

# **ANÁLISE INSTRUMENTAL**

- **ELETROQUÍMICA**

- **Prof. Dr. Antônio Aarão Serra**
- **Profa. Dra. Jayne Carlos de Souza Barboza**

# ELETROQUÍMICA

- **PLANO DE AULA**

- **INTRODUÇÃO**

- **CÉLULAS GALVÂNICAS**

- **CÉLULAS GALVÂNICAS COM PONTES SALINAS**

- **NOTAÇÃO DE BARRAS PARA CÉLULAS GALVÂNICAS**

- **POTENCIAL PADRÃO**

- **EQUAÇÃO DE NERNST**

- **CÉLULAS ELETROQUÍMICAS ESPECIAIS**

# ELETROQUÍMICA

## INTRODUÇÃO

# INTRODUÇÃO

- **PRINCIPAIS LITERATURAS**

- **Harris**

- Cap. 14-Fundamentos Eletroanalíticos, p. 229
- Cap. 15-Potenciometria, p. 329

- **Skoog**

- Cap. 18-Introdução a eletroquímica, p.464
- Cap. 19-Potenciais Padrão, p. 493
- Cap. 21-Potenciometria, p. 553

- **Vogel**

- Cap. 14-Potenciometria, p. 417
- Cap. 15-Conductimetria, p. 454

# INTRODUÇÃO

## ELETROANALÍTICA

O que é a Química Eletroanalítica?

Métodos Analíticos { Quantitativos { Propriedades Elétricas das Soluções  
Qualitativos

Duas Classes { Interfaciais { Eletrodo/Solução  
Não-Interfaciais { Seio da Solução

Métodos Analíticos { Diretos  
Indiretos (Titulação)

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **Abreviações úteis:**
- **Célula Eletroquímica (CE)**
- **Diferença de potencial (ddp)**
- **Força Eletromotriz (fem)**
- **Voltagem = fem = ddp**
- **Ponto de Equivalência (PE)**
- **Ponto Final (PF)**

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **Reação Redox:** uma reação que envolve a transferência de elétrons de uma espécie para outra.
- **Agente Oxidante ou Oxidante:** Quando ganha elétrons de outra espécie.
- **Agente Redutor ou Redutor:** Quando perde elétrons para outras espécie.

- **Exemplo:**



- **Agente**                      **Agente**
- **Oxidante**                **Redutor**

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **Carga Elétrica (q)**
- A carga elétrica, **q**, é medida em Coulombs (C).
- **Carga elétrica de um elétron é  $1,602 \times 10^{-19} \text{C}$**
- Então:
- 1(um) mol de elétrons possui carga de:
- $(1,602 \times 10^{-19} \text{C}) \times (6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}) = 9,649 \times 10^4 \text{C}$  que é chamada de **Constante de Faraday, F**.
  
- **Relação carga e N<sup>o</sup> de mols**  
$$q = n \cdot F \quad (2)$$

## **Unidades:**

q = Coulombs

n = Número de moles de elétrons

F = Coulombs por mol de elétrons

**Obs.: n = Número de elétrons transferidos.**

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **Exemplo:** Relacionando o número de Coulombs com a Quantidade das espécies Produzidas ou consumidas em uma reação
- **Exercício.1:**
- Se **5,585g de  $\text{Fe}^{3+}$**  forem reduzidos conforme a reação a seguir, quantos coulombs de carga devem ter sido transferidos do  **$\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  ?**

# INTRODUÇÃO

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA
- **Resposta-Exercício.1:**
- Primeiro verificamos que **5,585g** de  $\text{Fe}^{3+}$  são iguais a **0,100 mol** de  $\text{Fe}^{3+}$ . Como cada íon  $\text{Fe}^{3+}$  requer **um elétron** [ver **Reação.(1)**], 0,100mol de elétrons deve ser transferido. Utilizando a constante de Faraday, determinamos que 0,100mol de elétrons corresponde a:
- $\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{V}^{3+}$  **Reação.(1)**

$$q = nF = (0,100 \text{ número de mols de } \bar{e})(9,649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mols.de.e}})$$

$$q = 9,649 \times 10^3 \text{ C}$$

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **Corrente Elétrica:**
- É quantidade de carga fluindo a cada segundo através de um circuito é chamada de **corrente elétrica (I)**.
- Unidade de corrente elétrica é **ampére (A)**
- Uma **corrente elétrica** de **1(um) ampére (A)** representa uma carga de **um coulomb por segundo** fluindo por um determinado ponto de um circuito elétrico.

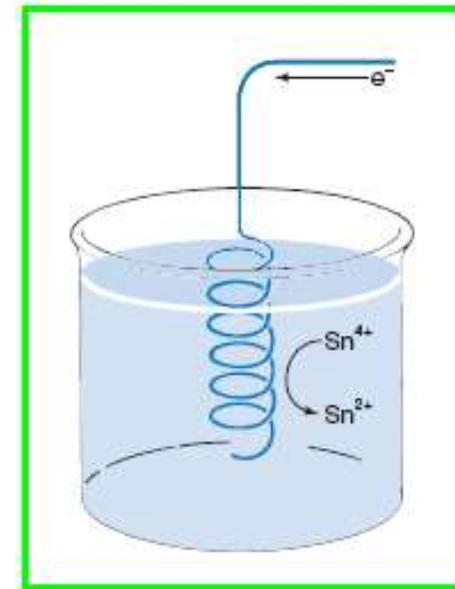
# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**

- **Exercício.2:**

- Um fio de platina em forma de bobina imerso em uma solução contendo  $\text{Sn}^{4+}$  (**Figura.1**) é reduzido para  $\text{Sn}^{2+}$  com uma velocidade constante de **4,24 mmol/h**. Qual a quantidade de corrente elétrica que passa nessa solução?

**Figura.1:** Elétrons fluindo em uma bobina de fio de Pt imerso em uma solução em que íons  $\text{Sn}^{4+}$  são reduzido para  $\text{Sn}^{2+}$ . Este processo não pode acontecer espontaneamente, porque não há um circuito completo. Se o  $\text{Sn}^{4+}$  for reduzido neste eletrodo de Pt, alguma outra espécie deve ser oxidado em algum outro lugar.



# INTRODUÇÃO

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA
- **Resposta-Exercício.2:**
- Segundo a reação são necessário **dois elétrons** para reduzir  $\text{Sn}^{4+}$  a  $\text{Sn}^{2+}$ .



- Se o  $\text{Sn}^{4+}$  reage com velocidade de 4,24mmol/h, os elétrons irão circular com uma velocidade de **2 vezes (4,24mmol/h) = 8,48mmol/h**, o que corresponde a:

$$\frac{8,48 \text{ mmol} / \text{h}}{3600 \text{ s} / \text{h}} = 2,356 \times 10^{-3} \frac{\text{mmol de } \bar{e}}{\text{s}} = 2,356 \times 10^{-6} \frac{\text{mol de } \bar{e}}{\text{s}}$$

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **Resposta-Exercício.2: (Cont.)**
- Para determinar o valor da **corrente elétrica**, temos que converter o número de mols de elétrons por segundo, em coulombs por segundo:

$$\text{Corrente} = \frac{\text{carga}}{\text{tempo}} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundo}} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de moles de } \bar{e}}{\text{segundo}} \times \frac{\text{coulombs}}{\text{mol}}$$

$$\text{Corrente} = (2,356 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{segundo}}) (9,649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}})$$

- **Corrente = 0,227C/s = 0,227A**
- **Obs.: Uma corrente de 0,227A é igual a 227mA**

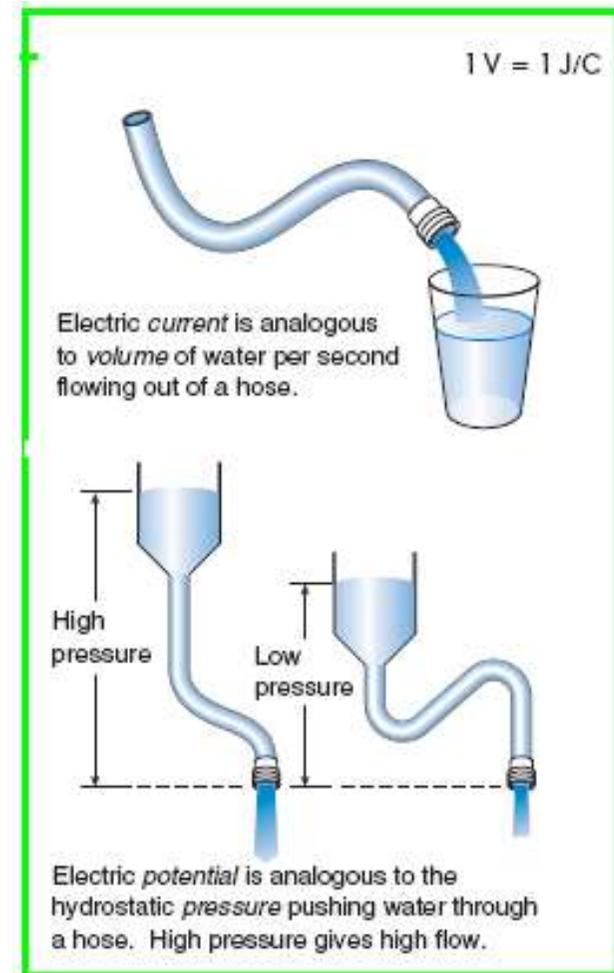
# INTRODUÇÃO

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA
- **Potencial Elétrico, Trabalho e Energia Livre**
- **ddp elétrico (E) entre dois pontos (eletrodos)**
- **Ponto 1** \_\_\_\_\_ **Ponto 2**
- **carga**
- **ddp**
- **Trabalho**
- **ddp é medido em Volts (V)**
- **Quanto maior a ddp entre 2 pontos mais forte será o impulso da partícula entre estes pontos.**
- **Analogia entre corrente e potencial é um fluxo de água numa mangueira (Figura. 2).**

# INTRODUÇÃO

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA
- Potencial Elétrico, Trabalho e Energia Livre:

**Figura.2:** Analogia entre o fluxo de água através de uma mangueira e o fluxo de eletricidade através de um fio.



# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **Potencial Elétrico, Trabalho e Energia Livre:**
- **Corrente** é a quantidade de carga elétrica que atravessa um ponto num fio a cada segundo.
- A corrente é análoga ao **volume de água** que atravessa por um ponto na mangueira a cada segundo.
- O **potencial elétrico** é uma medida da força que **impulsiona os elétrons**. Quanto maior a força, maior será a corrente de elétrons que passa por um determinado ponto.
- O **potencial elétrico** é análogo à pressão da água na mangueira. Quanto maior a pressão, mais rapidamente fluirá a água.

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **Potencial Elétrico, Trabalho e Energia Livre:**
- Quando uma carga ( $q$ ), se move através de uma diferença de potencial ( $E$ ), o trabalho feito é:
- **Relação entre trabalho e potencial elétrico:**
- **Trabalho =  $E \times q$  (3)**
- **Jaules = Volts x Coulombs**
- O trabalho tem dimensões de energia, e a sua unidade é **jaule (J)**.
- Um jaule de energia é liberado ou absorvido, quando **1 (um) Coulomb** de carga se move entre dois pontos cujos potenciais elétricos diferem entre si de **1 volts**.
- A equação nos mostra que a dimensão do **volts é jaule por coulomb**.

# INTRODUÇÃO

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA
- **Potencial Elétrico, Trabalho e Energia Livre:**
- **Exemplo: Trabalho elétrico**
- **Exercício.3:**
- Qual o trabalho que pode ser realizado se 2,4 mmol de elétrons fluem através de uma diferença de potencial de **0,27 volts** na célula de combustível situada na fundo do oceano.

# INTRODUÇÃO

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA
- **Potencial Elétrico, Trabalho e Energia Livre:**
- Exemplo: Trabalho elétrico
- Resposta-Exercício.3:
- Para utilizarmos a equação (Trabalho =  $E \times q$ ) devemos converter o número de moles de elétrons em carga elétrica expressa em coulombs. A relação é simples
- $q = n \times F = (2,4 \times 10^{-3} \text{ mol})(9,649 \times 10^4 \text{ C/mol})$
- $q = 2,3 \times 10^2 \text{ C}$
- **O trabalho que pode ser realizado é:**
- Trabalho =  $E \times q = (0,27\text{V})(2,3 \times 10^2\text{C}) = 62\text{J}$

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **Potencial Elétrico, Trabalho e Energia Livre:**
- **Exemplo: Trabalho elétrico**
- **Analogia com mangueira de água**
- **Uma extremidade 1m acima da outra**
- **1m acima realiza X trabalho**
- **2m acima realiza 2X trabalho**
- **A diferença de elevação entre as extremidades da mangueira nos dois casos é equivalente à diferença de potencial elétrico e o volume de água é análogo à carga elétrica.**
- **Quanto maior ddp elétrico entre dois pontos de um circuito, maior é o trabalho.**

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **Potencial Elétrico, Trabalho e Energia Livre:**
- **Exemplo: Trabalho elétrico**
- **A variação da energia livre ( $\Delta G$ ), para uma reação química que ocorre reversivelmente, em temperatura e pressão constante, é igual ao trabalho elétrico máximo possível que pode ser realizado pela reação sobre suas vizinhanças:**

**Trabalho realizado sobre as vizinhanças = -  $\Delta G$  (4)**

- **O sinal negativo da equação indica que a energia livre de um sistema diminui quando o trabalho é realizado sobre suas vizinhanças.**

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **Potencial Elétrico, Trabalho e Energia Livre:**
- **Exemplo: Trabalho elétrico**
- Combinando as três equações (2), (3) e (4) temos a equação (5): Onde fornece a relação entre diferença de energia livre e diferença de potencial elétrico:
- $q = n \cdot F$  (2)
- Trabalho =  $E \times q$  (3)
- Trabalho =  $-\Delta G$  (4)
- $\Delta G = -\text{trabalho} = -E \times q$
- $\Delta G = -n \times F \times E$  (5)
- A equação (5) relaciona a variação da energia livre de uma reação química com a diferença de potencial elétrico (ex. voltagem) que pode ser produzida pela reação.

# INTRODUÇÃO

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA
- **Lei de Ohm**
- A Lei de Ohm (equação. 6) estabelece que a corrente ( $I$ ) que passa através de um circuito elétrico é diretamente proporcional à diferença de potencial (voltagem)( $E$ ) no circuito e inversamente proporcional a resistência ( $R$ ) do circuito.

$$I = \frac{E}{R} \quad \bullet \quad (6)$$

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **Lei de Ohm**
- A unidade de resistência elétrica é ohm, simbolizado pela letra  $\Omega$  (omêga).
- Uma corrente elétrica de **1(um) ampére** circulará por um circuito onde existe uma diferença de potencial de **1 volt**, se a resistência nessa circuito for de **1(um) ohm**.
- Pela equação **(6)** a unidade **A** é equivalente a **V/ $\Omega$** .

# INTRODUÇÃO

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA
- **Potência:**
- **Potencia (P)** é o trabalho realizado por unidade de tempo. A unidade SI de potencia é **J/s**, mais conhecida como **Watt (W)**. Ou seja **W = J/s**

$$P = \frac{\text{trabalho}}{s} = \frac{E \times q}{s} = E \times \frac{q}{s} \quad (7)$$

- Como **q/s** é a corrente (**I**) pode escrever (**q/s = I**):  
$$P = E \times I \quad (8)$$
- **Obs.:** Uma célula eletroquímica que é capaz de gerar uma corrente de **1 (um) ampére** com uma diferença de potencial de **1 volt**, tem uma potencia de **1 (um) Watt**.

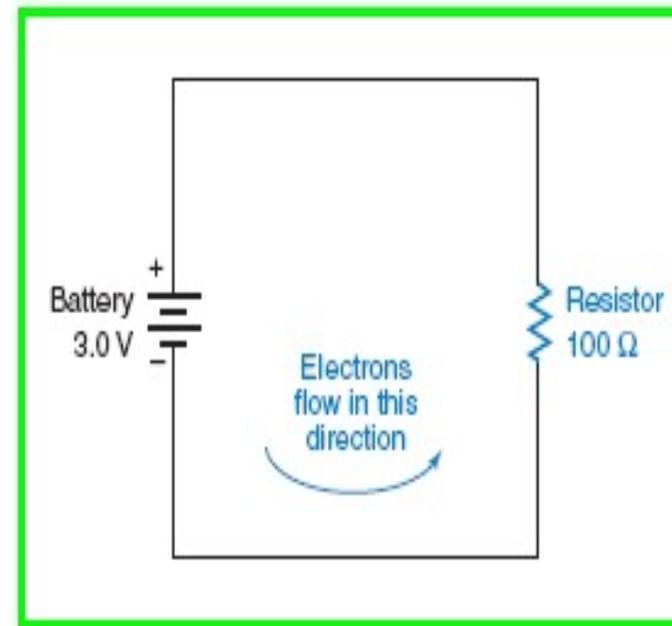
# INTRODUÇÃO

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA
- **Exemplo: Utilizando a Lei de Ohm**
- **Exercício. 4:**
- No circuito na **Figura.3**, a bateria produz uma diferença de potencial de **3,0V** e o resistor tem uma resistência de **100Ω** . Admitamos que a resistência do fio que conecta a bateria e o resistor é desprezível. **Qual a corrente e a potencia que a bateria libera através desse circuito?**

# INTRODUÇÃO

## FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA

**Figura 3:** Um circuito com uma bateria e um resistor. Benjamin Franklin investigou estática elétrica na década de 1740. Ele achava que a eletricidade era um fluido que flui de um pano de seda para um bastão de vidro quando o bastão era esfregado com o pano. Agora nos sabemos que os elétrons fluem do vidro para a seda. No entanto, a convenção de Franklin para a direção de corrente elétrica foi mantida, então dizemos que a **corrente flui do potencial positivo para negativo – ao contrário da direção do fluxo de elétrons.**



# INTRODUÇÃO

- FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA
- **Resposta-Exercício.4:**
- O valor da corrente que circula no circuito é:

$$I = \frac{E}{R} = \frac{3,0V}{100\Omega} = 0,030 A = 30mA$$

A potencia produzida pela bateria é:

$$P = E \times I = (3,0V)(0,030A) = 90mW$$

- O que acontece com a potencia gerada pelo circuito?
- Resposta:** A energia aparece como calor no resistor.
- Obs.:** A potencia (**90mW**) é igual a taxa com que o calor é produzido no resistor.

**INTRODUÇÃO**

**RESUMO**

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **$q = n \times F$**
- $q$  = Carga em Coulombs (C)
- $n$  = Número de mols
- $F = C/mol$
- **Relação entre trabalho e potencial elétrico:**
- **Trabalho =  $E \times q$**
- Trabalho = Jaules (J)
- $E$  = Volts (V)
- $q$  =Coulombs (C)

# INTRODUÇÃO

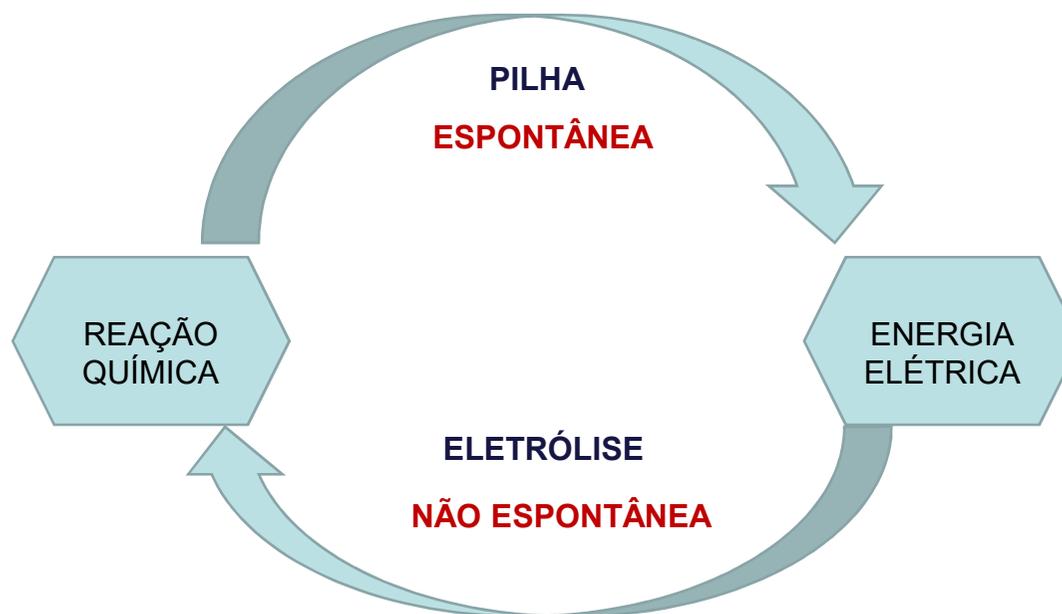
- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- $\Delta G = - n \times F \times E$
- $\Delta G = \text{Joules (J)}$
- **Lei de Ohm:**
- $I = E / R$
- $I = \text{Corrente (A)}$
- $E = \text{Volts (V)}$
- $R = \text{Resistência Ohm } (\Omega)$

# INTRODUÇÃO

- **FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA**
- **$P = \text{trabalho/s} = E \times I$**
- **Potência = watts, W**
- **Trabalho = j/s**
- **E = Volts**
- **I = Ampère**

# INTRODUÇÃO

## ELETROQUÍMICA



REAÇÃO ELETROQUÍMICA / REAÇÃO DE OXI-REDUÇÃO / TRANSFERÊNCIA DE ELETRONS

# INTRODUÇÃO

## Exemplo:



•

•  $\gg$  Potencial de oxidação  $\gg$  Tendência de ceder elétrons

•  $\gg$  Potencial de redução  $\gg$  Tendência de ganhar elétrons

• Oxidação (NOX aumenta)      Redução (NOX diminui)

# INTRODUÇÃO A ELETROQUÍMICA

- **CÉLULA GALVÂNICA OU VOLTAICA**
- **MECANISMO DE FUNCIONAMENTO**

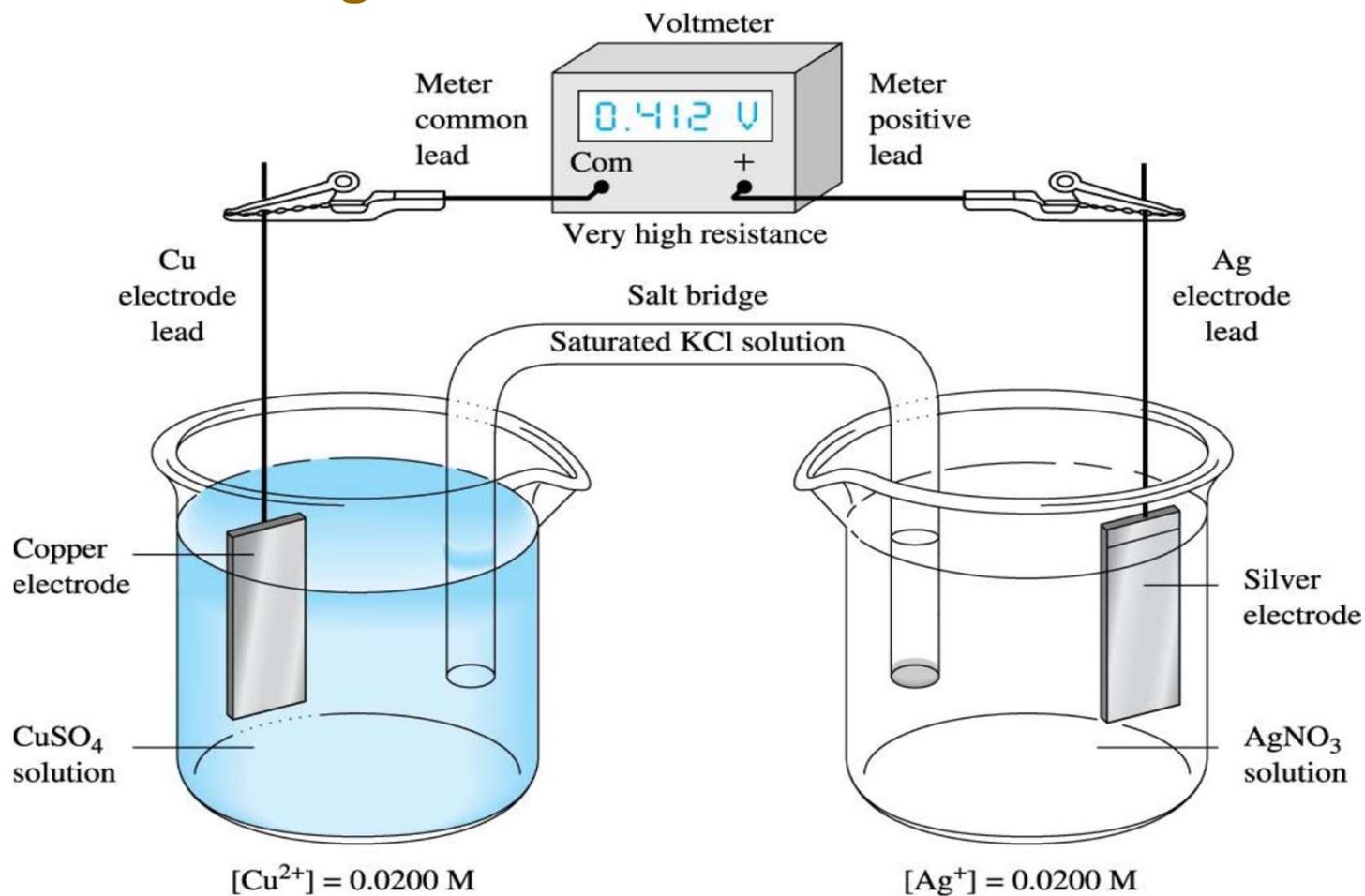
<b>POLO NEGATIVO</b>	<b>POLO POSITIVO</b>
<b>ÂNODO</b>	<b>CATODO</b>
<b>OXIDAÇÃO</b>	<b>REDUÇÃO</b>
<b>PARTE ELÉTRONS</b>	<b>GOSTA DE ELÉTRONS (CHEGA ELÉTRONS)</b>
<b>ELETRODO CONSUMIDO</b>	<b>DEPOSIÇÃO NO ELETRODO</b>

# INTRODUÇÃO A ELETROQUÍMICA

- **Eletoanalítica:** Compreende um grupo de métodos analíticos baseado nas propriedades elétricas de um analito em solução.
- **Propriedades elétricas monitoradas:**
  - **Diferença de Potencial:** Potenciometria
  - **Carga:** Coulometria
  - **Resistência:** Condutometria
  - **Corrente:** Voltametria

# INTRODUÇÃO A ELETROQUÍMICA

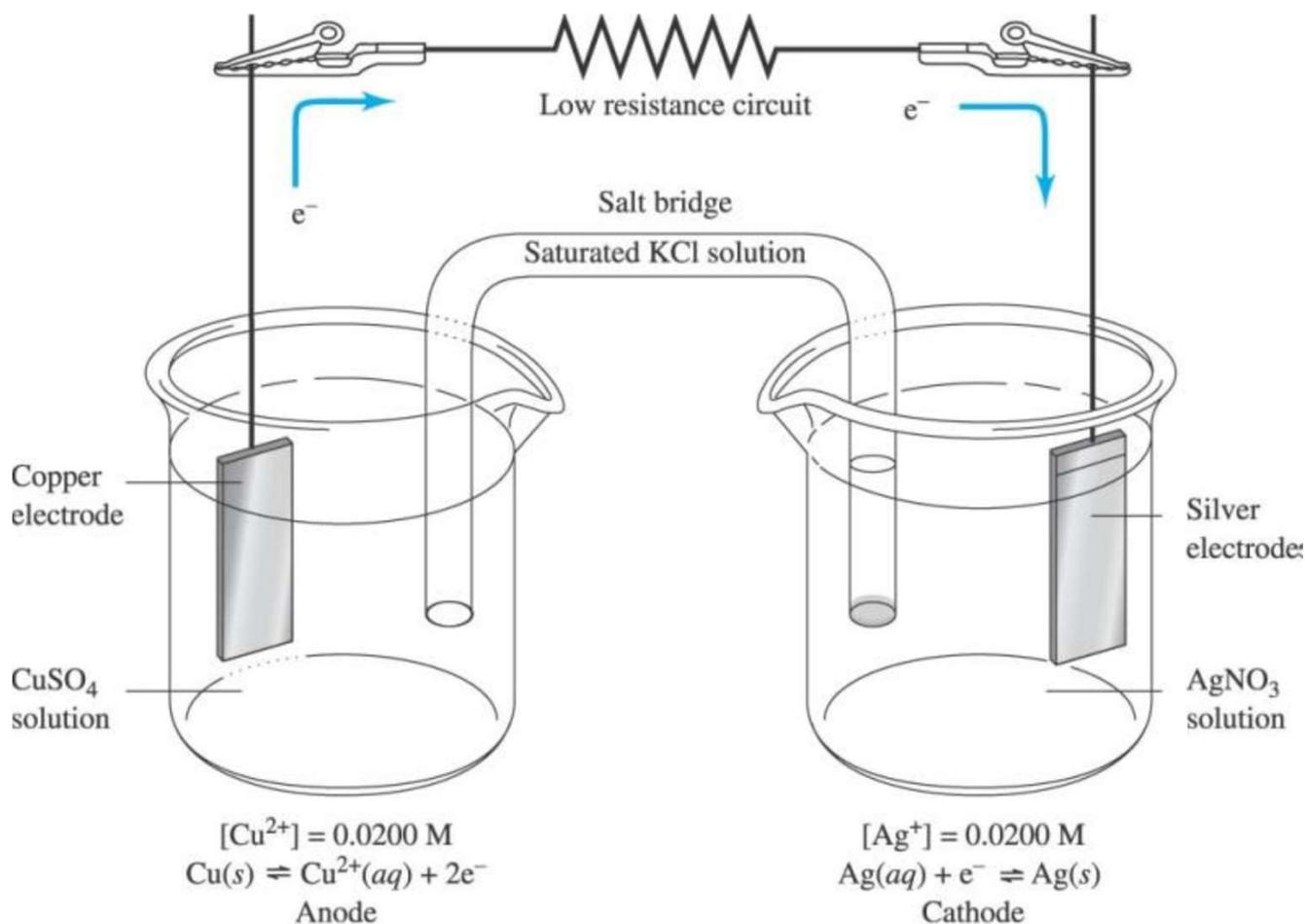
## Célula galvânica em circuito aberto



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

# INTRODUÇÃO A ELETROQUÍMICA

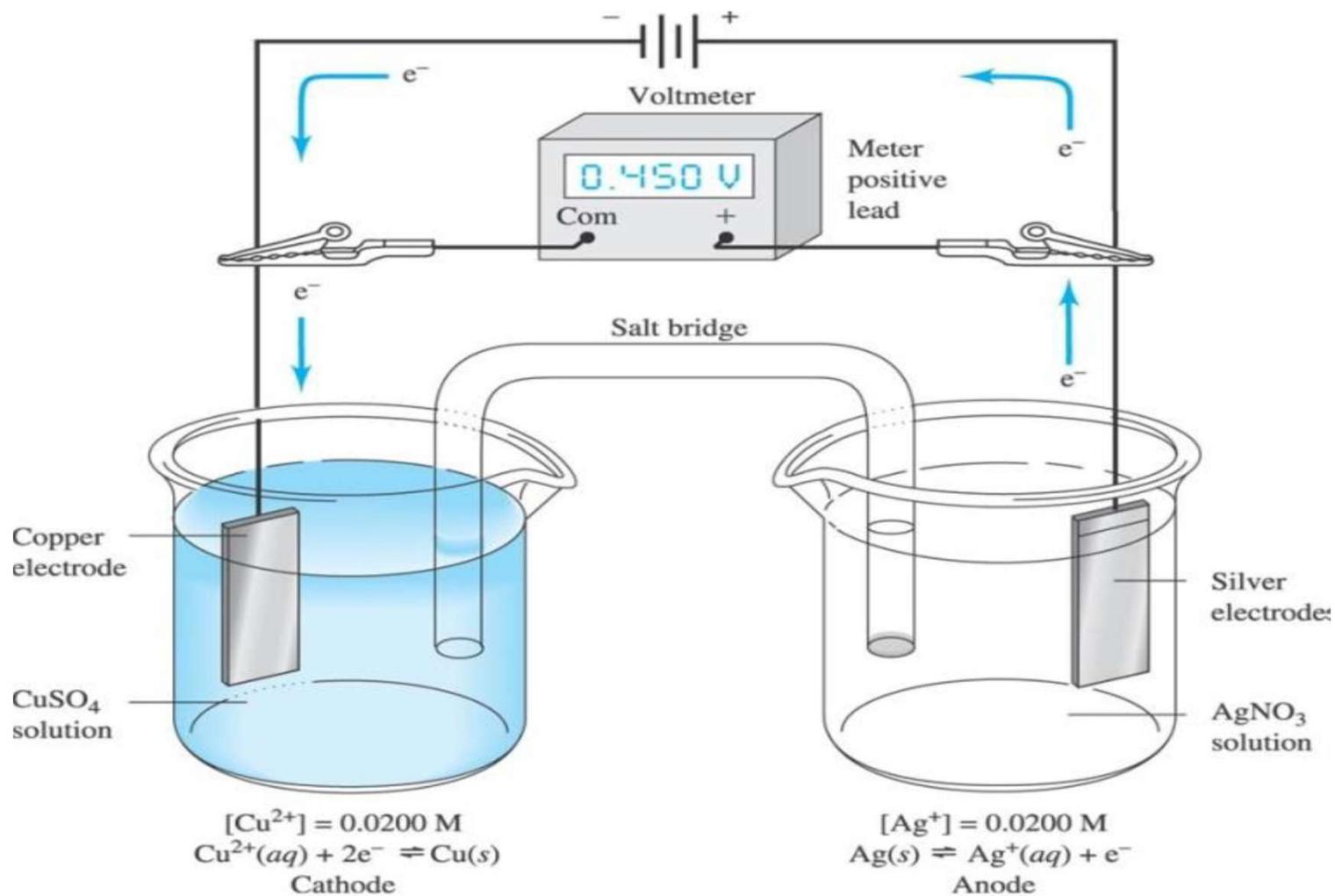
- Célula galvânica realizando trabalho (-)ânodo (+)cátodo



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

# INTRODUÇÃO A ELETROQUÍMICA

- Célula eletrolítica (+) ânodo (-) cátodo



# ELETROQUÍMICA

## CÉLULAS GALVÂNICAS

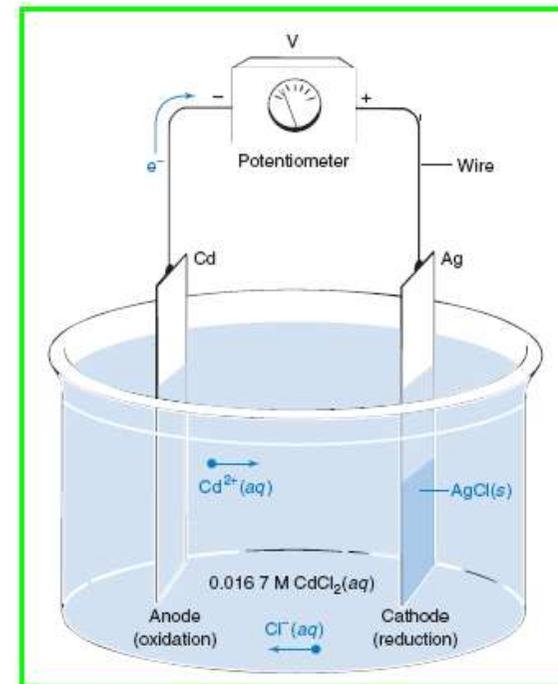
# CÉLULA GALVANICAS

- **Células Galvânicas**
- Uma célula ou pilha galvânica (**também chamada de célula ou pilha voltaica**) usa uma reação espontânea para gerar eletricidade. Para isso um dos reagentes deve ser oxidado enquanto que outro simultaneamente deve ser reduzido. Os dois reagentes não devem estar em contato, porque transfeririam elétrons diretamente entre eles.
- **Os reagentes são separados e os elétrons são forçados a fluir através do circuito para passagem de um reagente para o outro.**
- Baterias e célula combustíveis são células galvânicas, nos quais os reagentes são consumidos para gerar eletricidade.

# CÉLULA GALVANICAS

- Célula Galvânica em ação
- A **figura.4** é uma célula galvânica em ação, contem dois eletrodos parcialmente imersos em uma solução de  $\text{CdCl}_2$ . Um dos eletrodos é uma lâmina de **cádmio metálico** e o outro uma lâmina de prata metálica revestida com **AgCl** sólido.

- **Figura. 4:** Uma célula galvânica simples. O potenciômetro mede a tensão. Tem terminais positivo e negativos. Quando os elétrons fluem para o terminal negativo, como nesta ilustração, a voltagem é positiva.



# CÉLULA GALVANICAS

- Célula Galvânica em ação
- As reações que ocorrem nessas células são:
- Redução:  $2\text{AgCl (s)} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag (s)} + 2\text{Cl}^- \text{ (aq)}$
- Oxidação:  $\text{Cd (s)} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} \text{ (aq)} + 2\text{e}$
- RG:  $\text{Cd (s)} + 2\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} \text{ (aq)} + 2\text{Ag (s)} + 2\text{Cl}^- \text{ (aq)}$
- A reação global não tem elétrons livres.
- A oxidação do metal **Cd** para produzir  $\text{Cd}^{2+} \text{ (aq)}$  – fornece elétrons que fluem através do circuito para o eletrodo **Ag** na **Figura.4**. Na superfície do eletrodo **Ag**, o íons  $\text{Ag}^+$  (proveniente do **AgCl**) é reduzido a **Ag (s)**.
- O íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) proveniente do **AgCl**, entra em solução. A mudança de energia livre para a reação global,  $-150\text{KJ}$  por mol de **Cd**, fornece a força motriz que empurra os elétrons através do circuito.

## CÉLULA GALVANICAS

- **Exercício.5: Diferença de Potencial Elétrico Produzido por uma Reação Química.**
- Sabe-se que o  $\Delta G$  global = **-150KJ/mol de Cd**. Calcule a diferença de potencial elétrico que seria medido pelo potenciômetro da **Figura. 4?**

# CÉLULA GALVANICAS

- **Resposta-Exercício.5: (Cont.)**
- Como o  $\Delta G = -150\text{KJ/Mol}$  de Cd podemos utilizar a equação (5) ( $\Delta G = - n.F.E$ ), na qual **n** é número de moles de elétrons transferidos na reação global balanceada. Pode ser escrita: **(Lembre-se 1J/C= 1Volt)**



$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{-150 \times 10^3 \text{ J}}{2 \text{ mol} (9,649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}})}$$

$$E = +0,777 \frac{\text{J}}{\text{C}} = +0,777\text{V}$$

**Obs.:** Uma reação química espontânea ( $\Delta G$  negativo) produz um ddp elétrico positivo.

## CÉLULA GALVANICAS

- **Resposta-Exercício.5: (Cont.)**
- É definido que o **catodo** como sendo o eletrodo onde ocorre a redução e o **anodo** como o eletrodo onde ocorre a oxidação. Na **Figura. 4** a **Ag** é o **catodo**, porque a redução ocorre na superfície ( $2\text{AgCl} + 2e \rightarrow 2\text{Ag}(s) + 2\text{Cl}^-$ ) e o **Cd** é o **anodo** porque ele é oxidado ( $\text{Cd}(s) \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e$ ).

# ELETROQUÍMICA

## CÉLULA GALVÂNICAS COM PONTES SALINAS

## CÉLULSA GALVÂNICAS COM PONTES SALINAS

- Considere a célula eletroquímica na figura. 5 (não funciona) a seguir onde as reações são:
- Catodo:  $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s})$
- Anodo:  $\text{Cd}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}$
- RG:  $\text{Cd}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$   
(9)
- A reação global é espontânea. Porém, somente uma corrente muito pequena passa pelo circuito, porque os íons  $\text{Ag}^+$  não são forçados a se reduzirem no eletrodo  $\text{Ag}$ . Os íons  $\text{Ag}^+$ , presentes em solução podem reagir diretamente na superfície do  $\text{Cd}(\text{s})$ , produzindo a mesma reação global sem que o fluxo de elétrons passe pelo circuito externo.

## CÉLULSA GALVÂNICAS COM PONTES SALINAS

- Podemos separar os reagentes formando **duas meias-células** se conectarmos as duas partes por meio de uma ponte salina mostrada nas **Figuras. 5 (Não Funciona)** e **Figura. 6 (Funciona)** a seguir.

# CÉLULA GALVÂNICAS COM PONTES SALINAS

- 2. Células Galvânicas (Pontes Salinas)

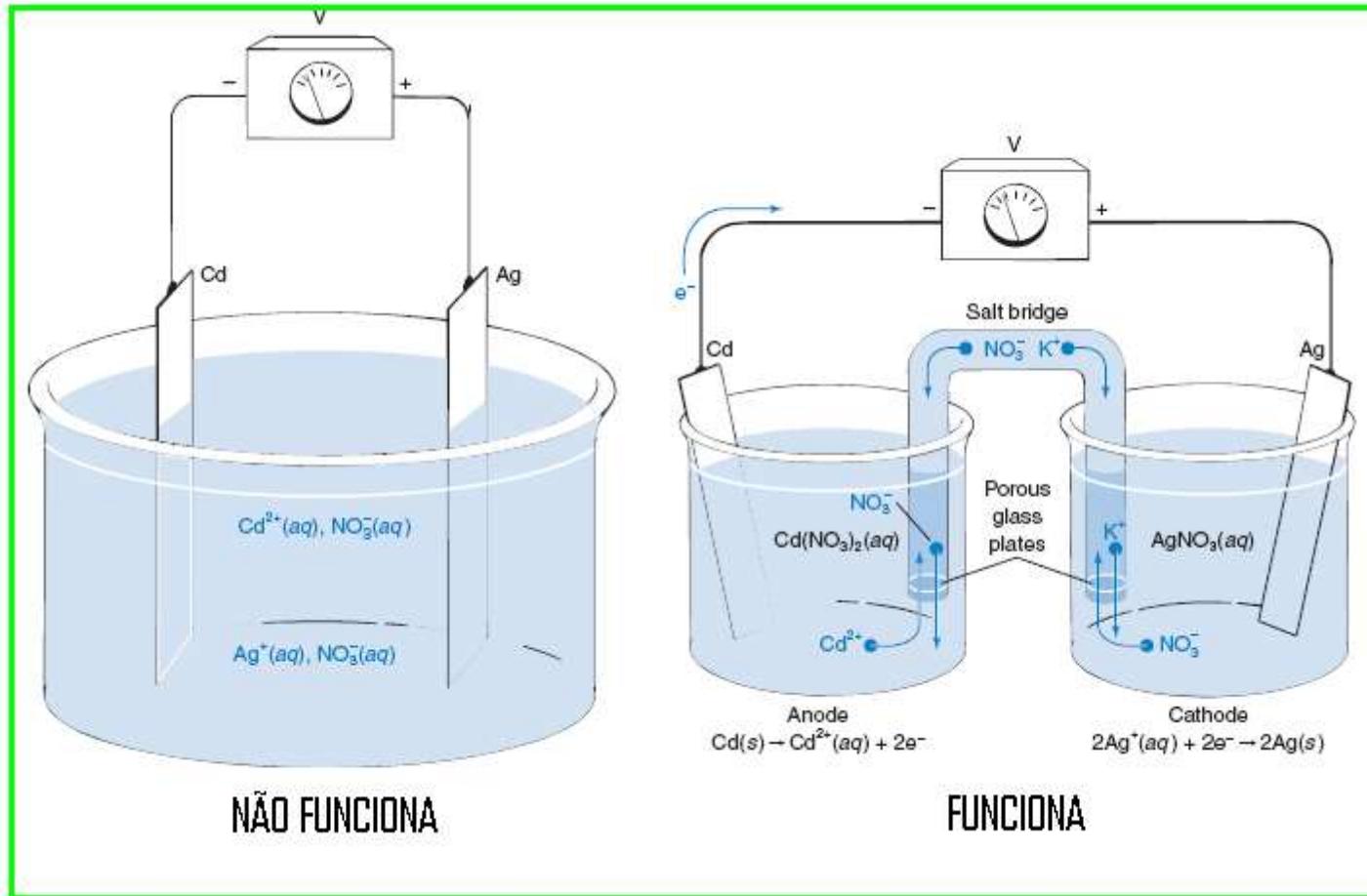


Figura. 5

Figura. 6

## CÉLULSA GALVÂNICAS COM PONTES SALINAS

- Podemos separar os reagentes, formando **duas meia-células** se conectarmos as duas partes por meio de uma **ponte salina**
- **Ponte salina** consiste em um tubo em formato de **U** preenchido com um gel contendo **alta concentração de  $\text{KNO}_3$**  (ou outro eletrólito que não afete a célula eletroquímica).
- As **extremidades da ponte salina** são cobertas com **placas de vidro poroso**, que permitem a **difusão dos íons**, mas minimizam a mistura da solução de dentro com a solução de fora da ponte.

## CÉLULSA GALVÂNICAS COM PONTES SALINAS

- A migração dos íons contrabalança a formação de excesso de cargas elétricas
- A migração de íons para fora da ponte é maior que a migração de íons para dentro, porque a **concentração de sal na ponte é muito maior** que as concentrações nas meias-células.
- O objetivo de uma ponte salina é **manter a eletroneutralidade** da célula elétrica (fazer com que não exista nenhum excesso de carga elétrica de um determinado sinal) em qualquer região da célula eletroquímica.

# ELETROQUÍMICA

## NOTAÇÃO DE BARRAS PARA CÉLULSA GALVÂNICAS

## NOTAÇÃO DE BARRAS PARA CÉLULA GALVÂNICAS

### FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA

- Células Galvânicas
- Notação de barras
- As células eletroquímicas são descritas apenas dois símbolos:
- | = fronteiras entre fases diferentes
- || = Ponte salina
- **Oxidação || Redução**
- Uma célula eletroquímica representado por diagrama de barras **figura 4:**
- **$\text{Cd(s)} | \text{CdCl}_2(\text{aq}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$**
- Uma célula eletroquímica representado por diagrama de barras **figura 6:**
- **$\text{Cd(s)} | \text{Cd(NO}_3)_2(\text{aq}) || \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag(s)}$**

# ELETROQUÍMICA

## POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

## POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- O **potencial elétrico**, medido de acordo com a **Figura. 6** é a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de **Ag** (à **direita**) e o eletrodo **Cd** (à **esquerda**). A diferença de potencial medida indica quanto de trabalho pode ser feito pelos elétrons ao se deslocarem de um lado para outro  
**Equação. 3:.**

$$\text{Trabalho} = E \times q \quad (3)$$

$$\text{Trabalho} = \text{Jaule}$$

$$q = \text{Carga (Coulombs)}$$

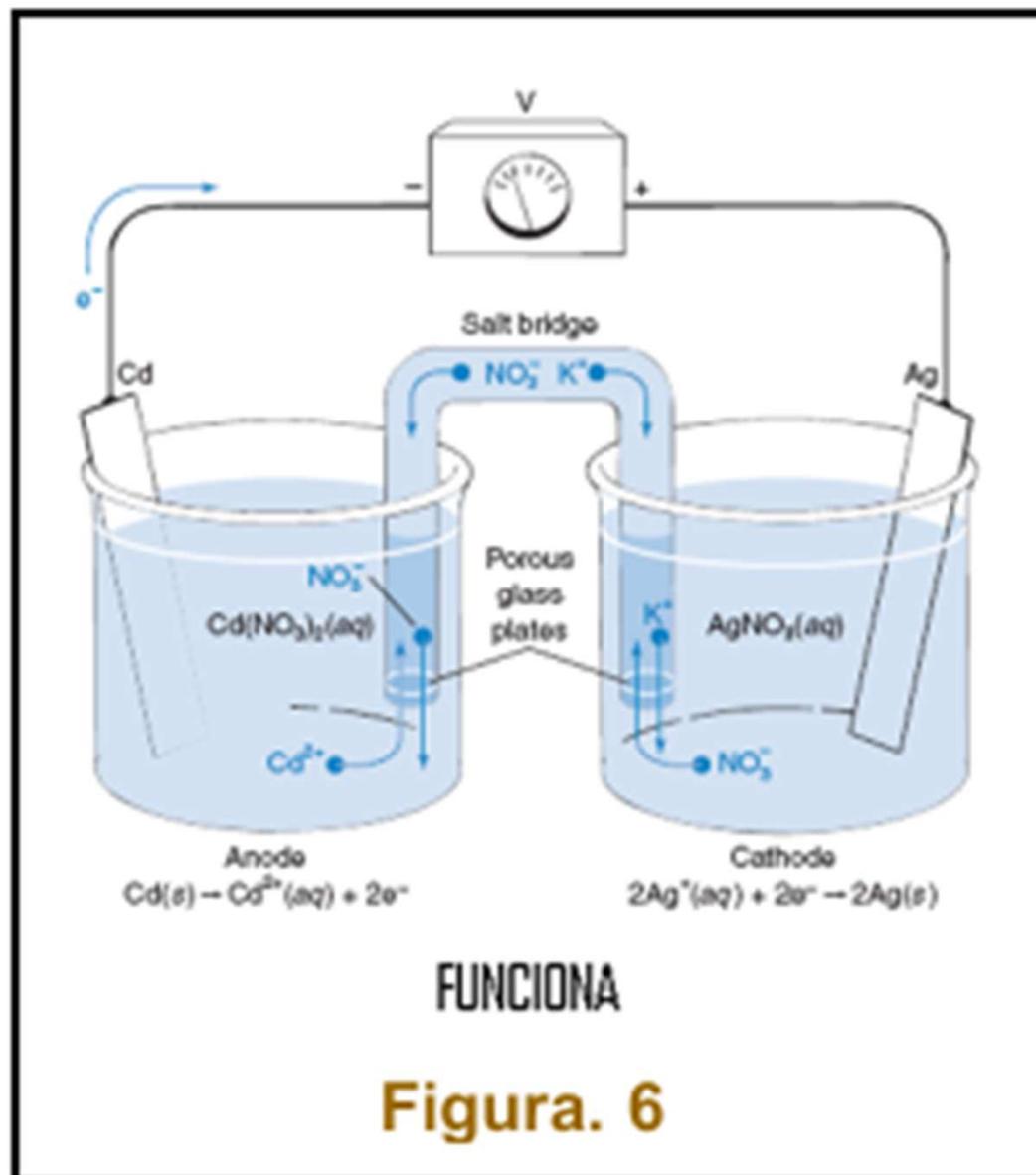
$$E = \text{Potencial elétrico (Volts)}$$

$$\text{Lembrando } q = n.F$$

- O **potenciômetro (voltímetro)** indica uma **diferença de potencial positiva**, quando os elétrons fluem para o **terminal negativo (ver Figura.6)** e vice-verso.

# POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

## Célula Galvânica (Ponte Salina)

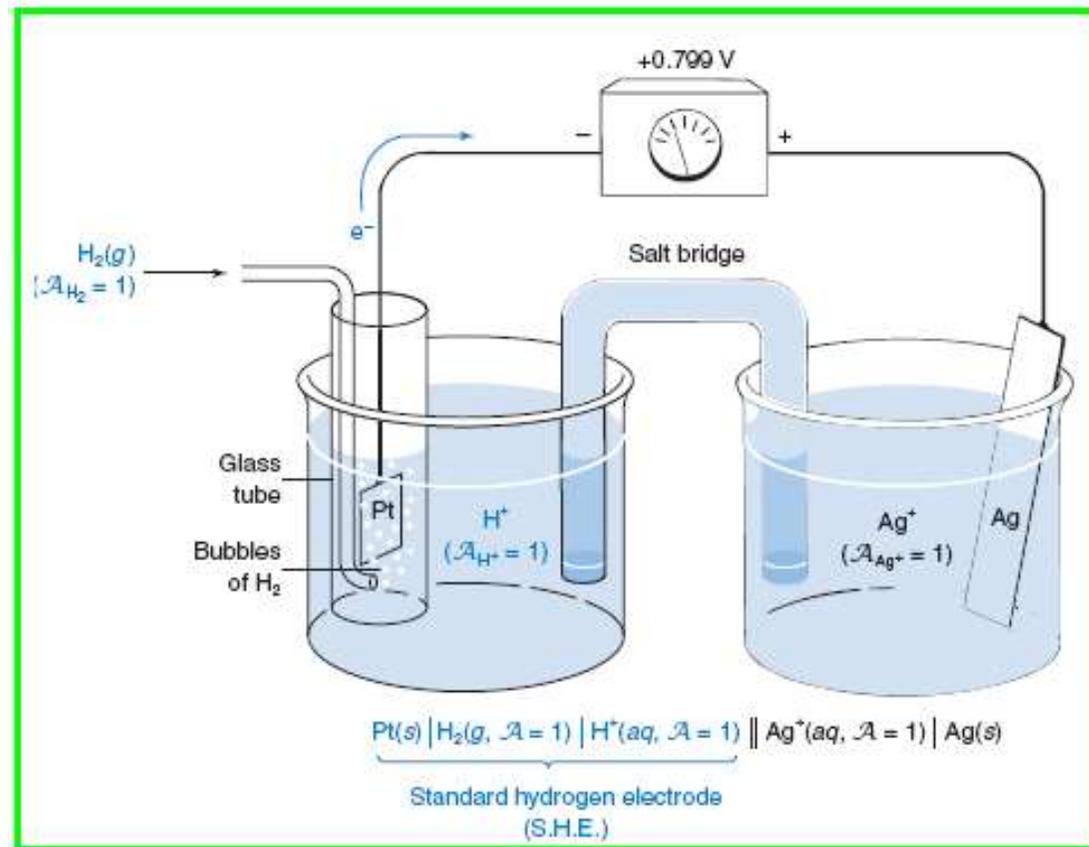


## POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- Para prever a diferença de potencial elétrico que será observado quando duas meias-células diferentes que são conectadas entre si, medimos o potencial-padrão de redução ( $E^0$ ), de cada meia-célula por meio de um experimento como o mostrado na **Figura. 7** a seguir.

# POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- **Figura. 7:** Célula usada para medir o potencial padrão da reação .



## POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- A meia-reação de interesse é:
- $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$  (10)
- Que ocorre na meia célula da direita, conectada ao terminal positivo do potenciômetro. O termo padrão significa que as atividades, de todas as espécies presentes, são unitárias.
- Para a reação (10), isto significa  $\mathcal{A}_{\text{Ag}^+} = 1$  e, por definição, que a atividade da  $\text{Ag(s)}$  também é unitária.

## POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- A meia-célula da esquerda, conectada no terminal negativo do potenciômetro, é chamada de eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH).
- Este eletrodo consiste em uma superfície de **Pt**, com atividade catalítica, imersa em uma solução ácida, em que  $\mathcal{A}_{\text{H}^+} = 1$ .
- Uma corrente de  $\text{H}_2(\text{g})$ , borbulhada diretamente na superfície do eletrodo, **satura a solução com  $\text{H}_2(\text{aq})$** .
- A atividade do  $\text{H}_2(\text{g})$  é **unitária** se a pressão de  $\text{H}_2(\text{g})$  for mantida em 1 bar.
- A reação que atinge o equilíbrio, na superfície do eletrodo de platina é:



## POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- **\*\*\*Arbitrariamente**, consideramos, por convenção, que o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio a 25° C é igual a zero.
- A diferença de potencial medido pelo instrumento (**figura. 7**) pode ser então atribuída a reação  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$  que ocorre na meia-célula a direita.
- O valor medido de  $E^0 = +0,799$  é o potencial-padrão da redução da reação  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$ .
- O **sinal positivo** nos informa que os elétrons fluem da esquerda para a direita.
- Podemos arbitrariamente atribuir um valor de potencial para a reação
$$\text{H}^+(\text{aq}, \mathcal{A}=1) + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}, \mathcal{A}=1) \quad (11)$$
- Pois ela serve como ponto de **referência** a partir do qual outros potenciais de meia-célula podem ser medidos.

## POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- **Mudança de escala**
- **H<sub>2</sub>O p.f. = 0°C ⇔ (Valor atribuído)**
- Hexano p.f. = 69°C
- Benzeno p.f. = 80°C
- **Diferença: 11°C**
- **H<sub>2</sub>O p.f. = 200°C ⇔ (Valor atribuído)**
- Hexano p.f. = 269°C
- Benzeno p.f. = 280°C
- **Diferença: 11°C**
- **Obs.:** Independentemente do ponto ao qual é atribuído o valor zero, a diferença entre os dois pontos da escala permanece inalterada.

## POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- A notação de barras para a célula eletroquímica na **Figura.7**



ou



- Por convenção, o eletrodo da esquerda (Pt) é conectado ao terminal **negativo** (a referência) do potenciômetro, e o **eletrodo da direita** é conectado ao terminal **positivo**.
- Um **potencial-padrão** é na realidade uma diferença de potencial entre o potencial-parão da reação de interesse e o potencial do **E.P.H.**, que **convencionalmente, arbitrariamente**, como sendo igual a **zero(0)**.

## POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- Se quisermos medir o potencial-padrão da meia reação



- Devemos construir a célula eletroquímica



- Com a **meia-célula de cádmio** conectada ao terminal **positivo** do potenciômetro. Neste caso, observamos, para a célula eletroquímica, uma diferença de potencial negativa de **-0,402V**. O **sinal negativo** significa que os elétrons se transferem do **Cd** para a **Pt**, uma direção **oposta** à da célula eletroquímica da **Figura.7**.
- **Obs.:** Os valores dos potenciais padrões encontram-se **tabelados**.
- Se conectar as duas meia-células representadas pela reações: **(10)** e **(12)**, o **Ag<sup>+</sup>** deveria ser reduzido a **Ag(s)** e o **Cd(s)** oxidado a **Cd<sup>2+</sup>**.

## POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- **Multiplica a equação (10) por dois**
- $2\text{Ag}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag(s)} \quad (10) \quad E^0 = 0,799$
- $\text{Cd(s)} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \quad (12) \quad E^0 = -0,402$
- $\text{Cd(s)} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{Ag(s)}$

# ELETROQUÍMICA

## EQUAÇÃO DE NERNST

## EQUAÇÃO DE NERNST

- Usa o princípio de **Le Châtelier**
- A força motriz resultante para uma reação química é expressa **pela equação de Nernst**, cujos dois termos incluem a **força motriz** sob condições padrões ( $E^0$ , que se aplica quando todas as atividades ( $\mathcal{A}$ ) são unitárias) e um termo e mostrando a dependência em relação às concentrações dos reagentes.
- \*\*\*Através da **equação de Nernst** obtemos a **ddp** de uma CE, onde os reagentes não possuem atividade unitária.

# EQUAÇÃO DE NERNST

## EQUAÇÃO DE NERNST PARA UMA MEIA-REAÇÃO

# EQUAÇÃO DE NERNST

- Equação de Nernst para uma meia-reação



$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a} \quad (13)$$

- $E^0$  = Potencial-padrão ( $\mathcal{A}_A = \mathcal{A}_B = 1$ )
- $R$  = Constante dos gases ( $8,314\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) = 8,314$  (V.C)/(k.mol))
- $T$  = Temperatura (0K)
- $n$  = Número de elétrons na meia reação
- $F$  = Constante de faraday ( $9,649 \times 10^4 \text{C}/\text{mol}$ )
- ◇  $\mathcal{A}_i$  = Atividade da espécie  $i$ .

# EQUAÇÃO DE NERNST

- Equação de Nernst para uma meia-reação
- O termo logarítimo da equação de Nernst é o quociente  $Q$ .

$$Q = \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a} \quad (14)$$

- $Q$  possui a mesma forma de uma **constante de equilíbrio**, mas as atividade não precisam corresponder aos valores de equilíbrio. **Sólidos puros, líquidos puros e solventes** são omitidos em  $Q$ , porque suas **atividades são unitárias** (ou próximas da unidade); as concentrações dos solutos são expressas em números de moles por litro e as concentrações dos gases são expressas por suas unidades de pressão bar. **Quando todas as atividades são unitárias,  $Q = 1$  e  $\log Q = 0$ , resultando, assim, em  $E = E^0$ .**

## EQUAÇÃO DE NERNST

- Equação de Nernst para uma meia-reação

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log Q \quad (15)$$

- **Obs.:** Em resumo o potencial varia de 59,16/n mV para cada variação de 10 vezes de Q.

# EQUAÇÃO DE NERNST

- Equação de Nernst para uma meia-reação
- **Exemplo. 6:** Escrevendo a Equação de Nernst para uma meia-reação
- Vamos escrever a equação de Nernst para a meia-reação (redução do fósforo branco para fosfina gasosa)
- **Resposta-Exemplo. 6:**
- A meia-reação é:
- $\frac{1}{4}\text{P}_4(\text{s,branco}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g}) \quad E^0 = -0,046\text{V}$

## EQUAÇÃO DE NERNST

- Equação de Nernst para uma meia-reação
- **Resposta-Exemplo. 6: (Cont.)**
- Omitimos os sólidos da quociente e exprimimos as concentrações dos gases pelas suas respectivas pressões. Portanto, a equação de Nernst é:
- $\frac{1}{4}P_4(s,branco) + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons PH_3(g) \quad E^0 = -0,046V$

$$E = -0,046 - \frac{0,05916}{3} \log \frac{P_{PH_3}}{[H^+]^3}$$

# EQUAÇÃO DE NERNST

- Equação de Nernst para uma meia-reação
- **Exemplo. 7:** A Multiplicação de uma Meia-Reação Não Muda o valor de  $E^0$ .
- A multiplicação de uma meia-reação não muda o valor de  $E^0$ . Entretanto, o valor de  $n$  antes do termo logarítimo e a forma do quociente reacional,  $Q$ , sofrerão mudanças.
- Multiplicar a reação da preparação da fosfina a partir do fósforo branco por 2(dois) fica:
- $\frac{1}{2}P_4(s, \text{branco}) + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons 2PH_3(g) \quad E^0 = -0,046V$

## EQUAÇÃO DE NERNST

- Equação de Nernst para uma meia-reação
- **Resposta-Exemplo. 7:**
- $\frac{1}{2}P_4(s,branco) + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons 2PH_3(g) \quad E^0 = -0,046V$

$$E = -0,046 - \frac{0,05916}{6} \log \frac{P^2_{PH_3}}{[H^+]^6}$$

- O termo elevado ao quadrado, no quociente, cancela o valor em dobro de **n** na frente do termo logaritmo.

# EQUAÇÃO DE NERNST

## A EQUAÇÃO DE NERNST PARA UMA REAÇÃO COMPLETA

# EQUAÇÃO DE NERNST

- **Equação de Nernst para uma reação completa**
- Na **Figura. 6**, o terminal negativo do potenciômetro esta conectado ao eletrodo de Cd, e o terminal positivo ao eletrodo de Ag. A diferença de potencial elétrico (E) é a diferença entre os potenciais dos eletrodos:
- Equação de Nernst para uma célula eletroquímica completa:
- $E = E_+ - E_-$  **(16)**
- Onde  $E_+$  é potencial do eletrodo que esta ligado ao terminal positivo do potenciômetro e  $E_-$  é o potencial do eletrodo ligado ao terminal negativo.

## EQUAÇÃO DE NERNST

- Equação de Nernst para uma reação completa
- O potencial de cada meia reação (escrita como uma redução) é definido por uma equação de Nernst, e a diferença de potencial elétrico para a reação completa é a diferença entre os potenciais das duas meias-células.

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log Q$$

# EQUAÇÃO DE NERNST

- **Equação de Nernst para uma reação completa**
- **Procedimento prático, em 5 etapas, para escrever a reação completa de uma célula eletroquímica e determinar a sua ddp elétrico:**
- **Etapa 1:** Escrevemos as meias-reações de redução para **as duas meias-células** e determinamos, através de tabelas o valor de  $E^0$  para cada uma delas. Multiplicamos as meias-reações, quando necessário, de forma que as meias-reações tenham os mesmos números de elétrons.
- **Obs.:** Ao multiplicarmos uma meia-reação, não devemos multiplicar o valor de  $E^0$  correspondente.

# EQUAÇÃO DE NERNST

- **Equação de Nernst para uma reação completa**
- **Etapa 2:** Escrevemos a equação de Nernst para a **meia-célula da direita**, que esta conectada ao terminal positivo do potenciômetro. O potencial  $E_+$
- **Etapa 3:** Escrevemos a equação de Nernst para a **meia-célula da esquerda**, que esta conectada ao terminal negativo do potenciômetro. O potencial é  $E_-$ .
- **Etapa 4:** Determinamos a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica pela subtração  $E = E_+ - E_-$ .
- **Etapa 5:** Para escrever a reação balanceada da célula eletroquímica, subtraímos a meia-reação da direita (isso equivale a inverter o sentido da meia-reação da esquerda e somar com a da direita)

## EQUAÇÃO DE NERNST

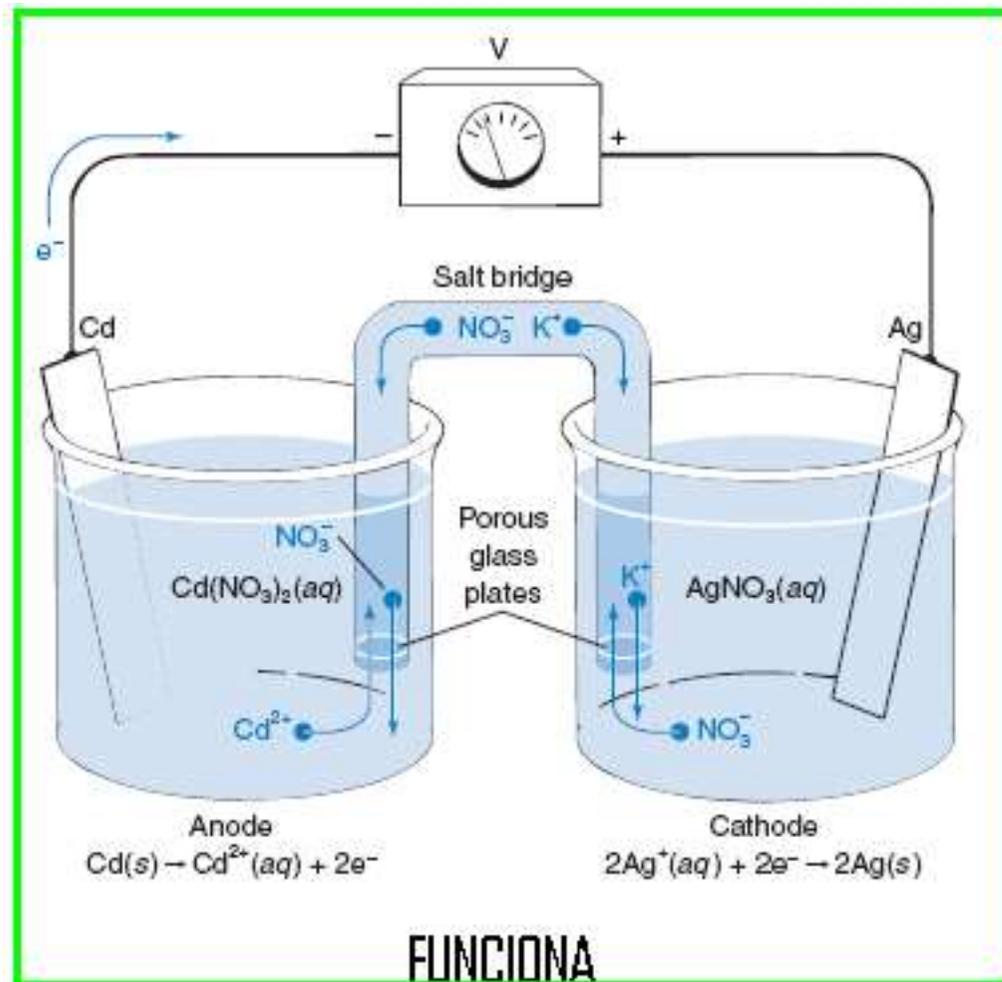
- Equação de Nernst para uma reação completa
- Se a diferença de potencial da célula eletroquímica  $E$
- ( $E = E_+ - E_-$ ) é **positiva** então a reação global da célula eletroquímica é **espontânea no sentido direto**.
- ( $E = E_+ - E_-$ ) se a diferença de potencial da célula eletroquímica for **negativa**, a reação será **espontânea no sentido inverso**.
- $E > 0$ : a reação da CE se desloca no sentido direto
- $E < 0$ : a reação da CE se desloca no sentido inverso

## EQUAÇÃO DE NERNST

- **Exemplo. 8: A Equação de Nernst para uma reação Global**
- Calcule a diferença de potencial elétrico da CE da **Figura.6** se a meia-célula da direita contem uma solução de  **$\text{AgNO}_3(\text{aq})$  0,50M**, e a meia célula da esquerda contem uma solução de  **$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$  0,010M**. Escreva a reação global da CE e estabeleça se ela é espontânea no sentido direto ou no sentido inverso.

# EQUAÇÃO DE NERNST

- Exemplo. 8: A Equação de Nernst para uma reação Global (Cont.). Figura. 6



# EQUAÇÃO DE NERNST

- Exemplo. 8: A Equação de Nernst para uma reação Global
- Resposta- Exemplo. 8:
- Etapa 1:
- Eletrodo da direita:  $2\text{Ag}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag(s)}$
- Eletrodo da esquerda:  $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd(s)}$
- Etapa 2:
- Equação de Nernst para o eletrodo da direita:

$$E_+ = E_+^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} = 0,799 - \frac{0,5916}{2} \log \frac{1}{[0,50]^2} = 0,781V$$

## EQUAÇÃO DE NERNST

- **Exemplo. 8:** A Equação de Nernst para uma reação Global
- **Resposta- Exemplo. 8: (Cont.)**
- **Etapa 3:** Equação de Nernst para o eletrodo da esquerda:

$$E_- = E_-^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]} = -0,402 - \frac{0,5916}{2} \log \frac{1}{[0,010]} = -0,461V$$

- **Etapa 4:** Diferença de potencial da célula Eletroquímica (CE):
- **$E = E_+ - E_- = 0,781 - (-0,461) = +1,242V$**

# EQUAÇÃO DE NERNST

- **Exemplo. 8: A Equação de Nernst para uma reação Global**
- **Resposta- Exemplo. 8: (Cont.)**
- **Etapa 5: Reação global da Célula Eletroquímica (CE):**
- **Reação da meia-célula da direita:  $2\text{Ag}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag(s)}$**
- **Reação da meia-célula da esquerda:  $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd(s)}$**
- **Reação global:  $\text{Cd(s)} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{Ag(s)}$**
- **Como a diferença de potencial elétrico é positiva, a reação global da CE é espontânea no sentido direto. O Cd(s) é oxidado e o Ag<sup>+</sup> é reduzido. Os elétrons se deslocam do eletrodo da esquerda para o eletrodo da direita.**

# EQUAÇÃO DE NERNST

- **Exemplo. 8:** A Equação de Nernst para uma reação Global
- **Resposta- Exemplo. 8: (Cont.)**
- Se tivéssemos escrito a equação de Nernst para a meia-célula da direita com um elétron em vez de dois?



- A diferença de potencial da célula eletroquímica seria diferente daquela que calculamos?
- **Solução:** É melhor que não seja, pois a química envolvida ainda é a mesma. Sabemos que, nem  $E^0$  nem  $E$  dependem da maneira como escrevemos a reação. É conhecido que os potenciais padrões de redução para as meias-reações que são a soma de outras meias-reações.

# EQUAÇÃO DE NERNST

- **Determinação de Meias-Reações Relevantes**
- **Outro exemplo:**
- Quando observamos o desenho de uma CE ou o seu diagramas de barras, devemos inicialmente escrever as reações de redução para cada uma das meias-células. Para fazer isso devemos observar o elemento em estudo, na CE, em dois estados diferentes de oxidação.
- Para a o diagrama de barras da CE:  
$$\text{Pb(s)} \mid \text{PbF}_2\text{(s)} \mid \text{F}^-\text{(aq)} \parallel \text{Cu}^{2+}\text{(aq)} \mid \text{Cu(s)}$$
- Observamos o Chumbo (Pb) em dois estados de oxidação, como **Pb(s)** e **PbF<sub>2</sub>(s)** e o Cobre (Cu) em dois estados de oxidação como **Cu<sup>2+</sup>** e **Cu(s)**. Assim as duas meias reações são:

# EQUAÇÃO DE NERNST

- **Determinação de Meias-Reações Relevantes**

- Assim as duas meias-reações são:



- Poderíamos ter optado escrever a meia-reação do Pb como:



- Sabemos que para que o  $\text{PbF}_2(\text{s})$  estar presente, deve haver algum  $\text{Pb}^{2+}$  livre em solução.

- **Obs.:** O que não devemos escrever é a reação como  $(\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-)$  porque o  $\text{F}_2(\text{g})$  não está presente no diagrama de barras da CE.

# EQUAÇÃO DE NERNST

**Constante de Equilíbrio  
e o valor de  $E^0$  :**

# EQUAÇÃO DE NERNST

- **Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$**
- Uma célula galvânica produz eletricidade, porque a reação da célula não esta em equilíbrio.
- Um potenciômetro é constituído de tal forma, que durante seu funcionamento, circula apenas uma corrente desprezível, e assim, as concentrações de cada uma das meias-células permanecem inalteradas.
- Se substituíssemos o potenciômetro por um fio, muito mais corrente circularia e as concentrações se modificariam até que a célula atingisse o equilíbrio.
- Nesse ponto, a reação da célula atingiria seu término e o valor de **E** seria igual a **0 (zero)**.

# EQUAÇÃO DE NERNST

- **Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$**
- Quando a diferença de potencial elétrico (**a voltagem**) de uma bateria (que é uma célula galvânica) cai para **0V(zero volts)**, as substâncias químicas dentro dela atingiram o estado de equilíbrio e é comum dizermos que a bateria encontra-se “descarregada”.
- Vamos relacionar o valor de **E** para uma célula eletroquímica completa com o quociente de reação **Q**, para a reação global desta célula. Para as duas meias-reações:
  - Eletrodo da Direita:  $aA + ne \rightleftharpoons cC$   $E_+$
  - Eletrodo da Esquerda:  $dD + ne \rightleftharpoons bB$   $E_-$

# EQUAÇÃO DE NERNST

- **Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$**
- A Equação de Nernst tem a seguinte forma:

$$E = E_+ - E_- = \left( E_+^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{a_C^c}{a_A^a} \right) - \left( E_-^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{a_B^b}{a_D^d} \right)$$

$$E = \overbrace{E_+^0 - E_-^0}^{E^0} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{\overbrace{a_C^c \cdot a_B^b}^Q}{a_A^a \cdot a_D^d} = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log Q \quad (22)$$

- A **Equação. 22** é verdadeira em quaisquer circunstâncias. No caso especial, em que a CE esta em equilíbrio,  **$E = 0$**  e  **$Q = K$** , a **constante de equilíbrio**. Consequentemente a **Equação.22** é restrita em suas formas mais importantes, válidas para o equilíbrio:

## EQUAÇÃO DE NERNST

- Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$
- Determinação de  $E^0$  a partir de  $K$  a  $25^\circ\text{C}$ :

$$E^0 = \frac{0,05916}{n} \log K \quad (23)$$

- Determinação de  $K$  a partir de  $E^0$  a  $25^\circ\text{C}$ :

$$K = 10^{\frac{nE^0}{0,05916}} \quad (24)$$

Com a **Equação.24**, podemos calcular o valor da constante de equilíbrio a partir de  $E^0$ . Alternativamente, com a **Equação.23**, podemos calcular o valor de  $E^0$  a partir de  $K$ .

## EQUAÇÃO DE NERNST

- Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$
- **Exemplo.9:** Utilizando o valor de  $E^0$  para calcular a constante de equilíbrio.
- Determine a constante de equilíbrio para a reação:



-

## EQUAÇÃO DE NERNST

- Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$
- **Resposta-Exemplo.9:** Utilizando o valor de  $E^0$  para calcular a constante de equilíbrio.
- A reação é dividida em duas meias-reações que encontram se tabelados:
- Meia reação:  $\text{Fe}^{3+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}$
- Meia reação:  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$
- Reação global:  $\text{Cu(s)} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$
- Determinamos o valor de  $E^0$  para a reação global:

$$E^0 = E^0_+ + E^0_- = 0,771 - 0,339 = 0,432\text{V}$$

# EQUAÇÃO DE NERNST

- Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$
- **Resposta-Exemplo.9:** Utilizando o valor de  $E^0$  para calcular a constante de equilíbrio
- Calculando a constante de equilíbrio ( $K$ ) utilizando a **Equação.24.**

$$K = 10^{\frac{nE^0}{0,05916}} = 10^{\frac{(2)(0,432)}{0,05916}} = 4 \times 10^{14}$$

- Devemos observar que um valor pequeno de  $E^0$  leva a uma constante de equilíbrio muito grande.
- O valor de  $K$  esta expresso corretamente com apenas um algarismo significativo, pois  $E^0$  tem três algarismos significativos depois da vírgula. Dois são usados para o expoente **(14)**, e resta apenas um algarismo para multiplicador **(4)**.

## EQUAÇÃO DE NERNST

- Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$
- Determinação do valor de  $K$  para reações Globais que não são Redox
- Considere as seguintes meias-reações cuja diferença é a reação que descreve a solubilidade do carbonato de ferro(II) que não é uma reação de redox:
  - $\text{FeCO}_3(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}$        $E^0_+ = -0,756\text{V}$
  - $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$        $E^0_- = -0,44\text{V}$
  - $\text{FeCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$        $E^0 = -0,756 - (-0,44) = -0,31$
- Determinado o valor de  $E^0$  para a reação global podemos calcular o valor do  $K_{\text{ps}}$  para o carbonato de ferro(II)
- $K = K_{\text{ps}} = 10^{(2)(-0,316)/(0,05916)} = 10^{-11}$

# EQUAÇÃO DE NERNST

- Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$
- Determinação do valor de  $K$  para reações Globais que não são Redox
- Surge então a duvida!!! Como é possível existir um potencial **redox** para uma reação que **não é redox**?
- Porque um potencial redox é apenas uma outra maneira de expressar o valor de energia livre de uma reação.
- Quanto mais favorável, em termos de energia, for uma reação (quanto mais negativo for  $\Delta G^0$ ), mais positivo será o valor de  $E^0$ .

# EQUAÇÃO DE NERNST

- Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$
  - Determinação do valor de  $K$  para reações Globais que não são Redox
  - Conhecendo os valores de  $E^0$  para as meias reações o valor de  $K$  para uma reação global é:
  - Meia-reação:  $E^0_+$
  - Meia-reação:  $E^0_-$
  - Reação Global:  $E^0 = E^0_+ - E^0_-$
- $$K = 10^{\frac{nE^0}{0,05916}}$$
- Se conhecermos o valor  $E^0_+$  e  $E^0_-$ , podemos determinar  $E^0$  e  $K$  para a reação global. Conhecendo-se  $E^0$  e  $E^0_+$  ou  $E^0_-$ , podemos calcular o valor do potencial padrão que é desconhecido. Conhecendo-se  $K$  podemos calcular  $E^0$ , e a partir de  $E^0$  determinarmos  $E^0_+$  ou  $E^0_-$ , desde que conheçamos um deles.

## EQUAÇÃO DE NERNST

- Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$
- Determinação do valor de  $K$  para reações Globais que não são Redox.
- **Exemplo.10:** Relacionando  $E^0$  com  $K$ .
- A partir da constante de formação global do  $\text{Ni}(\text{glicina})_2$  e do valor de  $E^0$  para o par  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})$ ,
- $\text{Ni}^{2+} + 2\text{glicima}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{glicima})_2 \quad K = \beta_2 = 1,2 \times 10^{11}$
- $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s}) \quad E^0 = -0,236\text{V}$
- calcule o valor de  $E^0$  para a reação
- $\text{Ni}(\text{glicima})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s}) + 2\text{glicima}$

# EQUAÇÃO DE NERNST

- Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$
- Determinação do valor de  $K$  para reações Globais que não são Redox.
- **Resposta-Exemplo.10:**
- Precisamos verificar qual a relação entre as três reações:
- $Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni(s) \quad E^0_+ = -0,236$
- $Ni(\text{glicima})_2 + 2e \rightleftharpoons Ni(s) + 2\text{glicima} \quad E^0_- = ?$
- $Ni^{2+} + 2\text{glicima}^- \rightleftharpoons Ni(\text{glicima})_2 \quad E^0 = ? \quad K=1,2 \times 10^{11}$
- Sabemos que o valor de  $E^0_+ - E^0_-$  deve ser igual a  $E^0$ , de modo que podemos calcular o valor de  $E^0_-$ . Mas  $E^0$  pode ser determinado através da constante de equilíbrio da reação global.

## EQUAÇÃO DE NERNST

- 5. Constante de Equilíbrio e o valor de  $E^0$
- Determinação do valor de  $K$  para reações Globais que não são Redox.
- **Resposta-Exemplo.10: (Cont.)**
- Como podemos ver:

$$E^0 = \frac{0,05916}{n} \log K = \frac{0,05916}{2} \log(1,2 \times 10^{11}) = 0,328V$$

- Logo o potencial padrão de redução para a meia-reação abaixo é:
- $\text{Ni(glicima)}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Ni(s)} + 2\text{glicima}$
- $E^0_- = E^0_+ - E^0 = -0,236 - 0,328 = -0,564V$

# ELETROQUÍMICA

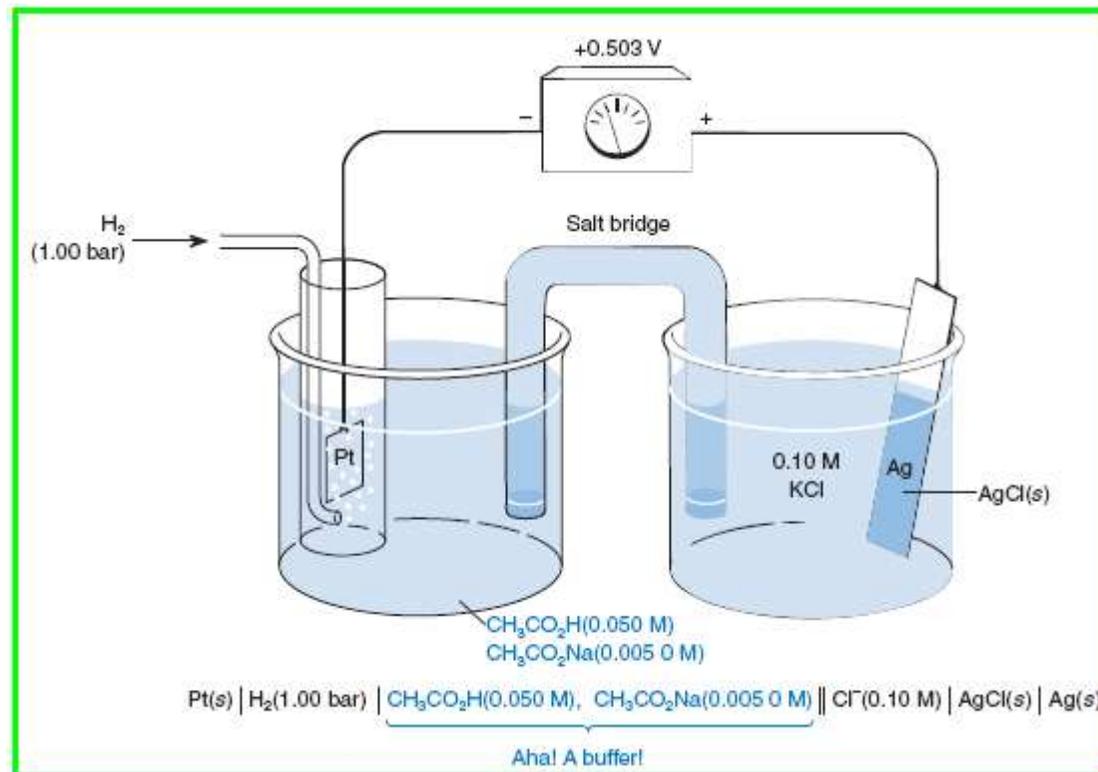
## CÉLULA ELETROQUÍMICA ESPECIAIS

# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- **Célula Eletroquímica Podem Funcionar como Sondas Químicas**
- É importante fazermos a distinção entre duas classes de equilíbrio associadas às células galvânicas:
  - **1. O equilíbrio entre as duas meias-células**
  - **2. O equilíbrio dentro de cada meia-célula**
- Uma célula galvânica tem **ddp elétrica diferente de zero (não esta em equilíbrio)**.
- Podemos deixar as meias-células em repouso até o equilíbrio químico dentro de cada meia-célula seja atingido

# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- Célula Eletroquímica Podem Funcionar como Sondas Químicas
- Por ex., na meia-célula da direita, **figura.9**, a reação esta em equilíbrio.  $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
- **Figura. 9:**



# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- **Célula Eletroquímica Podem Funcionar como Sondas Químicas**
- Ela não é parte da reação global da CE.
- Ela é simplesmente é uma reação química que ocorre quando o **AgCl(s)** está em contato com uma solução aquosa.
- Na meia-célula da esquerda, a reação também tende ao equilíbrio.



- Nenhuma dessa duas reações é uma reação redox que contribui para a reação da CE.
- A reação da meia célula da direita da **figura. 9** é:  
 **$\text{AgCl(s)} + e \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^- (\text{aq}, 0,10\text{M}) \quad E^0_+ = 0,222\text{V}$**
- Mas qual é a reação da meia-célula da esquerda?

# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- Célula Eletroquímica Podem Funcionar como Sondas Químicas
- O único elemento que encontramos em dois estados de oxidação é o **hidrogênio**. Temos  $H_2(g)$  que borbulha dentro da **meia-célula da esquerda** e também sabemos que toda solução aquosa contém  $H^+$ . Portanto o **hidrogênio esta em dois estados de oxidação diferentes**, e a meia reação pode ser escrita:



- A reação global da CE não esta em equilíbrio, pois a ddp medida é 0,503V, e não zero(0).
- A equação de Nernst para a reação da CE é:

$$E = E_+ - E_- = (0,222 - 0,05916 \log[Cl^-]) - (0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2})$$

# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- **Célula Eletroquímica Podem Funcionar como Sondas Químicas**
- Quando substituimos os valores conhecidos, só restara o como incógnita o  $[H^+]$ . Então a ddp medida permite determinar a concentração da célula-esquerda:

$$0,503 = (0,222 - 0,05916 \log[0,10]) - (0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1,00}{[H^+]^2})$$

$$[H^+] = 1,8 \times 10^{-4} M$$

- Agora pode ser determinada a constante de equilíbrio ácido-base que tende ao equilíbrio na meia-célula.

# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- Célula Eletroquímica Podem Funcionar como Sondas Químicas.
- A constante de equilíbrio será:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0,0050)(1,8 \times 10^{-4})}{0,050} = 1,8 \times 10^{-5}$$

- A CE da **figura.9** pode ser considerada uma sonda para medir concentração desconhecida de **H+**, **na meia-célula da esquerda**. Utilizando este tipo de célula podemos determinar a constante de equilíbrio para dissociação de qualquer ácido ou hidrólise de qualquer base, que forme eletrólito na meia-célula da esquerda.

# CÉLULA ELETROQUÍMICA

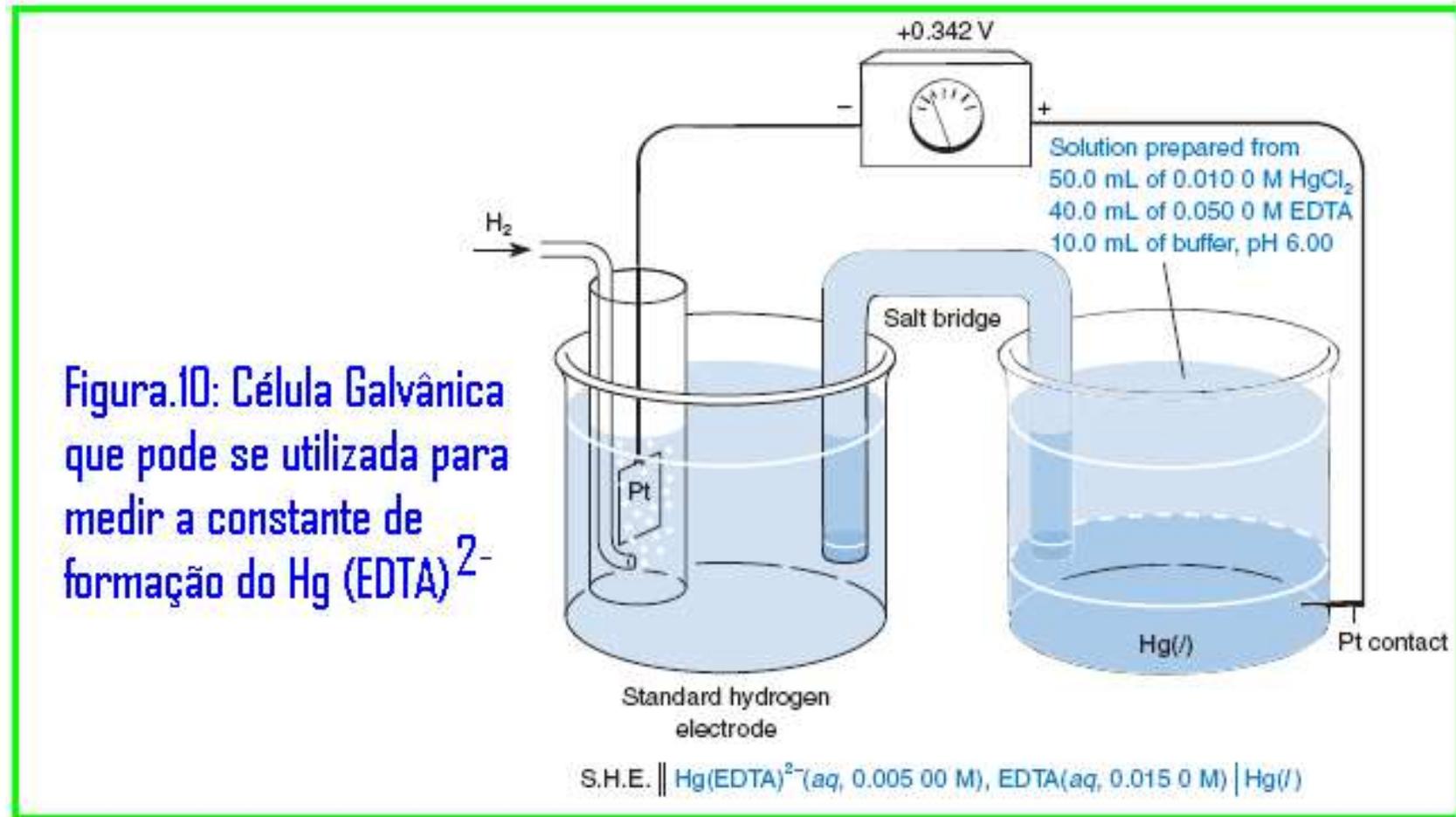
## Analizando uma CE complexa

# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- Célula Eletroquímica Podem Funcionar como Sondas Químicas.
- **Exemplo. 11:** Analisando uma CE complexa.
- A CE, na **figura.10**, mede a constante de formação ( $K_f$ ) do  $\text{Hg}(\text{EDTA})^{2-}$ . A solução no compartimento à direita contem 0,500mmol de  $\text{Hg}^{2+}$  e 2,00mmol de EDTA em um volume de 0,100L, tamponado em pH 6,00. Se o potencial elétrico medido é +0,342V, determine o valor de  $K_f$  para o  $\text{Hg}(\text{EDTA})^{2-}$ .
- **Figura.10:**

# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- Figura.10:



# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- Célula Eletroquímica Podem Funcionar como Sondas Químicas.
- Resposta-Exemplo.11: Analisando uma CE complexa. (Cont.)
- Etapa.1: A meia-célula da esquerda é o eletrodo padrão de hidrogênio, para o qual temos  $E=0$ . Na meia-célula da direita, o mercúrio é o elemento que tem dois estados de oxidação ( $Hg^{2+}$  e  $Hg(l)$ ). Podemos então escrever a meia reação:



$$E_+ = -0,852 - \frac{0,05916}{2} \log\left(\frac{1}{[Hg^{2+}]}\right)$$

# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- Célula Eletroquímica Podem Funcionar como Sondas Químicas.
- Resposta-Exemplo.11: Analisando uma CE complexa. (Cont.)
- Na Meia-célula da direita, a reação entre o  $\text{Hg}^{2+}$  e o EDTA é:



- Como é esperado a  $K_f$  deve ser muito grande todo  $\text{Hg}_{2+}$  reagiu para formar  $\text{HgY}^{2-}$ . Logo, a concentração de  $\text{HgY}^{2-}$  é de  $0,500\text{mmol}/100\text{mL} = 0,005\text{M}$ . O EDTA, que não reagiu tem concentração total de  $(2,00 - 0,50)\text{mmol}/100\text{mL} = 0,015\text{M}$ . Portanto o compartimento da direita contem  $\text{HgY}^{2-}$ ,  $0,005\text{M}$ . EDTA  $0,015\text{M}$  e uma concentração pequena desconhecida de  $\text{Hg}^{2+}$ .

## CÉLULA ELETROQUÍMICA

- Célula Eletroquímica Podem Funcionar como Sondas Químicas.
- Resposta-Exemplo.11: Analisando uma CE complexa. (Cont.)
- A constante de formação ( $K_f$ ) para o  $HgY^{2-}$  pode ser escrita como:

$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}$$

- Onde  $[EDTA]$  é a concentração formal de EDTA não ligado ao metal. Nessa CE  $[EDTA] = 0,015M$ . A fração de EDTA na forma de  $Y^{4-}$  é  $\alpha_{Y^{4-}}$ . Como sabemos que  $[HgY^{2-}] = 0,005M$ , tudo o que precisamos é determinar o valor de  $[Hg^{2+}]$ , para podermos calcular  $K_f$ .

# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- Célula Eletroquímica Podem Funcionar como Sondas Químicas.
- Resposta-Exemplo.11: Analisando uma CE complexa. (Cont.)
- Etapa.2: A equação de Nernst para a reação global da CE é:

$$E = 0,342 = E_+ - E_- = \left(0,852 - \frac{0,05916}{2} \log\left(\frac{1}{[Hg^{2+}]}\right)\right) - 0$$

- Onde a única concentração desconhecida é  $[Hg^{2+}]$
- Etapa.3: Podemos agora resolver a equação de Nernst determinando o valor de  $[Hg^{2+}] = 5 \times 10^{-18} M$ . Com esse valor de  $[Hg^{2+}]$  podemos calcular a constante de formação para o  $HgY^{2-}$ :

# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- Célula Eletroquímica Podem Funcionar como Sondas Químicas.
- Resposta-Exemplo.11: Analisando uma CE complexa. (Cont.)
- Cálculo de  $K_f$  para o  $HgY^{2-}$ :

$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]} = \frac{(0,005)}{(5 \times 10^{-18})(1,8 \times 10^{-5})(0,015)}$$

$$K_f = 3 \times 10^{21}$$

- A mistura de EDTA mais  $Hg(EDTA)^{2-}$ , no catodo, serve como um “tampão” de íons mercúrio, que fixa a concentração de  $Hg^{2+}$  no meio. Este valor, por sua vez, estabelece a ddp elétrico da CE.

# CÉLULA ELETROQUÍMICA

- Potenciais Padrão

**Table 1**      **Ordered redox potentials**

	Oxidizing agent	Reducing agent	$E^\circ(\text{V})$
↑ Oxidizing power increases	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$		2.890
	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$		2.075
	⋮		
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$		1.507
	⋮		
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$		0.799
	⋮		
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$		0.339
	⋮		
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$		0.000
	⋮		
	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$		-0.402
	⋮		
	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$		-2.936
	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{s})$		-3.040
		↓ Reducing power increases	

# ELETROQUÍMICA

## Bibliografias:

HARRIS, D. C. . *Análise Química Quantitativa*,  
Sétima Edição, Itc (Livros Técnicos e  
Científicos Editora Ltda), Rio de Janeiro,  
(Tradução de 7th ed Quantitative Chemical  
Analysis), 2008.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J. ; NIEMAN, T. A. .  
*Fundamentos de Química Analítica*. (Tradução  
da 8<sup>th</sup> ed. Norte Americana), Editora  
Cengage Learning, 2008.

VOGEL. . *Análise Inorgânica Quantitativa*. Editora  
Guanabara dois S.A., Rio de Janeiro, 1981.