Equilíbrio de Oxidação-Redução

- Eletroquímica usa medidas elétricas com finalidades analíticas.
- Uma reação redox envolve a transferência de elétrons de uma espécie para outra.
- Oxidação: ocorre quando uma espécie perde elétrons, atingindo um estado de oxidação mais elevado (mais positivo) → aumenta o nox.
- Redução: ocorre quando uma espécie recebe elétrons, ficando num estado de oxidação mais baixo (mais negativo) → diminui o nox.

Equilíbrio de Oxidação-Redução

- Oxidação e redução nunca ocorrem separadamente. Quando uma espécie se oxida, liberando elétrons, outra espécie obrigatoriamente se reduz, capturando os elétrons liberados.

- Reação redox é aquela que ocorre entre um agente redutor e um agente oxidante. Ocorre a transferência de elétrons do agente redutor para o oxidante.

Oxida

$$M^{n+} + A^{x+} \rightleftharpoons M^{(n+1)} + A^{(x-1)}$$

Reduz

- De forma genérica:

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Red_1$$

O número de elétrons das semi-reações deve ser igual!!

Equilíbrio de Oxidação-Redução

- Agente redutor (Red_2): é uma espécie que sofre oxidação (para Ox_2), liberando elétrons e causando a redução de outra espécie presente (reduz OX_1 a Red_1).

- Agente oxidante (Ox_1): é uma espécie que sofre redução (para Red_1), capturando elétrons e causando a oxidação de outra espécie (oxida Red_2 a Ox_2).

- Semi-reações redox:
  - Oxidação: $M^{n+} \rightleftharpoons M^{(n+1)} + e^-$

    Agente redutor
  - Redução: $A^{x+} + e^- \rightleftharpoons A^{(x-1)}$

    Agente oxidante

Balanceamento de Reações Redox

- O número de átomos de cada elemento, assim como a carga líquida de cada lado devem ser iguais

- Ordem de balanceamento:
  - 1. Elemento principal
  - 2. Oxigênio
  - 3. Hidrogênio
  - 4. Carga

Balanceamento de Reações Redox

- Ex.: $Fe_{(s)} + Cl_{2\,(g)} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Cl^{-}$

- Oxidação: $Fe_{(s)} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3e^{-}$ x 2

- Redução: $Cl_{2\,(g)} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$ x 3

O número de elétrons liberados na oxidação tem que ser igual ao número de elétrons ganhos na redução

$$2Fe_{(s)} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + \cancel{6e^{-}}$$

$$3Cl_{2\,(g)} + \cancel{6e^{-}} \rightleftharpoons 6Cl^{-}$$

$$2Fe_{(s)} + 3Cl_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 6Cl^{-}$$

Balanceamento em meio ácido

- Adiciona-se H_2O para balancear oxigênio e H^+ para balancear hidrogênio.
- Ex.: O MnO_4^- oxida Fe^{2+} em meio ácido, formando Fe^{3+} e Mn^{2+}.

- Oxidação: $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ x 5
- Redução: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

$$5Fe^{2+} \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + 5e^-$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Balanceamento em meio ácido

- Atenção ao balancear por carga ou nox!

$$Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons Cr^{3+}$$

$$Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+}$$

$$Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

+6 +3

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

- $3e^-$?? → NÃO → Atenção ao número de mols de Cr!! (2)
- Por carga: 12 cargas + do lado esquerdo e 6 cargas positivas do lado direito. Para balancear, $6e^-$ do lado esquerdo:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Balanceamento em meio alcalino

- Adiciona-se $2OH^-$ para cada O faltando e H_2O para balancear o H.
- Ex.: Em meio básico, o MnO_4^- oxida I^- a I_2, gerando MnO_2.

- Oxidação: $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$ x 3
- Redução: $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$ x 2

$$6I^- \rightleftharpoons 3I_2 + 6e^-$$

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 6e^- \rightleftharpoons 2MnO_2 + 8OH^-$$

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 6I^- \rightleftharpoons 2MnO_2 + 8OH^- + 3I_2$$

Relembrando alguns conceitos...

- **Carga elétrica** (q): propriedade física da matéria que leva ao surgimento de uma força quando a mesma está sob a influência de um campo eletromagnético.

$$q(C) = n\ (mols)\ F\ (C/mols)$$

$$|q|\ (e^{-}) = 1{,}602\ .\ 10^{-19}\ C$$

F = 96485,3415 C/mol

- **Corrente elétrica** (I/A): quantidade de carga que flui a cada segundo.

Relembrando alguns conceitos...

- A **diferença de potencial elétrico** (E / V) entre dois pontos é o **trabalho** necessário para que a carga elétrica se movimente de um ponto ao outro.

$$\zeta(J) = E\ (V)\ .\ q\ (C)$$

  - Um Joule de energia é liberado ou absorvido quando um coulomb de carga se move entre dois pontos cujos potenciais elétricos diferem entre si de um volt.

Potencial padrão

- O parâmetro que mede a tendência de uma semi-reação ocorrer é o Potencial padrão (E^0). Quanto maior ele for, maior a tendência das semi-reações ocorrerem da esquerda para a direita.

- Os potenciais padrões são obtidos para concentrações iguais a 1,0 mol L^{-1} (ou, para gases, p = 1,0 atm) e são constantes a uma dada T.

- Para poder comparar as tendências de todas as semi-reações, convencionou-se escreve-las sempre como reduções, associadas a seus E^0, valor tabelado.

Potencial padrão

ORDEM CRESCENTE DE AÇÃO OXIDANTE

Potencial de redução (E^0_{red})	Estado reduzido		Estado oxidado	Potencial de oxidação (E^0_{oxid})
– 3,04	Li	⇄	$Li^+ + e^-$	+ 3,04
– 2,92	K	⇄	$K^+ + e^-$	+ 2,92
– 2,90	Ba	⇄	$Ba^{2+} + 2e^-$	+ 2,90
– 2,89	Sr	⇄	$Sr^{2+} + 2e^-$	+ 2,89
– 2,87	Ca	⇄	$Ca^{2+} + 2e^-$	+ 2,87
– 2,71	Na	⇄	$Na^+ + e^-$	+ 2,71
– 2,37	Mg	⇄	$Mg^{2+} + 2e^-$	+ 2,37
– 1,66	Al	⇄	$Al^{3+} + 3e^-$	+ 1,66
– 1,18	Mn	⇄	$Mn^{2+} + 2e^-$	+ 1,18
– 0,83	$H_2 + 2(OH)^-$	⇄	$2\,H_2O + 2e^-$	+ 0,83
– 0,76	Zn	⇄	$Zn^{2+} + 2e^-$	+ 0,76
– 0,74	Cr	⇄	$Cr^{3+} + 3e^-$	+ 0,74
– 0,48	S^{2-}	⇄	$S + 2e^-$	+ 0,48
– 0,44	Fe	⇄	$Fe^{2+} + 2e^-$	+ 0,44
– 0,28	Co	⇄	$Co^{2+} + 2e^-$	+ 0,28
– 0,23	Ni	⇄	$Ni^{2+} + 2\,e^-$	+ 0,23
– 0,13	Pb	⇄	$Pb^{2+} + 2e^-$	+ 0,13
0,00	H_2	⇄	$2H^+ + 2e^-$	0,00
+ 0,15	Cu^+	⇄	$Cu^{2+} + e^-$	– 0,15
+ 0,34	Cu	⇄	$Cu^{2+} + 2e^-$	– 0,34
+ 0,40	$2\,(OH)^-$	⇄	$H_2O + 1/2\,O_2 + 2e^-$	– 0,40
+ 0,52	Cu	⇄	$Cu^+ + e^-$	– 0,52
+ 0,54	$2I^-$	⇄	$I_2 + 2e^-$	– 0,54
+ 0,77	Fe^{2+}	⇄	$Fe^{3+} + e^-$	– 0,77
+ 0,80	Ag	⇄	$Ag^+ + e^-$	– 0,80
+ 0,85	Hg	⇄	$Hg^{2+} + 2e^-$	– 0,85
+ 1,09	$2\,Br^-$	⇄	$Br_2 + 2e^-$	– 1,09
+ 1,23	H_2O	⇄	$2H^+ + 1/2\,O_2 + 2e^-$	– 1,23
+ 1,36	$2\,Cl^-$	⇄	$Cl_2 + 2e^-$	– 1,36
+ 2,87	$2\,F^-$	⇄	$F_2 + 2e^-$	– 2,87

ORDEM CRESCENTE DE AÇÃO REDUTORA

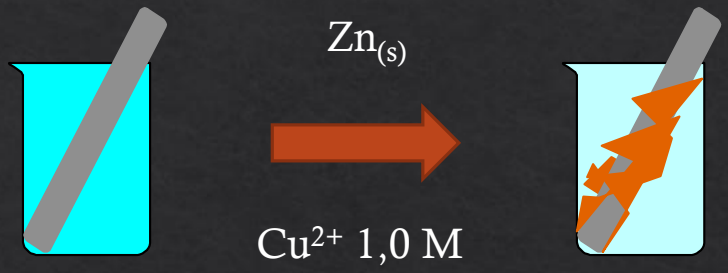
Reações espontâneas

- Considerando os sistemas abaixo, qual reação ocorrerá espontaneamente?

- $Cu^{2+}/Cu_{(s)} - E^0 = 0{,}337$ V
- $Zn^{2+}/Zn_{(s)} - E^0 = -0{,}763$ V

Maior E^0, portanto Cu^{2+} irá reduzir!

Reações espontâneas



$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)} \qquad E^0 = 0{,}337$$

$$Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^0 = 0{,}763$$

$$Cu^{2+} + Zn_{(s)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Zn^{2+} \qquad \Delta E^0 = 1{,}10\ V$$

$$\Delta E^0 = E^0_{cat} - E^0_{an}$$

Não troca o sinal!!

redução - oxidação

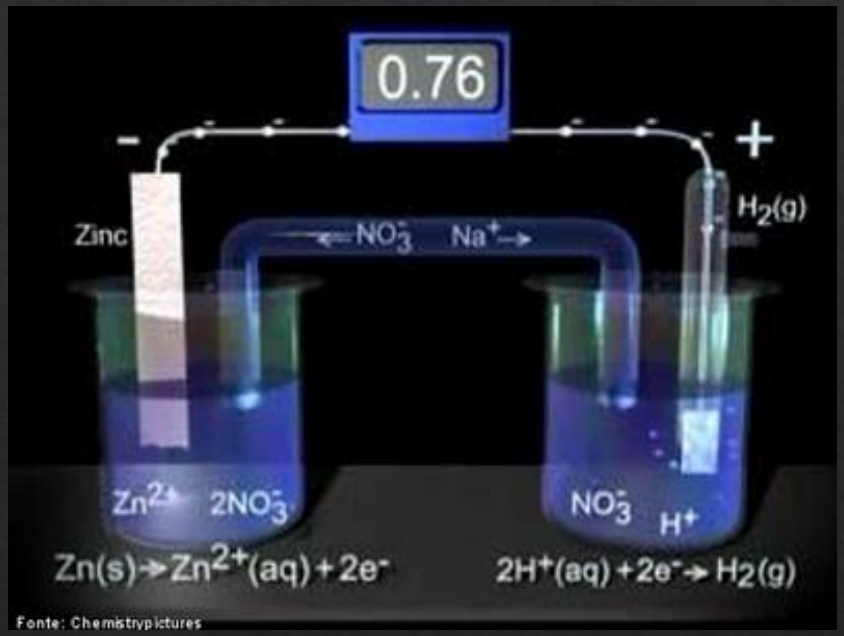
Células eletroquímicas

- As reações redox podem constituir 2 tipos de células eletroquímicas:
  - **Células Galvânicas (voltaicas):** a reação redox ocorre de forma espontânea ($E^0_{cel} > 0$ e $\Delta G^0 < 0$) e a pilha gera energia elétrica.
  - **Células Eletrolíticas:** a reação redox não é espontânea ($E^0_{cel} < 0$ e $\Delta G^0 > 0$) e é necessário fornecer potencial ao sistema para que ela ocorra, ou seja, a célula consome energia.
- **Nessa disciplina, o interesse maior é pelas reações espontâneas. As células eletrolíticas são de maior interesse na Análise Instrumental.**

Células galvânicas

- Usa uma reação química espontânea para gerar eletricidade.
- Para que a energia elétrica gerada pela reação redox possa ser aproveitada para fins práticos, a transferência de elétrons deve ocorrer de forma indireta: os elétrons liberados na semi-reação de oxidação devem passar por um circuito elétrico antes de serem consumidos na semi-reação de redução, ou seja, é necessário construir um pilha.
- As pilhas usadas em aparelhos elétricos e as baterias de automóveis são exemplos de células galvânicas.

Pilha de Daniell



Ânodo: ocorre a oxidação

$Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$

Cátodo: ocorre a redução

$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$

- No ânodo de $Zn_{(s)}$ ocorre a semi-reação de oxidação, gerando elétrons que atravessam o circuito externo e chegam ao cátodo, onde ocorre a semi-reação de redução. Um voltímetro no circuito registrará a DDP entre os eletrodos.
  - ΔE = 1,10 V nas condições padrões
- Seguindo essa regra (polo negativo com anodo e positivo com catodo) o valor de E medido será sempre a medida de tendência da reação

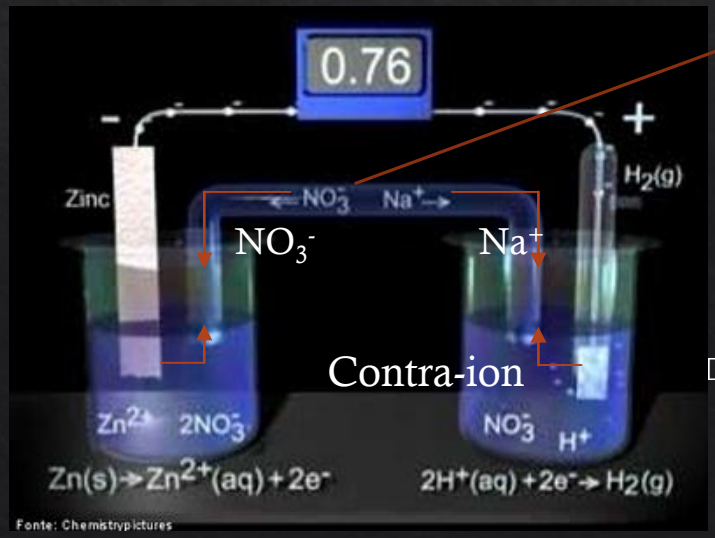
$$E_{cel} = E_{direita} - E_{esquerda} \; ou \; seja \; E_{cel} = E_{redução} - E_{oxidação}$$

Ponte salina

- Dispositivo usado para conectar as duas semi-células e manter a eletroneutralidade em qualquer região da pilha.

- Consiste num tubo de vidro fechado por material poroso nas extremidades, contendo solução de eletrólito forte no interior (geralmente KCl ou KNO_3).

Concentração do sal na ponte é muito maior do que nas meias-pilhas, por isso a diferença de migração



Acúmulo de cargas (+)

Deficiência de cargas (+)

Notação de pilha – Regras segundo a IUPAC

- O ânodo se escreve à esquerda e o cátodo a direita
- Linhas verticais simples representam a interface entre 2 fases diferentes. Ex.: sólido|líquido
- A vírgula separa espécies no mesmo estado físico
- A ponte salina é representada por linhas verticais duplas ||
- Entre parênteses: concentrações, pressão, estado físico

$$Pt, Zn_{(s)}|Zn^{2+}(1{,}0\ mol\ L^{-1})||Cu^{2+}(1{,}0\ mol\ L^{-1})|Cu_{(s)}, Pt$$

Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)

- Só é possível determinar experimentalmente diferenças de potenciais, não é possível medir diretamente o potencial de uma solução ou de um metal por exemplo.

- Todos os E^0 são medidos em relação à semi-reação de redução do H^+, que, por convenção, tem $E^0 = 0{,}0$ V.

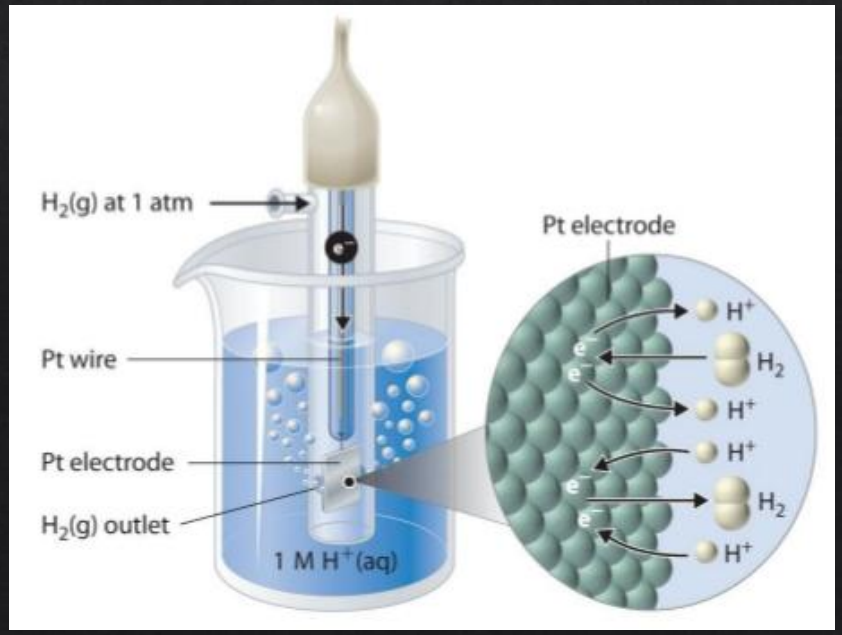
$$2H^+ \ (1{,}0 \ mol \ L^{-1}) + 2e^- \rightleftharpoons H_{2\,(g)} \ (1{,}0 \ atm) \quad E^0 = 0{,}000 \ V$$

- Ou seja, todos os valores de E^0 tabelados são valores relativos: mede-se a DDP (diferença de potencial) entre o eletrodo de interesse e o eletrodo padrão de H_2 (EPH)

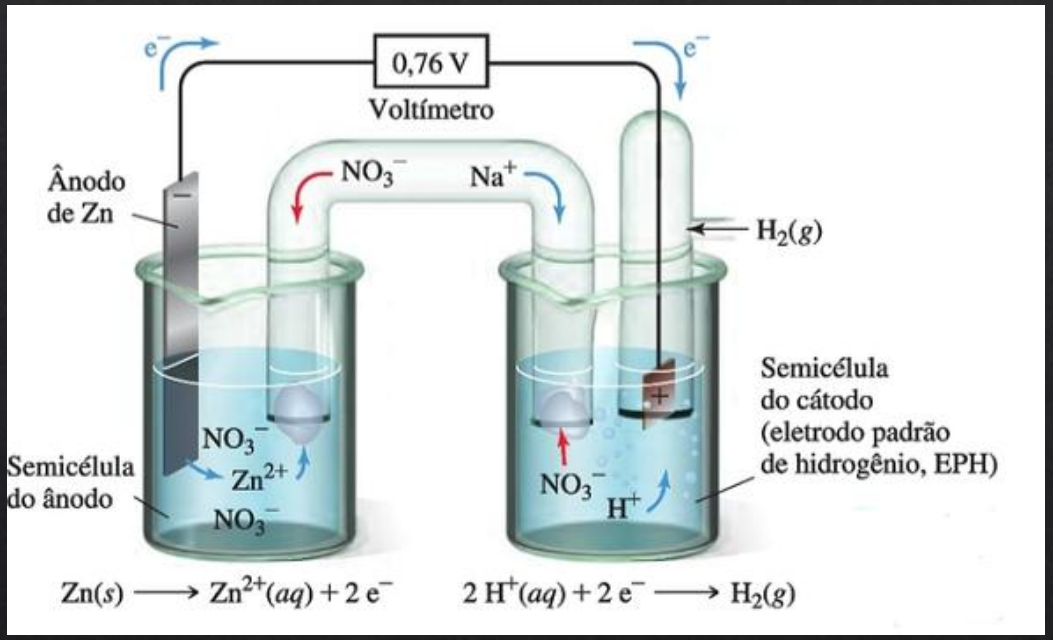
Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)

- Dessa forma o EPH se comporta como um eletrodo de referência (E cte), que deve ser reversível, fácil construção e ter comportamento altamente reprodutível.

- O eletrodo consiste num fio de platina platinizado (material inerte) imerso em uma solução contendo H^+ 1,0 mol L^{-1}, saturada com H_2 a uma pressão de 1,0 atm.



Medição de E^0



- Se E > 0, elétrons da esquerda para a direita, a reação é espontânea, a espécie tem muita tendência a se reduzir e se comporta como cátodo.

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0 \; E = 0{,}799\; V$$

- Se E < 0, elétrons da direita para a esquerda, a reação não é espontânea, a espécie tem pouca tendência a se reduzir e se comporta como anodo.

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd^0 \; E = -0{,}402\; V$$

Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)

- $Fe^{3+}(1{,}0\ mol\ L^{-1}) + 3e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$ $\quad E^0 = 0{,}33V$
- $Cl_{2\,(g)}(1{,}0\ atm) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-\ (1{,}0\ mol\ L^{-1})$ $\quad E^0 = 1{,}36V$

- Numa reação espontânea, a semi-reação que tiver o maior E^0 ocorrerá como redução e a outra semi-reação ocorrerá como oxidação.
- SEMPRE deve-se escrever as 2 semi-reações no sentido de redução!

Quando se multiplica uma semi-reação, o E^0 não muda!!!

x 3 $\quad Cl_{2\,(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^- \quad E^0 = 1{,}36V$

x 2 $\quad Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)} \quad E^0 = 0{,}33V$

$$2Fe_{(s)} + 3Cl_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 6Cl^- \qquad \Delta E^0 = 1{,}03V$$

$$E_{cel} = E_{redução} - E_{oxidação}$$

Dependência entre potencial e concentração

$$Cu^{2+} + Zn_{(s)} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Zn^{2+} \qquad E^0 = 1{,}10\ V$$

$$\Delta E^0_{cel} = E^0_{cat} - E^0_{an}$$

Para ambas as semi-reações como reduções (valores tabelados de E^0)

- Removendo o multímetro (alta resistência) e colocando um amperímetro (medidor de corrente de baixa resistência), a reação começa a ocorrer.
- À medida que a reação de oxidação ocorre, o ânodo de Zn vai se dissolvendo e se transformando em Zn^{2+}, aumentando assim a concentração desse íon em solução.
- Pela reação de redução, o Cu^{2+} se transforma em $Cu_{(s)}$, se depositando sobre o cátodo, diminuindo assim a concentração do Cu^{2+} em solução.

Dependência entre potencial e concentração

- A pilha descarrega com o tempo, diminuindo a DDP exponencialmente até chegar a zero, quando o sistema atinge o equilíbrio ($\Delta E_{cel} = 0{,}0$ V).

- Dessa forma, pode-se dizer que um potencial de eletrodo é uma medida da extensão na qual as concentrações das espécies presentes em uma semi-célula diferem de seus valores no equilíbrio.

- A expressão matemática que relaciona o potencial com as concentrações é a equação de Nernst.

Termodinâmica

- A Energia de Gibbs é sempre aplicada a temperatura e pressão constantes, mas em cada temperatura e pressão G varia.

- A energia de Gibbs se relaciona com a H (entalpia) e S (entropia) da seguinte forma:

$$G = H - TS$$

- A Energia de Gibbs para uma mistura é a soma da contribuição do potencial químico (nome da Energia de Gibbs para uma substância pura) de cada espécie presente na mistura.

Termodinâmica

- O potencial químico de uma substância pode ser calculado por:

$$\mu_A = \mu_A^{\Theta} + RTln[A]$$

- Em uma reação química o ΔG da reação é a diferença entre a Energia de Gibbs dos produtos e dos reagentes.

$$A \rightleftharpoons B$$

- Substituindo:

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = \mu_B^{\Theta} + RTln[B] - (\mu_A^{\Theta} + RTln[A])$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\Theta} + RTln\frac{[B]}{[A]}$$

Termodinâmica

- No equilíbrio: $\Delta_r G = \Delta_r G^{\Theta} + RTlnK$
- Fora do equilíbrio: $\Delta_r G = \Delta_r G^{\Theta} + RTlnQ$

- Sabe-se também que a variação da energia de Gibbs é o trabalho máximo de não expansão que uma reação pode realizar em pressão e temperatura constante.

$$\Delta G = w_e$$

- O trabalho realizado quando uma quantidade n de elétrons (em mols) atravessa uma diferença de potencial E é a sua carga vezes a diferença de potencial.

Termodinâmica

- A carga por mol de um elétron é $-neN_a$ (N_a é a constante de avogrado),
- eN_a é igual a constante de Faraday.
- Dessa forma, podemos escrever:

$$\Delta G = w_e = -nFE$$

- Energia de Gibbs ou energia livre diz que a temperatura e a pressão constantes, as reações químicas são espontâneas na conversão dos reagentes em produtos se $\Delta G < 0$.

Equação de Nernst

- Seja a semi-reação genérica:

$$aA + n\,e^{-} \rightleftharpoons bB$$

- Sejam as equações que correlacionam Energia de Gibbs (G), potencial padrão (E^0) e constante de equilíbrio (K):

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (equação\ 1)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ lnQ \qquad (equação\ 2)$$

- Substituindo a equação 1 na equação 2:

$$-nFE = -nFE^0 + RT\ lnQ$$

- *Dividindo por* $-nF$

Equação de Nernst

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} ln \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

- Onde:
  - E^0 = valores de potencial nas condições padrão (C = 1,0 mol L^{-1})
  - E = valores de potencial para outras concentrações
  - n = número de elétrons
  - R = constante dos gases perfeitos (8,314 J mol^{-1} K^{-1})
  - T = temperatura absoluta (K)
  - F = 1 Faraday = 96485 C mol^{-1}

Equação de Nernst

- Para T = 25°C = 298K, Concentração = 1 mol L^{-1} ou Pressão = 1 atm, ln = 2,303log:

$$E = E^0 - \frac{0{,}0592}{n} log \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

Redução

- Para a reação redox: $aA + cC \rightleftharpoons dD + bB$

Oxidação

$$aA + 1e^- \rightleftharpoons bB$$

$$dD + 1e^- \rightleftharpoons cC$$

$$\Delta E_{cel} = E_{cat}\,(direita) - E_{an}\,(esquerda)$$

Equação de Nernst

$$\Delta E_{cel} = E^0_{cat} - \frac{0{,}0592}{n} log \frac{[B]^b}{[A]^a} - (E^0_{an} - \frac{0{,}0592}{n} log \frac{[C]^c}{[D]^d})$$

$$\Delta E_{cel} = E^0_{cat} - \frac{0{,}0592}{n} log \frac{[B]^b}{[A]^a} - E^0_{an} + \frac{0{,}0592}{n} log \frac{[C]^c}{[D]^d}$$

$$\Delta E_{cel} = (E^0_{cat} - E^0_{an}) - \frac{0{,}0592}{n} log \frac{[B]^b}{[A]^a} - \frac{0{,}0592}{n} log \frac{[D]^d}{[C]^c}$$

$$\Delta E_{cel} = \Delta E^0_{cel} - \frac{0{,}0592}{n} log \frac{[B]^b [D]^d}{[A]^a [C]^c}$$

Exemplo

- Sabendo os potenciais padrões dos seguintes metais:

$E^0\ Ni^{2+}/Ni_{(s)} = -\ 0{,}25\ V$

$E^0\ Al^{3+}/Al_{(s)} = -\ 1{,}662\ V$

a) Qual metal pode ser reduzido e depositado em um eletrodo de platina no caso da montagem de uma pilha com esses materiais?

b) Qual a reação global da pilha? E o potencial dessa pilha?

c) Escreva a notação da pilha e faça um esquema da montagem da pilha.

Exemplo

- $E^0\ Ni^{2+}/Ni_{(s)}$ = - 0,25 V > $E^0\ Al^{3+}/Al_{(s)}$ = - 1,662 V, portanto Ni^{2+} será depositado.

$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	-0,250 V	X3
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)}$	-1,662 V	X2
$3Ni^{2+} + 2Al_{(s)} \rightleftharpoons 3Ni_{(s)} + 2Al^{3+}$	1,412 V	

- $Al_{(s)}|Al^{3+}|(x\ mol\ L^{-1})|Ni^{2+}(y\ mol\ L^{-1})|Ni_{(s)}$

Constante de Equilíbrio de um Sistema Redox

- A voltagem de uma célula galvânica representa a tendência da reação ocorrer quando as espécies reagentes são postas em contato, até atingir o equilíbrio.

- Quando a reação atinge o equilíbrio, a DDP torna-se zero, ou seja, no equilíbrio as reações direta e reversa tem igual tendência a ocorrer.

- $E_{cat} = E_{an}$: no equilíbrio, os potenciais de eletrodo para todas as semirreações em um sistema de oxidação-redução são iguais.

- $E_{cel} = 0{,}0$ V

Constante de Equilíbrio de um Sistema Redox

- Seja o sistema redox: $a\ Ox_1 + b\ Red_2 \rightleftharpoons c\ Ox_2 + d\ Red_1$

$$E_{cel} = E^0_{cel} - \frac{0{,}0592}{n} log \frac{[Red_1]^d\ [Ox_2]^c}{[Red_2]^b\ [Ox_1]^a}$$

- Se o sistema estiver em equilíbrio, $E_{cel} = 0$ e o quociente das concentração será igual a K_{eq}.

$$0 = E^0_{cel} - \frac{0{,}0592}{n} log K_{eq}$$

$$log K_{eq} = \frac{nE^0_{cel}}{0{,}0592}$$

$$K_{eq} = 10^{\frac{nE^0_{cel}}{0{,}0592}}$$

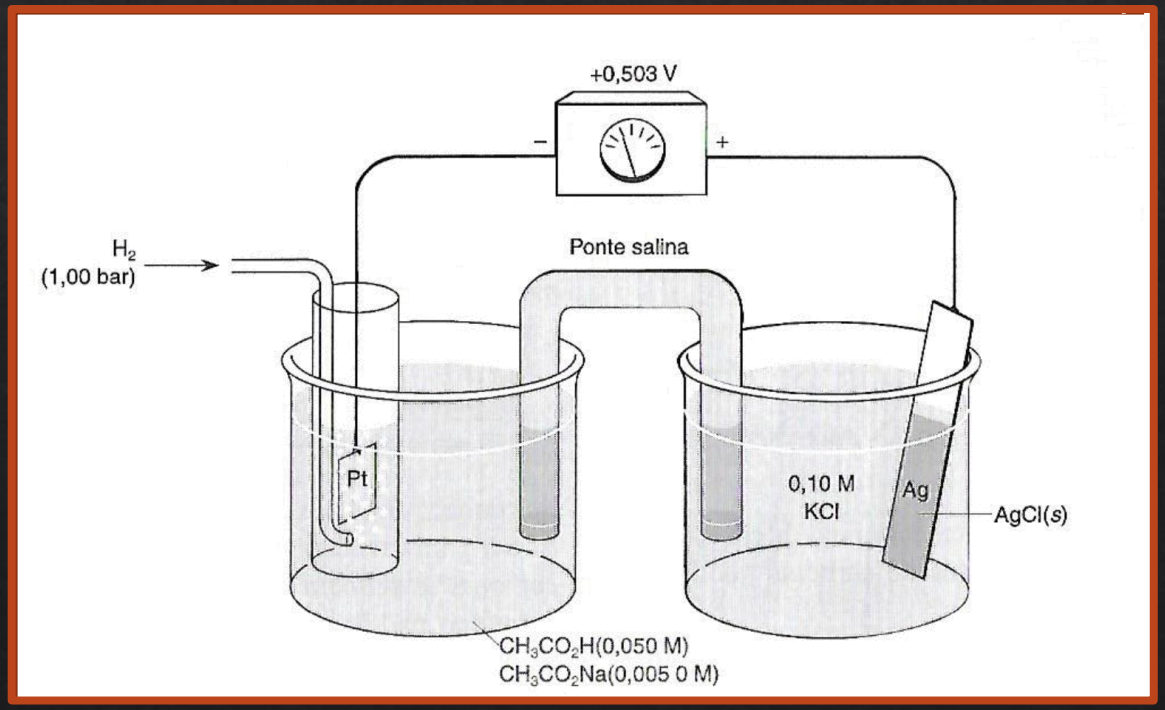
Não precisa decorar o cálculo da K_{eq} é só usar a equação de Nernst

Equilíbrios simultâneos

- Seja uma pilha:

$Pt_{(s)}|H_s(1{,}00\ bar)|CH_3CO_2H(0{,}05\ M), CH_3CO_2Na(0{,}005\ M)||Cl^-(0{,}10\ M)|AgCl_{(s)}|Ag_{(s)}$

  - Ânodo: eletrodo de hidrogênio (EPH) imerso em uma solução ácido acético (0,05 mol L^{-1}) e acetato de sódio (0,005 mol L^{-1})
  - Cátodo: Eletrodo de prata recoberto com AgCl imerso em uma solução KCl 0,10 mol L^{-1}.



Equilíbrios simultâneos

- Quais equilíbrios estão envolvidos?
  - Equilíbrios redox:

$$Cátodo:\ AgCl_{(s)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-$$

$$Ânodo:\ 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2\,(g)}$$

$$Reação\ global: 2AgCl_{(s)} + H_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2Ag_{(s)} + 2Cl^- + 2H^+$$

  - Equilíbrio de solubilidade:

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

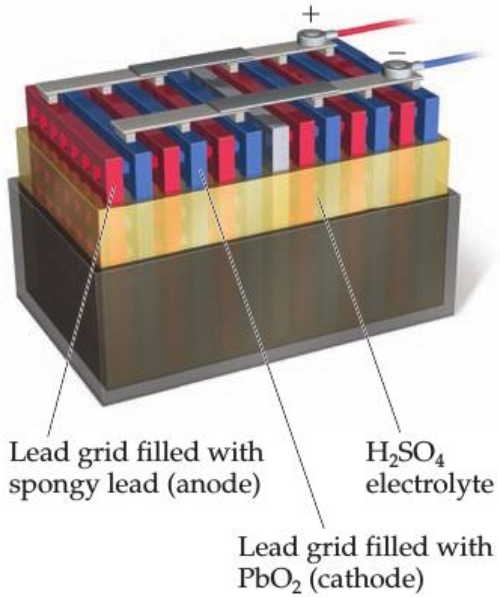
Equilíbrios simultâneos

- Equilíbrio ácido-base:

$$CH_3CO_2H \rightleftharpoons CH_3CO_2Na + H^+$$

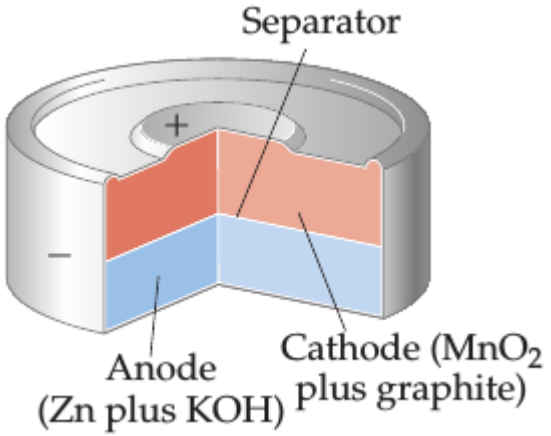
  - Formação de um tampão!

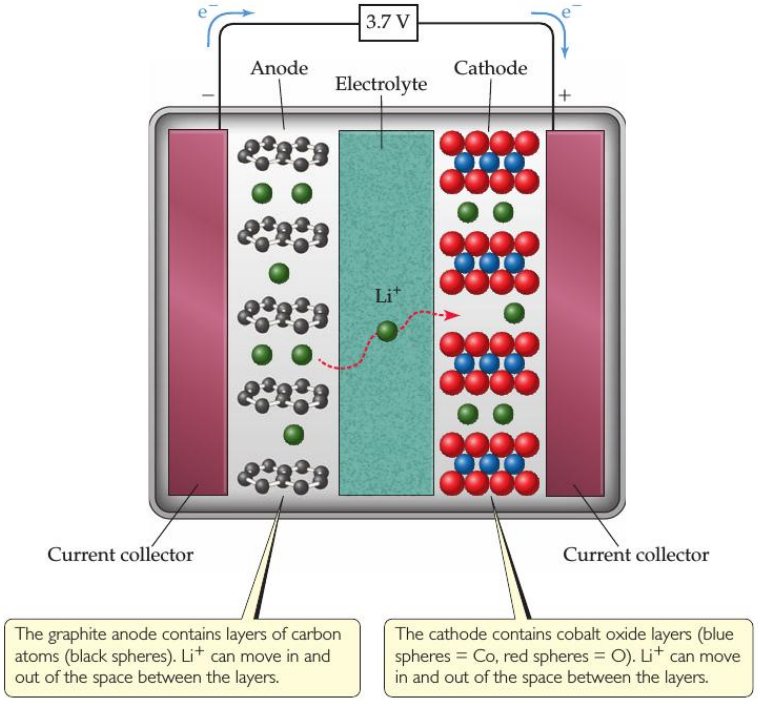
- Os equilíbrios que ocorrem dentro de cada meia-pilha (solubilidade e ácido-base), acontecem independentemente do equilíbrio redox. Se as duas meia-pilhas não forem conectadas, esses dois equilíbrios ocorreram de qualquer forma.



$$PbO_2(s) + HSO_4^-(aq) + 3\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$$
$$Pb(s) + HSO_4^-(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2\,e^-$$
$$PbO_2(s) + Pb(s) + 2\,HSO_4^-(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$$

$$2\,MnO_2(s) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,MnO(OH)(s) + 2\,OH^-(aq)$$
$$Zn(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Zn(OH)_2(s) + 2\,e^-$$





Exercício

- **Exercício: 1.** Uma solução contém $Cr_2O_7^{2-}$ 1,0 x 10^{-3} mol L^{-1} e Cr^{3+} 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1}. Se o pH = 2,0, qual será o potencial da semi-reação a baixo?

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^0 = 1{,}33\ V$$

  - E_{cel} = 1,06 V

- **Exercício: 2.** Calcular a voltagem de uma célula representada pela seguinte pilha:
$Zn_{(s)}|Zn^{2+}(1{,}0\ mol\ L^{-1})||H^+(1{,}0\ .10^{-3}\ mol\ L^{-1})|H_{2\ (g)}(1{,}0\ atm)$

$E^0\ Zn^{2+}/Zn_{(s)}$ = - 0,76 V

$E^0\ H^+/H_{2\ (g)}$ = 0,0 V

  - E_{cel} = 0,58 V

Exercício

- **Exercício: 3.** Calcular a constante de equilíbrio do sistema redox:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

E^0 Ce^{4+}/Ce^{3+} = 1,44 V

E^0 Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77 V

  - K_{eq} = 2,10 x 10^{11}

- **Exercício: 4.** Calcular a K_{eq} da seguinte pilha:

Pt|Fe^{2+}(1,0 mol L^{-1}),Fe^{3+}(1,0 mol L^{-1})||MnO_4^-(1,0 mol L^{-1}),Mn^{2+}(1,0 mol L^{-1}), H^+(1,0 mol L^{-1})|Pt

E^0 MnO_4^-/Mn^{2+} = 1,51 V

E^0 Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77 V

  - K_{eq} = 3,16 x 10^{62}