

ELETROQUÍMICA

META

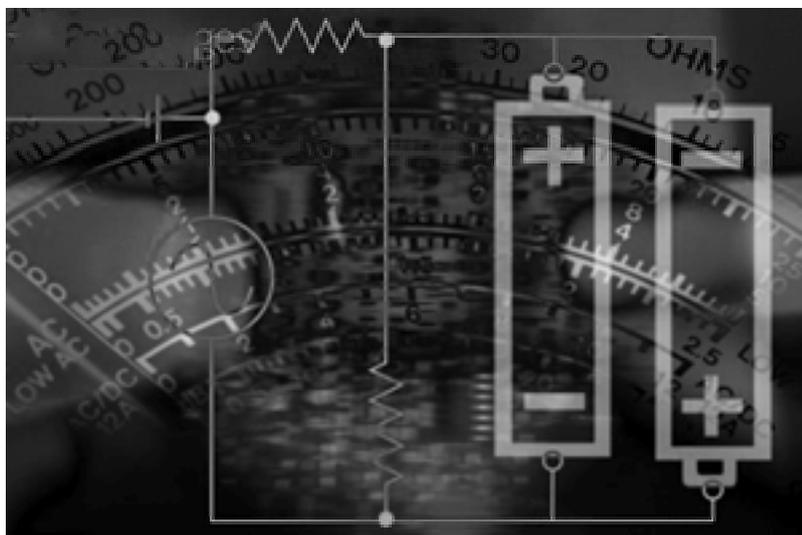
Conhecer como as reações de oxirredução podem ser usadas para produzir um dispositivo de geração de energia.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
introduzir alguns conceitos fundamentais em eletroquímica, como reações de oxirredução, semi-reações e potencial eletroquímico de uma célula eletroquímica partindo da construção uma célula eletroquímica simples.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecer os conceitos básicos da termodinâmica e sua primeira lei.



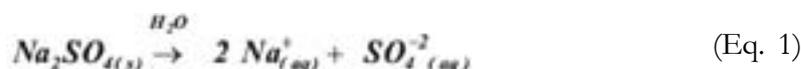
(Fonte: <http://www.gettyimages.com>).

INTRODUÇÃO

ÍONS E ELETRÓLITOS

Em um cristal sólido como o cloreto de sódio (NaCl), cargas elétricas estão localizadas nos sítios que formam sua estrutura cristalina. Estes sítios são ocupados não por átomos neutros, e sim por cloretos carregados negativamente ou sódios carregados positivamente, e toda essa estrutura é mantida por forças coulumbicas que existem entre espécies carregadas com cargas opostas. Se o cristal de NaCl é introduzido em água, essas forças coulumbicas serão consideravelmente reduzidas a ponto do cristal se dissolver em *íons livres* de Na^+ e Cl^- , ou seja, dizemos que o sal se dissociou em íons.

Os compostos químicos que são dissociados em íons quando em soluções são chamados de *eletrólitos*. Toda espécie carregada positivamente (*cátions*) será sempre neutralizada pelo seu *contraíon* de carga oposta, ou seja, de carga negativa (*ânions*). Dessa maneira, a solução eletródica será sempre neutra – composta por cátions e ânions. Por exemplo, para o sal sulfato de sódio (Na_2SO_4) quando dissolvido em água produzirá dois cátions Na^+ para cada ânion SO_4^{2-} . Esse processo pode ser representado da seguinte maneira:



Uma vez que os íons em solução são espécies carregadas, então quando submetidos a um campo elétrico, induzirão o movimento das espécies na direção ou contra o campo elétrico, dependendo da carga dos íons. Esse movimento iônico leva ao transporte de cargas e assim ao fluxo de corrente elétrica através da solução eletródica. Esse conceito, fluxo de cargas, é importantíssimo na construção de uma célula eletroquímica.

(Fonte <http://br.answers.yahoo.com>).

A CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica é o sistema onde realizamos os estudos e aplicação de todo o ramo da eletroquímica. Um desenho bastante geral de uma célula esta mostrada na Figura 1:

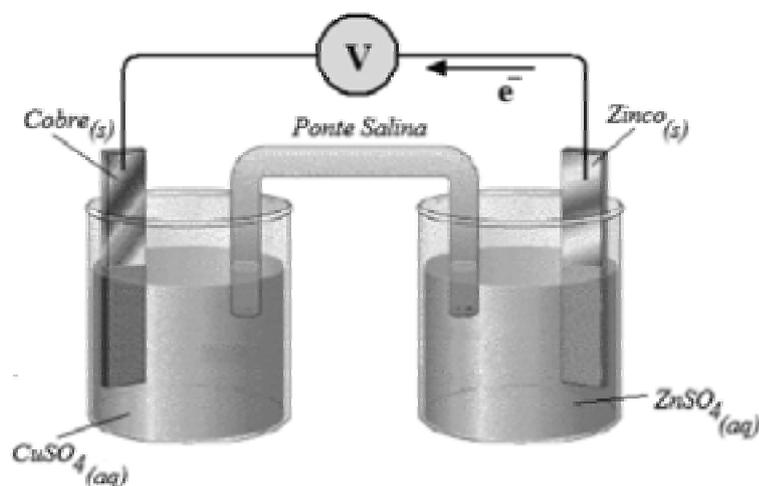


Figura 1: célula eletroquímica Zn-Cu.

Como se pode ver, uma célula eletroquímica consiste em dois condutores de elétrons, nesse caso zinco e cobre, mas poderia ser qualquer outro metal mergulhado em uma solução eletrolítica (também condutora); dá-se o nome para esses condutores de *eletrodos*. Os dois *eletrodos* podem estar no mesmo compartimento, ou em compartimentos separados (como na Figura 1) quando os eletrólitos são diferentes. Dessa maneira, os dois compartimentos podem ser conectados por uma *ponte salina* também condutora de elétrons, permitindo que íons se movam entre os dois compartimentos.

As células eletroquímicas são divididas segundo sua utilização: célula *Galvânica* e célula *Eletrolítica*.

A célula *Galvânica* é uma célula eletrolítica que produz eletricidade como resultado de reação de oxirredução espontânea. Por exemplo, pode ser usado para acender uma lâmpada (veja Figura 1). Os elétrons produzidos durante a reação química se “movem” através do circuito externo desde o local da reação de oxidação até onde ocorre a redução, ou seja, fluem do ponto de maior potencial elétrico para o de menor potencial. As pilhas secas, baterias de íon-lítio ou mesmo a bateria de chumbo utilizada nos automóveis são exemplos de células galvânicas e produzem eletricidade como resultado de reações químicas espontâneas entre as substâncias presentes no interior desses dispositivos.

Já as células *Eletrolíticas* são células eletroquímicas na qual uma reação não espontânea é conduzida por uma fonte externa, como uma bateria. Um exemplo da utilização desses sistemas é o utilizado na obtenção de alumínio a partir de seu óxido, ou também pela eletrólise da água para a produção de H_2 e O_2 .

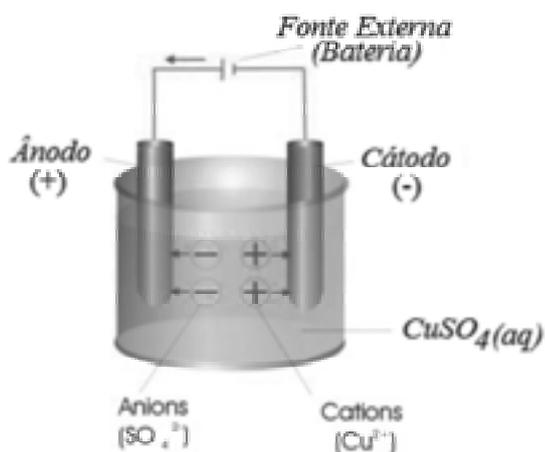


Figura 2: Exemplo de uma célula eletrolítica.

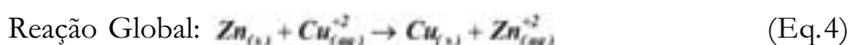
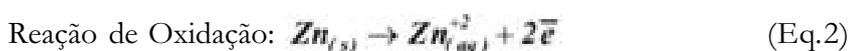
Pesquisa: Busque informações a respeito das pilhas secas (aquelas usada em controle-remoto, brinquedos, etc), como são construídas e quais são as reações que ocorrem.



Figura 3: Exemplos de pilhas.

Assim como ocorre na respiração celular ou na fotossíntese, reações de oxirredução são os fatores principais do funcionamento de uma célula eletroquímica. Assim, no estudo de sistemas eletroquímicos trataremos sempre da perda ou ganho de elétrons por espécies que constituem esse sistema. O que temos que ter em mente é que numa célula eletroquímica sempre haverá uma espécie se oxidando e conseqüentemente outra se reduzindo

Uma maneira mais ilustrativa de representar as reações redox é escrever a reação global da célula eletroquímica como duas *semi-reações* de oxirredução. Assim como mostrado na Figura 1, vêm-se duas semi-reações ocorrendo: uma é a oxidação de zinco e a outra é a redução de cobre. Podemos então representar como:



Neste caso, o eletrodo de zinco metálico (Zn) imerso na solução de sulfato de zinco se dissolve em íons zinco(II), Zn^{+2} , e íons cobre(II), Cu^{+2} , se depositam no eletrodo de cobre metálico. O que fizemos foi dividir essa reação em duas partes: zinco metálico se dissolve em íon Zn^{+2} . Nesta reação cada átomo de Zn libera dois elétrons, como mostrado na Eq.2. Ao mesmo tempo, íons cobre (II), Cu^{+2} , forma Cu metálico. Dizemos então que o reagente que libera elétrons, Zn, foi oxidado, e o que ganha elétrons, Cu^{+2} , diz-se que foi reduzido.

Podemos então dizer de uma maneira geral que as espécies oxidadas e reduzidas formam um *par redox*, simbolizado por Ox/Red, que no nosso exemplo seria então formado por Zn^{+2}/Zn e Cu^{+2}/Cu .

O que é importante ressaltar é que na célula eletroquímica os processos de redução e oxidação responsáveis pela reação global ocorrem em sítios diferentes, ou seja, a reação de oxidação acontece em um eletrodo e a redução em outro. Por convenção, o eletrodo onde ocorre a reação de redução é chamado de *cátodo*, e onde ocorre a oxidação de *ânodo*.

POTENCIAIS PADRÕES

Testando diferentes combinações de metais e solução aquosas de sais metálicos, podemos organizar os íons metálicos em ordem de seus potenciais relativos de redução. A Tabela 1 apresenta o *potencial padrão de redução* (E_{red}°) determinado sobre condições padrão de 25 °C, 1 atm e 1 mol L^{-1} de concentração do íon. E_{red}° é medido em volts (V), que nos fornece a medida quantitativa da tendência dos íons dos metais aceitarem elétrons. O ponto de referência para os potenciais de redução é 0,0V e foi

arbitrariamente designado para íons hidrônio (H_3O^+) em solução aquosa sendo reduzido a gás hidrogênio (H_2).



Tabela 1: Potenciais padrão de redução em solução aquosa.

Semi-Reação de Redução	E° (V)
$Li^+_{(aq)} + e^- ? Li_{(s)}$	-3.04
$K^+_{(aq)} + e^- ? K_{(s)}$	-2.92
$Na^+_{(aq)} + e^- ? Na_{(s)}$	-2.71
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- ? Mg_{(s)}$	-2.38
$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- ? Al_{(s)}$	-1.66
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- ? Zn_{(s)}$	-0.76
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- ? Fe_{(s)}$	-0.41
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- ? Ni_{(s)}$	-0.23
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- ? Pb_{(s)}$	-0.13
$Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^- ? Fe_{(s)}$	-0.04
$2H^+_{(aq)} + 2e^- ? H_{2(g)}$	0.00
$Cu^{2+}_{(aq)} + e^- ? Cu^+_{(aq)}$	0.16
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- ? Cu_{(s)}$	0.34
$Cu^+_{(aq)} + e^- ? Cu_{(s)}$	0.52
$I_{2(s)} + 2e^- ? 2I^-_{(aq)}$	0.54
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- ? Fe^{2+}_{(aq)}$	0.77
$Ag^+_{(aq)} + e^- ? Ag_{(s)}$	0.80
$Br_{2(l)} + 2e^- ? 2Br^-_{(aq)}$	1.07
$O_2(g) + 4H^+_{(aq)} + 4e^- ? 2H_2O_{(l)}$	1.23
$Cl_2(g) + 2e^- ? 2Cl^-_{(aq)}$	1.36
$Ce^{4+}_{(aq)} + e^- ? Ce^{3+}_{(aq)}$	1.44
$F_2(g) + 2e^- ? 2F^-_{(aq)}$	2.87

A Tabela 1 mostra os valores dos potenciais padrão de redução de algumas semi-reações. Quanto maior o potencial de redução, maior a tendência da espécie em receber elétrons. As semi-reações que representam a oxidação de metais na Tabela 1 para a formação de seus respectivos íons são as mesmas semi-reações no sentido inverso. O potencial padrão de oxidação de uma reação de oxidação possui o mesmo valor numérico, mas com sinal oposto da reação padrão de redução.

Por exemplo, o potencial padrão de redução do íon magnésio (II), Mg^{+2} , é $-2,37\text{ V}$, o que nos leva a concluir que o potencial padrão de oxidação de magnésio metálico é $+2,37\text{ V}$. Este valor positivo relativamente alto indica que Mg é um metal bastante reativo (ou ativo), uma vez que ele possui grande tendência a doar elétrons numa reação de oxirredução. Em contraste a esse comportamento a prata, Ag, na forma metálica, não é especialmente ativa, como indicado pelo potencial padrão de redução de $-0,80\text{ V}$.

É chamado de *eletrodo padrão de hidrogênio* (EPH). Assim, para se medir o potencial de qualquer reação eletródica (meia-reação de uma pilha), constrói-se uma pilha eletroquímica com o *eletrodo padrão de hidrogênio* em um lado e no outro a meia reação desejada, como mostrada na Figura 4 para a meia-reação de oxidação de zinco metálico.

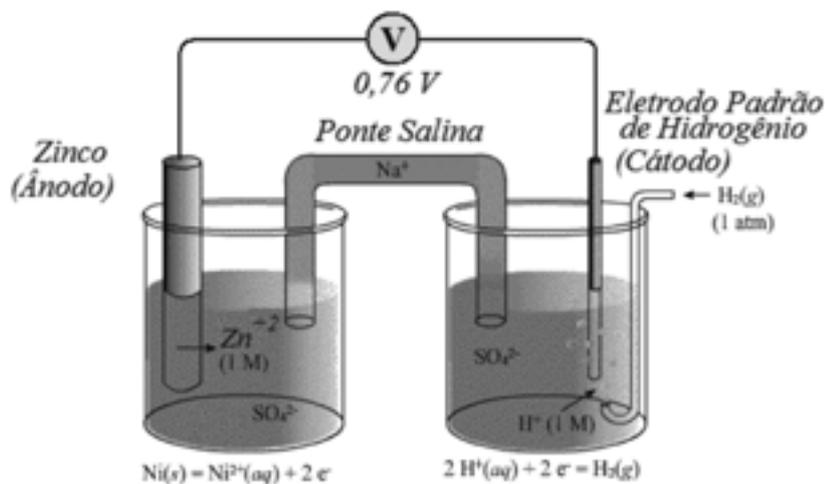
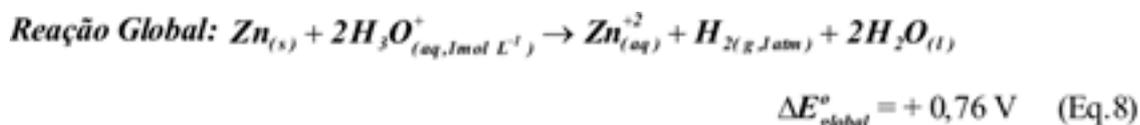


Figura 4: Célula eletroquímica para determinação do potencial padrão de redução.

Com o auxílio de um multímetro conectado a cada eletrodo, mede-se a diferença de potencial entre esses dois eletrodos. Neste caso, um eletrodo de zinco está imerso em uma solução de sulfato de zinco (ZnSO_4) 1 mol L^{-1} o que nos leva a uma medida de $0,76\text{ V}$.



O sinal positivo mostra que a reação global favorece a formação de produtos, já que o zinco reage facilmente com o ácido para formar H_2 . (Lembrem-se da Aula 2, onde usamos a reatividade do zinco em meio ácido para a formação de hidrogênio molecular). Uma vez que o potencial do ânodo é 0,00 V, o potencial do cátodo deve ser + 0,76 V. Como regra geral, o potencial da pilha é soma do potencial de oxidação com o potencial de redução. Dessa maneira, podemos encontrar o potencial padrão de uma reação de oxirredução construindo células eletroquímicas combinando a meia-reação de interesse com o *eletrodo padrão de redução do hidrogênio*.

Para ilustrar como a Tabela 1 prediz a espontaneidade de uma reação de oxirredução, vamos avaliar o que acontece quando colocamos um pedaço de cobre metálico em uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) em condições padrão. Primeiramente precisamos determinar se os átomos de cobre doarão elétrons para o íon Ag^+ como parte de uma reação de oxirredução espontânea. A semi-reação de redução do íon Ag^+ é mostrada na Eq. 9 e o potencial padrão de redução para o Ag^+ é +0,80V, como mostrado na Tabela 1.



A oxidação da semi-reação de cobre é escrita por:



Para obter a reação global, adicionamos as duas semi-reações: Eq. 9 e 10. Para igualar o número de elétrons em cada semi-reação, devemos multiplicar a Eq. 9 por dois. Note que essa manipulação não modifica o valor do potencial padrão de redução da reação. A reação global pode ser vista na Eq. 11:



Uma vez que o potencial padrão da reação global é a soma dos potenciais padrão de redução e oxidação das semi-reações que compõem o sistema, podemos dizer que a reação ocorrerá espontaneamente, já que a variação de potencial da reação global é positiva (= + 0,46 V). De fato, um pedaço de cobre se dissolve espontaneamente em uma solução de nitrato de prata, resultando em depósito de prata no pedaço de cobre.

Neste experimento, colocaremos um pedaço de zinco (Zn) metálico em uma solução de sulfato de cobre (CuSO_4); um pedaço de chumbo (Pb) em uma solução de CuSO_4 e um pedaço de zinco em solução de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Então você observará cada sistema químico, escrevendo a equação global para cada sistema, calculará o potencial global da reação e por fim será capaz de prever se a reação será espontânea ou não. Então poderá escolher entre os três metais quais deles possui maior facilidade de oxidação. Em seguida construiremos uma célula eletroquímica Zn-Cu e com o auxílio de um multímetro determinar a voltagem da célula. Escreva cada semi-reação e a reação global da célula eletroquímica. E por fim calcule o potencial da célula baseados na Tabela 1 e compare com o medido pelo multímetro.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

MATERIAIS E REAGENTES

- Pedaço de Zinco, cobre, chumbo e ferro;
- 1 mol L^{-1} solução de sulfato de ferro (FeSO_4);
- 1 mol L^{-1} solução de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$);
- 1 mol L^{-1} solução de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$);
- 1 mol L^{-1} solução de nitrato de potássio (KNO_3);
- Papel de filtro.

REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

Os indicadores das reações de oxirredução serão vistos tanto na aparência das superfícies dos metais como na mudança de cor das soluções. Caso o pedaço de metal não se mostre uma superfície brilhante antes de começar o experimento, limpe-o com uma lixa.

O SISTEMA Zn-Cu

Coloque um pequeno pedaço de *zinco* limpo e seco em um tubo de ensaio, em seguida transfira uma quantidade suficiente de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ de modo a cobrir todo o pedaço de zinco. Após 15 minutos anote suas observações para o sistema Zn- Cu^{+2} no seu caderno de anotações. Descarte o pedaço de zinco e a solução de CuSO_4 utilizado em um recipiente designado em seu laboratório. Lembre-se que o CuSO_4 é tóxico e irritan-

te, e se acaso qualquer quantidade de solução caia em sua pele lave com água em abundância a área afetada.

O SISTEMA Pb-Cu

Coloque um pequeno pedaço de *chumbo* limpo e seco em um tubo de ensaio, em seguida transfira uma quantidade suficiente de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ de modo a cobrir todo o pedaço de *chumbo*. Após 15 minutos anote suas observações para o sistema Pb-Cu⁺². Descarte o pedaço de chumbo e a solução de CuSO₄ utilizado em um recipiente designado em seu laboratório.

O SISTEMA Zn-Pb

Coloque um pequeno pedaço de *zinco* limpo e seco em um tubo de ensaio, em seguida transfira uma quantidade suficiente de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$ de modo a cobrir todo o pedaço de *zinco*. Após 15 minutos anote suas observações para o sistema Zn-Pb⁺². Descarte o pedaço de chumbo e a solução de Pb(NO₃)₂ utilizado em um recipiente designado em seu laboratório. A solução de Pb(NO₃)₂ é tóxica, não ingira e se alguma quantidade entrar em contato com a pele, lave a área atingida com água em abundância.

A CÉLULA ELETROQUÍMICA DE Zn-Cu

Com o auxílio de uma proveta meça 15 mL de sulfato de zinco (II), ZnSO₄, e transfira para um béquer de 20 mL. Etiquete-o com o nome de “Zn” para não se confundir. Enxágüe a proveta com água e use-a para transferir 15 mL de 1 mol L^{-1} de sulfato de cobre para um béquer de 20 mL.

Coloque um pedaço de zinco no béquer que contém a solução de sulfato de zinco e um pedaço de cobre no que contém a solução de sulfato de cobre. Não se esqueça que os metais devem estar limpos e sem camada de óxidos, ou seja, devem estar brilhantes, caso não estejam, limpe-os com uma lixa.

Em um béquer de 150 mL, coloque aproximadamente 50 mL de solução de 1 mol L^{-1} de nitrato de potássio. Corte uma tira de papel de filtro de aproximadamente 1 cm de largura deixe em contato com a solução de KNO₃ para que o papel fique completamente encharcado. O papel de filtro saturado com solução de KNO₃ serve como ponte salina entre as células. O papel encharcado faz o contato entre as duas semi-células. Deve-se tomar o cuidado do papel de filtro não secar durante o experimento, caso aconteça, coloque novamente o pedaço de papel de filtro em contato com a solução de KNO₃.

Coloque uma das extremidades do papel de filtro saturado pela solução de KNO_3 no béquer “Cu” e a outra no “Zn” como mostrado na Figura 4:



Figura 4: Uma típica célula eletroquímica.

Agora conecte cada eletrodo aos terminais do multímetro. Observe a voltagem mostrada no visor do multímetro. Se a voltagem for negativa, inverta as conexões dos eletrodos. Anote a voltagem observada em seu caderno de anotações.

Desconecte os fios do multímetro dos eletrodos e remova os pedaços de zinco e cobre das semi-células. Descarte as soluções de sulfato de zinco e de cobre nos recipientes adequados.

CÁCULOS

REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

O SISTEMA Zn-Cu

Baseado no fato de que átomos de Zn e íons Cu^{+2} são os únicos reagentes no sistema, escreva as semi-reações para a oxidação de zinco e a redução de Cu^{+2} . Encontre o potencial de redução/oxidação para cada semi-reação. Escreva a equação global e o potencial para essa reação. Prediga se essa reação é espontânea ou não baseado no sinal do potencial da reação. Discuta se as observações experimentais condizem com sua predição.

O SISTEMA Pb-Cu

Assim como feito no item anterior, escreva as semi-reações e seus potenciais de oxirredução quando um pedaço de chumbo é posto em contato com uma solução de CuSO_4 . Escreva, a partir das semi-reações, a reação global e potencial da reação. A partir do sinal do potencial da reação é possível prever se a reação ocorre espontaneamente ou não, e então confrontar com os resultados observados experimentalmente. Discuta.

O SISTEMA Zn-Pb

Escreva as reações de redução e oxidação para o sistema Zn-Pb^{+2} . A partir das semi-reações escreva a reação global, calcule o potencial da reação e prediga ou não sua espontaneidade. Compare e discuta com o observado experimentalmente.

ESCALA RELATIVA DE POTENCIAIS DE REDUÇÃO E OXIDAÇÃO

Baseado em seus resultados experimentais, coloque em ordem de facilidade de redução os íons Zn^{+2} , Cu^{+2} e Pb^{+2} do mais forte para o mais fraco. Explique se seus resultados esta consistente com os encontrados na Tabela 1.

Agora, baseado também em seus resultados experimentais coloque em ordem de facilidade de oxidação os metais Zn, Cu e Pb do mais forte para o mais fraco. Explique se seus resultados estão em concordância com a Tabela 1.

A CÉLULA ELETROQUÍMICA DE Zn-Cu

Escreva a semi-reação para a reação iniciada no béquer intitulado de “Cu”. Para determinar se $\text{Cu}_{(s)}$ é oxidado ou $\text{Cu}^{+2}(\text{aq})$ é reduzido. Compare as duas possível semi-reações com as do Zn, de modo a ver qual é preferencialmente oxidada e qual é reduzida, de acordo com os potenciais de redução presentes na Tabela 1.

Determine a semi-reação iniciada no béquer intitulado de “Zn”.

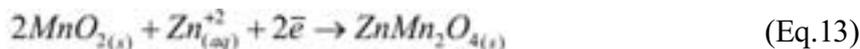
Escreva a reação global da célula e calcule o potencial esperado a partir dos potenciais padrão de redução de semi-reações (Tabela 1) e

compare o potencial da célula calculado com a voltagem medida na célula eletroquímica.

ATIVIDADES

- Um pedaço de estanho (Sn) é colocado em uma solução de AgNO₃:
 - Prediga se a reação de oxirredução ocorre espontaneamente ou não nesse sistema. Justifique.
 - Escreva a reação química que descreve a reação global, caso seja espontânea.
 - Indique as observações experimentais que você esperaria para esse procedimento.

2. As semi-reações que ocorrem em uma típica bateria tipo flash são:



Escreva a reação química que descreve a reação global.

- Uma célula eletroquímica é construída por uma semi-célula formada por solução de AgNO₃ em contato com um pedaço de prata, e a outra semi-célula por nitrato de magnésio, Mg(NO₃)₂, em contato com um pedaço de magnésio. As duas soluções estão conectadas por uma ponte salina e os dois metais estão conectados por um fio de cobre.
 - Qual íon, Mg⁺² ou Ag⁺ é mais facilmente reduzido em solução aquosa?
 - Escreva a semi-reação para a reação que ocorre na semi-célula de prata.
 - Escreva a reação para a reação global da célula eletroquímica.
 - Calcule o potencial da célula.
- Quando um pedaço de alumínio é colocado em uma solução de CuSO₄, você esperaria que a reação ocorresse espontaneamente?
 - Baseado em que você concluiria a respeito da espontaneidade da reação?
 - O que você observaria se a reação ocorresse?
 - Escreva a reação global que descreve suas observações.



CONCLUSÃO

Nesta aula vimos o que são íons e como eles se comportam sob a ação de um campo elétrico. Estas propriedades são fundamentais pra compreender os processos eletroquímicos. Com isso pudemos ver que reações de oxidação vêm sempre acompanhadas pela redução de uma outra espécie, sendo o sistema, como um todo, sempre neutro. Em seguida vimos como são determinados os potenciais de oxirredução de reações sob condições padrão e a partir desses valores somos capazes de inferir sobre a espontaneidade de reações. Só assim então é possível tentar prever reações de oxirredução e utilizá-las para a construção de uma célula eletroquímica.



RESUMO

Vimos inicialmente que ao colocar metais em soluções de sais metálicos ocorre a oxidação (ou não) desses metais e redução (ou não) do metal presente na forma iônica na solução. A partir daí foi possível determinar uma ordem relativa de tendência de oxidação dos metais e redução dos íons de sais metálico. Em seguida escolhemos um par metálico para construir uma célula eletroquímica e medir a diferença de potencial entre os dois eletrodos. Comparando o resultado experimental com os valores de potencial padrão de redução tabelado podemos inferir sobre os sistemas eletroquímicos.

REFERÊNCIAS

- PILLA, L. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora 1979.
- MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4 ed. São Paulo: Editora Blucher, 1995.
- BALL, D. W. **Físico Química**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- KOTZ, J. C.; TREICHEL. **Químicas e Reações Químicas**. P. Jr., 3 ed, v. 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora 1998.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química e Fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora 2003.