ELETROQUÍMICA

ELETROQUÍMICA

Potencial de oxidação

- 1) Equação iônica pura
- 2) Reação de Redox em equilíbrio
- 3) Potencial de oxidação
- 4) Melhor oxidante/melhor condutor

PROFESSOR: THÉ

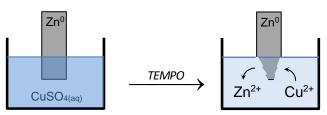
LIÇÃO: **123**

Potencial de Oxidação (E)

1. Equação Iônica Pura

Considere a experiência:

Uma lâmina de zinco mergulhada numa solução de sulfato de cobre II, que é azul.



Passado algum tempo...

A cor azul da solução desaparece, e aparecem átomos diferentes na lâmina de zinco.

Esses átomos novos são de cobre (Cu^0).

Reação:
$$Zn^0 + CuSO_{4(aq)} \longrightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu^0$$

O sulfato de zinco é solúvel e o sulfato de cobre também é, logo estão dissolvidos totalmente.

$$Zn^{0}_{(s)} + Cu^{++}_{(aq)} + \left(SO_{4}^{--}_{(aq)}\right) \longrightarrow Zn^{++}_{(aq)} + \left(SO_{4}^{--}_{(aq)}\right) + Cu^{0}$$

Observe que a única espécie que não apresenta nenhuma modificação é o sulfato, então ele nem precisa constar na equação

$$Zn^0 + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu^0$$

EQUAÇÃO IÔNICA PURA: é a equação que só apresenta as espécies que sofrem alguma modificação

» Na eletroquímica as equações iônicas puras são muito usadas.

2- Reação de REDOX em equilíbrio

Escrevendo a equação iônica pura, em equilíbrio:

Num sistema fechado, toda reação atinge o equilíbrio.

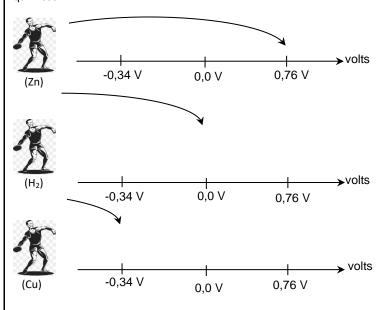
Nas reações de oxi-redução:

O redutor(1) transforma-se no oxidante (2) da reação inversa O oxidante (1) transforma-se no redutor (2) da reação inversa

3- Potencial de Oxidação

Quem perde elétrons com maior facilidade?

Para saber qual o elemento que perde elétrons mais facilmente "foi feita uma competição de arremesso de elétrons entre os elementos químicos"



Essa alegoria do " arremesso de elétrons" é apenas para dizer que...

- Cada elemento químico perde elétrons com uma certa facilidade ou com certo **potencial de oxidação**
- Potencial de oxidação: é a medida da facilidade com que uma espécie química perde elétrons
- Fila de reatividade decrescente ou fila dos potenciais de oxidação decrescente (metais).

Fila dos potenciais de oxidação decrescente (alguns ametais)

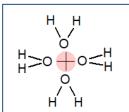
- 1) Os potenciais de oxidação são simbolizados por *E*
- 2) O expoente "zero" $\left(E^{\boxed{0}}\right)$ significa **condições-padrão**. (Essas condições ainda serão apresentadas mais a frente)
- 3) Os potenciais são medidos em volts (V)

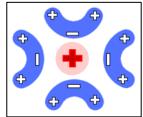
Escrevendo o "arremesso de elétrons" na forma de reação química.

$$Zn^0 \xrightarrow{oxi} Zn^{2+} + 2e$$
 $E^0 = 0.76 V$
 $H_2 \xrightarrow{oxi} 2H^+ + 2e$ $E^0 = 0.0 V$
 $Cu^0 \xrightarrow{oxi} Cu^{2+} + 2e$ $E^0 = -0.34V$

Observações

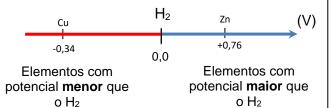
- O " arremesso de elétrons" é uma oxidação.
- Após o elemento perder elétrons ele se torna um cátion, por isso, o fenômeno ocorre em solução aquosa. A água envolve o cátion estabilizando-o com seus polos elétricos negativos







- Ao hidrogênio, H₂, foi atribuído um potencial "zero" que se tornou a referência.
 - Demais elementos



4. Melhor oxidante / melhor redutor

- Quem é o **melhor redutor** entre zinco, hidrogênio e cobre? Resposta: **Zn**⁰
- Comparando os potenciais de oxidação:

$$\boxed{Zn^0} \xrightarrow{oxi} Zn^{2+} + 2e \qquad E^0 = +0.76V$$
(redutor)

 $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e \quad E^0 = +0.0 V$

$$Cu^0 \xrightarrow{oxi} Cu^{2+} + 2e \quad E^0 = -0.34V$$

(redutor)

O melhor redutor é a espécie de maior $E^{\circ}_{_{_{{\it O}\!{\it X}}i}}$

Recordando...

o redutor se oxida!

> Quem é melhor oxidante entre Zn^{2+} , H^+ e Cu^{2+} ?

Resposta: Cu2+

Para compreender melhor, invertem-se as semi-reações:

$$Zn^{2+} + 2e \xrightarrow{red} Zn^0 E^0_{RED} = -0.76 V$$

(oxidante)

$$2H^{+} + 2e \xrightarrow{red} H_{2}^{0} E_{RED}^{0} = 0.0 V$$

(oxidante)

$$Cu^{2+} + 2e \xrightarrow{red} Cu^{0} \qquad E^{0}_{RED} = +0.34 V$$

(oxidante)

Melhor oxidante é a espécie de maior E_{red}^0

Recordando...

oxidante se reduz!

(oxidante é o assaltante de elétrons)

Considerações...

1) Ao se inverter uma reação, invertem-se o fenômeno e o sinal do potencial.

Oxidação

$$Zn^0 \xrightarrow{oxi} Zn^{2+} + 2e \quad E^0_{oxi} = +0.76 V$$

(redutor)

$$Zn^{2+} + 2e \xrightarrow{red} Zn^0 E^0_{RED} = -0.76 V$$
(oxidante)

O potencial agora se chama potencial de redução

Ao perder os elétrons a espécie, na volta, pode então recebê-los.

Examinando o equilíbrio:

$$Zn^0 \stackrel{oxi}{\longleftarrow_{red}} Zn^{2+} + 2e \quad E^0_{oxi} = +0.76 V$$
(redutor) (oxidante)

- 3) Todas as informações são imediatamente reconhecidas, sem mesmo reescrever a reação:
 - > Reação para direita
 - 1) Oxidação
 - 2) O reagente é um redutor
 - > Reação para esquerda
 - 1) Redução
 - 2) O produto (reagente da volta é o oxidante da reação inversa)

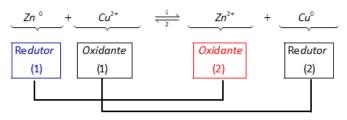
O potencial registrado (E^0)

É sempre o potencial da reação para a direita.

4) A espécie que é *redutora* na ida se transformará em *oxidante* na volta.

Reação com fórmulas completas $Zn^0 + CuSO_{4(aa)} \longrightarrow ZnSO_{4(aa)} + Cu^0$

Escrevendo a equação iônica pura, em equilíbrio:



EXEMPLO - 1

Dados os potenciais de redução

$$Ag^+ + e \longrightarrow Ag^0 \quad E^0 = +0.80V$$

$$Cu^{2+} + 2e \Longrightarrow Cu^{0} E^{0} = +0.34V$$

Identifique nas semi-reações:

- a) Se o potencial dado é o de oxidação ou de redução?
- b) Se a semirreação dada é a de oxidação ou a de redução?
- c) Qual o melhor oxidante?
- d) Qual o pior oxidante?
- e) Qual o melhor redutor?
- f) Qual o pior redutor?

Respostas

a) Os potenciais dados são de redução $\left(E^0_{RED}\right)$ porque a reação para a direita é de redução.

$$Ag^{+} + e \xrightarrow{redução} Ag^{0} \quad E^{0}_{red} = +0.80V$$

$$Cu^{2+} + 2e \xrightarrow{redução} Cu^{0} \quad E^{0}_{red} = +0.34V$$

b) As semirreações dadas são de redução.

Identificando cada espécie nas semirreações

$$Ag^{+} + e \xrightarrow{redução} Ag^{0} \qquad E^{0}_{red} = +0,80V$$

$$Cu^{2+} + 2e \xrightarrow{redução} Cu^{0} \qquad E^{0}_{red} = +0,34V$$
oxidantes

- c) Melhor oxidante: Ag^+ Por que possui o maior potencial de redução $(E^\circ_{RED} = +0.80V)$
- d) Pior oxidante: Cu⁺⁺
- e) Melhor redutor: Cu^0 (porque se originou do pior oxidante)
- **f) Pior redutor:** Ag° (Por que se originou do melhor oxidante)

5. Conclusões

- a) Se a espécie é um ótimo doador de elétrons (bom redutor), na volta ela será um péssimo receptor de elétrons (mau oxidante).
- b) Se a espécie é um bom receptor de elétrons (bom oxidante), então na volta ela será um mau doador (mau redutor).

EXEMPLO-2

Dados os potenciais-padrão de redução dos pares eletroquímicos

$$E^{\circ}_{AI^{+++}/AI^{\circ}} = -1.6V$$

 $E^{\circ}_{Mg^{++}/Mg^{\circ}} = -2.4V$

Quem é o melhor oxidante? Quem é o melhor redutor? Quem é o pior oxidante? Quem é o pior redutor?

Resolução:

Transformando a simbologia do par eletroquímico em semireações, tomando o cuidado de colocar os potenciais em **ordem decrescente**

$$AI^{+++} + 3e \xrightarrow[oxi]{red} AI^{0}$$
 $E^{\circ}_{red} = -1.6 V$
 $Mg^{++} + 2e \xrightarrow[oxi]{red} Mg^{0}$ $E^{\circ}_{red} = -2.4 V$
oxidantes redutores

Se o maior $E^{\circ}_{red} = (-1,6)$ é do AI^{+++} , então conclui-se que o AI^{+++} é melhor oxidante. A partir daí todas as outras conclusões são consequências.

Melhor oxidante: AI^{+++} Por que possui o maior potencial de redução $(E^{\circ}_{RED} = -1.6 \ V)$

Melhor redutor: Mg° (porque se originou do pior oxidante)

Pior redutor: AI^0 (Por que vem do melhor oxidante)

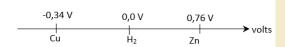
RESUMO

Potencial padrão de oxidação (E°_{oxi})

É uma medida da facilidade que uma certa espécie tem de se oxidar

Analogia - Competição - Arremesso de Elétron





2- Potencial padrão de redução

É uma medida da facilidade que uma certa espécie tem de se reduzir

- **3-** A IUPAC adotou o potencial de redução, como potencial oficial, denominando o de potencial padrão de eletrodo (E°)
- 4. Melhor oxidante e melhor redutor:

$$melhor\ oxidante \longrightarrow maior\ E^{\circ}_{red}$$
 $melhor\ redutor \longrightarrow maior\ E^{\circ}_{oxi}$

Potencial padrão de oxidação (E°)

$$Zn^{0}$$
 \xrightarrow{oxi} $Zn^{2+} + 2e$ $E^{\circ}_{oxi} = +0.76 V$
 H_{2} \xrightarrow{oxi} $2H^{+} + 2e$ $E^{\circ}_{oxi} = 0.0 V$
 Cu^{0} \xrightarrow{oxi} $Cu^{2+} + 2e$ $E^{\circ}_{oxi} = -0.34 V$
 $Tedutores$

Qual o melhor redutor, entre os apresentados acima?

R: Zn^0 , pois apresenta o maior potencial de oxidação.

Reescrevendo as semi-reações agora invertidas. Desse modo, os potenciais são de redução.

Potencial padrão de redução (E°)

$$Zn^{2+} + 2e \xrightarrow{red} Zn^{0} \qquad E^{\circ}_{oxi} = -0.76 V$$
 $2H^{+} + 2e \xrightarrow{red} H_{2} \qquad E^{\circ}_{oxi} = 0.0 V$
 $Cu^{2+} + 2e \xrightarrow{red} Cu^{0} \qquad E^{\circ}_{oxi} = +0.34 V$
oxidantes

Qual o melhor oxidante, entre os apresentados acima? R: Cu^{++} pois apresenta o maior potencial de redução.

5- Par eletroquímico: é o par de espécies químicas de uma semireação

$$Zn^{++}/Zn^{\circ}$$
 (par eletroquímico) \downarrow $Zn^{++}+2e \Longrightarrow Zn^{\circ}$ (semi – reação)

6- No par eletroquímico um **oxidante** se transforma em **redutor** e vice-versa.



É obvio que se uma espécie possui uma grande tendência de ganhar elétrons (bom oxidante), então o seu correspondente redutor não deve ter uma grande tendência a doar elétrons, isto é, deve ser um mau redutor