceamos as semi-reações separadamente, tanto massas quanto cargas. No caso daquela envolvendo as espécies de ferro, o balanceamento de massa e carga é muito simples:



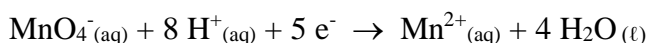
No caso do permanganato, será preciso introduzir uma espécie contendo oxigênio no lado dos produtos. Neste caso, como a reação se dá em meio aquoso, esta espécie será a água. Primeiro, balanceamos as massas, começando pelo manganês e pelo oxigênio:



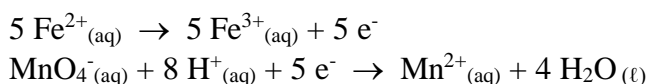
A introdução da água como produto torna necessária a presença de uma espécie contendo hidrogênio do lado dos reagentes. Como a reação é em meio ácido, esta espécie será o H^+ :



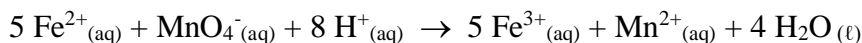
Balanceando as cargas:



Para chegar à reação global balanceada, multiplicamos a semi-reação de oxidação, onde temos a liberação de apenas um elétron, por cinco, de forma que ambas as semi-reações fiquem com o mesmo número de elétrons:



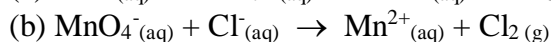
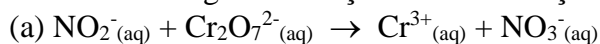
Somando as duas semi-reações, obtemos o resultado final:



Podemos facilmente verificar que massas (5 Fe, 1 Mn, 4 O e 8 H de cada lado) e cargas (+17 de cada lado) estão balanceadas.

ATIVIDADE 3 (objetivo 2)

Balanceie as seguintes reações de oxirredução, que se passam em meio ácido:

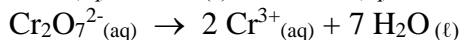
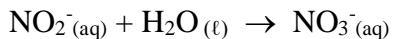


RESPOSTA COMENTADA

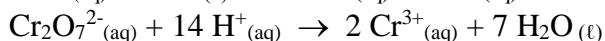
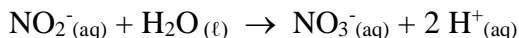
(a) Inicialmente, separamos as duas semi-reações:



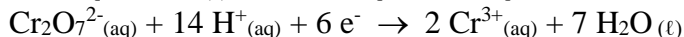
Balanceando o oxigênio, com adição de água, e o cromo:



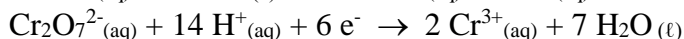
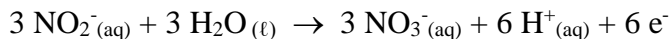
Balanceando o hidrogênio com a adição de H^+ :



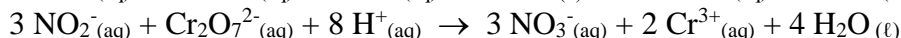
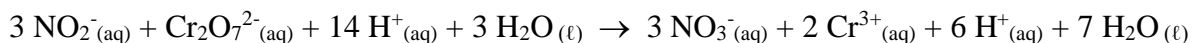
Balaceando as cargas com a adiçãõ de elétrõs:



Multiplicando a primeira semi-reaçãõ por três, de modo que ambas fiquem com o mesmo número de elétrõs (6):



Somando as duas semi-reações e simplificando a equaçãõ, cancelando as moléculas de água e os íõs H^+ , chegamos ao resultado final:



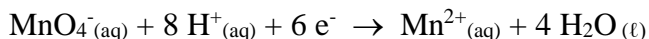
Verificamos que massas (3 N, 13 O, 2 Cr e 8 H de cada lado) e cargas (+3 de cada lado) estãõ balanceadas.

(b) Separando as semi-reações:

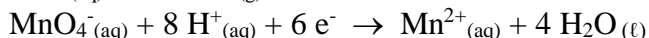
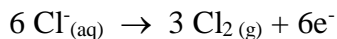


A semi-reaçãõ de oxidaçãõ é muito simples de balancear: $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$

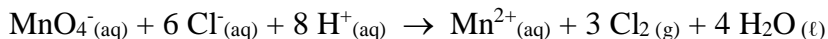
Balaceando a semi-reaçãõ de reduçãõ, usando água para balancear o oxigênio, H^+ para o hidrogênio e elétrõs para a carga:



Multiplicando a semi-reaçãõ de oxidaçãõ por três, do modo que ambas tenham o mesmo número de elétrõs (6):



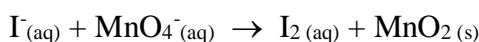
Somando as duas semi-reações, chegamos ao resultado final:



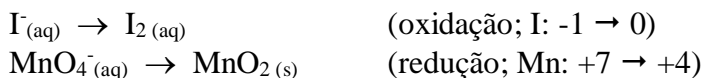
Verificamos que massas (1 Mn, 4 O, 6 Cl e 8 H de cada lado) e cargas (+2 de cada lado) estão balanceadas.

FIM DA RESPOSTA COMENTADA

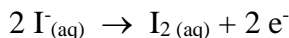
No caso de reações de oxirredução em meio básico, não teremos íons H^+ na reação final, pois estes estão presentes em concentração muito baixa ($< 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$). Nestas equações, o hidrogênio deve estar na forma de íons OH^- ou de moléculas de H_2O . Quanto ao procedimento de balanceamento, adotamos um artifício. Inicialmente, repetimos o mesmo procedimento de balanceamento empregado para as reações em meio ácido. No final, adicionamos íon OH^- para “neutralizar” o H^+ , formando água. Vamos usar como exemplo a seguinte reação em meio básico:



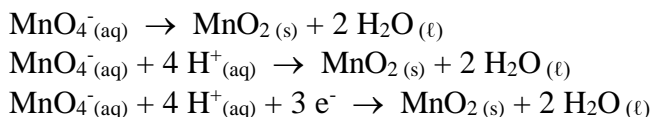
Observamos que o iodeto se oxida e que o manganês se reduz. Separando as duas semi-reações:



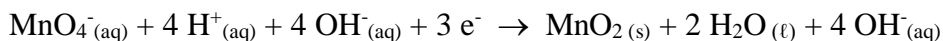
A semi-reação de oxidação é de balanceamento muito simples:



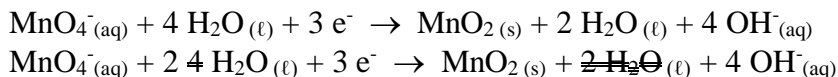
No caso da semi-reação de redução, vamos empregar inicialmente o mesmo procedimento adotado em meio ácido. Começamos balanceando as massas, usando água para balancear o oxigênio e H^+ para o hidrogênio, terminando com a adição de elétrons, para balancear as cargas:



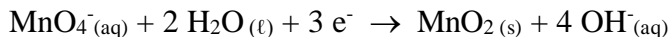
Como a reação é em meio básico, vamos “neutralizar” os íons H^+ adicionando um número igual de íons hidroxila (OH^-):



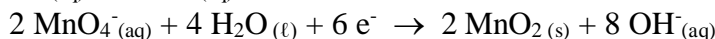
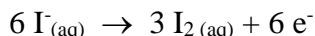
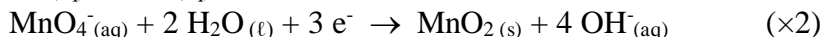
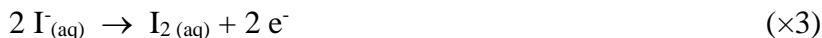
Os íons H^+ e OH^- “reagem”, formando água. Podemos simplificar a equação, cancelando as moléculas de água de um dos lados:



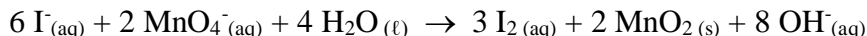
Chegamos, então à semi-reação de redução balanceada:



Multiplicando cada uma das semi-reações por um fator, para que ambas tenham o mesmo número de elétrons (6):



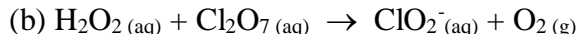
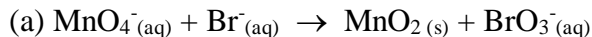
Combinando as duas semi-reações, chegamos ao resultado final:



Podemos facilmente verificar que massas (6 I, 2 Mn, 12 O e 8 H de cada lado) e cargas (-8 de cada lado) estão balanceadas.

ATIVIDADE 4 (objetivo 2)

Balanceie as seguintes reações de oxirredução, que se passam em meio básico:

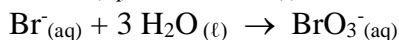


RESPOSTA COMENTADA

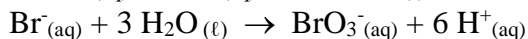
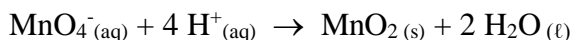
(a) Inicialmente, separamos as duas semi-reações:



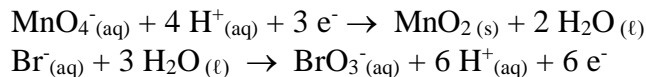
Balanceando o oxigênio com a adição de água:



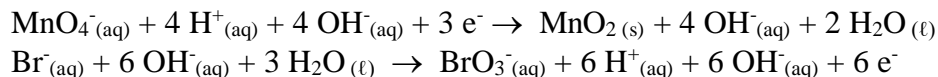
Balanceando o hidrogênio com a adição de H^+ :



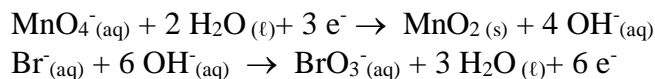
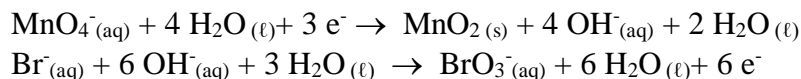
Balanceando as cargas com a adição de elétrons:



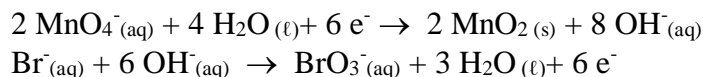
“Neutralizando” o H^+ com a adição de OH^- , já que a reação é em meio básico:



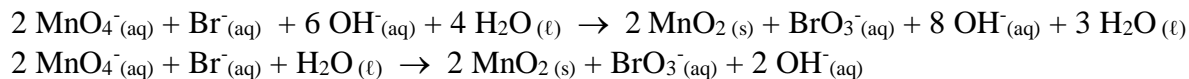
Os íons H^+ e OH^- “reagem”, formando água. Simplificando a equação, cancelando as moléculas de água de um dos lados:



Multiplicando a primeira semi-reação por dois, para que ambas fiquem com o mesmo número de elétrons (6):



Somando as duas semi-reações e cancelando as moléculas de água e os íons OH^- de um dos lados, chegamos ao resultado final:

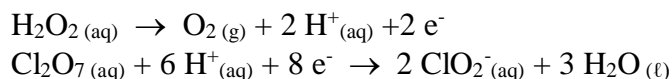


Podemos verificar facilmente que massas (2 Mn, 9 O, 1 Br e 2 H de cada lado) e cargas (-3 de cada lado) estão balanceadas.

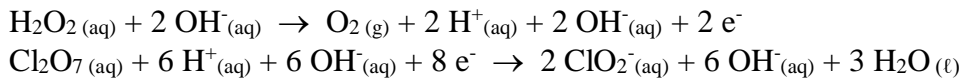
(b) Separando as duas semi-reações:



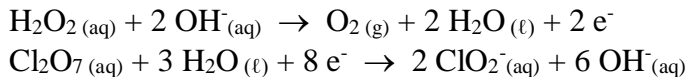
Balanceando o oxigênio, com a adição de água, o hidrogênio, com a de H^+ , o cloro, e a carga, com elétrons:



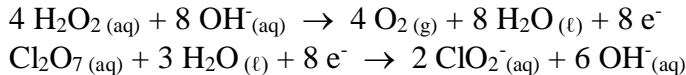
“Neutralizando” o H^+ com a adição de OH^- , já que a reação é em meio básico:



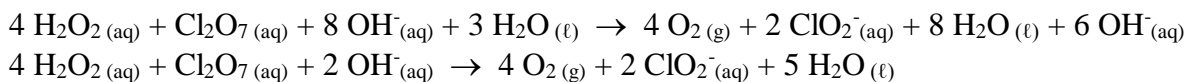
Os íons H^+ e OH^- “reagem”, formando água. Simplificando a equação, cancelando as moléculas de água de um dos lados:



Multiplicando a primeira semi-reação por 4, para que ambas fiquem com o mesmo número de elétrons (8):



Somando as duas semi-reações e cancelando os íons OH^- e as moléculas de água de um dos lados, chegamos ao resultado final:



Podemos verificar facilmente que massas (10 H, 17 O e 2 Cl de cada lado) e cargas (-2 de cada lado) estão balanceadas.

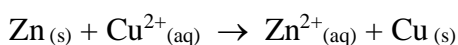
FIM DA RESPOSTA COMENTADA

Células galvânicas

Muitas reações redox ocorrem espontaneamente. A energia liberada nestas reações pode ser usada para realizar trabalho elétrico se estas forem executadas em uma célula (ou pilha) galvânica (ou voltaica), que é um dispositivo no qual a transferência de elétrons ocorre através de um circuito externo, em vez de diretamente entre os reagentes.

Todos nós encontramos dispositivos deste tipo com frequência, como nas pilhas e baterias usadas em rádios, calculadoras e celulares, entre outros, e as baterias à base de chumbo e ácido sulfúrico, usadas em automóveis e caminhões.

A seguinte reação redox espontânea ocorre quando uma tira de zinco é colocada em contato com uma solução contendo Cu^{2+} :



Nesta reação, cobre metálico é depositado na superfície da tira de zinco. A cor azul do $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ vai gradativamente desaparecendo, pois este vai sendo substituído pelo cátion incolor $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$.

Para projetar uma pilha elétrica usando esta reação como fonte de energia, deve ocorrer uma transferência indireta de elétrons, ou seja, os elétrons liberados pelos átomos de zinco devem passar por um circuito elétrico externo antes de reduzirem os cátions Cu^{2+} a cobre metálico, como no arranjo experimental mostrado na Figura 8.1. Nesta montagem, o zinco e o $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ não estão em contato direto. O $\text{Zn}_{(\text{s})}$ é colocado em contato com uma solução contendo $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ em um dos compartimentos da pilha (também chamado de semi-célula), enquanto que $\text{Cu}_{(\text{s})}$ é mergulhado em uma solução de $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ em outro compartimento.

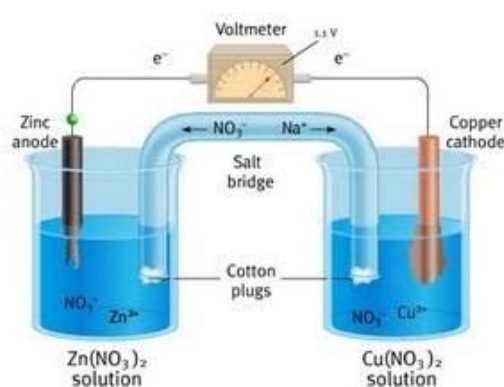


Figura 8.1 – Esquema de uma célula galvânica de cobre e zinco

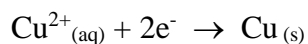
Os dois metais sólidos conectados pelo circuito elétrico externo são chamados de eletrodos. O eletrodo onde ocorre a oxidação é chamado de anodo (pólo negativo), enquanto que o eletrodo onde se dá a redução é denominado de catodo (pólo positivo).

No anodo de zinco, elétrons são gerados pela semi-reação de oxidação:



Os elétrons são transferidos, através do circuito externo, do pólo negativo (anodo) para o positivo (catodo). Nesta parte do circuito, podemos colocar algum artefato que consuma energia elétrica, como uma resistência, uma lâmpada ou um motor elétrico.

Os elétrons passam do circuito externo para o catodo de cobre, onde são usados na redução dos cátions Cu^{2+} da solução, formando cobre metálico:



Para “fechar” o circuito elétrico, íons devem migrar entre as soluções aquosas dos compartimentos que formam a pilha. À medida que as semi-reações de oxidação e de redução prosseguem, há uma tendência a formar um excesso de íons positivos em torno do eletrodo de zinco, devido à produção de cátions Zn^{2+} . A região em torno do eletrodo de cobre tende a ficar deficiente em íons positivos, devido ao consumo de cátions Cu^{2+} . Para manter a neutralidade elétrica do sistema, cátions devem migrar para o compartimento do catodo de cobre, enquanto que ânions devem migrar para o compartimento do anodo de zinco.

Na pilha representada na Figura 8.1, os íons movimentam-se através de uma ponte salina. Na montagem experimental mais simples, uma ponte salina pode ser um tubo em U invertido, com as extremidades vedadas com lã de vidro ou algodão, cheio com uma solução de um sal que não participe das reações nos eletrodos. Comumente utiliza-se nitratos, ou cloretos, de potássio ou sódio. No exemplo da figura, cátions Na^+ passam da ponte salina para o compartimento do catodo de cobre, para compensar o consumo de íons Cu^{2+} . Ao mesmo tempo, ânions NO_3^- passam para o compartimento do anodo de zinco, para compensar a carga positiva adicional gerada pela formação de cátions Zn^{2+} .

Potenciais das pilhas

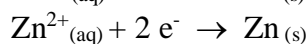
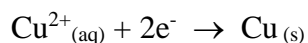
Os elétrons são transferidos espontaneamente entre os dois eletrodos de uma célula galvânica, através do circuito externo, devido à existência de uma diferença de potencial entre os eletrodos, que fornece a força motriz para este processo. Conseqüentemente, damos a essa diferença de potencial o nome de *força eletromotriz*, ou *fem*.

A diferença de potencial entre os eletrodos é medida em volts. Um volt (V) é a diferença de potencial necessária para fornecer 1 J de energia para uma carga de 1 coulomb (C). Em outras palavras, se a fem é de 1 V, a passagem de uma carga de 1 C é capaz de realizar o trabalho de 1 J:

$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

A fem produzida por uma pilha galvânica é chamada de *potencial da pilha* (E_{pilha}). Seu valor depende das reações específicas que ocorrem no anodo e no catodo, das concentrações dos íons e das pressões parciais dos gases que participam das mesmas e da temperatura. Quando as concentrações de todos os íons são de 1 mol.L^{-1} , as pressões parciais de todos os gases são de 1 atm e a temperatura é de 25°C , a fem é chamada de potencial padrão da pilha (E°_{pilha} , onde o índice superior “ \circ ” indica as condições padrão).

Vamos voltar ao exemplo da pilha de zinco e cobre. Há duas semi-reações de redução possíveis:



Cada um destes cátions tem uma certa tendência a retirar elétrons do seu respectivo eletrodo metálico, que podemos exprimir como seu potencial de redução. Quanto maior o potencial de redução de uma semi-reação, maior será a facilidade com que aquela espécie sofre redução. Quando os dois eletrodos são colocados em contato, ao fechar-se o circuito elétrico, a espécie com maior capacidade de atrair elétrons, ou seja, aquela com maior potencial de redução, vai provocar a oxidação da outra espécie. No caso da pilha de zinco e cobre, este último é que tem o maior potencial de redução, porque se observa que o Cu^{2+} é reduzido.

A espécie que se reduz é chamada de *agente oxidante*, pois provoca necessariamente a oxidação de outra espécie presente. Paralelamente, a espécie que se oxida é chamada de *agente redutor*, pois sua oxidação necessariamente provoca a redução de outra espécie presente no meio.

O potencial que medimos em uma determinada pilha corresponde à diferença na tendência das duas espécies em solução em se reduzir, sendo, portanto, igual à diferença entre o potencial de redução da espécie que realmente sofre redução e o potencial de redução da espécie que é forçada a se oxidar:

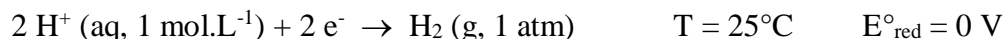
$$E^\circ_{\text{pilha}} = E^\circ_{\text{red}} (\text{espécie reduzida}) - E^\circ_{\text{red}} (\text{espécie oxidada}) \quad (1)$$

Uma vez que, como já discutimos, no catodo ocorre a redução e, no anodo, a oxidação, outra maneira de escrever esta expressão é:

$$E^\circ_{\text{pilha}} = E^\circ_{\text{red}} (\text{catodo}) - E^\circ_{\text{red}} (\text{anodo}) \quad (2)$$

Experimentalmente, só é possível medir o potencial total da pilha, ou seja, somos capazes apenas de obter apenas a diferença entre os potenciais de redução de duas semi-reações quaisquer. Assim, a única maneira de determinar o potencial de redução para uma semi-reação específica é conhecer o valor desta grandeza para uma das semi-reações, possibilitando o cálculo da outra. Na prática, a solução encontrada foi atribuir arbitrariamente o valor de 0 V para o potencial padrão de redução de uma semi-reação de referência. Os potenciais-padrão de redução de todas as outras semi-reações são calculados em relação a esta referência.

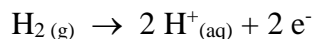
A semi-reação escolhida como referência é a redução do $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ a $\text{H}_{2(\text{g})}$, sob condições padrão:



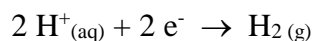
O eletrodo desenvolvido para executar esta semi-reação é o chamado *eletrodo padrão de hidrogênio*, que consiste de um fio de platina conectado a uma placa do mesmo material, recoberta com platina finamente dividida, que serve de superfície inerte para a reação. O eletrodo, que fica mergulhado em um solução aquosa de H^+ (1 mol.L^{-1}) é encapsulado em um tubo de vidro, de forma tal que hidrogênio gasoso, nas condições padrão (1 atm , 25°C), possa ser borbulhado sobre a platina, através da solução.

Quando o eletrodo de hidrogênio é colocado em contato com outra semi-célula, ele pode sofrer oxidação ou redução, dependendo do potencial de redução das espécies na outra

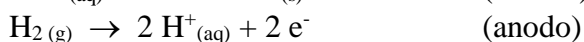
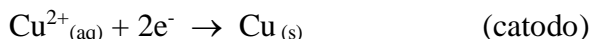
semi-célula. Assim, se o potencial de redução da espécie na outra semi-célula é maior que o do eletrodo de hidrogênio, ou seja, seu E°_{red} é positivo, o eletrodo de hidrogênio sofre redução, conforme a seguinte semi-reação:



Por outro lado, se o potencial de redução da outra semi-reação for menor que 0 V, esta espécie terá uma tendência a se reduzir menor que a do H^+ , sofrendo, portanto, oxidação, enquanto que no eletrodo de hidrogênio verifica-se a redução:



Colocando-se uma semi-célula de Cu imerso em solução contendo Cu^{2+} , como a do exemplo inicial, em contato com outra semi-célula contendo um eletrodo de hidrogênio, observa-se que o Cu^{2+} se reduz espontaneamente, provocando a oxidação do H_2 :

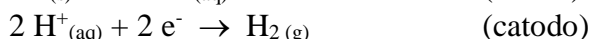
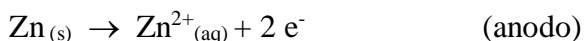


O potencial medido para esta pilha é de 0,34 V. Substituindo este valor e o do potencial do eletrodo de hidrogênio (por definição, 0,00 V) na equação (2):

$$0,34 = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Cu}) - 0,00 \quad E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$$

Desta forma, concluímos que o potencial padrão de redução do Cu^{2+} a cobre metálico é de +0,34 V. Um potencial padrão de redução positivo significa que a espécie tem maior tendência a se reduzir que o íon H^+ , nas condições padrão.

Ao realizar-se experimento semelhante com uma semi-célula contendo um eletrodo de zinco e solução de Zn^{2+} e outra com um eletrodo de hidrogênio, observa-se as seguintes reações espontâneas:

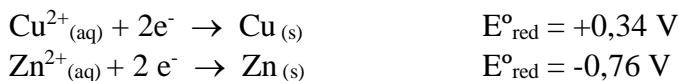


O potencial medido para esta pilha é de 0,76 V. Substituindo este valor e o do potencial do eletrodo de hidrogênio na equação (2):

$$0,76 = 0,00 - E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Zn}) \quad E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

Desta forma, concluímos que o potencial padrão de redução do Zn^{2+} a zinco metálico é de -0,76 V. Um potencial padrão de redução negativo significa que a espécie tem menor tendência a se reduzir que o íon H^+ , nas condições padrão, o que faz com que esta última espécie seja a que sofre redução, produzindo $\text{H}_2(\text{g})$.

Uma vez conhecidos os valores dos potenciais de redução do Zn^{2+} e do Cu^{2+} , poderemos prever quem irá se reduzir e quem irá se oxidar ao colocarmos os eletrodos de cobre e zinco em contato:



A simples comparação entre os potenciais-padrão de redução indica que o Cu^{2+} é a espécie que sofrerá redução, pois tem o maior potencial de redução, o que é confirmado pelas observações experimentais.

Para obtermos o potencial da pilha, fazemos a diferença entre os potenciais-padrão de redução da espécie que se reduz e da espécie que se oxida:

$$E^{\circ}_{\text{pilha}} = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Cu}) - E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Zn}) = +0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ V}$$

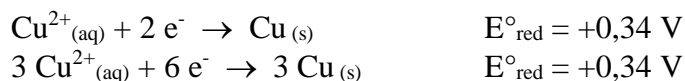
Este mesmo tipo de procedimento pode ser repetido para diversos eletrodos. Fazendo montagens experimentais com um eletrodo de hidrogênio e uma série de diferentes eletrodos, podemos determinar os potenciais-padrão de redução destes últimos. Os dados assim obtidos (veja, por exemplo, a Tabela 8.1) permitem prever, ao se colocar em contato dois eletrodos quaisquer, quem serão as espécies que sofrerão oxidação ou redução e qual será o potencial padrão da pilha.

Tabela 8.1 – Potenciais-padrão de redução para diversas semi-reações:

Semi-reação	$E^{\circ}_{\text{red}} \text{ (V)}$
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,00
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1,69
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,49
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,28
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,04
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14

$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0,83
$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,03
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,67
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,38
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,76
$\text{Ba}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,90

É importante observar que, como o potencial elétrico é uma medida da energia potencial por unidade de carga elétrica, os potenciais-padrão são grandezas intensivas (ou seja, cujo valor independe da quantidade de matéria no sistema). Assim, quando multiplicamos uma semi-reação por um fator qualquer (por exemplo, durante o balanceamento de uma reação redox), fazendo, portanto, variar os coeficientes estequiométricos, o valor do potencial padrão de redução não é afetado. Assim, por exemplo, o potencial padrão de redução de três moles de Cu^{2+} é o mesmo que o da redução de um mol:



Espontaneidade das reações redox

Podemos escrever uma forma mais geral da equação (1), válida não apenas para as células galvânicas, mas para reações redox em geral:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}} (\text{espécie reduzida}) - E^{\circ}_{\text{red}} (\text{espécie oxidada}) \quad (3)$$

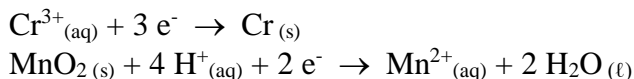
Podemos fazer uma afirmação de caráter geral sobre a espontaneidade de uma reação de oxirredução e seu potencial (E°) associado:

$$\begin{array}{l} E^{\circ} > 0 \Rightarrow \text{processo espontâneo} \\ E^{\circ} < 0 \Rightarrow \text{processo não é espontâneo} \end{array}$$

Quando o valor de E° é positivo, o processo considerado se passa espontaneamente, como é o caso das pilhas galvânicas. Quando E° é negativo, o processo não é espontâneo. Neste caso, a reação inversa, que tem E° de mesmo valor absoluto, mas com sinal invertido, é que será espontânea.

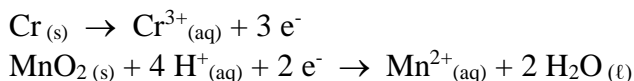
ATIVIDADE 5 (objetivo 3)

Qual será a reação espontânea quando as semi-células descritas pelas semi-reações abaixo forem colocadas em contato? Qual será o valor do E°_{pilha} ?

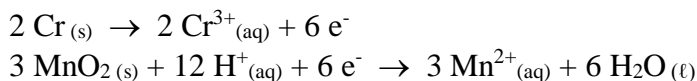


RESPOSTA COMENTADA

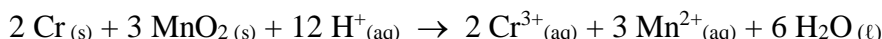
Na Tabela 8.1, vemos que o potencial de redução da semi-reação do Cr^{3+} é de $-0,74 \text{ V}$, enquanto que o da semi-reação do MnO_2 é de $+1,28 \text{ V}$, ou seja, esta última espécie é a que sofrerá redução, enquanto que o cromo vai se oxidar. Assim, as semi-reações serão:



Multiplicamos cada uma delas por um fator adequado, para que cada uma fique com o mesmo número de elétrons (6). Lembre-se que multiplicar uma semi-reação por um fator qualquer não afeta o valor de seu potencial de redução.



Somando as duas semi-reações, chegamos ao resultado final:



Podemos calcular o potencial padrão da pilha através da equação (1):

$$E^\circ_{\text{pilha}} = E^\circ_{\text{red}} (\text{espécie reduzida}) - E^\circ_{\text{red}} (\text{espécie oxidada}) = 1,28 - (-0,76) = +2,02 \text{ V}$$

FIM DA RESPOSTA COMENTADA

Efeito da concentração no potencial de uma pilha

Até agora, só discutimos o cálculo da força eletromotriz (fem) de uma pilha galvânica quando esta opera nas condições padrão, ou seja, temperatura de 25°C e reagentes e produtos, quando em solução, estão na concentração de 1 mol.L^{-1} e, quando na forma gasosa, na pressão parcial de 1 atm . Contudo, em geral a pilha opera em condições diferentes destas, o que provoca alterações no valor da fem. Além disso, mesmo que a pilha esteja inicialmente nas condições padrão, seu próprio funcionamento faz com que as concentrações das espécies presentes variem com o tempo, devido ao prosseguimento das reações de oxidação e redução. A fem da pilha vai diminuindo progressivamente, até atingir o valor de zero, quando o sistema atinge o equilíbrio, situação em que dizemos que a pilha está “descarregada”.

A fem gerada por uma pilha que opera em condições diferentes das condições padrão (E) pode ser calculada através de uma equação proposta inicialmente por Walther Nernst (1864-1941), químico alemão que deu diversas contribuições importantes aos estudos dos fundamentos da eletroquímica:

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

Nesta expressão, temos:

E: potencial da pilha quando esta opera em condições diferentes das condições padrão;

E°: potencial da pilha quando esta opera nas condições padrão;

R: constante dos gases ideais;

T: temperatura em escala absoluta (K);

n: número de moles de elétrons envolvidos na reação de oxirredução;

F: constante de Faraday, cujo valor é de 96500 C/mol elétrons envolvidos na reação;

Q: expressão que tem a forma da constante de equilíbrio da reação (o numerador é o produto das concentrações molares, ou pressões parciais, dos produtos, cada uma elevada a um expoente que é igual ao seu coeficiente estequiométrico, enquanto que o denominador é uma expressão construída da mesma maneira, mas com as concentrações, ou pressões parciais, dos reagentes), exceto que as concentrações e pressões parciais dos reagentes e produtos têm os valores do momento considerado e não os valores da situação de equilíbrio.

Muitas vezes expressamos a equação de Nernst em função do logaritmo na base 10. Fazendo a mudança da base do logaritmo de *e* para 10:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{nF} \log Q$$

Quando a temperatura é de 25°C (298 K), o valor do termo $[2,303.RT/F]$ é de 0,0592 V. Assim, a expressão anterior se torna:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q \quad (T = 298 K)$$

Qualitativamente, podemos ver em qualquer uma das formas desta equação que, com o prosseguimento da reação, ou seja, com o aumento do valor das concentrações dos produtos (numerador de Q) e diminuição das concentrações dos reagentes (denominador de Q), o valor de Q aumenta e, conseqüentemente, também se eleva o valor de ln Q (ou de log Q). Assim, o termo $[-(RT/nF).\ln Q]$, ou seu equivalente nas outras formas da equação, vai ficando cada vez mais negativo, ou seja, E vai diminuindo com o prosseguimento da reação.

ATIVIDADE 6 (objetivo 5)

Calcule o potencial de uma pilha de zinco e cobre que opera a 25°C, na qual as concentrações de Cu^{2+} e Zn^{2+} são, respectivamente, $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

RESPOSTA COMENTADA

A reação que se passa nesta pilha é: $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$ ($E^\circ = 1,10 \text{ V}$).

Sabemos que nesta reação estão envolvidos 2 moles de elétrons. Aplicando-se a equação de Nernst para a temperatura de 25°C:

$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$, onde, neste caso, $Q = \frac{(\text{Zn}^{2+})}{(\text{Cu}^{2+})}$, pois, como no caso da constante de equilíbrio, sólidos não fazem parte desta expressão. Substituindo os valores numéricos:

$$E = 1,10 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{(0,20)}{(0,010)} = 1,06 \text{ V}$$

FIM DA RESPOSTA COMENTADA

Fem de uma célula e equilíbrio químico

Como discutimos no final da Aula 1, a equação de Nernst ajuda a entender por que a fem de uma célula galvânica cai à medida que a reação de oxirredução prossegue:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q \quad (T = 298 \text{ K})$$

Conforme os reagentes são convertidos em produtos, o valor de Q aumenta, logo o valor de E diminui, reduzindo-se eventualmente a zero. Uma vez que $\Delta G = -nFE$ (deduzido na Aula 2), podemos concluir que $\Delta G = 0$ quando $E = 0$. Lembre-se que, quando $\Delta G = 0$, o sistema está em equilíbrio. Assim, quando $E = 0$, a célula está em equilíbrio, não ocorrendo reação líquida (ou seja, as reações direta e reversa se anulam).

No equilíbrio, $Q = K$, ou seja, o valor de Q se iguala ao da constante de equilíbrio da reação redox. Substituindo este resultado e $E = 0$ na forma acima da equação de Nernst:

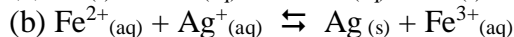
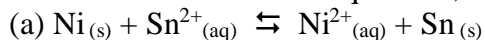
$$0 = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log K \quad (T = 298 \text{ K})$$

$$\log K = \frac{n E^\circ}{0,0592} \quad (T = 298 \text{ K})$$

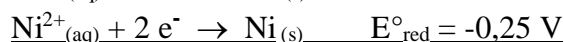
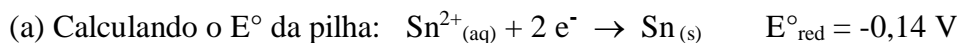
Assim, a constante de equilíbrio de uma reação redox pode ser calculada a partir de sua fem em condições padrão.

ATIVIDADE 7 (objetivo 4)

Calcule as constantes de equilíbrio, a 298 K, para as seguintes pilhas:

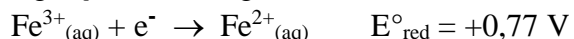
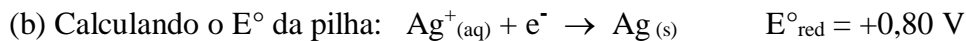


RESPOSTA COMENTADA



$$E^\circ = -0,14 - (-0,25) = +0,11 \text{ V}$$

$$\log K = \frac{n E^\circ}{0,0592} = \frac{2(+0,11)}{0,0592} = 3,72 \quad \therefore \quad K = 10^{3,72} = 5,2 \times 10^3$$



$$E^\circ = +0,80 - (+0,77) = +0,030 \text{ V}$$

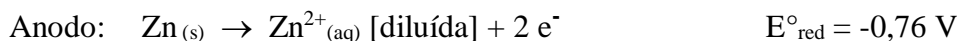
$$\log K = \frac{n E^\circ}{0,0592} = \frac{1(+0,030)}{0,0592} = 0,51 \quad \therefore \quad K = 10^{0,51} = 3,2$$

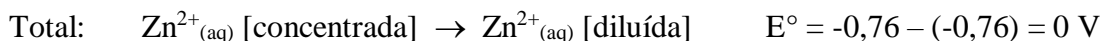
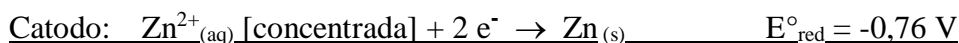
FIM DA RESPOSTA COMENTADA

Pilhas de concentração

Todas as células galvânicas que apresentamos e discutimos até este momento apresentavam espécies distintas no anodo e o catodo. Porém, como a fem da célula depende da concentração das espécies presentes, é possível construir uma pilha usando as mesmas espécies no anodo e no catodo, desde que as concentrações sejam diferentes. Uma pilha em que a diferença de potencial é gerada unicamente devido a uma diferença das concentrações de uma mesma espécie é chamada de *pilha de concentração*.

Seja, por exemplo, uma pilha formada por dois eletrodos de zinco, imersos em soluções distintas de ZnCl_2 , sendo que uma delas tem concentração ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) cem vezes maior que a outra ($0,010 \text{ mol.L}^{-1}$). A fem nas condições padrão é zero, pois as duas semi-reações são idênticas, porém a fem da pilha não é nula, pois esta funciona em condições não-padrão, uma vez que as concentrações nos dois compartimentos são diferentes. O que se observa é que, no compartimento onde a solução é mais diluída, ocorre a oxidação, ou seja, este será o anodo. Conforme o Zn metálico se oxida, vai formando mais Zn^{2+} , tornando a solução cada vez mais concentrada. Consequentemente, no outro compartimento, no qual a solução é originalmente mais concentrada, ocorre a redução (catodo), retirando espécies Zn^{2+} da solução, fazendo com que esta fique cada vez mais diluída.





Podemos calcular a fem da pilha usando a equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q = 0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{diluída}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{concentrada}}} = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{0,010}{1,0} = 0,059 \text{ V}$$

A pilha vai funcionar até que as concentrações de Zn^{2+} nos dois compartimentos se igualem. Nesta situação, teremos $Q = 1$ e, conseqüentemente, $E = 0$.

ATIVIDADE 8 (objetivo 5)

Calcule o potencial gerado por uma pilha de concentração formada por um par de eletrodos de $\text{Fe}_{(\text{s})}$ mergulhados em duas soluções de Fe^{2+} , uma de concentração $0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$ e outra de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$:

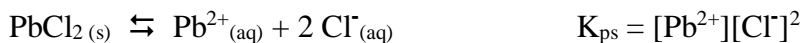
RESPOSTA COMENTADA

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q = 0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{diluída}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{concentrada}}} = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{0,0010}{1,0} = 0,089 \text{ V}$$

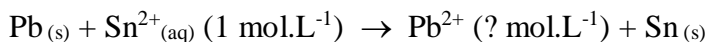
FIM DA RESPOSTA COMENTADA

Determinação da constante do produto de solubilidade

A equação de Nernst também pode ser utilizada para determinar a constante do produto de solubilidade (K_{ps}) de um sal pouco solúvel. Para medir o K_{ps} do PbCl_2 , por exemplo, podemos montar o seguinte experimento: constrói-se uma célula galvânica a partir de um eletrodo de Pb/Pb^{2+} , e um eletrodo de Sn/Sn^{2+} , conectados por uma ponte salina. No eletrodo de estanho, a concentração do Sn^{2+} é mantida constante e igual a 1 mol.L^{-1} . Adiciona-se Cl^- ao compartimento do eletrodo de chumbo, para precipitar o PbCl_2 , estabelecendo-se o equilíbrio entre o sólido formado e as espécies em solução:



A concentração do Cl^- no compartimento do eletrodo de chumbo é ajustada, até que se torne igual a 1 mol.L^{-1} . A fem da pilha é então medida, sendo encontrado o valor de $+0,132 \text{ V}$. Além disso, observa-se que o Pb está sendo oxidado, enquanto que o Sn^{2+} está sendo reduzido. A reação global da pilha é, portanto:



O E° da pilha é dado por: $E^\circ = E^\circ_{\text{red}}(\text{Sn}) - E^\circ_{\text{red}}(\text{Pb})$

$$= (-0,14) - (-0,13)$$

$$= -0,010 \text{ V}$$

Podemos, agora, aplicar a equação de Nernst, para calcular a concentração do Pb^{2+} :

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \quad (T = 298 \text{ K})$$

Substituindo os valores conhecidos para E , E° e $[\text{Sn}^{2+}]$, e sabendo que dois moles de elétrons estão envolvidos na reação:

$$0,132 = -0,010 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{1} \quad (T = 298 \text{ K})$$

$$\log [\text{Pb}^{2+}] = -4,8 \quad \therefore [\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4,8} \quad \therefore [\text{Pb}^{2+}] = 1,6 \times 10^{-5}$$

O K_{ps} do PbCl_2 é dado por:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (1,6 \times 10^{-5})(1)^2 = 1,6 \times 10^{-5} \quad (T = 298 \text{ K})$$

Este é o valor que se encontra tabelado na literatura (veja a Tabela 1 da Aula 5 de Química D, ou da Aula 12 de Química III).

ATIVIDADE 9 (objetivo 6)

Uma pilha foi construída utilizando-se um eletrodo padrão de hidrogênio ($[\text{H}^+] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$) e um eletrodo de chumbo, imerso em uma solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de K_2CrO_4 e em contato com PbCrO_4 não dissolvido. O potencial medido para esta pilha foi de $0,51 \text{ V}$ e observou-se que o eletrodo de chumbo era o anodo. A partir destes dados, determine o K_{ps} do PbCrO_4 a 298 K :

RESPOSTA

A reação global da pilha, considerando que o $\text{Pb}_{(s)}$ sofre oxidação, é:



$$E^\circ = E^\circ_{\text{red}(\text{H}^+)} - E^\circ_{\text{red}(\text{Pb})} = 0 - (-0,13) = +0,13 \text{ V}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]} \quad \therefore \quad 0,51 = 0,13 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}](1)}{(1)}$$

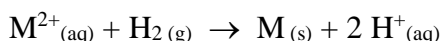
$$\log [\text{Pb}^{2+}] = -12,83 \quad \therefore \quad [\text{Pb}^{2+}] = 10^{-12,83} = 1,5 \times 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_{ps}(\text{PbCrO}_4) = [\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = (1,5 \times 10^{-13})(0,10) = 1,5 \times 10^{-14} \quad (T = 298 \text{ K})$$

FIM DA RESPOSTA COMENTADA

Determinação do pH

Outra aplicação importante da equação de Nernst é a determinação do pH, bastando, para isso, que seja montado um arranjo experimental adequado. Podemos determinar a concentração de H^+ em uma solução e, a partir daí, calcular seu pH, montando uma pilha em que esta solução faz parte de um eletrodo de hidrogênio, sendo o outro eletrodo, por exemplo, do tipo M/M^{2+} . A reação nesta pilha seria:



A forma correspondente da equação de Nernst, a 25°C , é:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{2+}]P_{\text{H}_2}} \quad (T = 298 \text{ K})$$

Se a concentração de M^{2+} for ajustada a 1 mol.L^{-1} , e a pressão parcial do H_2 a 1 atm , e considerando que dois moles de elétrons estão envolvidos na reação, temos que:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \log [\text{H}^+]^2 = E^\circ - \frac{0,0592}{2} 2 \log [\text{H}^+] = E^\circ - 0,0592 \log [\text{H}^+] \quad (T = 298 \text{ K})$$

Assim, neste exemplo, constatamos que o pH é dado pela seguinte expressão:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \frac{E - E^\circ}{0,0592} \quad (T = 298 \text{ K})$$

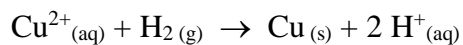
Ou seja, podemos calcular o pH de uma solução medindo a fem de uma célula galvânica montada com um eletrodo de referência (no caso, M/M^{2+}) e um eletrodo de hidrogênio, contendo a solução problema.

ATIVIDADE 10 (objetivo 6)

Uma célula galvânica formada por eletrodos de cobre e de hidrogênio foi usada para determinar o pH de uma solução. Esta foi colocada no compartimento do eletrodo de hidrogênio, tendo a pressão do $\text{H}_2_{(\text{g})}$ sido ajustada em 1 atm . A concentração do Cu^{2+} era de 1 mol.L^{-1} , e a fem da pilha, medida a 25°C , foi de $+0,60 \text{ V}$. Calcule o pH da solução:

RESPOSTA

A reação nesta pilha é:



$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}(\text{Cu}^{2+})} - E^{\circ}_{\text{red}(\text{H}^{+})} = +0,34 - 0 = +0,34 \text{ V}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{H}^{+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]P_{\text{H}_2}} \quad \therefore \quad 0,60 = 0,34 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{H}^{+}]^2}{(1)(1)}$$

$$-\log [\text{H}^{+}]^2 = 8,78 \quad \therefore \quad -2 \log [\text{H}^{+}] = 8,78 \quad \therefore \quad -\log [\text{H}^{+}] = 4,39$$

$$\text{pH} = 4,4$$

FIM DA RESPOSTA COMENTADA

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula discutiremos a eletrólise.

REFERÊNCIAS

BRADY, James E. e HUMISTON, Gerard E. *Química Geral*, vol. 1. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986. 410 pg.

ATKINS, Peter e DE PAULA, Julio. *Físico-Química*, vol. 1. 7ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2003. 356 pg.

BROWN, Theodore L., LE MAY JR., H. Eugene e BURSTEN, Bruce E. *Química, a Ciência Central*. 9ª Edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 pg.