

Potenciais de Eletrodo

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1 Os potenciais padrão	1
1.1 A definição do potencial padrão	1
1.2 A série eletroquímica	2
2 As aplicações dos potenciais padrão	3
2.1 Os potenciais padrão e as constantes de equilíbrio	3
2.2 A equação de Nernst	4
2.3 Os eletrodos seletivos para íons	4
3 A corrosão	5
3.1 A corrosão do ferro	5
3.2 A prevenção da corrosão	6

1 Os potenciais padrão

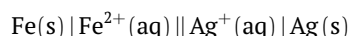
Milhares de células galvânicas podem ser concebidas e estudadas. Cada célula contém dois eletrodos e, em lugar de listar o potencial de cada uma, é mais eficiente considerar a contribuição de cada semi-célula para o potencial.

1.1 A definição do potencial padrão

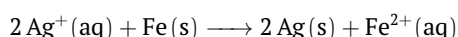
Em condições padrão (isto é, todos os solutos estão presentes em 1 M e todos os gases em 1 bar), podemos imaginar que cada semi-célula tem uma contribuição característica para o potencial da célula, chamada de potencial padrão, E° , do eletrodo ou par redox correspondente. O potencial padrão mede o poder de puxar elétrons de uma reação que ocorre no eletrodo. Em uma célula galvânica, os eletrodos puxam em direções opostas; o poder total da célula de puxar elétrons, o potencial padrão de célula, $E^\circ_{\text{célula}}$, é a diferença entre os potenciais padrão dos dois eletrodos. Essa diferença é sempre escrita como

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

Se $E^\circ_{\text{célula}} > 0$ a reação da célula correspondente é espontânea nas condições padrão. Por exemplo, no caso da célula



correspondendo a



escreva

$$E^\circ_{\text{célula}} = \overbrace{E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^{E^\circ_{\text{catodo}}} - \overbrace{E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}^{E^\circ_{\text{anodo}}}$$

e encontre (conforme explicado mais tarde), $E^\circ_{\text{célula}} = 1,24 \text{ V}$ em 25°C . Como $E^\circ_{\text{célula}} > 0$, a reação da célula tem $K > 1$, os produtos predominam no equilíbrio, e o metal ferro (no par Fe^{2+}/Fe) pode reduzir íons prata. Se você tivesse escrito a célula na ordem inversa,



correspondendo a



you would have written

$$E^\circ_{\text{célula}} = \overbrace{E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}^{E^\circ_{\text{catodo}}} - \overbrace{E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^{E^\circ_{\text{anodo}}}$$

and you would have found $E^\circ_{\text{célula}} = -1,24 \text{ V}$. For the chemical equation written this way, $K < 1$ and the reagents predominate in equilibrium. The conclusion, however, is the same: iron has a tendency to reduce silver.

ATENÇÃO Embora frequentemente se afirme que $E^\circ_{\text{célula}} > 0$ significa uma reação espontânea, isso só é verdade quando os reagentes e produtos estão no estado padrão. Em outras composições, a reação inversa pode ser espontânea. É muito melhor olhar $E^\circ_{\text{célula}} > 0$ como significando que $K > 1$ para a reação, e $E^\circ_{\text{célula}} < 0$ como significando que $K < 1$, porque a constante de equilíbrio é uma característica fixa da reação. A reação direta será espontânea ou não dependendo dos tamanhos relativos de Q e K .

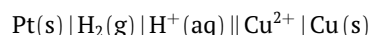
Um problema com a compilação de uma lista de potenciais padrão é que só o potencial total da célula pode ser medido, a contribuição de cada semi-célula não. Um voltímetro colocado entre os dois eletrodos de uma célula galvânica mede a diferença entre os potenciais, e não o valor de cada um deles. Para obter os valores numéricos dos potenciais padrão, o potencial padrão de um eletrodo em particular, o eletrodo de hidrogênio, é definido como sendo igual a zero em todas as temperaturas:



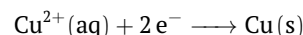
Em notação do par redox, onde o par denota a reação que ocorre no condutor metálico, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ em todas temperaturas. O eletrodo de hidrogênio em seu estado padrão, com o gás hidrogênio em 1 bar e a concentração de íons hidrogênio igual a 1 M (estritamente, atividade unitária), é chamado de **eletrodo padrão de hidrogênio** (EPH). O eletrodo padrão de hidrogênio é, então, usado para definir o potencial padrão de qualquer outro eletrodo:

- O potencial padrão de um par é o potencial padrão de uma célula (inclusive o sinal) na qual o par forma o catodo da célula e o eletrodo de hidrogênio forma o anodo da célula.

Por exemplo, para a célula



a magnitude do potencial de célula padrão é $+0,34 \text{ V}$, e o eletrodo de cobre atua como catodo. Logo, $E^\circ_{\text{célula}} = +0,34 \text{ V}$. Como a contribuição do eletrodo de hidrogênio para o potencial padrão da célula é zero, o potencial de célula é atribuído totalmente ao eletrodo de cobre, e podemos escrever



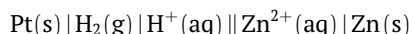
O potencial padrão de um eletrodo é uma medida da tendência de a semi-reação associada ocorrer em relação à redução de íons H^+ . Por exemplo, como a reação de célula



tem $K > 1$ (porque $E_{\text{célula}}^{\circ} > 0$), a capacidade de oxidação de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ é maior do que a capacidade de oxidação do $\text{H}^{+}(\text{aq})$. Consequentemente, $\text{H}^{+}(\text{aq})$, representada pela semi-reação os íons Cu^{2+} podem ser reduzidos ao metal cobre pelo gás hidrogênio (no sentido em que $K > 1$ para a reação).

- De modo geral, quanto mais positivo for o potencial padrão, mais forte será o poder de oxidação do oxidante do par redox e mais forte será sua tendência de sofrer redução.

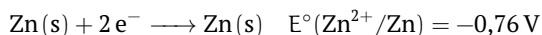
Agora, considere a célula



e a reação da célula correspondente



A magnitude do potencial de célula padrão é $+0,76\text{ V}$, mas, neste caso, o eletrodo de hidrogênio (à esquerda) é o catodo, portanto o potencial de célula padrão é registrado como $-0,76\text{ V}$. Como todo o potencial é atribuído ao eletrodo de zinco, escreva



O potencial padrão negativo significa que o eletrodo Zn^{2+}/Zn é o anodo em uma célula em que o outro eletrodo é H^{+}/H_2 e, portanto, que o inverso da reação da célula, especificamente,



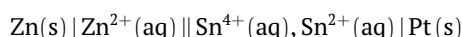
tem $E_{\text{célula}}^{\circ} > 0$ e, logo, $K > 1$. Podemos concluir que a capacidade de redução de Zn(s) é maior do que a capacidade de redução de $\text{H}_2(\text{g})$. Consequentemente, o metal zinco pode reduzir íons H^{+} em solução ácida a gás hidrogênio nas condições padrão.

A Tabela 1 lista vários potenciais padrão medidos em 25°C (a única temperatura que usaremos). Os potenciais padrão variam de forma complicada na Tabela Periódica. Entretanto, os mais negativos – as espécies com maior poder redutor – são normalmente encontrados do lado esquerdo da Tabela Periódica e os mais positivos – as espécies com maior poder oxidante – são encontrados na direção do canto direito superior.

- De modo geral, quanto mais negativo for o potencial, mais fortemente redutor será o par redox.

EXEMPLO 1 Cálculo do potencial padrão de um eletrodo

O potencial padrão de um eletrodo Zn^{2+}/Zn é $-0,76\text{ V}$ e o potencial padrão da célula



é $+0,91\text{ V}$.

Calcule o potencial padrão do eletrodo $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.

Etapas 1. De $E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{catodo}}^{\circ} - E_{\text{anodo}}^{\circ}$:

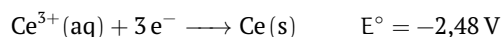
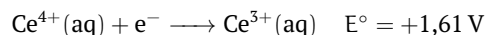
$$\begin{aligned} E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} &= E_{\text{célula}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\ &= 0,91\text{ V} - 0,76\text{ V} = \boxed{+0,15\text{ V}} \end{aligned}$$

Tabelas de dados nem sempre contêm o potencial padrão necessário em um cálculo, mas têm valores muito próximos para o mesmo elemento. Por exemplo, talvez você precise do potencial padrão do par Ce^{4+}/Ce , mas só conhece os valores dos pares Ce^{3+}/Ce e $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Nesses casos, quando números diferentes

de elétrons estão envolvidos na semi-reação (aqui, 4, 3 e 1, respectivamente), os potenciais padrão não podem ser adicionados ou subtraídos diretamente. Em vez disso, os valores de ΔG_r° (que são aditivos) precisam ser calculados para cada semi-reação e combinados no valor de ΔG_r° para a semi-reação desejada, que é convertido no potencial padrão correspondente usando $\Delta G_r^{\circ} = -n_r F E^{\circ}$.

EXEMPLO 2 Cálculo do potencial padrão de um par a partir de pares relacionados

Considere os potenciais padrão.



Calcule o potencial padrão do par Ce^{4+}/Ce .

Etapas 1. Escreva a reação de interesse como uma composição das reações fornecidas.

$$\Delta G_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}}^{\circ} = \Delta G_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + \Delta G_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}}^{\circ}$$

Etapas 2. De $\Delta G_r^{\circ} = -n_r F E^{\circ}$:

$$-4F E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}}^{\circ} = -3F E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - F E_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}}^{\circ}$$

Logo,

$$\begin{aligned} E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}}^{\circ} &= \frac{3E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}}^{\circ}}{4} \\ &= \frac{3(+1,61\text{ V}) + (-2,48\text{ V})}{4} = \boxed{-1,46\text{ V}} \end{aligned}$$

O potencial padrão de um eletrodo é o potencial padrão de uma célula em que o eletrodo está à direita do diagrama de célula e o eletrodo de hidrogênio está à esquerda. Um par com potencial padrão negativo tem a tendência termodinâmica de reduzir íons hidrogênio em solução. Um par que tem potencial padrão positivo tende a ser reduzido pelo gás hidrogênio.

1.2 A série eletroquímica

Só um par redox com um potencial padrão negativo pode reduzir os íons hidrogênio em condições padrão (isto é, tem $K > 1$ para a redução de íons hidrogênio). Um par com um potencial positivo, como Au^{3+}/Au , não pode reduzir os íons hidrogênio nas condições padrão no sentido de que esta reação teria $K < 1$ e, comumente, $K \ll 1$ para a redução de íons hidrogênio.

A Tabela 1, vista como uma tabela de forças relativas dos agentes oxidantes e redutores, é chamada de série eletroquímica. As espécies que estão à esquerda, em cada par da Tabela 1, são agentes oxidantes em potencial. Elas podem, porém, ser também reduzidas. As espécies à direita das equações são agentes redutores em potencial. Uma espécie oxidada da lista (à esquerda da equação) tem tendência a oxidar as espécies reduzidas que ficam abaixo dela. Por exemplo, os íons Cu^{2+} oxidam o metal zinco. Uma espécie reduzida (à direita na equação) tem tendência a reduzir uma espécie oxidada que fica acima dela. Por exemplo, o metal zinco reduz os íons H^{+} a gás hidrogênio.

Quanto mais alta for a posição de uma substância à esquerda de uma equação na Tabela 1, maior a sua força como oxidante. Por exemplo, F_2 é um agente oxidante forte e Li^{+} é um agente

TABELA 1 Potenciais padrão em 25 °C	
Par redox	E°/V
F ₂ /F ⁻	+2,87
Au ⁺ /Au	+1,69
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	+1,61
MnO ₄ ⁻ , H ⁺ /Mn ²⁺ , H ₂ O	+1,51
Cl ₂ /Cl ⁻	+1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺ /Cr ³⁺ , H ₂ O	+1,33
O ₂ , H ⁺ /H ₂ O	+1,23
Br ₂ /Br ⁻	+1,09
NO ₃ ⁻ , H ⁺ /NO, H ₂ O	+0,96
Ag ⁺ /Ag	+0,80
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0,77
I ₂ /I ⁻	+0,54
O ₂ , H ₂ O/OH ⁻	+0,40
Cu ²⁺ /Cu	+0,34
AgCl/Ag, Cl ⁻	+0,22
H ⁺ /H ₂	0,00
Fe ³⁺ /Fe	-0,04
O ₂ , H ₂ O/HO ₂ ⁻ , OH ⁻	-0,08
Pb ²⁺ /Pb	-0,13
Sn ²⁺ /Sn	-0,14
Fe ²⁺ /Fe	-0,44
Zn ²⁺ /Zn	-0,76
H ₂ O/H ₂ , OH ⁻	-0,83
Al ³⁺ /Al	-1,66
Mg ²⁺ /Mg	-2,37
Na ⁺ /Na	-2,71
K ⁺ /K	-2,93
Li ⁺ /Li	-3,05

oxidante muito fraco. Segue-se, também, que quanto menor for o potencial padrão, maior será a força de redução da espécie reduzida do lado direito de uma semi-reação na Tabela 1. Por exemplo, o metal lítio é o agente redutor mais forte da tabela.

O poder de oxidação e de redução de um par redox determina sua posição na série eletroquímica. Os agentes oxidantes mais fortes estão na parte superior da série e os agentes redutores mais fortes estão na parte inferior.

2 As aplicações dos potenciais padrão

Além de fornecer energia para dispositivos móveis, as células galvânicas têm uma grande variedade de aplicações. Por exemplo, na química elas são usadas para determinar as constantes de equilíbrio. Na medicina, são úteis para monitorar a concentração de íons como Na⁺, K⁺ e Ca²⁺ no sangue.

2.1 Os potenciais padrão e as constantes de equilíbrio

Uma das aplicações mais úteis dos potenciais padrão é a predição das constantes de equilíbrio a partir de dados eletroquímicos. A energia livre de Gibbs padrão de reação, ΔG_r^o (o r significa o uso

da convenção molar), relaciona-se à constante de equilíbrio da reação por ΔG_r^o = -RT ln K. Vimos que a energia livre de Gibbs padrão de reação relaciona-se ao potencial padrão de uma célula galvânica por ΔG_r^o = -n_rFΔE_{célula}^o, em que n_r é um número puro. As duas equações são combinadas para dar

$$n_r F \Delta E_{\text{célula}}^o = RT \ln K$$

(1a)

Essa equação pode ser rearranjada para expressar a constante de equilíbrio a partir do potencial padrão da célula:

$$\ln K = \frac{n_r F \Delta E_{\text{célula}}^o}{RT}$$

(1b)

ATENÇÃO Como a magnitude de K aumenta exponencialmente com E_{célula}^o,

- Uma reação com E_{célula}^o positivo tem K ≫ 1.
- Uma reação com E_{célula}^o negativo tem K ≪ 1.

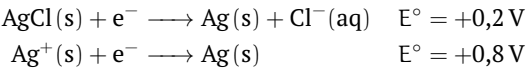
PONTO PARA PENSAR

Qual é o valor de K para uma reação em que E_{célula}^o = 0?

Como E_{célula}^o pode ser calculado a partir dos potenciais padrão, também é possível calcular a constante de equilíbrio de qualquer reação que possa ser expressa em termos de duas semi-reações. Esta reação não precisa ser uma reação redox.

EXEMPLO 3 Cálculo da constante de equilíbrio de uma reação a partir do potencial de célula

Considere os potenciais padrão a 25 °C.



Calcule o produto de solubilidade do AgCl a 25 °C.

Etapas 1. Escreva a reação de interesse como uma composição das reações fornecidas.

$$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta G_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-}^\circ - \Delta G_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ$$

Etapas 2. De ΔG_{sol}^o = -RT ln K_{ps} e ΔG_r^o = -n_rFE_r^o:

$$-RT \ln K_{\text{ps}} = -FE_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-}^\circ + FE_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ$$

Dividida ambos os lados por -F para obter

$$\frac{RT}{F} \ln K_{\text{ps}} = E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-}^\circ - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ$$

Como (RT/F) ln 10 = 0,06 V a 25 °C,

$$0,06 \text{ V} \times \log K_{\text{ps}} = (+0,2 \text{ V}) - (+0,8 \text{ V})$$

Assim, log K_{ps} = -10 e

$$K_{\text{ps}} = 1 \times 10^{-10}$$

A constante de equilíbrio de uma reação pode ser calculada a partir dos potenciais padrão pela combinação de equações das semi-reações para dar a reação de célula de interesse e determinar o potencial padrão de célula correspondente.

2.2 A equação de Nernst

À medida que uma reação prossegue em direção ao equilíbrio, as concentrações dos reagentes e produtos se alteram e ΔG_r se aproxima de zero. Portanto, quando os reagentes são consumidos em uma célula eletroquímica de trabalho, o potencial de célula também decresce até chegar a zero. Uma bateria descarregada é uma bateria em que a reação da célula atingiu o equilíbrio. No equilíbrio, uma célula gera diferença de potencial zero entre os eletrodos, e a reação não pode mais executar trabalho. Para entender quantitativamente esse comportamento, é preciso saber como o potencial de célula varia conforme a concentração das espécies na célula.

COMO ISSO É FEITO?

Para descobrir como o potencial de célula depende da concentração, lembre da expressão para a relação entre a energia livre de Gibbs de reação e a composição:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

em que Q é o quociente de reação para a reação de célula. Como $\Delta G_r = -n_r F \Delta E_{\text{célula}}$ e $\Delta G_r^\circ = -n_r F \Delta E_{\text{célula}}^\circ$, conclui-se

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^\circ - \frac{RT}{n_r F} \ln Q$$

A equação da dependência do potencial de célula com a concentração, que acabamos de demonstrar,

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^\circ - \frac{RT}{n_r F} \ln Q$$

é chamada de **equação de Nernst**, em homenagem ao eletroquímico alemão Walther Nernst, que a obteve pela primeira vez. Em 298 K, $RT/F = 0,026 \text{ V}$, logo nessa temperatura a equação de Nernst toma a forma

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^\circ - \frac{0,026 \text{ V}}{n_r} \ln Q$$

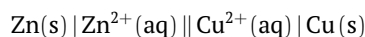
É conveniente, às vezes, usar essa equação com logaritmos comuns. Para isso, usamos a relação $\ln x = \ln 10 \times \log x = 2,3 \log x$. Em 298 K,

$$\begin{aligned} E_{\text{célula}} &= E_{\text{célula}}^\circ - \frac{RT \ln 10}{n_r F} \log Q \\ &= E_{\text{célula}}^\circ - \frac{0,059 \text{ V}}{n_r} \log Q \end{aligned}$$

A equação de Nernst é muito utilizada para estimar os potenciais de célula em condições diferentes do padrão. Ela é também usada em biologia para estimar a diferença de potencial entre membranas de células biológicas, como as dos neurônios.

EXEMPLO 4 Cálculo do potencial de célula usando a equação de Nernst

Considere uma célula de Daniell a 25 °C,



na qual a concentração de íons Zn^{2+} é 0,1 M e a de íons Cu^{2+} é 0,001 M.

Etapa 1. Calcule $E_{\text{célula}}^\circ$.

$$\text{De } E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{catodo}}^\circ - E_{\text{anodo}}^\circ$$

$$E_{\text{célula}}^\circ = (+0,34 \text{ V}) - (-0,76 \text{ V}) = +1,10 \text{ V}$$

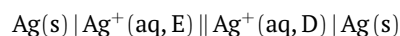
Etapa 2. Da equação de Nernst:

$$\begin{aligned} E_{\text{célula}} &= E_{\text{célula}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \\ &= 1,10 \text{ V} - \frac{0,06 \text{ V}}{2} \log \frac{0,1}{0,001} = \boxed{+1,04 \text{ V}} \end{aligned}$$

Outra aplicação importante da equação de Nernst é a medida da concentração. Em uma **célula de concentração**, as duas semi-células são idênticas, a não ser pela concentração, que é diferente. Em células como essas, não há tendência à mudança quando as duas concentrações são iguais (como acontece quando elas estão no estado padrão), logo $E_{\text{célula}}^\circ = 0$. Portanto, em 25 °C, o potencial que corresponde à reação de célula é relacionado a Q por

$$E_{\text{célula}} = -\frac{0,06 \text{ V}}{n_r} \log Q$$

Por exemplo, uma célula de concentração com dois eletrodos Ag^+/Ag é



A reação da célula tem $n_r = 1$ e $Q = [\text{Ag}^+]_E/[\text{Ag}^+]_D$.

EXEMPLO 5 Cálculo de concentração usando a equação de Nernst

Cada compartimento de eletrodo de uma célula galvânica contém um eletrodo de prata e 10 mL de uma solução 0,1 M em nitrato de prata. Os compartimentos estão ligados por uma ponte salina.

São adicionados 10 mL de uma solução 0,1 M em cloreto de sódio ao compartimento da esquerda. Quase toda a prata precipita como cloreto de prata, mas um pouco permanece em solução. O potencial da célula é +0,42 V.

Calcule a concentração de Ag^+ na solução saturada.

Etapa 1. Da equação de Nernst.

$$E_{\text{célula}} = -\frac{0,06 \text{ V}}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]_E}{[\text{Ag}^+]_D}$$

Logo

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+]_E &= [\text{Ag}^+]_D \times 10^{E_{\text{célula}}/0,06 \text{ V}} \\ &= 0,1 \text{ M} \times 10^{-(+0,42 \text{ V})/0,06 \text{ V}} = \boxed{10 \text{ nM}} \end{aligned}$$

A variação do potencial de célula com a composição é expressa pela equação de Nernst,

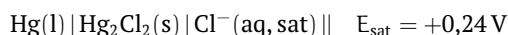
2.3 Os eletrodos seletivos para íons

Uma aplicação importante da equação de Nernst é a medida do pH (e, a partir do pH, a medida das constantes de acidez). O pH de uma solução pode ser medido eletroquimicamente com um aparelho chamado de **medidor de pH**. O instrumento usa uma célula com um eletrodo sensível à concentração de H_3O^+ . O outro

eletrodo tem potencial fixo e serve de referência. Um eletrodo sensível à concentração de um íon em particular é chamado de eletrodo seletivo para íons.

EXEMPLO 6 Cálculo do pH de uma solução de ácido fraco a partir de dados eletroquímicos

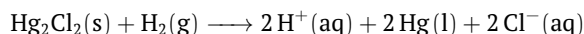
É preparada uma solução 0,1 M de um ácido fraco. Uma combinação que pode ser utilizada para medir o pH é mergulhar na solução um eletrodo de hidrogênio ligado por uma ponte salina a um **eletrodo de calomelano saturado** (ECS).



Quando a pressão do gás hidrogênio é 1 bar, o potencial da célula é +0,54 V.

Calcule o pH da solução.

Etapa 1. Escreva a equação global da célula.



Etapa 2. Aplique a equação de Nernst.

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln ([\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2)$$

Aplique $\ln(ab) = \ln a + \ln b$ e $\ln a^2 = 2 \ln a$ para obter

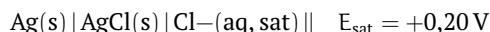
$$E_{\text{célula}} = E_{\text{célula}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-] - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]$$

Por fim, como $(RT/F) \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ em 25°C ,

$$+0,54 \text{ V} = (+0,24 \text{ V}) + 0,06 \text{ V} \times \text{pH}$$

Logo **pH = 5**

O eletrodo de vidro, um bulbo de vidro fino contendo um eletrólito, é muito mais fácil de usar do que o eletrodo de hidrogênio. Seu potencial varia linearmente com o pH da solução que está na parte externa do bulbo de vidro. Com frequência, existe um eletrodo de referência embutido na sonda que estabelece o contato com a solução de teste através de uma ponte salina em miniatura. Um medidor de pH, portanto, geralmente contém uma sonda, chamada de *eletrodo de combinação*, que forma uma célula eletroquímica completa ao ser mergulhada em uma solução. Hoje, o eletrodo de referência mais comumente usado em potenciômetros é o eletrodo Ag/AgCl saturado,



O medidor é calibrado com uma solução tampão de pH conhecido e o potencial medido é automaticamente transformado no pH da solução, que pode ser, então, lido em um visor.

Os eletrodos disponíveis no comércio, usados nos medidores de pX, são sensíveis a outros íons, como Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , CN^- e S^{2-} . Eles são usados para monitorar a concentração de íons no sangue, em processos industriais e no controle da poluição.

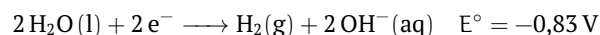
O pH de uma solução e as concentrações de íons podem ser medidos com o auxílio de um eletrodo.

3 A corrosão

As células eletroquímicas têm papel importante na purificação e na preservação de metais. As reações redox são muito usadas pela indústria química para extrair os metais de seus minérios. Entretanto, as reações redox também corroem os materiais que a indústria produz. O que as reações redox conseguem produzir, elas podem destruir.

3.1 A corrosão do ferro

A **corrosão** é a oxidação indesejada de um metal. O principal responsável pela corrosão é a água. Uma semi-reação importante é



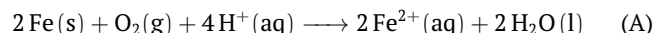
Esse potencial padrão é para a concentração 1 M de OH^- , que corresponde a $\text{pH} = 14$, isto é, uma solução fortemente básica. Porém, com a equação de Nernst, em $\text{pH} = 7$, o potencial desse par é $E = -0,42 \text{ V}$. Qualquer metal com potencial padrão mais negativo do que $-0,42 \text{ V}$ pode reduzir a água, em $\text{pH} = 7$. Em outras palavras, neste pH, qualquer metal com tais características pode ser oxidado pela água. Como $E^\circ = -0,44 \text{ V}$ para o par Fe^{2+}/Fe , a tendência do ferro de ser oxidado pela água, em $\text{pH} = 7$, é pequena. Por essa razão, o ferro pode ser usado em encanamentos de sistemas de abastecimento de água e pode ser guardado em água livre de oxigênio sem enferrujar.

A corrosão do ferro no meio ambiente ocorre quando ele está exposto ao ar úmido, isto é, na presença de oxigênio e água. A semi-reação

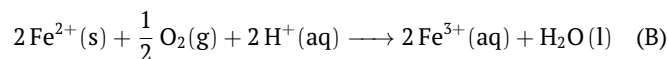


tem, então, de ser levada em conta. O potencial dessa semi-reação, em $\text{pH} = 7$ e $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$, é $+0,81 \text{ V}$, muito acima do valor do ferro. Nessas condições, o ferro pode reduzir o oxigênio dissolvido em água em $\text{pH} = 7$. Em outras palavras, oxigênio e água, juntos, podem oxidar o metal ferro a íons ferro(II). Eles podem, subsequentemente, oxidar o ferro(II) a ferro(III), porque $E^\circ = +0,77 \text{ V}$ para o par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

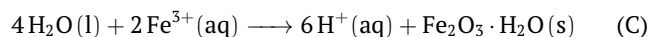
Uma gota de água na superfície do ferro pode agir como o eletrólito da corrosão em uma pequena célula eletroquímica. Nas bordas da gota, o oxigênio dissolvido oxida o ferro. O processo é



Os elétrons retirados do metal pela oxidação podem ser substituídos por elétrons de outra parte do metal condutor – em particular, pelo ferro que está coberto pela região pobre em oxigênio do centro da gota. Os átomos de ferro que estão nessa posição perdem seus elétrons para formar íons Fe^{2+} e dissolvem na água vizinha. Esse processo leva à formação de minúsculos buracos na superfície. Os íons Fe^{2+} são, depois, oxidados a Fe^{3+} pelo oxigênio dissolvido:

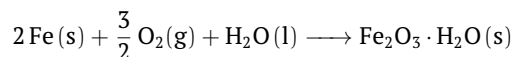


Esses íons Fe^{3+} precipitam como óxido de ferro(III) hidratado, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a substância marrom insolúvel conhecida como ferrugem. A provável origem dos íons óxido é a desprotonação das moléculas da água, quando formam o sólido hidratado por precipitação com íons Fe^{3+} produzidos na reação B. O resultado é



Esta etapa fornece os íons H^+ necessários à reação A logo, os íons hidrogênio funcionam como catalisadores. A remoção dos íons

Fe^{3+} da solução desloca a reação no sentido direto. O processo total é a soma das reações A, B e C:



A água conduz melhor a eletricidade na presença de íons dissolvidos, e a formação da ferrugem se acelera. Essa é uma das razões pela qual a maresia das cidades costeiras e o sal grosso usado em países frios para degelar estradas é tão danoso aos metais expostos.

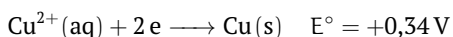
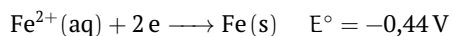
3.2 A prevenção da corrosão

Como a corrosão é eletroquímica, o conhecimento das reações redox pode servir para combatê-la. A forma mais simples de impedir a corrosão é pintar a superfície do metal, para protegê-la da exposição ao ar e à água. Um método mais eficaz é **galvanizar** o metal, isto é, cobri-lo com um filme compacto de zinco. O zinco fica abaixo do ferro na série eletroquímica; assim, se um arranhão expuser o metal que está sob o zinco, este último, um redutor mais forte, libera seus elétrons para o ferro. Em consequência, o zinco, e não o ferro, se oxida. O zinco sobrevive à exposição ao ar e à água na superfície coberta porque, como o alumínio, ele é **passivado** pelo óxido protetor. Em geral, o óxido de qualquer metal que ocupa mais espaço do que o metal que ele substitui age como um **óxido protetor**, um óxido que impede que a oxidação do metal prossiga. O zinco e o cromo formam óxidos protetores de baixa densidade que protegem o ferro da oxidação. O alumínio é passivado por uma fina camada de alumina, Al_2O_3 , a qual se forma quando o metal é exposto ao ambiente. O *alumínio anodizado* conta com uma espessa camada de óxido de alumínio formada pela via eletroquímica e muitas vezes é tingido em uma variedade de cores.

Não é possível galvanizar grandes estruturas de metal – como navios, encanamentos subterrâneos, tanques de armazenamento de gasolina e pontes –, mas pode-se usar a proteção catódica, isto é, a proteção eletroquímica de um objeto metálico mediante a conexão com um metal mais fortemente redutor. Por exemplo, um bloco de um metal mais fortemente redutor do que o ferro, como o zinco ou o magnésio, pode ser enterrado no solo úmido e ligado ao encanamento subterrâneo que se deseja proteger. O bloco de magnésio se oxida preferencialmente e fornece elétrons ao ferro para a redução do oxigênio. O bloco de metal, que é chamado de **anodo de sacrifício**, protege o encanamento de ferro, e é muito barato substituí-lo. Por razões semelhantes, os automóveis têm, geralmente, sistemas de aterramento negativo como parte de seus circuitos elétricos, isto é, o corpo do carro é ligado ao anodo da bateria. O decaimento do anodo na bateria é o sacrifício que preserva o veículo.

EXEMPLO 7 Escolha de metais para anodo de sacrifício

Considere os potenciais padrão a 25 °C.



Identifique os elementos que podem servir como anodo de sacrifício para o ferro.

Etapa 1. Escolha os metais com potencial de redução inferior ao do metal a ser protegido.

O alumínio pode servir como anodo de sacrifício para o ferro.

A corrosão do ferro é acelerada pela presença de oxigênio, umidade e sal. A corrosão pode ser inibida pelo revestimento da superfície com pintura ou zinco, ou pelo uso da proteção catódica.