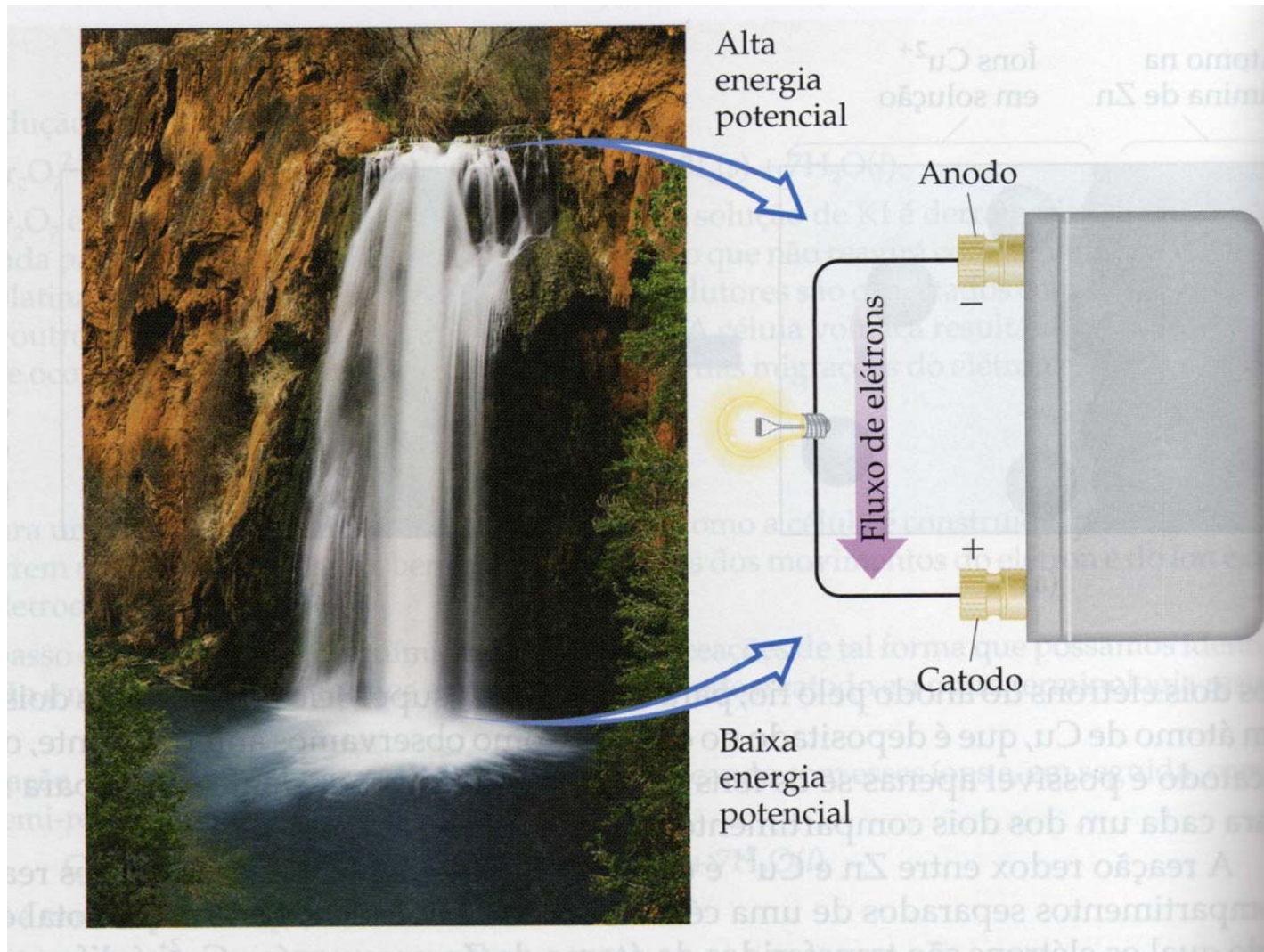


**Balanceamento de Reações  
de Oxi-redução através das  
Semi-reações padrão de redução**

# Por que mais esse método?

- Porque esse método é muito usado!
- Porque ele usa tabelas existentes em quase todo livro!
- Porque através dele temos mais informações sobre a reação
  - podemos saber se a reação é espontânea ou não!
- Por que abriremos caminho para o estudo da Eletroquímica e da Termodinâmica-Química

# A Diferença de Potencial



# Força Eletromotriz de pilhas

- O fluxo de elétrons do anodo para o catodo é espontâneo.
- Os elétrons fluem do anodo para o catodo porque o catodo tem uma energia potencial elétrica mais baixa do que o anodo.
- A diferença de potencial: é a diferença no potencial elétrico. É medida em volts.
- Um volt é a diferença de potencial necessária para conceder um joule de energia para uma carga de um coulomb:

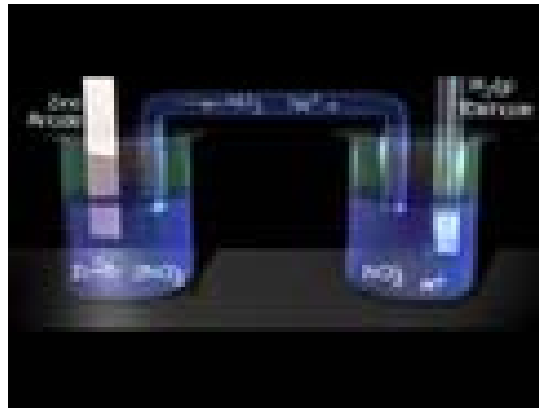
$$1 \text{ V} = \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ C}}$$

A força eletromotriz (fem) é a força necessária para empurrar os elétrons através do circuito externo.

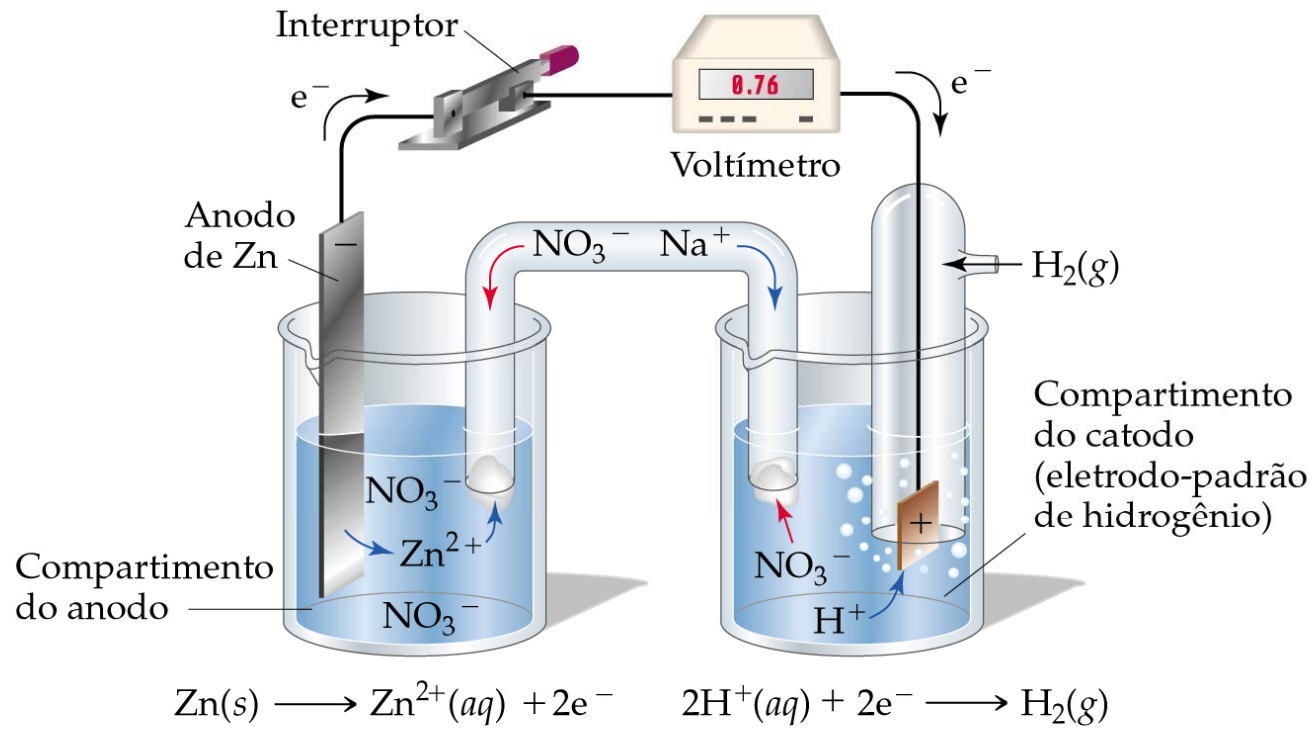
# Fem de pilhas

## Potenciais-padrão de redução (semi-célula)

- Os dados eletroquímicos são convenientemente colocados em uma tabela.
- Os potenciais padrão de redução,  $E^{\circ}_{\text{red}}$  são medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).



# Fem de pilhas



# Fem de pilhas

TABELA 20.1 Potenciais-padrão de redução em água a 25 °C

Potencial (V)	Semi-reação de redução
+2,87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$
+1,51	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$
+1,36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$
+1,33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
+1,23	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
+1,06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$
+0,96	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$
+0,80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0,77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0,68	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0,59	$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$
+0,54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$
+0,40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$
+0,34	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
-0,28	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
-0,44	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
-0,76	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
-0,83	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
-1,66	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
-2,71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
-3,05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

# Fem de pilhas

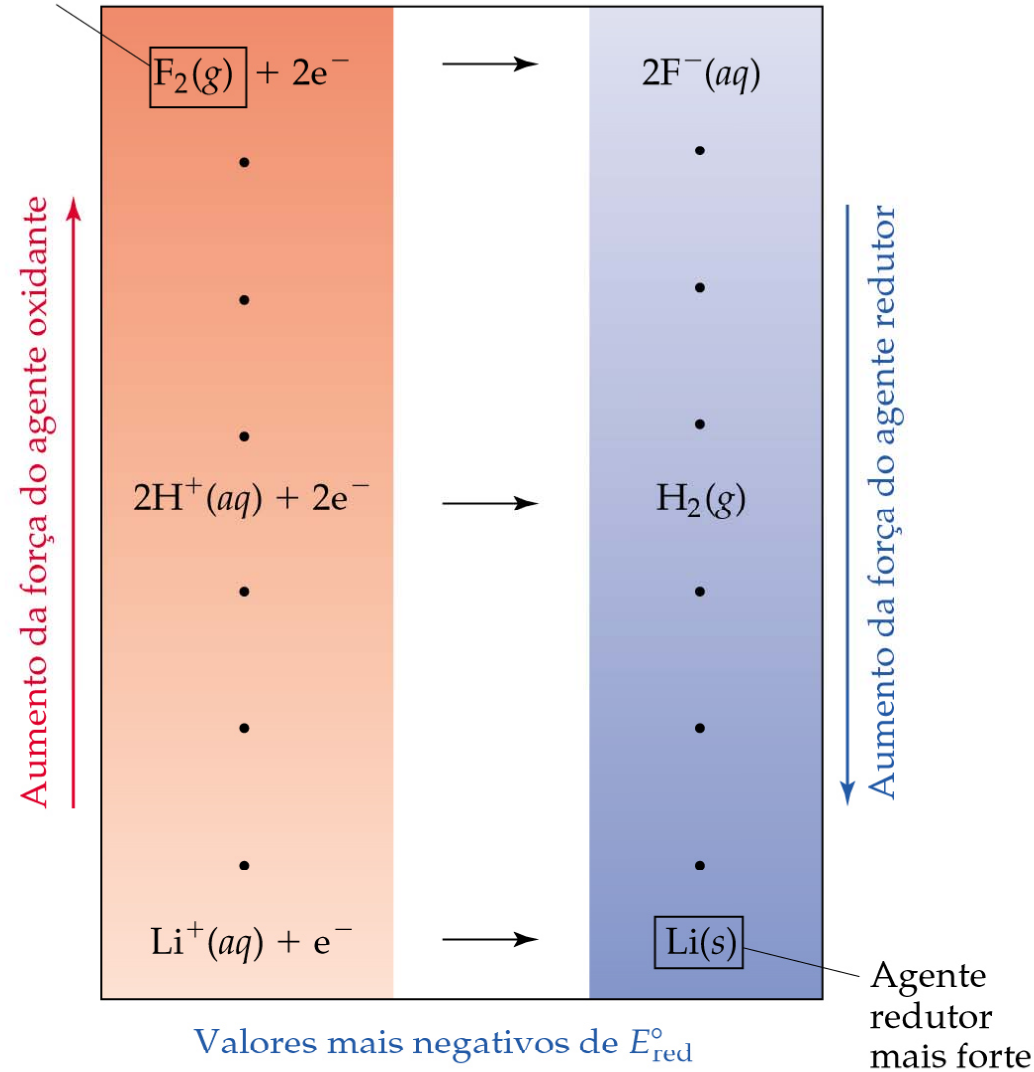
## Agentes oxidantes e redutores

- Quanto mais positivo o  $E^\circ_{\text{red}}$  mais forte é o agente oxidante à esquerda.
- Quanto mais negativo o  $E^\circ_{\text{red}}$ , mais forte é o agente redutor à direita.
- Uma espécie na parte esquerda superior da tabela de potenciais padrão de redução oxidará espontaneamente uma espécie que está na parte direita inferior da tabela.
- Isto é, o  $\text{F}_2$  oxidará o  $\text{H}_2$  ou o  $\text{Li}$ ; o  $\text{Ni}^{2+}$  oxidará o  $\text{Al}(s)$ .



Agente oxidante  
mais forte

Valores mais positivos de  $E_{\text{red}}^{\circ}$



# Espontaneidade de reações redox

A fem de uma célula pode ser calculada a partir de potenciais padrão de redução:

$$E^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ} (\text{catodo}) - E_{\text{red}}^{\circ} (\text{anodo})$$

Onde ocorre a redução      Onde ocorre a oxidação  
Reação direta!                      Reação inversa!

- Desta forma, uma reação será espontânea se o potencial de **redução** total for **positivo**

**Importantíssimo:** lembrar que o Potencial de Redução é uma propriedade intensiva, portanto, no balanceamento, mesmo que a estequiometria exija alteração da quantidade de elétrons, o Potencial permanece inalterado!

# Espontaneidade de reações redox

## Fem e variação de energia livre

- Podemos demonstrar que

$$\Delta G = -nFE$$

- O  $\Delta G$  é a variação da energia livre,  $n$  é a quantidade de elétrons transferidos,  $F$  é a constante de Faraday e  $E$  é a fem da célula.
- Podemos definir

$$1F = 96500 \text{ Cmol} = 96500 \text{ J/V}\cdot\text{mol}$$

- Já que  $n$  e  $F$  são positivos, se  $E > 0$  logo  $\Delta G < 0$ .
- Portanto reações espontâneas têm  $\Delta G$  **negativo**

# Efeito da concentração na fem da pilha

## A equação de Nernst

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

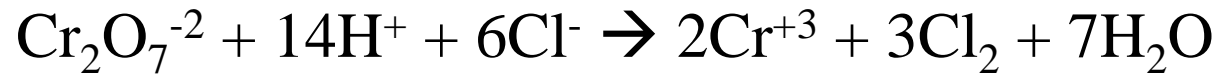
- A equação de Nernst pode ser simplificada coletando todas as constantes juntas usando uma temperatura de 298 K:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

- (Observe a mudança do logaritmo natural para o log na base 10)
  - Lembre-se que  $n$  é quantidade de matéria de **elétrons**.
  - $Q$  é a constante de equilíbrio na forma:  
$$x\text{A} \rightarrow y\text{B} \quad Q = \frac{[\text{B}]^y}{[\text{A}]^x}$$

# Efeito da concentração

Para a reação:



$$E^\circ = 1,33 - 1,36 = -0,03\text{v} \text{ (reação não ocorre...)}$$

Mas...

Pela Equação de Nerst:

$$E = -0,03 - \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{+3}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}][\text{H}^+]^{14}[\text{Cl}^-]^6}$$

# Efeito da concentração

