



Rede São Paulo de

Formação Docente

Cursos de Especialização para o quadro do Magistério da SEESP
Ensino Fundamental II e Ensino Médio

São Paulo
2011



UNESP – Universidade Estadual Paulista
Pró-Reitoria de Pós-Graduação
Rua Quirino de Andrade, 215
CEP 01049-010 – São Paulo – SP
Tel.: (11) 5627-0561
www.unesp.br



**GOVERNO DO ESTADO
DE SÃO PAULO**

Governo do Estado de São Paulo
Secretaria de Estado da Educação
Coordenadoria de Estudos e Normas Pedagógicas
Gabinete da Coordenadora
Praça da República, 53
CEP 01045-903 – Centro – São Paulo – SP



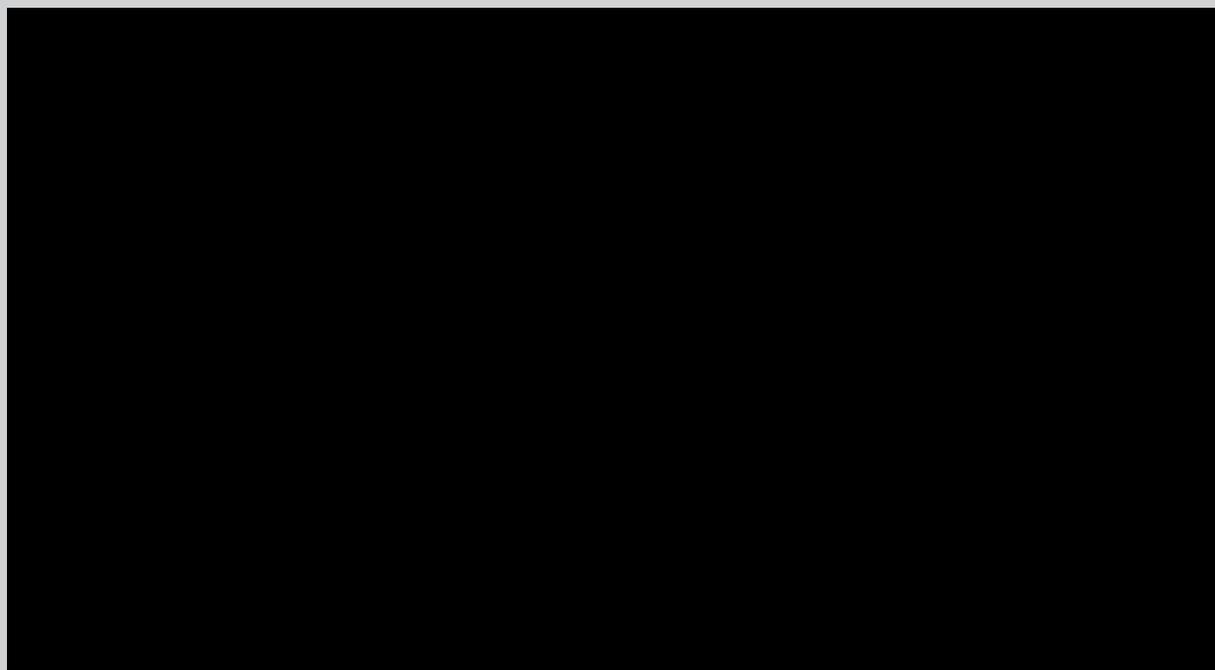
**SECRETARIA
DA EDUCAÇÃO**



Sumário

Vídeo da Semana	2
2 - Células Galvânicas (Pilhas e Baterias)	2
2.1 - Potenciais-Padrão de Redução (Semicélula)	6
Resumindo	10
2.2 - Agentes Oxidantes e Redutores	10

Vídeo da Semana



2 - Células Galvânicas (Pilhas e Baterias)

2

Quando uma reação de oxirredução ocorre espontaneamente, a energia liberada é utilizada para executar trabalho elétrico. As células voltaicas ou galvânicas são tipos de aparelhos ou dispositivos onde este trabalho elétrico é produzido espontaneamente a partir da transferência de elétrons através de um circuito externo.

Estas células receberam os nomes dos cientistas que estudaram e desenvolveram estes equipamentos, Luigi Galvani (1737-1798) e Alessandro Volta (1745-1827).

Um exemplo de sistema onde ocorre reação de oxirredução espontânea consiste na inserção de uma fita de Zn em uma solução de CuSO_4 . Neste caso, o Cu metálico é depositado no Zn e o Zn metálico dissolve-se formando Zn^{2+} , pois à medida que ocorre a oxidação, o Zn é convertido em $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. Os elétrons fluem no sentido do anodo para o cátodo onde eles são usados na reação de redução. Espera-se, portanto, que o eletrodo de Zn perca massa e que o eletrodo de Cu ganhe massa.

A partir dos conceitos relacionados, algumas “Regras” para células voltaicas podem ser estabelecidas:

1. No anodo os elétrons são produtos (oxidação).
2. No catodo os elétrons são reagentes (redução).
3. Os elétrons não podem ser conduzidos através da água, originando a conhecida frase: “Os elétrons não podem nadar”, ou seja, sempre há um carregador de carga para a mobilidade eletrônica, seja os íons em solução, ou o fio metálico utilizado para transportar a corrente elétrica.

Considerando então uma célula voltaica espontânea, os elétrons fluem do anodo para o catodo, conseqüentemente, o anodo é negativo e o catodo é positivo. Os elétrons não conseguem fluir através da solução, eles têm que ser transportados por um fio externo (Regra 3).

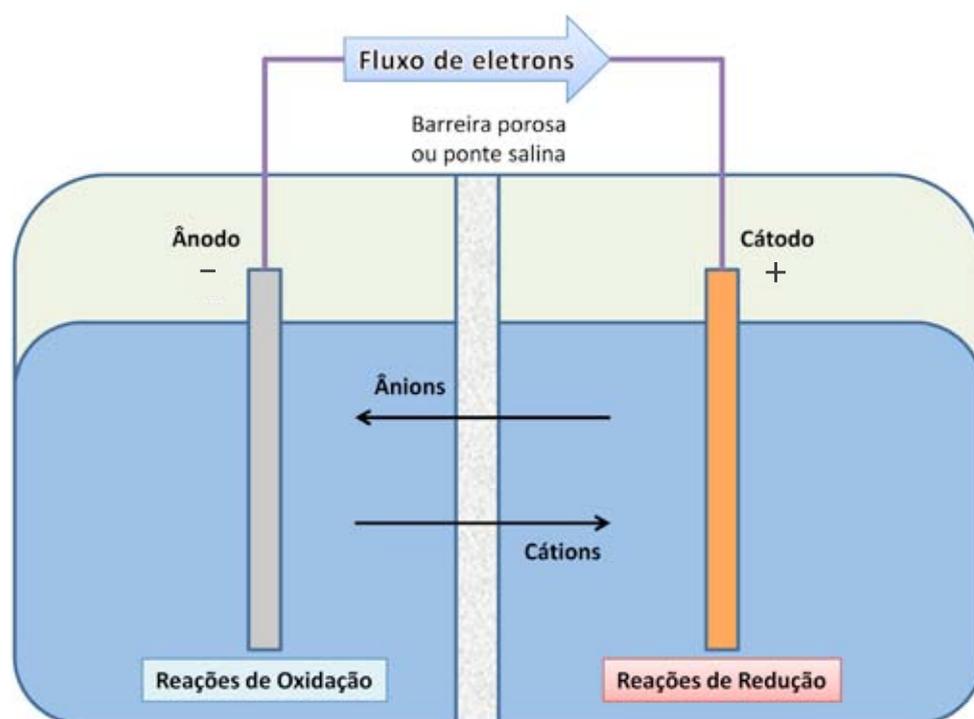


Figura 3 - Esquema básico de uma célula voltaica (PIRES; LANFREDI; PALMIERI, 2011).

As células galvânicas (assim como todas as eletroquímicas) podem ser representadas de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) através de um diagrama de célula como no esquema abaixo:



Onde na esquerda estão representadas as reações de oxidação e na direita as reações de redução. Cada barra horizontal representa uma interface de reação. Se as duas semi-células da célula galvânica forem unidas por um meio líquido essa junção é representada por uma linha vertical pontilhada, se essa junção for realizada por uma ponte salina para separar as duas semi-células esta é representada por dois traços verticais (||).

Na montagem de uma célula voltaica genérica, conforme observado no esquema da Figura 3, os ânions e os cátions movimentam-se através de uma barreira porosa ou ponte salina. Os cátions movimentam-se dentro do compartimento catódico para neutralizar o excesso de íons carregados negativamente.

Na Figura 4, tem-se um exemplo específico de célula, onde no catodo de cobre ocorre a seguinte reação:

Catodo: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, logo, o contra-íon do Cu está em excesso.

Já os ânions movimentam-se dentro do compartimento anódico para neutralizar o excesso de íons de Zn^{2+} formados pela oxidação.

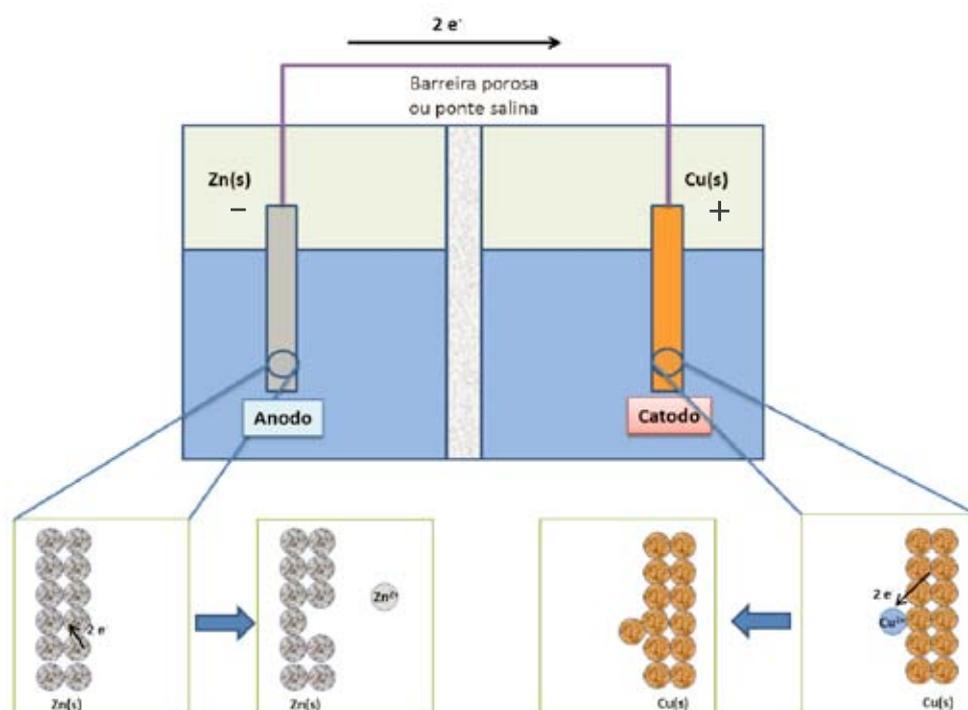


Figura 4 – Esquema representativo de uma célula galvânica de Zn e Cu (PIRES; LANFREDI; PALMIERI, 2011).

Vídeo sobre o funcionamento de uma célula Galvânica



Como pode ser observado na Figura 4, o fluxo de elétrons que ocorre do anodo para o catodo é **espontâneo**. Os elétrons fluem do anodo para o catodo porque o catodo tem uma energia potencial elétrica mais baixa do que o anodo.

A diferença de potencial neste caso é a diferença no potencial elétrico e é medida em volts. Por definição, um volt (V) é a diferença potencial necessária para conceder um joule (J) de energia para uma carga de um Coulomb (C):

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

A partir destas definições, neste momento é importante estabelecer o significado de Força **Eletromotriz ou Eletromotiva (*fem*)**.

Esta força é aquela necessária para impulsionar os elétrons através do circuito externo. Desta forma, o **Potencial de célula (E_{cel}°)** é a *fem* de uma célula.

Para soluções com concentração 1 mol/L a 25 °C (condições padrão), a *fem* padrão (potencial padrão da célula) é denominada E_{cel}° .

2.1 - Potenciais-Padrão de Redução (Semicélula)

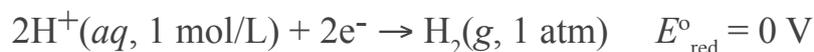
A *fem* ou potencial da pilha de uma célula voltaica depende das chamadas semicélulas, ou seja, do catodo e do anodo envolvidos no processo. Se todas as combinações possíveis de catodo/anodo fossem feitas, os potenciais-padrão da célula poderiam ser tabelados. No entanto, é mais conveniente que se atribua um potencial-padrão para cada semicélula individual, o qual pode ser utilizado posteriormente para a determinação de E_{cel}° .

Tecnicamente falando, o potencial da célula é a diferença entre dois potenciais de eletrodos, um associado ao catodo e o outro ao anodo. O potencial associado a cada eletrodo é escolhido como o potencial para a redução que ocorre naquele eletrodo, meramente por convenção. Assim nas tabelas de potenciais-padrão do eletrodo têm-se valores associados às reações de redução, e, portanto, são denominados de potenciais-padrão de redução, E_{red}° . A partir destas definições, podemos então estabelecer que o potencial da célula, E_{cel}° , é obtido pela diferença entre o potencial-padrão da reação no catodo, E_{red}° (catodo) e o potencial-padrão de redução da reação no anodo, E_{red}° (anodo):

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

Lembrando que toda célula voltaica é composta por duas semicélulas, não se pode medir diretamente o potencial-padrão de redução de uma das semicélulas. Por outro lado, se utilizarmos o artifício de considerar uma semi-reação como sendo referência, todos os potenciais-padrão de redução de outras semi-reações poderão ser estimados relativamente a esta semicé-

lula. Novamente por convenção, a semi-reação escolhida para atuar como referência é redução de $\text{H}^+(\text{aq})$ a $\text{H}_2(\text{g})$ sob as condições padrões. Neste caso, atribui-se que nestas especificações o potencial-padrão desta semi-reação de redução é exatamente 0 V.



O eletrodo o qual foi desenvolvido para produzir essa semi-reação é o denominado **eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH)**. Um esquema ilustrativo do eletrodo-padrão de hidrogênio está representado na figura 5. Basicamente ele possui um fio de platina conectado a uma lâmina também de Pt recoberta com platina finamente dividida, o que aumenta sua área superficial, e atua como uma superfície inerte para que a reação ocorra mais eficientemente. Todo o eletrodo de platina fica confinado em um tubo de vidro de forma que o $\text{H}_2(\text{g})$ a 1 atm (condições padrões) seja borbulhado sobre a platina e a solução esteja contendo $\text{H}^+(\text{aq})$ também sob condições padrões (1 mol/L).

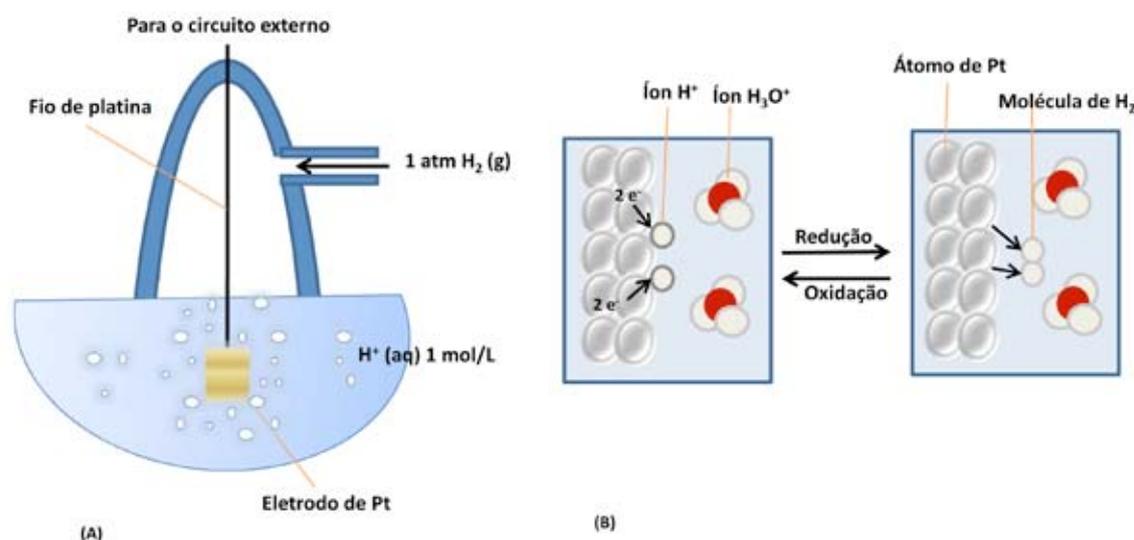


Figura 5 - Desenho esquemático de um eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH), o qual é utilizado como eletrodo de referência. (a) Um EPH é constituído de um eletrodo de Pt em contato com $\text{H}_2(\text{g})$ a 1 atm de pressão e solução ácida com $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$. (b) Representação molecular dos processos que ocorrem no EPH (PIRES; LANFREDI; PALMIERI, 2011).

Quando EPH é o catodo de uma célula, cada um dos dois íons H^+ recebe um elétron do eletrodo de Pt e são reduzidos a átomos de H, os quais se ligam para formar H_2 . Quando o EPH é o anodo de uma célula, ocorre o processo inverso: uma molécula de H_2 na superfície do eletrodo impede dois elétrons e é oxidada a H^+ . Os íons H^+ em solução são hidratados.

Assista um vídeo sobre o funcionamento de um eletrodo-padrão de hidrogênio em:



<http://www.youtube.com/watch?v=mrOm6xZip6k>



(Standard Reduction Potentials)

Como exemplo, podemos demonstrar como é utilizado o EPH para a estimativa do potencial-padrão de redução de um eletrodo-padrão de Zn^{2+}/Zn , cujo esquema de montagem da célula voltaica correspondente está representado na Figura 6, ou seja, da reação que ocorre espontaneamente que é a oxidação de Zn e redução de H^+ .

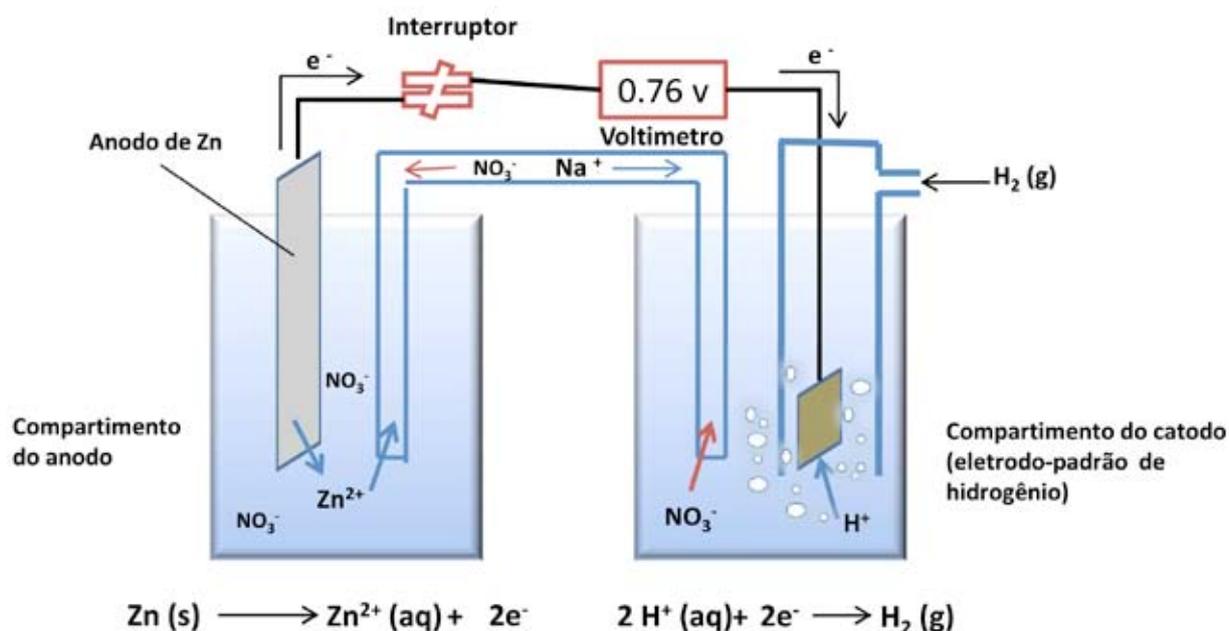
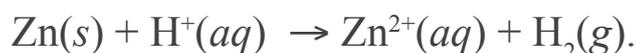


Figura 6 - Célula voltaica para medida do potencial-padrão de redução do eletrodo de zinco utilizando um EPH (PIRES; LANFREDI; PALMIERI, 2011).

Neste caso, o anodo é eletrodo de Zn^{2+}/Zn e o catodo é o EPH, e a voltagem da célula medida é de +0,76 V. Sabendo que:

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

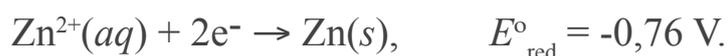
podemos substituir os valores:

$$0,76 \text{ V} = 0 \text{ V} - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{anodo})$$

Consequentemente,

$$E_{\text{red}}^{\circ}(\text{anodo}) = -0,76 \text{ V}.$$

Desta forma, um potencial-padrão de redução de -0,76 V pode ser atribuído à redução de Zn^{2+} a Zn.



Uma vez que o $E_{\text{red}}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$, concluímos que a redução do Zn^{2+}

na presença do EPH não é espontânea.

Já a oxidação do Zn com o EPH é espontânea.

Como o potencial elétrico mede a energia potencial por carga elétrica, os potenciais-padrão de redução são propriedades intensivas. Assim, a variação do coeficiente estequiométrico não afeta o E_{red}° . Portanto,



Na Tabela 1 tem-se os potenciais-padrão de redução de uma série de semi-reações, todas em meio aquoso, medidos a 25° C.

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

Tabela 1 – Potenciais-padrão de redução em água a 25° C (BROWN; LEMAY; BURSTEIN, 2005)

Resumindo

- As reações com $E_{red}^{\circ} > 0$ são reduções espontâneas em relação ao EPH.
- As reações com $E_{red}^{\circ} < 0$ são oxidações espontâneas em relação ao EPH
- Quanto maior a diferença entre os valores de E_{red}° , maior é o E_{cel}° .
- Em uma célula (espontânea) voltaica (galvânica) o E_{red}° (catodo) é mais positivo do que E_{red}° (anodo).

2.2 - Agentes Oxidantes e Redutores

A partir dos valores tabelados de potenciais-padrão de redução, Tabela 1, é possível estabelecer uma série de generalizações, as quais auxiliam na interpretação de reações em ambiente aquoso:

- Quanto mais positivo o E°_{red} , mais forte é o agente oxidante à esquerda.
- Quanto mais negativo o E°_{red} , mais forte é o agente redutor à direita.
- Uma espécie na parte esquerda superior da tabela de potenciais-padrão de redução oxidará espontaneamente uma espécie que está na parte direita inferior da tabela.

Na Figura.7 está sistematizado este comportamento, chamando a atenção para os casos extremos e intermediários que facilitam a classificação do comportamento dos eletrodos considerados.

Por exemplo, de acordo com o esquema, o F_2 oxidará o H_2 ou o Li ; o Ni^{2+} oxidará o $Al(s)$.

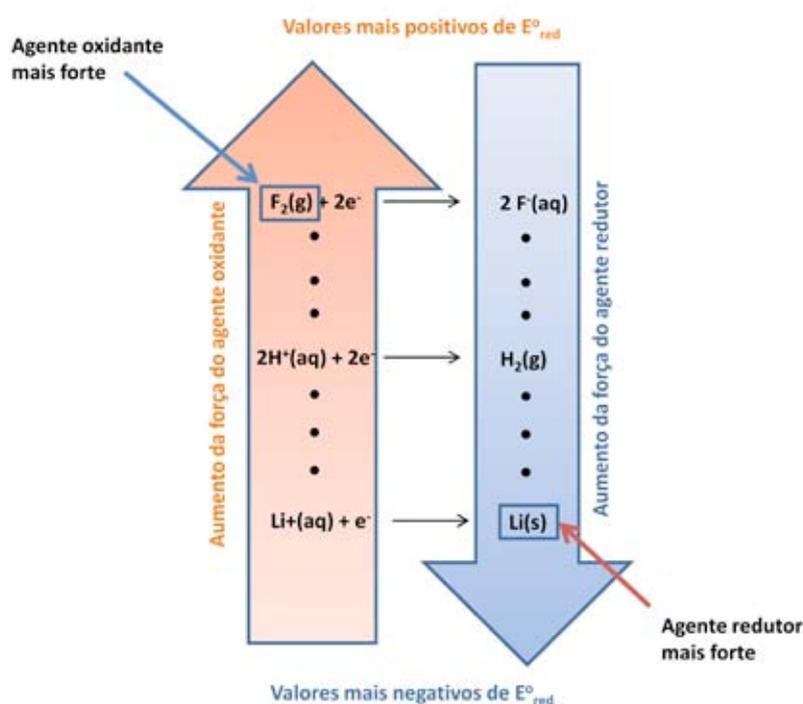
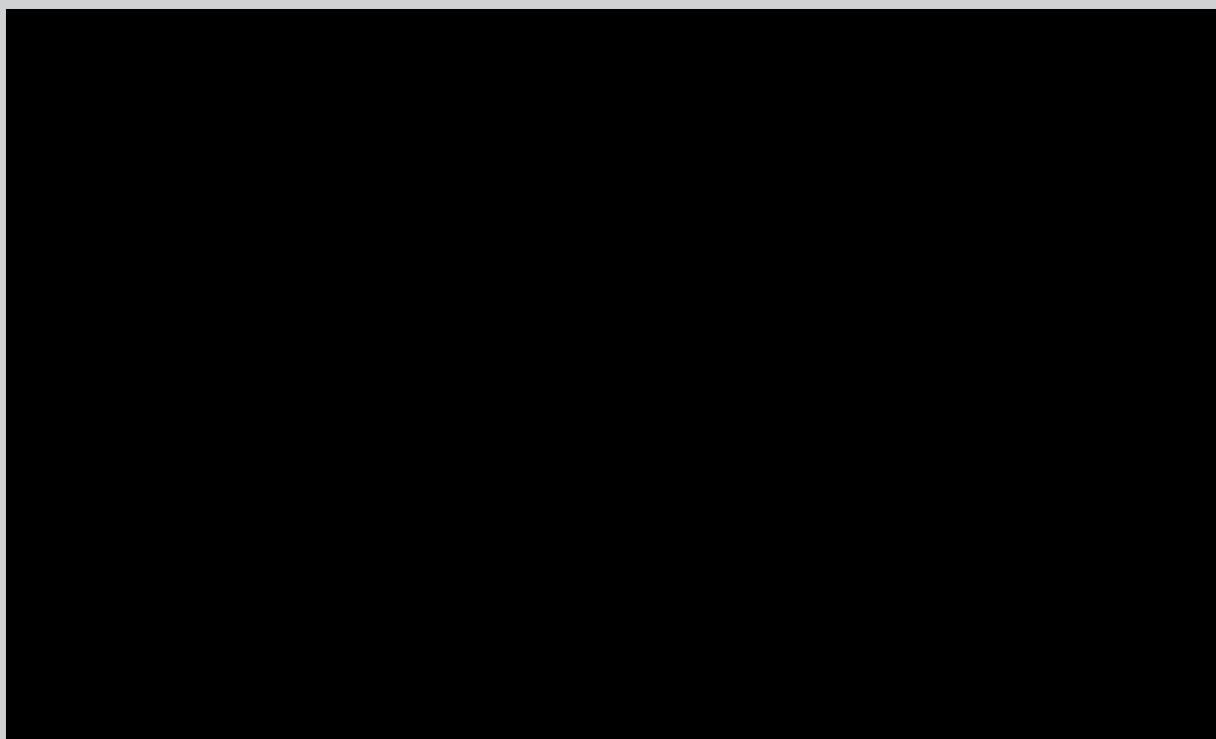


Figura 7 – Os potenciais-padrão de redução, E°_{red} listados na Tabela 1, estão diretamente relacionados ao comportamento oxidante ou redutor de substâncias. Assim, espécies do lado esquerdo das semi-reações podem atuar como agentes oxidantes, e as que estão à direita, agentes redutores (PIRES; LANFREDI; PALMIERI, 2011).

Quanto mais positivo E°_{red} , maior a força oxidante das espécies a esquerda, e por outro lado, quanto mais negativo E°_{red} , as espécies a direita tem sua força redutora aumentada. Fonte:

Ficha da Disciplina:
Energia Elétrica e
Reações Químicas



Mauricio Cesar Palmieri



Ana Maria Pires



Silvania Lanfredi



Estrutura da Disciplina

Semana	Temas
13/jun a 19/jun	1. Reações de Oxirredução (REDOX)
20/jun a 26/jun	2. Células Galvânicas (Pilhas e Baterias)
27/jun a 3/jul	3. Espontaneidade de Reações REDOX
4/jul a 10/jul	4. Eletrólise
11/jul a 17/jul	5. Eletrometalurgia

Pró-Reitora de Pós-graduação

Marilza Vieira Cunha Rudge

Equipe Coordenadora

Ana Maria Martins da Costa Santos

Coordenadora Pedagógica

Cláudio José de França e Silva

Rogério Luiz Buccelli

Coordenadores dos Cursos

Arte: Rejane Galvão Coutinho (IA/Unesp)

Filosofia: Lúcio Lourenço Prado (FFC/Marília)

Geografia: Raul Borges Guimarães (FCT/Presidente Prudente)

Antônio Cezar Leal (FCT/Presidente Prudente) - *sub-coordenador*

Inglês: Mariangela Braga Norte (FFC/Marília)

Química: Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira (IQ Araraquara)

Equipe Técnica - Sistema de Controle Acadêmico

Ari Araldo Xavier de Camargo

Valentim Aparecido Paris

Rosemar Rosa de Carvalho Brena

Secretaria/Administração

Márcio Antônio Teixeira de Carvalho

NEaD – Núcleo de Educação a Distância

(equipe Redefor)

Klaus Schlünzen Junior

Coordenador Geral

Tecnologia e Infraestrutura

Pierre Archag Iskenderian

Coordenador de Grupo

André Luís Rodrigues Ferreira

Guilherme de Andrade Lemeszenski

Marcos Roberto Greiner

Pedro Cássio Bissetti

Rodolfo Mac Kay Martinez Parente

Produção, veiculação e Gestão de material

Elisandra André Maranhe

João Castro Barbosa de Souza

Lia Tiemi Hiratomi

Liliam Lungarezi de Oliveira

Marcos Leonel de Souza

Pamela Gouveia

Rafael Canoletti

Valter Rodrigues da Silva