



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**  
**CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO**  
**Projeto Pró-Ensino de Química Geral**

# **APOSTILA ELETROQUÍMICA**

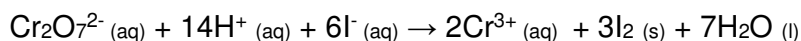
# **RESOLUÇÃO DE EXERCÍCIOS**

**São Mateus/ES**

**2020**

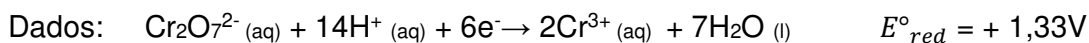
### QUESTÃO 1 (Exemplo 4. Cap. 20, BROWN, 2016, p.905 - adaptado)

A seguinte reação de oxirredução é espontânea:



Uma solução contendo  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é derramada em um béquer e uma solução de KI é derramada em outro béquer. Uma ponte salina é usada para unir os béqueres. Um condutor metálico que não reagirá com nenhuma das soluções (como uma lâmina de platina) é suspenso em cada solução; os dois condutores são conectados com fios por meio de um voltímetro ou algum outro dispositivo que detecte corrente elétrica. A célula voltaica resultante gera corrente elétrica. Indique:

- A reação que ocorre no ânodo e a reação no cátodo;
- O sentido das migrações dos elétrons e do íon;
- Os sinais do eletrodo;
- Usando os potenciais-padrão de redução fornecidos, calcule a fem padrão para a célula voltaica.



### RESOLUÇÃO QUESTÃO 1

A Figura 1 resume as relações entre o ânodo, o cátodo, o processo químico que ocorre em uma célula voltaica, o sentido de migração de íons em solução e o movimento de elétrons entre os eletrodos no circuito externo.

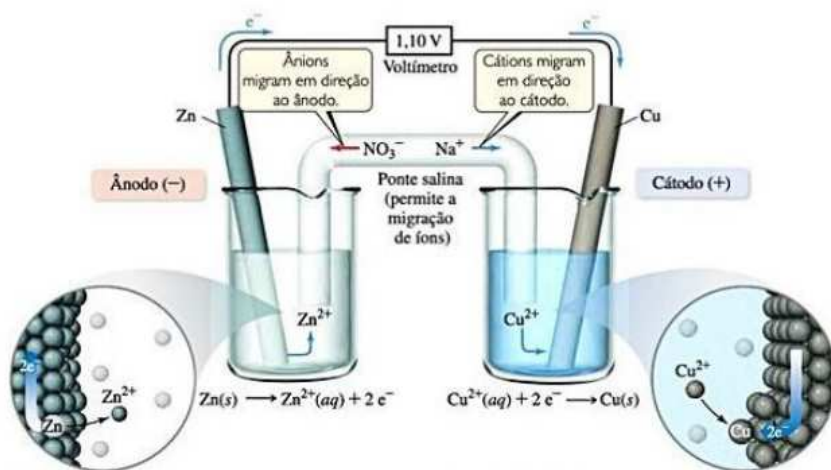
#### CÉLULA VOLTAICA

A energia liberada em uma reação redox espontânea pode ser usada para realizar trabalho elétrico. Essa tarefa é realizada por uma **célula voltaica** (ou **célula galvânica**), dispositivo no qual a transferência de elétrons ocorre por um caminho externo em vez de diretamente entre os reagentes presentes no mesmo recipiente da reação.

Cada compartimento de uma célula voltaica é chamado semicélula. Uma delas é o local de semirreação de oxidação e a outra, o local da semirreação de redução.

De forma geral, os dois metais sólidos conectados por um circuito externo são chamados de eletrodos. Por definição, o eletrodo em que ocorre a oxidação é chamado de ânodo e o eletrodo em que ocorre a redução é chamado de cátodo. As semirreações de oxidação e redução ocorrem nas semicélulas da célula voltaica. Os elétrons tornam-se disponíveis à medida que o zinco metálico é oxidado no ânodo. Eles fluem pelo circuito externo até o cátodo, onde são consumidos à medida que o  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  é reduzido. Como  $\text{Zn}(\text{s})$  é oxidado na célula, o eletrodo de zinco perde massa, e a concentração de  $\text{Zn}^{2+}$  aumenta conforme o funcionamento da célula. De modo análogo, o eletrodo de Cu ganha massa, tornando a solução de  $\text{Cu}^{2+}$  menos concentrada a medida que  $\text{Cu}^{2+}$  é reduzido à  $\text{Cu}(\text{s})$ .

Figura 1 – Funcionamento de uma célula voltaica utilizando uma ponte salina para completar o circuito elétrico.

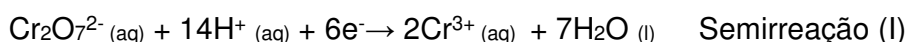


Fonte: Brown, 2016

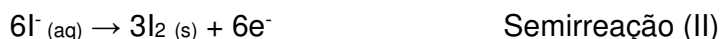
Para uma célula voltaica funcionar, as soluções nas duas semicélulas devem permanecer eletricamente neutras. Para isso, deve haver algum meio de os íons Zn<sup>2+</sup> migrarem para fora das suas semicélulas. Na Figura 1, a ponte salina serve para esse propósito. Ela contém uma solução de NaNO<sub>3(aq)</sub> cujos íons não reagem com outros íons da célula voltaica ou com os eletrodos. Conforme a oxidação e redução ocorrem nos eletrodos, os íons da ponte salina migram para as duas semicélulas – cátions migram para a semicélula do cátodo e ânions migram para a semicélula do ânodo – com o objetivo de neutralizar a carga nas soluções. Uma membrana semipermeável ou um disco de vidro poroso cumprem com o mesmo objetivo, mas sem a inserção de novos íons.

Para identificar as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo, primeiramente é necessário dividir a equação química global fornecida em duas semirreações de tal forma que possamos identificar os processos de oxidação e redução.

Em uma semirreação, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>(aq) é convertido em Cr<sup>3+</sup>(aq):



Na outra semirreação, I<sup>-</sup>(aq) é convertido em I<sub>2</sub>(s):

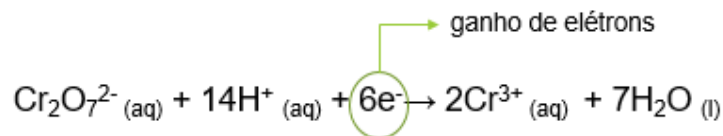


a) Em sistemas de oxirredução:

- A **oxidação** ocorre quando a espécie química *perde elétrons* para outra, ficando com carga mais positiva. Isto é, seu **NOX aumenta**.
- A **redução** ocorre quando há o *ganho de elétrons* em uma espécie química, ficando com carga mais negativa. Isto é, o **NOX diminui**.

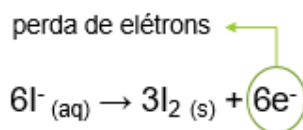
Para identificarmos quem sofre oxidação e quem sofre redução, devemos analisar qual espécie ganha e qual perde elétrons em cada semirreação.

- Semirreação (I): Há ganho de elétrons na espécie química analisada.



Como a espécie química está ganhando elétrons, ela está sofrendo processo de redução. Logo, a *semirreação (I)* é uma *reação de redução*.

Semirreação (II): Há perda de elétrons na espécie química analisada.



Como a espécie química está perdendo elétrons, ela está sofrendo processo de oxidação. Logo, a *semirreação (II)* é uma *reação de oxidação*.

Por fim, para identificarmos a reação que ocorre no ânodo e no cátodo, basta analisarmos a Figura 1.

*A reação que ocorre no ânodo é a reação que sofre oxidação, ou seja, a semirreação (II), e a reação que ocorre no cátodo é a reação que sofre redução, isto é, a semirreação (I).*

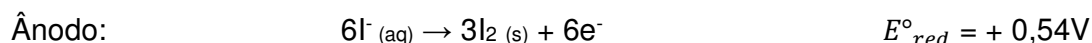
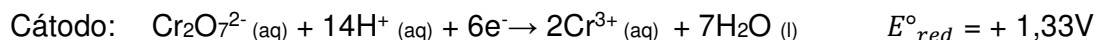
- b) Como os íons  $\text{I}^-$  são os que estão perdendo elétrons, eles são a fonte de elétrons do sistema; logo, os íons  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  os recebem. Consequentemente, *os elétrons fluem pelo circuito externo a partir do eletrodo imerso na solução de KI (o ânodo) para o eletrodo imerso na solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ .*

Os eletrodos por si só não reagem de forma nenhuma; eles simplesmente fornecem um meio de transferência de elétrons da ou para as soluções. *Os cátions movimentam-se pelas soluções no sentido do cátodo, e os ânions movimentam-se no sentido do ânodo.*

- c) Observando a Figura 1, *os elétrons fluem do ânodo pelo circuito externo para o cátodo.* Por causa desse fluxo direcional, **o ânodo em uma célula voltaica é marcado sendo o polo negativo, e o cátodo o sinal positivo.**

Para células eletrolíticas, o sistema de sinais muda.

- d) As semirreações são:



O potencial-padrão de redução do  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  é 1,33V. O potencial-padrão de redução de  $\text{I}_2$  a  $\text{I}^-$  (o inverso da semirreação de oxidação) é +0,54V.

A fem de qualquer célula é definido por:

$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{red}} (\text{cátodo}) - E^\circ_{\text{red}} (\text{ânodo})$$

Inserindo os dados:

$$E^{\circ}_{cel} = 1,33 V - 0,54 V = 0,79 V$$

Apesar de a semirreação do iodeto no ânodo ter sido multiplicada por três para se obter uma equação balanceada para a reação, o valor de  $E^{\circ}_{cel}$  não é multiplicado por três. O potencial-padrão de redução é uma propriedade intensiva, logo, é independente dos coeficientes estequiométricos.

*O potencial-padrão da célula, 0,79V é um valor positivo. Uma célula voltaica deve ter fem positiva para que ela funcione.*

## QUESTÃO 2 (exer. 83. Cap. 12, ATKINS, 2006, p. 574)

Uma célula voltaica tem a seguinte reação de célula:  $M_{(s)} + 2 Zn^{2+}_{(aq)} \rightarrow 2 Zn_{(s)} + M^{4+}_{(aq)}$ . A fem padrão da célula é +0,16V. Dado que o potencial de redução do Zn é -0,76V, qual o potencial padrão do par redox  $M^{4+}/M$ ?

### RESOLUÇÃO QUESTÃO 2

Podemos fazer uma afirmação geral sobre a espontaneidade de uma reação e sua fem associada: um valor positivo de  $E^\circ$  indica um processo espontâneo, enquanto um valor negativo indica um processo não espontâneo.

A fem da célula é calculada da forma:

$$E^\circ = E^\circ_{red}(\text{redução}) - E^\circ_{red}(\text{oxidação})$$

A variação de energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , também é uma medida de espontaneidade de um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes.

Uma vez que a fem,  $E$ , de uma reação redox indica se a reação é espontânea, a fem e a variação de energia livre estão descritas pela equação abaixo:

$$\Delta G = -nFE$$

Em que:  $n$  é o número de elétrons transferidos na reação e  $F$  é a constante de Faraday, a grandeza de carga elétrica em 1 mol de elétrons.

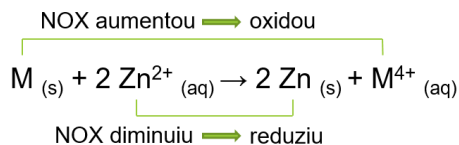
$$1 F = 96500 \frac{C}{mol} = 96500 \frac{J}{V \cdot mol}$$

Como  $n$  e  $F$  sempre serão valores positivos, um valor positivo de  $E$  implicará em um valor negativo de  $\Delta G$ , o que indicará a espontaneidade. Logo, valores positivos de  $\Delta G$  indicam que a reação não é espontânea.

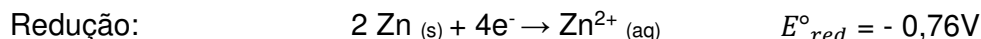
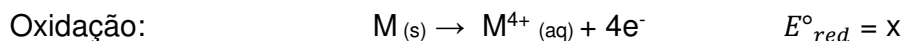
Para que a reação seja espontânea, é necessário que o  $E^\circ$  seja um número positivo, ou seja:

$$E^\circ_{red}(\text{redução}) > E^\circ_{red}(\text{oxidação})$$

Podemos determinar qual espécie sofre redução e qual sofre oxidação analisando sua variação de NOX na reação global:



Logo, as semirreações dessa célula são:



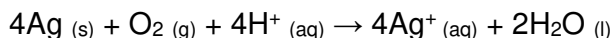
Inserindo valores na equação da fem, tem-se:

$$0,16 V = -0,76 - E^\circ_{red}(\text{oxidação}) \therefore E^\circ_{red}(\text{oxidação}) = -0,92 V$$

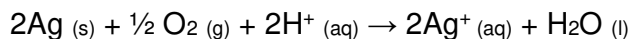
O potencial padrão de redução do par  $M^{4+}/M$  é de -0,92 V.

### QUESTÃO 3 (Exemplo 10. Cap. 20, BROWN, 2016, p.915)

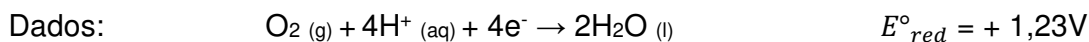
- a) Use os potenciais-padrão de redução fornecidos para calcular a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) para a seguinte reação:



- b) Suponha que a reação anterior fosse escrita como:

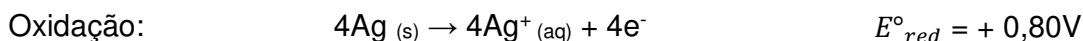
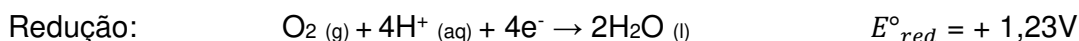


Quais os valores de  $E^\circ$  e  $\Delta G^\circ$  quando a reação fosse reescrita dessa maneira?



### RESOLUÇÃO QUESTÃO 3

- a) Para calcularmos o valor de  $\Delta G^\circ$  pela fórmula, precisamos primeiramente calcular o valor de  $E^\circ$ , quebrando a equação global em duas semirreações.



$$E^\circ = E^\circ_{red} (\text{redução}) - E^\circ_{red} (\text{oxidação})$$

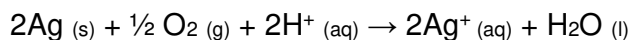
$$E^\circ = 1,23 \text{ V} - 0,80 \text{ V} = 0,43 \text{ V}$$

As semirreações mostram a transferência de 4 elétrons. Portanto, para essa reação,  $n = 4$ . Utilizando a equação para calcular  $\Delta G^\circ$ :

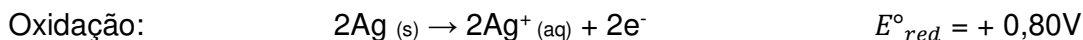
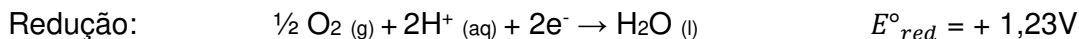
$$\Delta G^\circ = -(4) \left( 96500 \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \text{mol}} \right) (+0,43 \text{ V})$$

Logo, o valor de  $\Delta G^\circ = -170 \text{ kJ/mol}$ . O valor negativo de  $\Delta G^\circ$  demonstra que a reação é espontânea.

- b) A equação global será a mesma do item a, multiplicada por  $\frac{1}{2}$ .



As semirreações são:



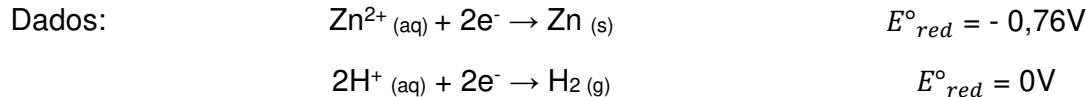
Como  $E^\circ$  é uma propriedade intensiva, seu valor não é afetado pelos coeficientes estequiométricos da reação. Dessa forma,  $E^\circ = 0,43 \text{ V}$ . Entretanto, o valor de elétrons transferidos ( $n$ ) entre as reações passou a ser 2. Sendo assim, o valor de  $\Delta G^\circ$  será:

$$\Delta G^\circ = -(2) \left( 96500 \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \text{mol}} \right) (+0,43 \text{ V}) = -83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Logo,  $E^\circ = 0,43 \text{ V}$  e  $\Delta G^\circ = -83 \text{ kJ/mol}$ . Como  $E^\circ > 0$  e  $\Delta G^\circ < 0$ , a reação é espontânea.

#### QUESTÃO 4 (Exemplo 12. Cap. 20, BROWN, 2016, p. 918)

Se a voltagem de uma célula de Zn/H<sup>+</sup> é 0,45V a 25°C quando [Zn<sup>2+</sup>] = 1,0 mol/L e P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1,0 atm, qual o pH da solução catódica?



#### RESOLUÇÃO QUESTÃO 4

À medida que uma célula voltaica é descarregada, os reagentes da reação são consumidos e os produtos são gerados, de forma que as concentrações dessas substâncias variam. A fem cai progressivamente até  $E = 0$ , no ponto no qual dizemos que a pilha “acabou”. Naquele ponto as concentrações dos reagentes e dos produtos param de variar; eles estão em equilíbrio.

#### BATERIAS

Uma bateria fornece energia elétrica a partir de reações químicas de **oxirredução**. Assim, quando a bateria para de funcionar significa que o eletrodo da oxidação acabou – quando isso ocorre, comumente dizemos que a *bateria “morreu”*. Com a recarga da bateria o eletrodo de oxidação é formado novamente, iniciando um novo ciclo de carga e descarga. Durante os ciclos de carga e descarga, existe um aumento de temperatura pelo efeito Joule – a passagem de corrente elétrica faz a bateria esquentar, acelerando sua degradação. Isso ocorre até que não seja mais possível recarregar a bateria, precisando fazer a troca para funcionamento do dispositivo.

A dependência da fem da pilha com a concentração pode ser obtida a partir da dependência da variação da energia livre com a concentração, utilizando a equação de Nernst:

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

Em condições padrão (298 K e 1 atm)  $RT/F$  assume valor de 0,025693 V, logo:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,025693 V}{n} \ln Q$$

A equação de Nernst também pode ser expressa em termos de logaritmo na base 10:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log Q$$

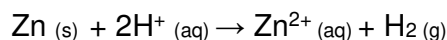
Aplicando o valor de  $RT/F$  para condições padrões, essa equação é simplificada a:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592 V}{n} \log Q$$

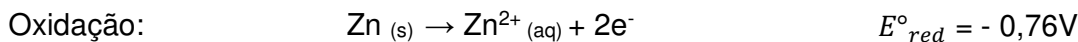
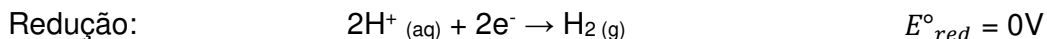
A grandeza  $Q$  é o quociente da reação, que tem a forma da expressão da constante de equilíbrio exceto que as concentrações que existem na mistura da reação em certo momento.

Podemos usar essa equação para encontrar a fem produzida por uma célula sob condições padrão ou para determinar a concentração de um reagente ou produto medindo a fem da célula.

A reação global da pilha em questão é:



Suas semirreações são:



A fem padrão é:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{red}} (\text{redução}) - E^\circ_{\text{red}} (\text{oxidação})$$

$$E^\circ = 0\text{V} - (-0,76\text{V}) = +0,76\text{V}$$

Como houve transferência de 2 elétrons nas semirreações,  $n = 2$  e sabemos que  $E = 0,45\text{V}$ , fornecido pelo enunciado.

Aplicando esses valores na equação de Nernst:

$$0,45\text{V} = 0,76\text{V} - \frac{0,025693\text{V}}{2} \ln Q$$

$$\ln Q = (0,76\text{V} - 0,45\text{V}) \left( \frac{2}{0,025693\text{V}} \right)$$

$$Q = 3,0 \times 10^{10}$$

A equação do quociente de equilíbrio  $Q$  para a reação global pode ser escrita como:

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

Inserindo os valores:

$$3,0 \times 10^{10} = \frac{(1,0)(1,0)}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{H}^+] = 5,8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

A partir da concentração de  $\text{H}^+$  na célula, podemos calcular o pH:

$$\text{pH} = \log[\text{H}^+] = \log(5,8 \times 10^{-6}) = 5,2$$

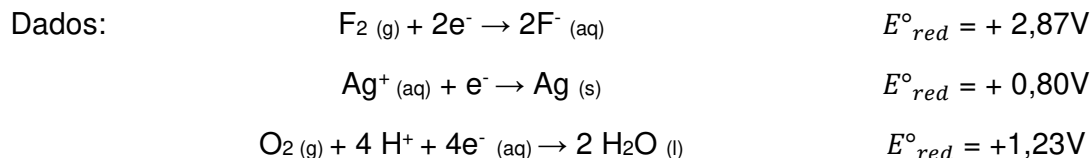
Logo, o pH da solução catódica da célula é 5,2.

A [Apostila de Equilíbrio Químico no site do Pró-Ensino](#) explica de forma mais detalhada **como determinar o quociente de equilíbrio químico de uma reação**.

### QUESTÃO 5 (Exemplo 16. Cap. 20, BROWN, 2016, p.756)

A eletrólise de  $\text{AgF}_{(aq)}$  em um meio ácido leva à formação de prata metálica e gás oxigênio.

- Escreva a semirreação que ocorre em cada eletrodo.
- Calcule a fem externa mínima necessária para que esse processo ocorra sob condições-padrão.



### RESOLUÇÃO QUESTÃO 5

As células voltaicas são baseadas em reações de oxirreduções espontâneas. Contrariamente, é possível usar a energia elétrica para fazer com que reações redox não espontâneas ocorram. Tais processos são chamadas de reações de eletrólise e ocorrem em células eletrolíticas.

Quando uma solução aquosa de um composto iônico for eletrolisada, os reagentes são  $\text{H}_2\text{O}$  e os íons de soluto, nesse caso,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{F}^-$ . Como os produtos são  $\text{AgF}$  e  $\text{O}_2$ , os reagentes envolvidos na oxirredução devem ser  $\text{Ag}^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

- O cátodo é o eletrodo onde ocorre a redução. Quanto mais positivo o valor de  $E^\circ_{red}$ , mais favorável a redução. Analisando os valores de  $E^\circ_{red}$  para as espécies disponíveis ( $\text{F}_2 (g)$ ,  $\text{Ag}^+ (aq)$  e  $\text{O}_2 (g)$ ),  $\text{Ag}^+$  é a espécie mais favorável para a redução na solução por possuir maior valor de  $E^\circ_{red}$ .

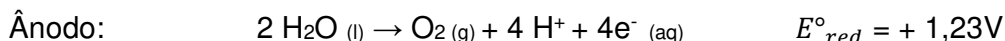
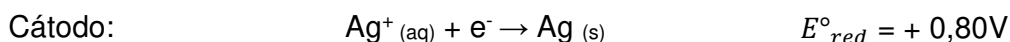
Como  $\text{Ag}^+ (aq)$  é reduzido à  $\text{Ag} (s)$ , a semirreação é a seguinte:



As possíveis semirreações do ânodo são a oxidação do  $\text{F}^-$  a  $\text{F}_2$  ou a oxidação de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2$ . O enunciado afirma que foi produzido gás oxigênio, logo a reação do ânodo é:



Sendo assim, as semirreações para esse sistema em cada eletrodo são:



- A fem padrão da célula é:

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{red} (\text{cátodo}) - E^\circ_{red} (\text{ânodo})$$

$$E^\circ_{cel} = 0,80 V - 1,23 V = -0,43 V$$

Uma vez que a fem da célula é negativa, *uma fem externa de no mínimo + 0,43V deve ser fornecida para forçar a ocorrência da eletrólise.*

## REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W.; JONES, L.-. **Princípios de química:** questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BROWN, T.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química:** a ciência central. 9 ed. São Paulo: Prentice-Hall, 2005.

BROWN, T.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química:** a ciência central. 13 ed. São Paulo: Prentice-Hall, 2016.