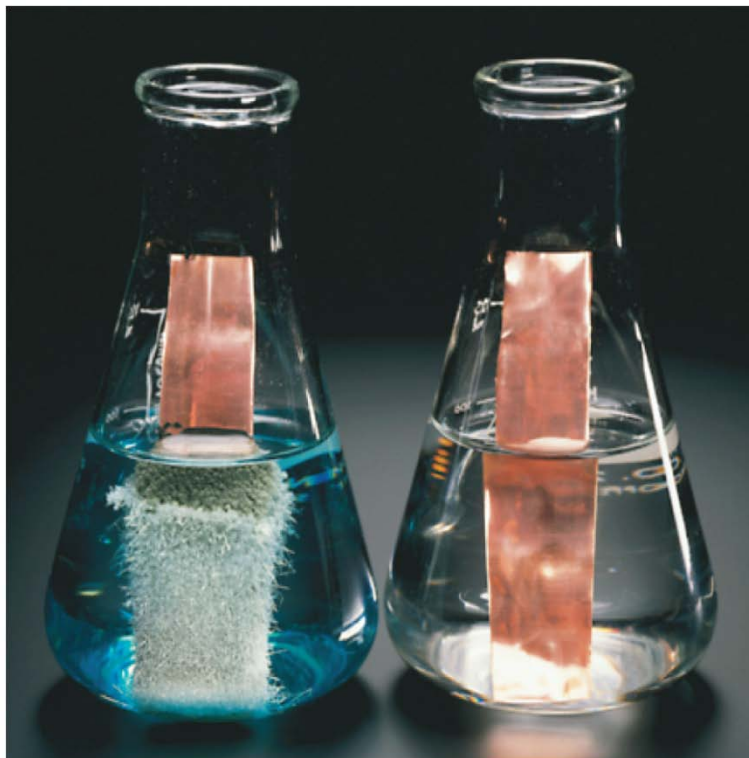
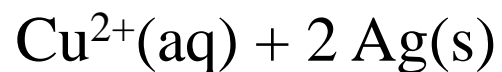
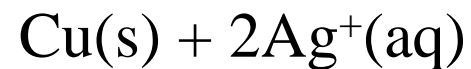


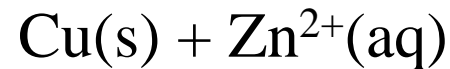
Potenciais de Eletrodo e Sua Determinação



(a)

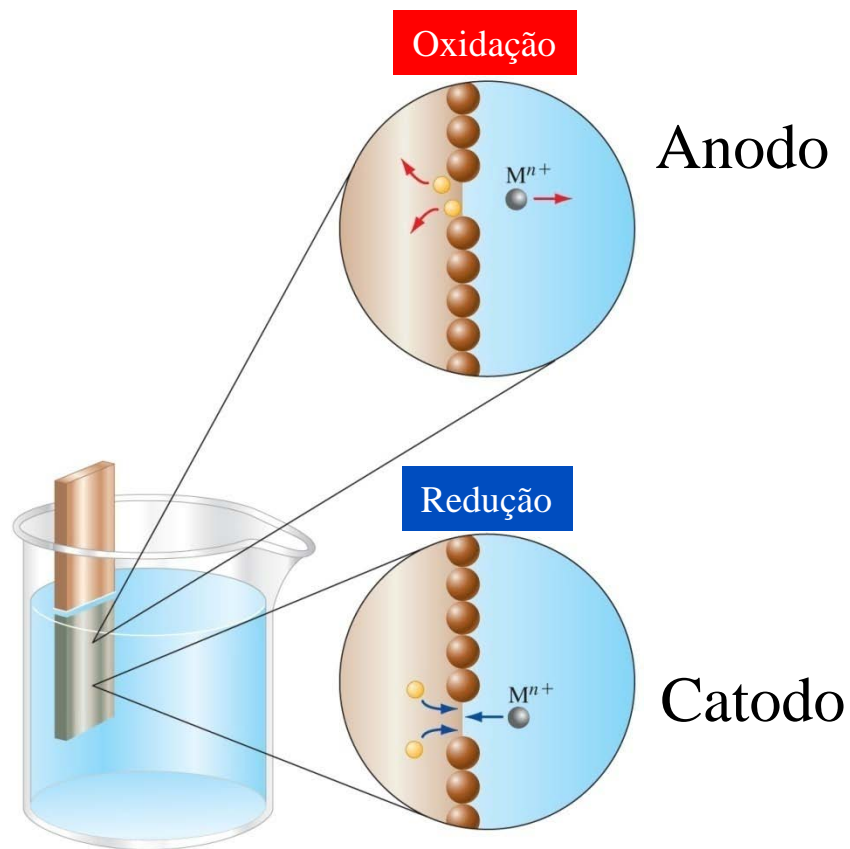
(b)

copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

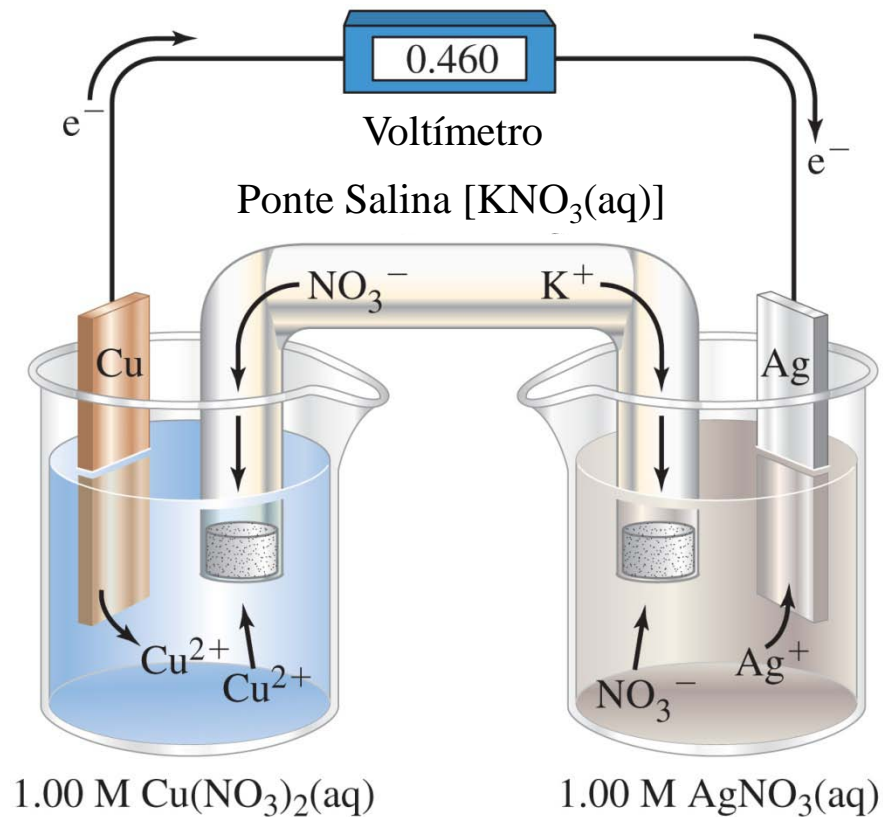


Não há reação

Uma Meia-Célula Eletroquímica



Uma Célula Eletroquímica

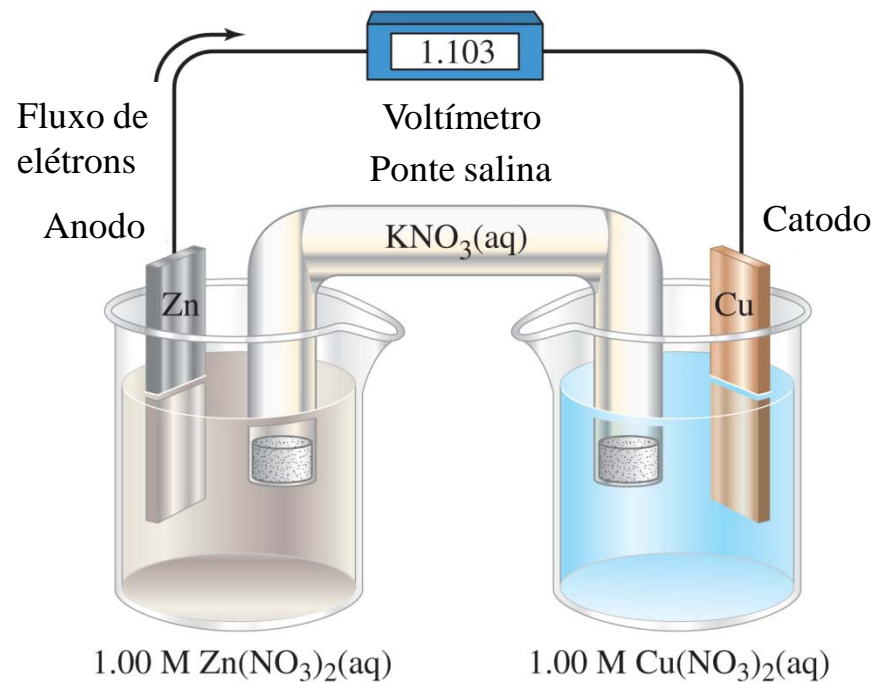


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Terminologia

- ◆ Força eletromotriz, E_{cel} .
 - A voltagem da célula ou o potencial da célula.
- ◆ Diagrama da célula.
 - Mostra os componentes da célula de maneira simbólica.
 - **Anodo** (onde ocorre a oxidação) na *esquerda*.
 - **Catodo** (onde ocorre a redução) na *direita*.
 - Fronteira entre fases representada por |.
 - Fronteira entre meias-células (geralmente a ponte salina) representada por ||.

Terminologia



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



$$E_{\text{cel}} = 1,103 \text{ V}$$

Terminologia

◆ Células Galvânicas.

- Produzem eletricidade como resultado de reações espontâneas.

◆ Células Eletrolíticas.

- Mudança química não-espontânea movida por eletricidade.

◆ Par, $M|M^{n+}$

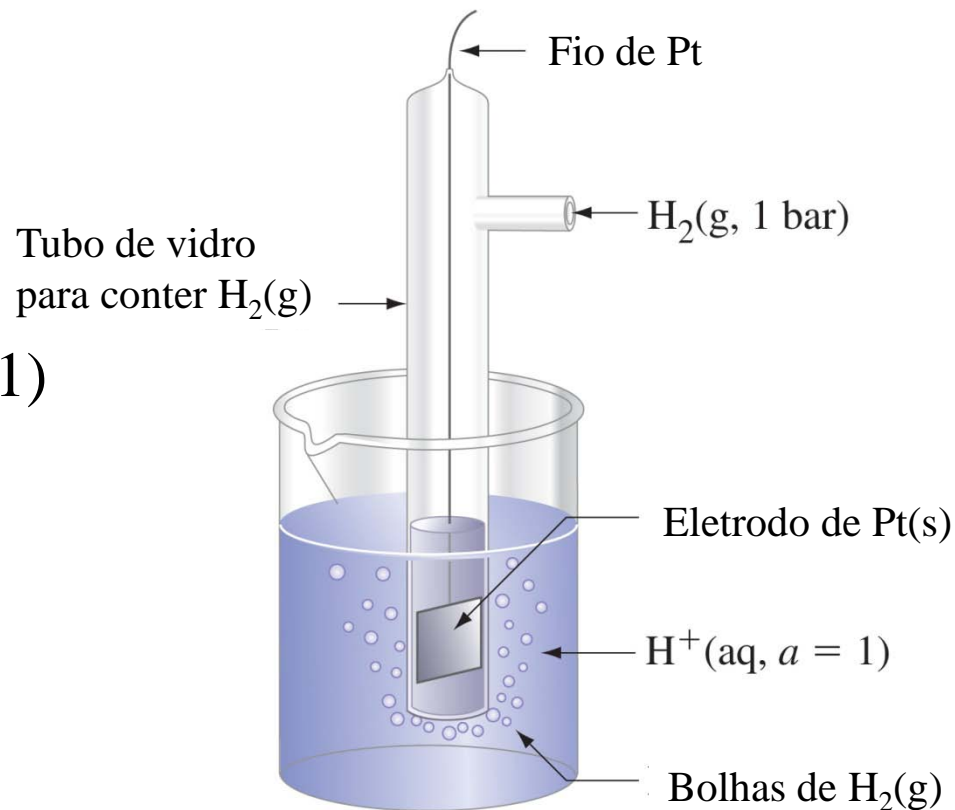
- Um par de espécies relacionadas por uma variação no número de elétrons, também chamado de “par redox”.

Potenciais Padrão de Eletrodo

- ◆ A “voltagem” de células, ou seja, as *diferenças* de potencial entre eletrodos, estão entre as medidas científicas mais precisas.
- ◆ Porém, é difícil determinar o potencial de um eletrodo individual.
- ◆ Escolhe-se, portanto, um zero arbitrário.

O Eletrodo Padrão de Hidrogênio, (EPH), ou
Standard Hydrogen Electrode (SHE)

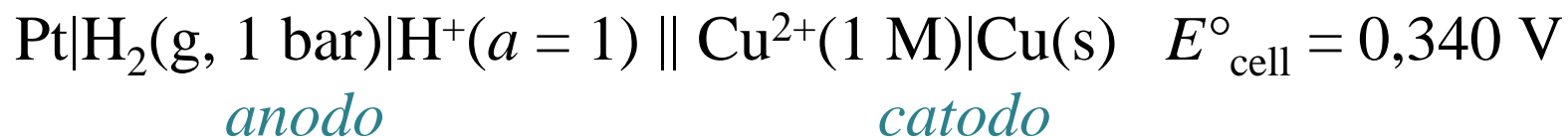
Eletrodo Padrão de Hidrogênio



Potencial de Eletrodo Padrão, E°

- ◆ E° é definido por acordo internacional.
- ◆ É a tendência de um processo de *redução* ocorrer em um eletrodo.
 - Todas as espécies iônicas presentes com $a = 1$ (aproximadamente 1 mol/L).
 - Todos os gases com pressão de 1 bar (aproximadamente 1 atm).
 - Quando não houver indicação de substância metálica, o potencial é estabelecido sobre um eletrodo metálico inerte (Pt, por exemplo).

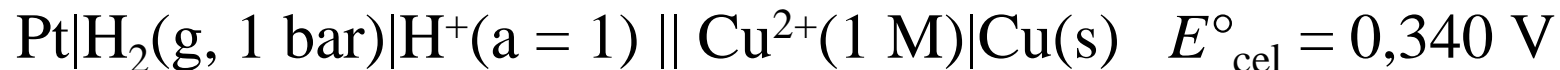
Pares de Redução



Potencial padrão de célula: a diferença de potencial de uma célula construída com dois eletrodos *padrão*.

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

Potencial Padrão de Célula

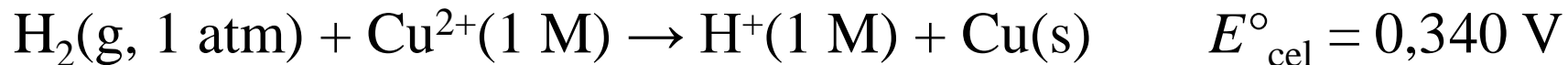


$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$$

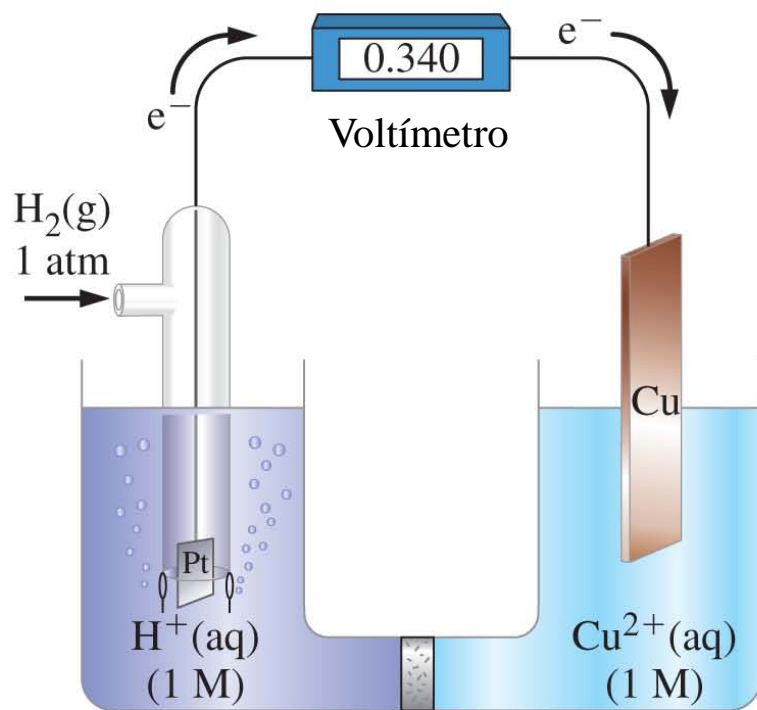
$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$0,340 \text{ V} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,340 \text{ V}$$



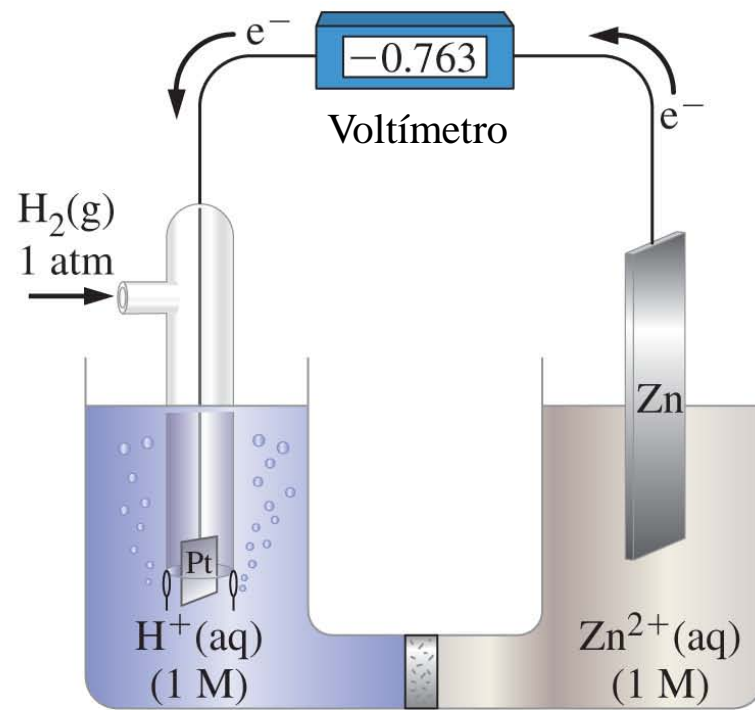
Determinação do Potencial de Redução Padrão



(a)

anodo

catodo



(b)



catodo

anodo

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Numa célula galvânica, o anodo é sempre o eletrodo do qual os elétrons partem.

TABELA DE POTENCIAIS PADRÃO DE REDUÇÃO

 Poder oxidante do íon	E° (V)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
 Poder redutor do elemento	

Alguns potenciais padrão de eletrodo (redução) a 25°C

Semi-reação de redução	E°, V
Solução ácida	
$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2.866
$\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.075
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.01
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.763
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.455
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.358
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.229
$2 \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 12 \text{H}^+(\text{aq}) + 10 \text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.20
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+1.065

Alguns potenciais padrão de eletrodo (redução) a 25°C (cont.)

Semi-reação de redução

E°, V

$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.956
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.800
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.771
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.695
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$	+0.17
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.154
$\text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.14
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.125
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.137
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440

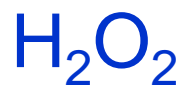
Alguns potenciais padrão de eletrodo (redução) a 25°C (cont.)

Semi-reação de redução	E°, V
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.763
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.676
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.356
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.713
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.84
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.924
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.040
Solução básica	
$\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+1.246
$\text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.890
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.401
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.828

Usando Potenciais Padrão, E°

- ◆ Qual é o melhor agente oxidante:

O_2 , H_2O_2 , ou Cl_2 ?

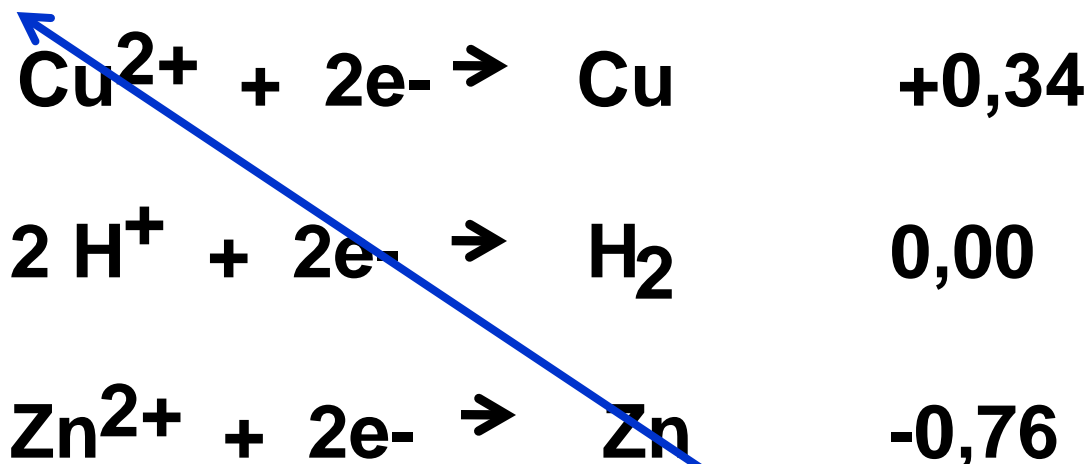


- ◆ Qual é o melhor agente redutor:

Al ou Sn?



Potenciais Redox Padrão, E°



Qualquer substância à direita irá reduzir uma substância mais alta do que ela à esquerda.

Regra noroeste-sudeste: reações produto-favorecidas ocorrem entre um agente redutor no canto sudeste (anodo) e um agente oxidante no canto noroeste (catodo).

Potenciais Redox Padrão, E°

Poder oxidante do íon		E° (V)
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$		+0.34
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$		0.00
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$		-0.76
	Poder redutor do metal	

Qualquer substância à direita irá reduzir qualquer substância mais alta do que ela à esquerda.

- ◆ Zn pode reduzir H^+ e Cu^{2+} .
- ◆ H_2 pode reduzir Cu^{2+} mas não Zn^{2+}
- ◆ Cu não pode reduzir H^+ ou Zn^{2+} .

E_{cel} , ΔG , e K_{eq}

- ◆ Células realizam trabalho elétrico. $\omega_{\text{elet}} = -nFE$
 - Movimento de cargas elétricas.
- ◆ Constante de Faraday,
 $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

