

Reações Redox

(Cont.)

Acerto das equações de oxidação-redução em meio ácido

Quando as reações de oxidação-redução acontecem em meio ácido, é necessário ter em conta a presença de $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ e $\text{H}^+(\text{aq})$.

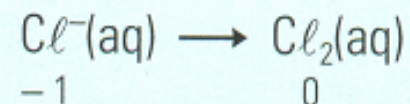
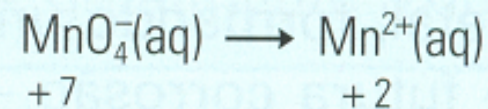
Um dos processos para o acerto deste tipo de equação é designado por “método misto”.

Exemplo: Acertar o esquema químico em meio ácido e pelo método misto.

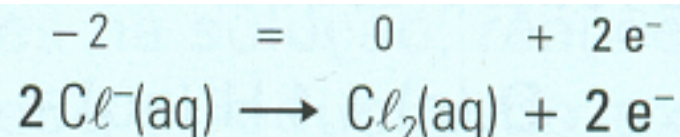
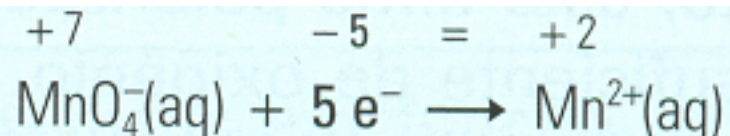




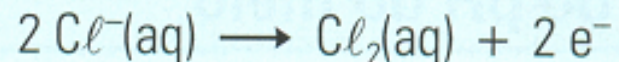
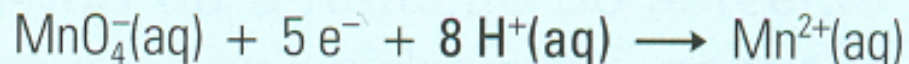
1.º passo: Determinar os números de oxidação (n.o.) dos átomos e escrever a equação iônica de cada semirreação. Realizar os cálculos em cada semiequação, separadamente.



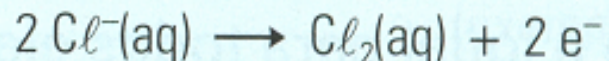
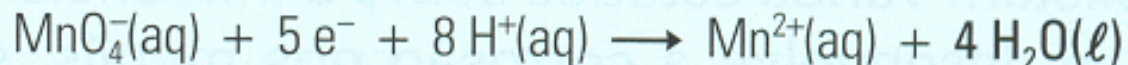
2.º passo: Acertar o número de átomos dos elementos cujo n.o. varia; a partir da variação dos n.o., determinar o número de elétrons envolvidos e adicioná-los na posição adequada em cada uma das semiequações.



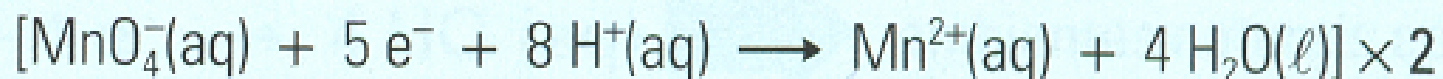
3.º passo: Acertar as cargas usando H^+ .



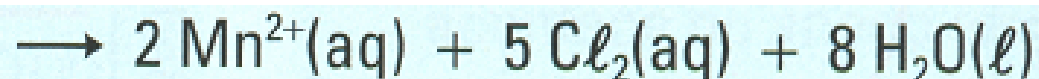
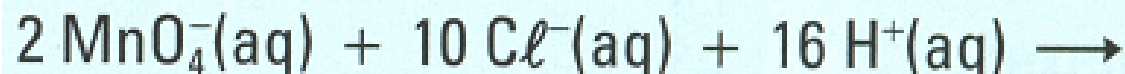
4.º passo: Acertar os átomos de oxigênio adicionando H_2O no lado adequado da equação.



5.º passo: Igualar o número de elétrons nas semiequações através do mínimo múltiplo comum.



6.º passo: Adicionar as duas semiequações, fazendo os acertos finais.

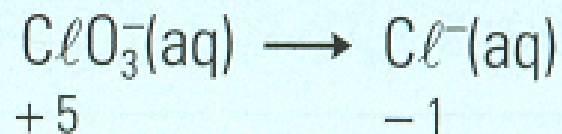
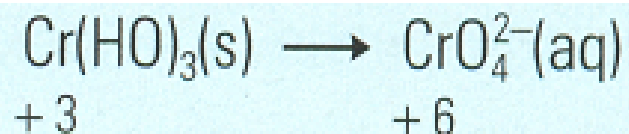


Acerto das equações de oxidação-redução em meio alcalino

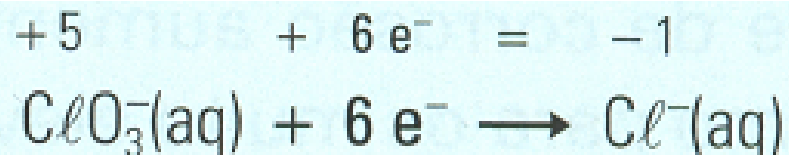
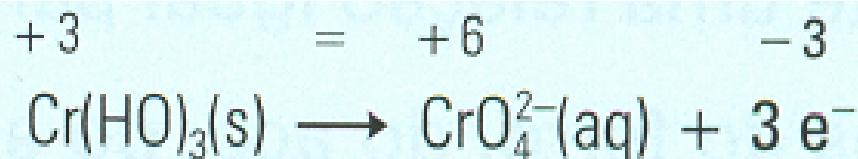
Quando as reações de oxidação-redução acontecem em meio básico, é necessário ter em conta a presença de $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ e $\text{HO}^-(\text{aq})$.



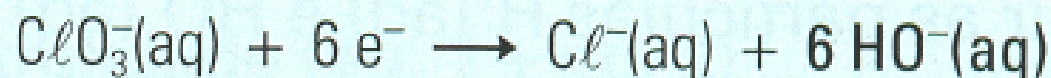
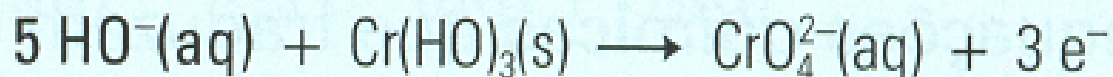
1.º passo: Determinar os números de oxidação (n.o.) dos átomos e escrever a equação iônica de cada semirreação. Realizar os cálculos em cada semiequação, separadamente.



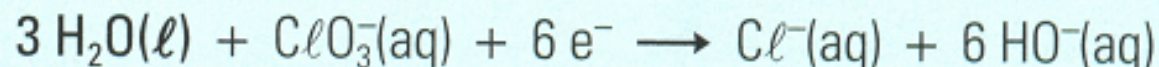
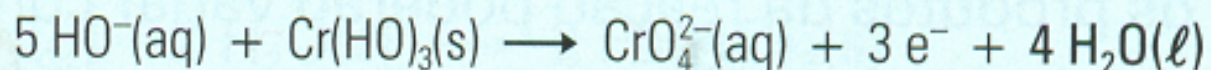
2.º passo: Acertar o número de átomos dos elementos cujo n.o. varia; a partir da variação dos n.o., determinar o número de elétrons envolvidos e adicioná-los na posição adequada em cada uma das semiequações.



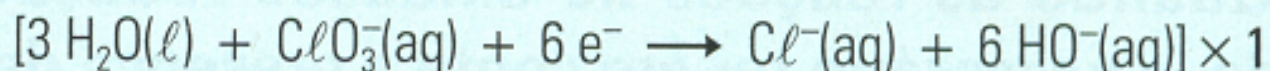
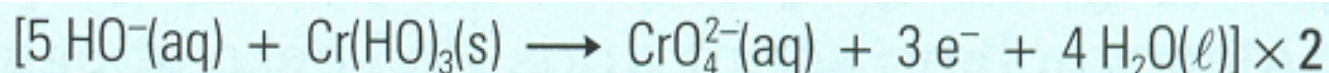
3.º passo: Acertar as cargas usando HO^- .



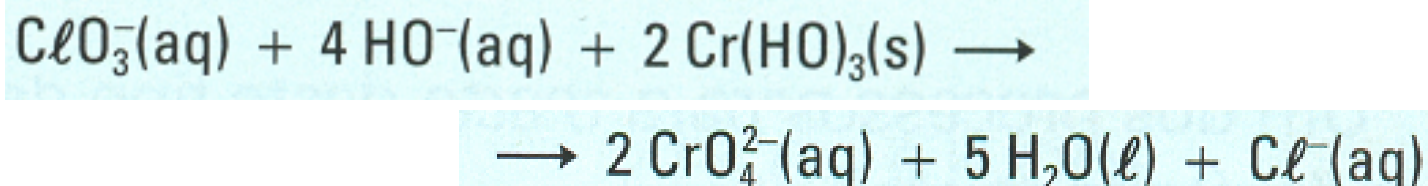
4.º passo: Acertar os átomos de oxigênio adicionando H_2O no lado adequado da equação.



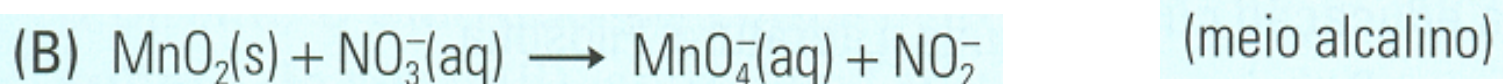
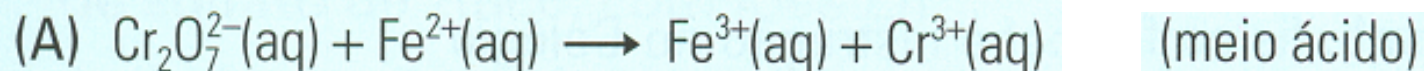
5.º passo: Igualar o número de elétrons nas semiequações através do mínimo múltiplo comum.



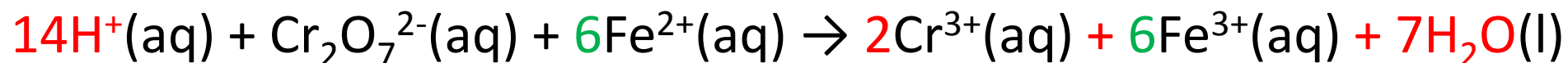
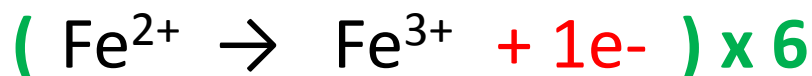
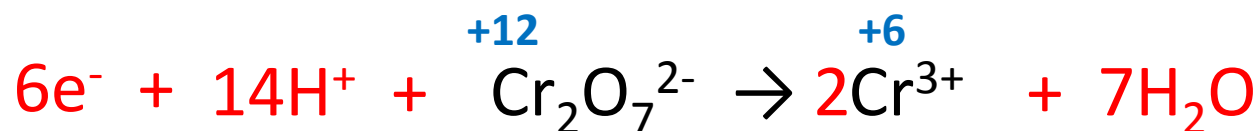
6.º passo: Adicionar as duas semiequações, fazendo os acertos finais.



Considere os esquemas químicos seguintes:



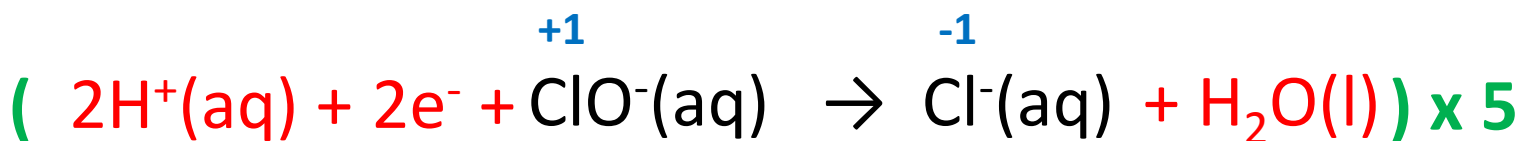
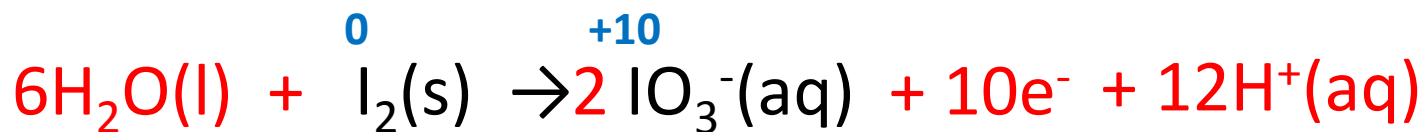
1.1. Apresente todas as etapas necessárias ao seu acerto.



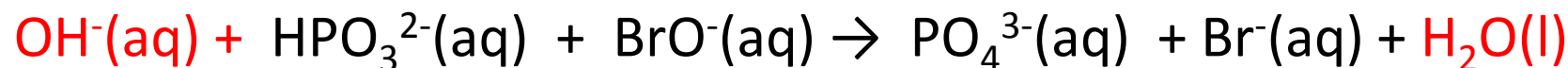
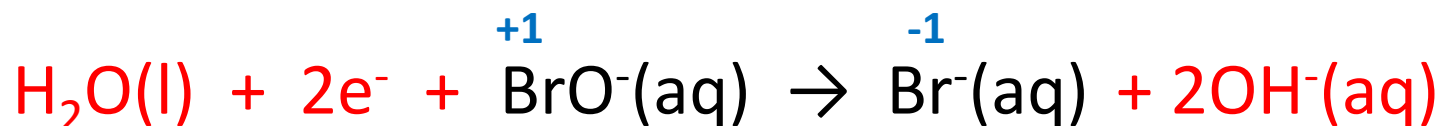
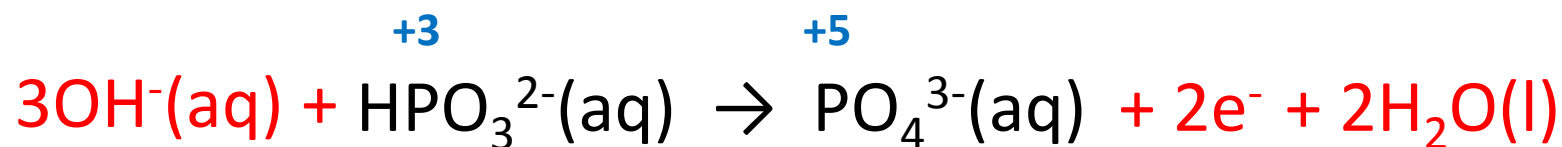
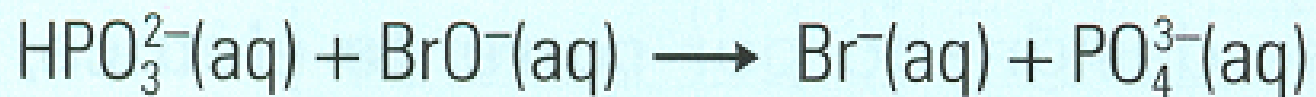
1.2. Indique para cada uma das equações os pares oxidorreductores conjugados.



Acerte os esquemas químicos respeitantes a equações de oxidação-redução em meio ácido.



Acerte os esquemas químicos respeitantes a equações de oxidação-redução em meio básico.



Pilhas e baterias: uma oxidação útil

As pilhas como fonte de energia



Charles Augustin Coulomb, físico francês.

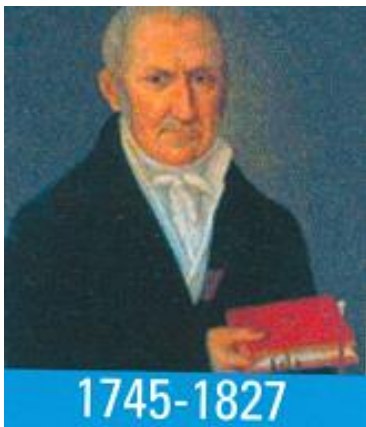
Formula a lei para as **interações de cargas elétricas** e inicia o estudo experimental e teórico da **distribuição da eletricidade na superfície de um condutor**.



Luigi Galvani, iniciou os estudos em Teologia e acabou formado em Medicina e em Filosofia.

Foi médico e investigador, mas é mais conhecido pelos seus **trabalhos relacionados com a eletricidade**.

Investigou a Natureza e os efeitos do que imaginou ser a eletricidade num tecido animal.



Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio **Volta**, nasceu em Itália no seio de uma família nobre. O físico italiano foi o inventor da **pilha voltaica** em 1800, da primeira **bateria elétrica**, da **eletroforese**, do **condensador elétrico** e da **célula voltaica**.

A célula voltaica converte energia química em energia elétrica.

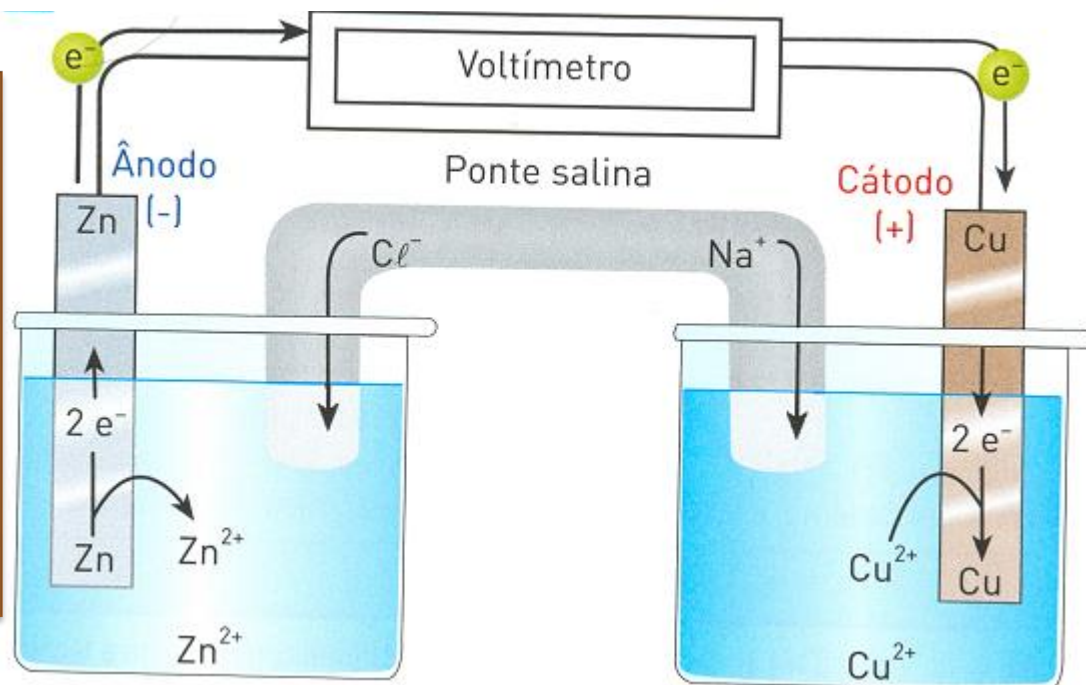
1881: foi atribuída a designação de volt à unidade da grandeza diferença de potencial em homenagem a Alessandro Volta

Pilha, célula galvânica ou célula voltaica

Como **Volta** verificou, os únicos elementos necessários para originar o “fluido elétrico”, atualmente designado por **corrente elétrica**, e que são os mesmos elementos que constituem uma **célula (pilha) galvânica** ou **célula (pilha) voltaica**, são:

- um eletrólito;
- dois metais diferentes.

Esquema de célula voltaica

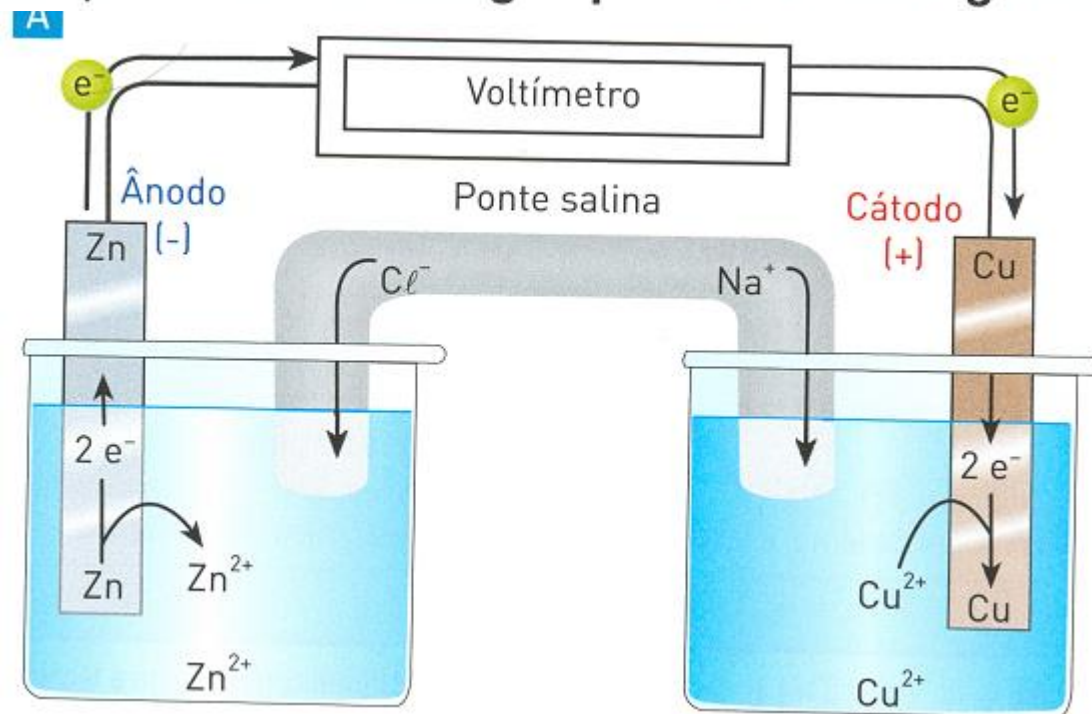


Elétrodos de zinco e de cobre após funcionamento da pilha



Pilha de Daniell

Esta **célula eletroquímica** permite controlar uma reação de oxidação-redução que **converte energia química em energia elétrica**.



- à esquerda, o **elétrodo de zinco** está mergulhado numa **solução de sulfato de zinco**, com iões Zn²⁺;
- à direita, o **elétrodo de cobre** está mergulhado numa **solução de sulfato de cobre(II)**, com iões Cu²⁺;
- os **dois elétrodos ligam-se através de um fio condutor**, onde se pode intercalar um voltímetro (ou qualquer recetor).

Ânodo

- É o polo negativo.
- Fornece elétrons ao circuito externo.
- É onde ocorre a oxidação.
- Escreve-se do lado esquerdo da representação esquemática de uma pilha.

Cátodo

- É o polo positivo.
- Aceita elétrons do circuito externo.
- É onde ocorre a redução.
- Escreve-se do lado direito da representação esquemática de uma pilha.

Sabe-se que quando se fecha o circuito, os elétrons deslocam-se, através do fio condutor, do ânodo para o cátodo, e ocorrem as duas semirreações, uma em cada um dos eletrodos:

• **Ânodo**
(polo -)



Elétrodo (neste caso de Zn) **onde se realiza sempre a oxidação** (cedência de elétrons).

Semiequação de oxidação ➡ $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

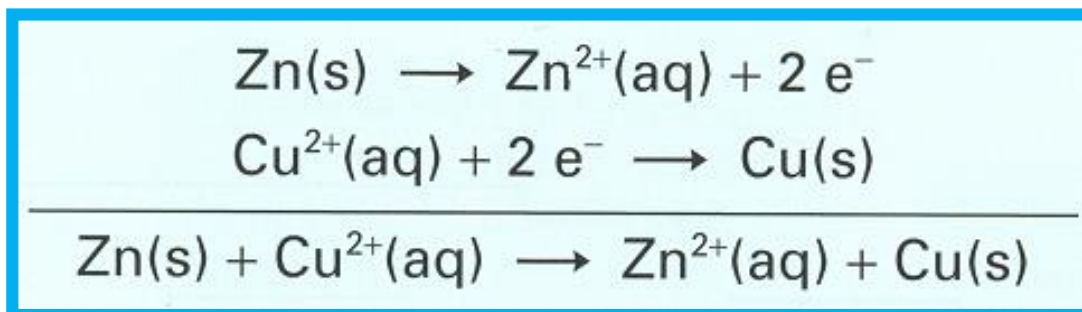
• **Cátodo**
(polo +)



Elétrodo (neste caso de Cu) **onde se realiza sempre a redução** (ganho de elétrons).

Semiequação de redução ➡ $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$

A **reação global** que ocorre nesta célula voltaica é traduzida por uma equação que corresponde à **soma das duas semiequações** (se necessário multiplica-se cada uma por um fator adequado para fazer o balanço dos elétrons).

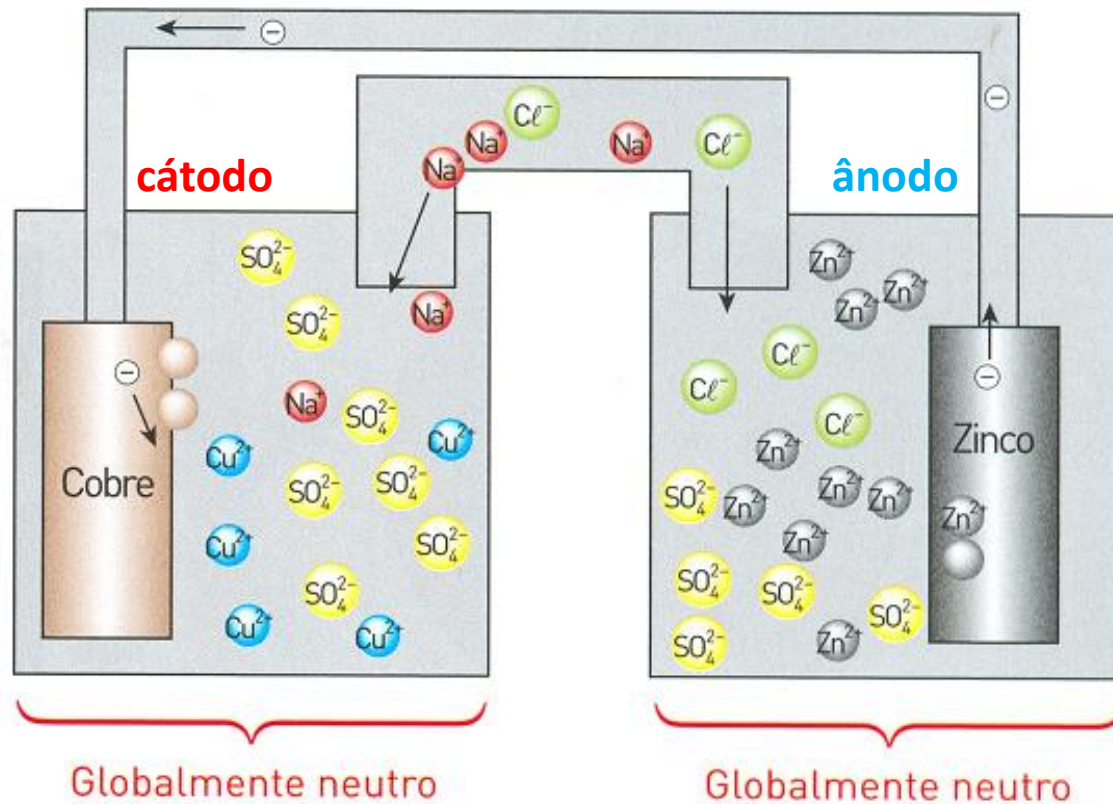


Em cada uma das **semicélulas** estão em contacto direto as duas espécies conjugadas de um par **óxido-redutor**:



Ponte salina

Assegura a
eletroneutralidade
dos eletrólitos



Para que uma célula galvânica funcione, a solução, nas duas semicélulas, deve manter-se eletricamente neutra.

Quando o Zn se transforma em Zn^{2+} , a solução fica com carga positiva, necessitando de íons negativos para contrabalançar essa carga; na outra semicélula, surge um excesso de carga negativa

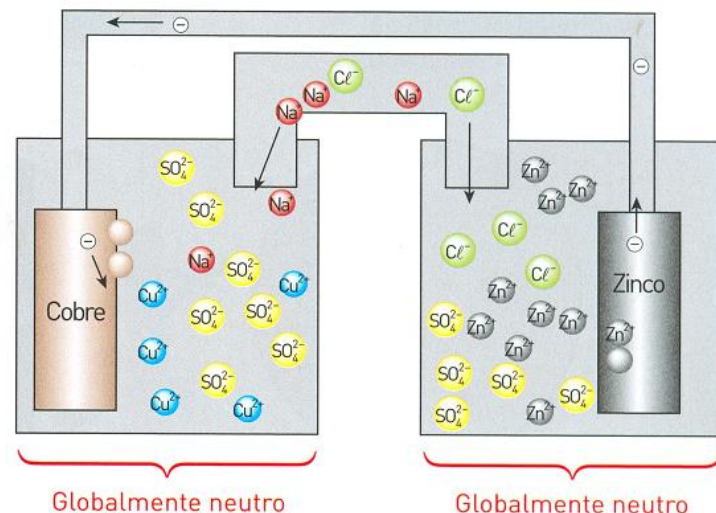
Ponte salina

Tubo contendo um gel de ágar-ágar saturado com um sal

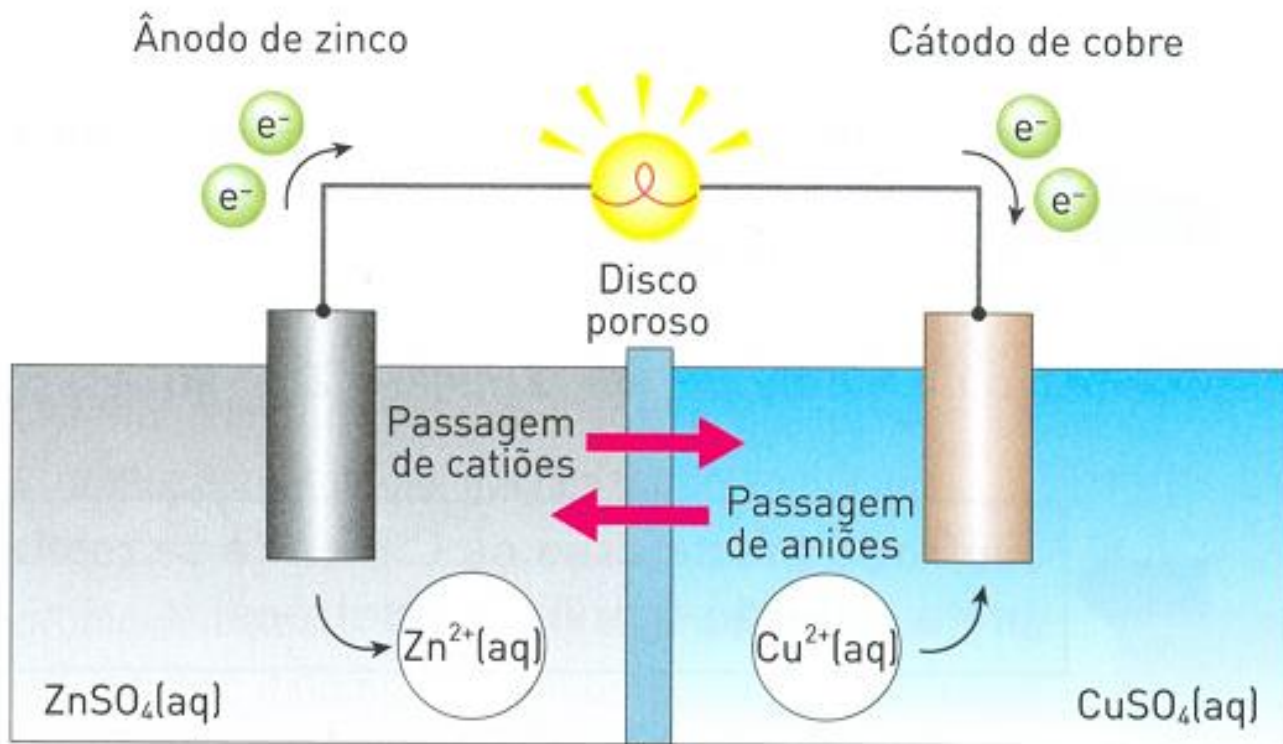
KNO_3
 NaCl
 KCl

Durante o funcionamento da célula:

- os **iões negativos** do sal migram para a semicélula de zinco;
- os **iões positivos** do sal migram para a semicélula de cobre.



Outros tipos de células são construídas sem ponte salina, mas com uma membrana porosa para passagem dos iões



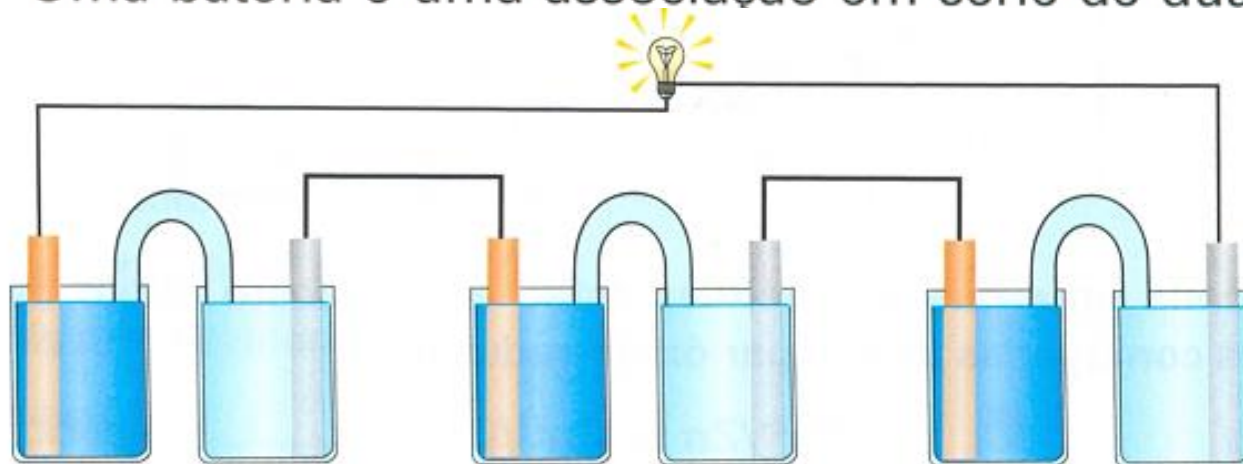
Célula galvânica com membrana porosa

A ponte salina não é necessária quando os eletrodos partilham o mesmo eletrólito como na situação da figura.



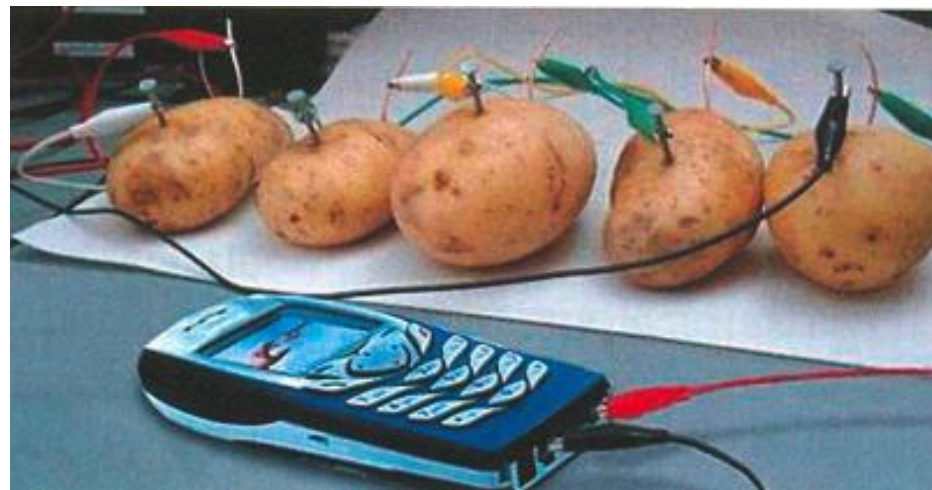
Baterias

Uma bateria é uma associação em série de duas ou mais células



**Bateria de 3
células de Daniell**

**Bateria de batatas
alimentando um
telemóvel**



RESUMINDO

Quando se constrói uma célula voltaica, verifica-se que, em circuito fechado:

- Surge uma d.d.p. (diferença de potencial) entre os dois elétrodos de metais diferentes.

- No circuito exterior há um fluxo de eletrões do ânodo para o cátodo.

- A corrente elétrica de intensidade I tem o sentido do cátodo para o ânodo (inverso do sentido da circulação dos eletrões).

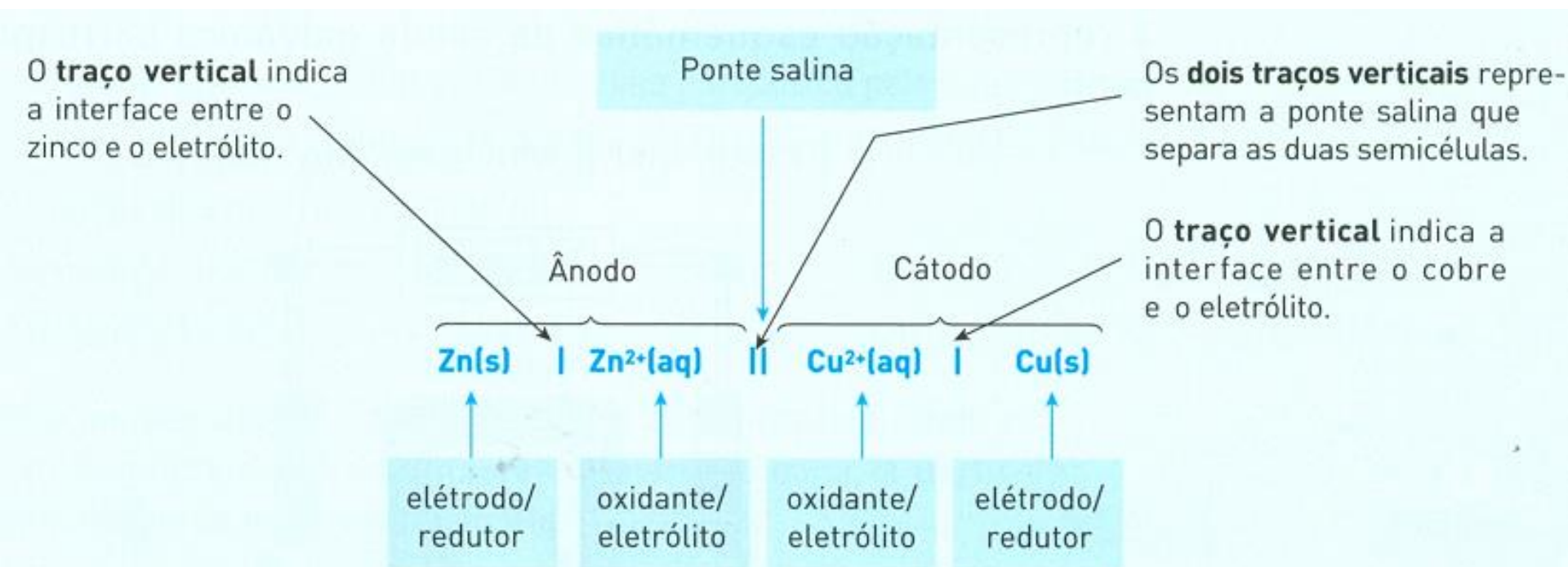
- O ânodo vai-se dissolvendo.

- O cátodo aumenta de volume (e de massa).

- Há circulação de iões da ponte salina para os eletrólitos e vice-versa; nos eletrólitos há circulação de iões do eletrodo para a solução ou desta para o eletrodo.

- Ao longo do tempo a d.d.p. vai diminuindo, assim como a intensidade da corrente, até que se anula.

- Por comodidade, para **representar uma célula galvânica** usa-se a seguinte simbologia que, para a célula de zinco e cobre, é:



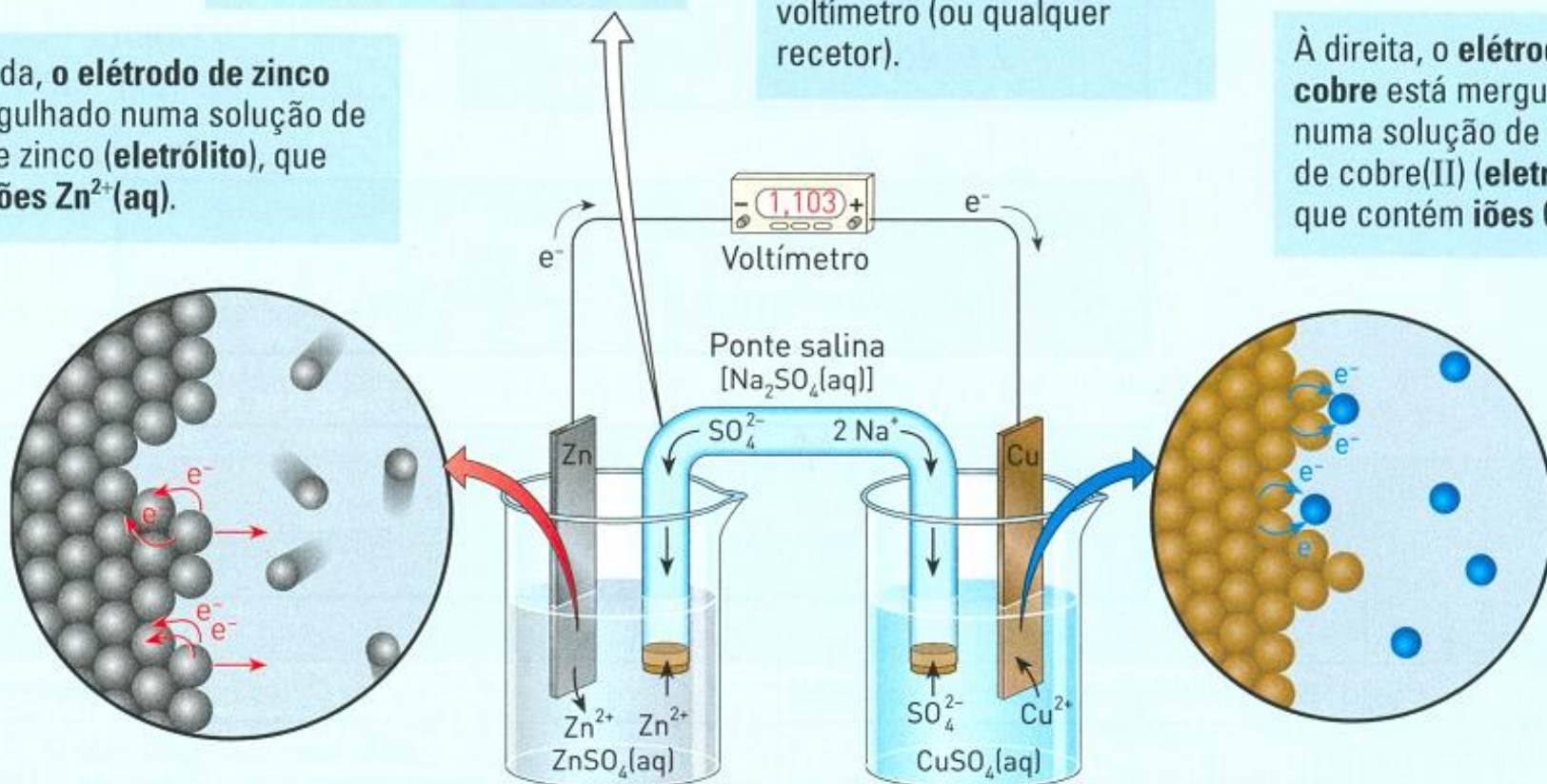
que se representa esquematicamente por:

A **ponte salina** não é mais que um tubo fino contendo **um gel de ágar-ágar saturado com um sal** (neste caso, sulfato de sódio).

Os **dois elétrodos ligam-se através de um fio condutor**, onde se pode intercalar um **voltímetro** (ou qualquer recetor).

À esquerda, o **elétrodo de zinco** está mergulhado numa solução de sulfato de zinco (**eletrólito**), que contém **íões $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$** .

À direita, o **elétrodo de cobre** está mergulhado numa solução de sulfato de cobre(II) (**eletrólito**), que contém **íões $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$** .



Utilização de eletrodos inertes

Nas **células galvânicas** em que os **reagentes são íons ou moléculas**, é necessário utilizar eletrodos sólidos e condutores, designados por eletrodos **inertes**, como a **platina** ou a **grafite**.

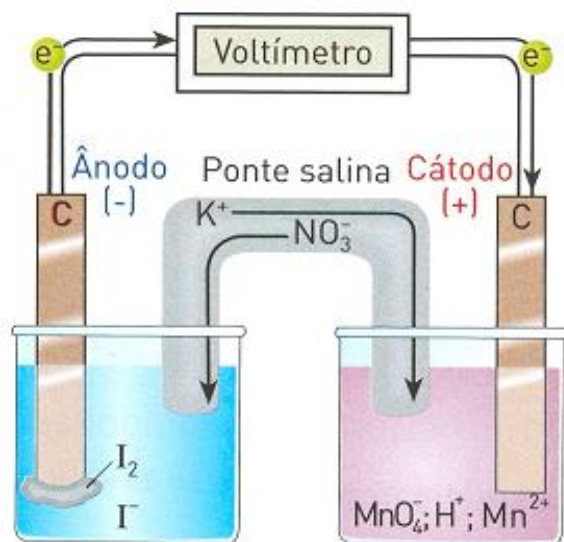
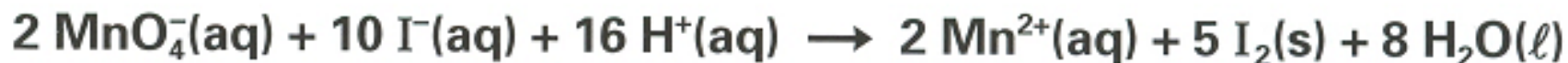
Estes eletrodos proporcionam uma superfície de contacto para a ocorrência de uma reação de oxidação-redução mas, como o nome indica, não reagem.

A **representação esquemática da célula com eletrodos de grafite** será:



Exemplo:

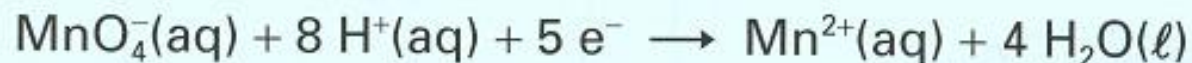
Para a reação espontânea de oxidação-redução traduzida pela equação:



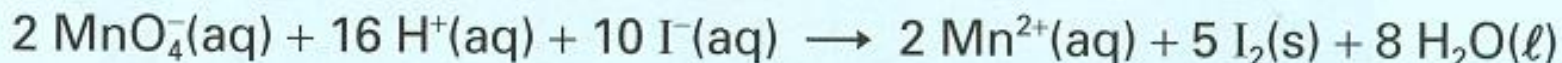
Semiequação de oxidação



Semiequação de redução



Equação global (célula)



A reatividade dos metais e o potencial-padrão de elétron

A reatividade dos metais

A equação química



traduz a reação de oxidação-redução que ocorre quando uma lâmina de zinco é colocada dentro de uma solução aquosa de sulfato de cobre(II).

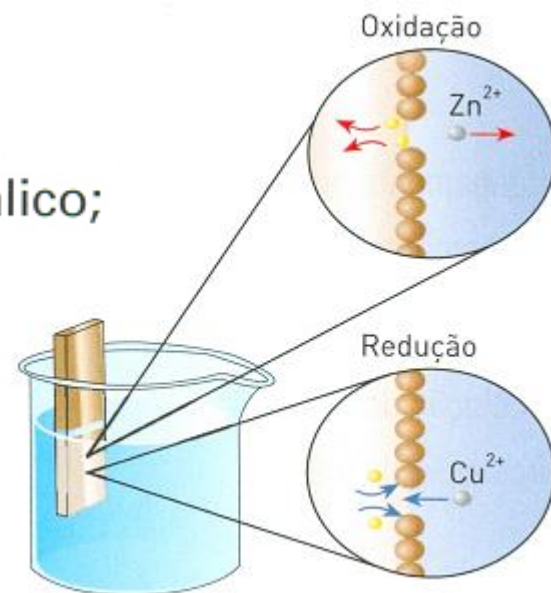
Experimentalmente verifica-se que:

- o zinco se desgasta e é recoberto por cobre metálico;
- a solução vai descorando.

Situação inversa:

Uma lâmina de Cu metálico numa solução contendo Zn^{2+}

...nada acontece



Porquê tais diferenças de comportamento?

- o zinco tem um poder redutor superior ao do cobre, pelo que a reação traduzida pela equação $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ é mais extensa no sentido direto do que no inverso.

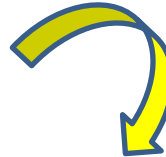
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	↑ Aumento do poder oxidante dos cátions ↓	↑ Aumento do poder redutor dos metais ↓
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$		
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$		
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$		
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$		
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$		
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$		
$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$		
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$		

Potencial-padrão de eletrodo

Célula Voltaica



Os elétrons deslocam-se no circuito exterior



do ânodo (Zn), onde ocorre a oxidação



para o cátodo (Cu), onde ocorre a redução



Voltímetro

Regista uma diferença de potencial (d.d.p.)

O valor da d.d.p. que uma determinada célula pode gerar designa-se por **potencial da célula** ($\Delta E_{\text{célula}}$) ou **força eletromotriz** (f.e.m.).

Nas condições-padrão, a célula de Daniell, esquematicamente representada por:



$$\text{d.d.p.} = 1,10 \text{ V}$$

Este potencial da célula depende da:

- composição dos eletrodos;
- concentração dos íons nas semicélulas;
- temperatura.

Esta d.d.p. entre os eletrodos da célula traduz a diferença entre a capacidade de atrair eletrões de cada um dos metais.

O Zn terá um potencial mais negativo que o cobre e representa-se, sem ser nas condições-padrão:

$$\Delta E_{\text{célula}} = \text{Potencial do cobre} - \text{Potencial do zinco}$$

Para uma **célula galvânica**, nas **condições-padrão**:

ΔE^0 representa o potencial-padrão (condições-padrão)

$$\Delta E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}}$$

CONDIÇÕES-PADRÃO

- Concentração das soluções = 1 mol dm^{-3}
- Pressão dos gases = 1 atm ou $1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$
- Temperatura = $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$

Potencial-padrão
(condições-padrão)

$E^0_{\text{cátodo}}$ e $E^0_{\text{ânodo}}$ representam, respetivamente, **os potenciais-padrão do cátodo e do ânodo** e, como **traduzem a capacidade de aceitar eletrões, são de facto potenciais de redução**.

O valor de $\Delta E^0_{\text{célula}}$ pode determinar-se, experimentalmente, construindo a célula e medindo a respetiva d.d.p.; em princípio, qualquer reação de oxidação-redução pode ser utilizada para construir uma célula voltaica.

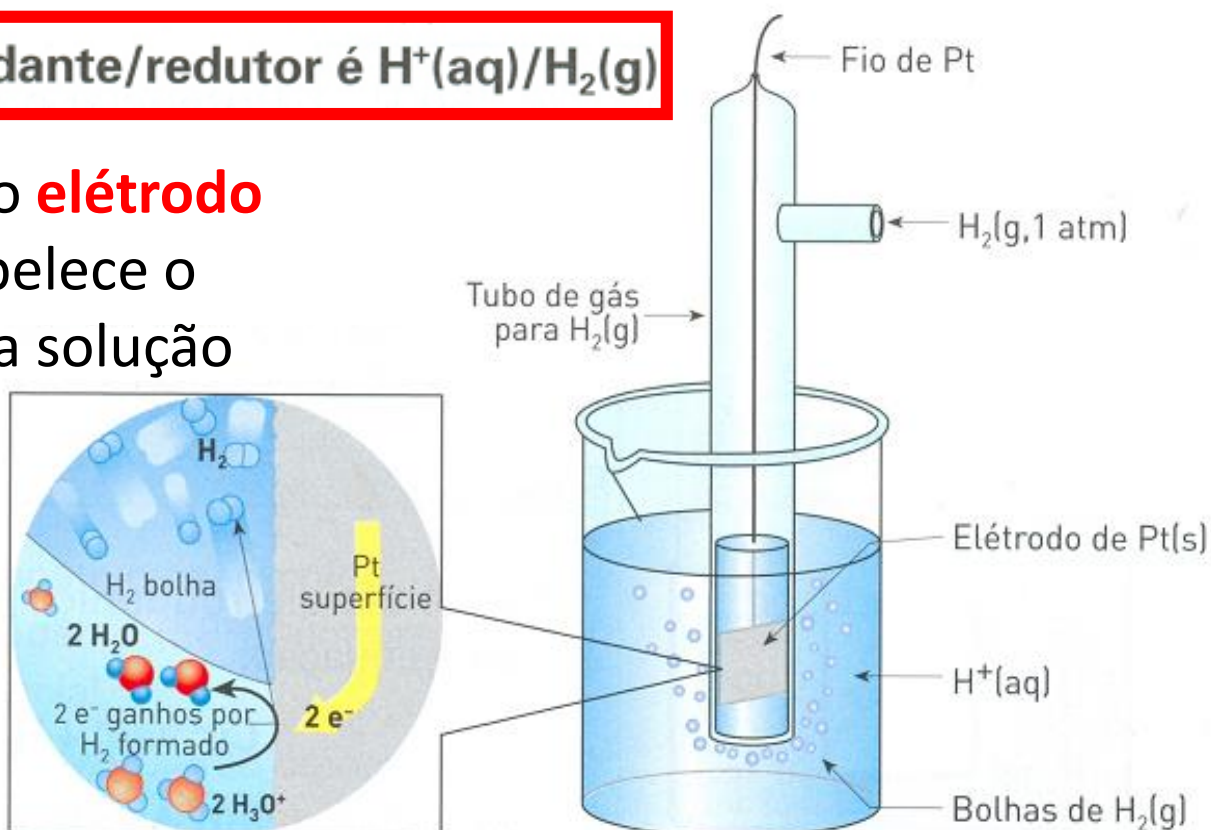
Elétrodo de referência

Não sendo possível medir o valor absoluto do potencial E de um elétrodo, é necessário utilizar potenciais relativos; para tal, foi escolhido um **elétrodo de referência**, o **elétrodo-padrão de hidrogénio**, para o qual se convencionou $E^0 = 0,00 \text{ V}$.

O par conjugado oxidante/redutor é $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$

A **platina** funciona como **elétrodo inerte** e apenas estabelece o contacto elétrico com a solução

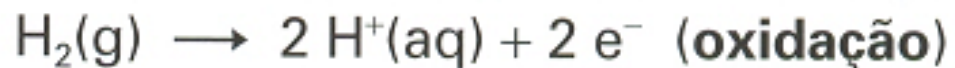
Sistema mergulhado numa solução aquosa $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ de $\text{H}^+(\text{aq})$ (p.e. H_2SO_4)



As reações que podem ocorrer no eletrodo de hidrogénio são:



ou



sendo, por convenção, $E^0 = 0,00 \text{ V}$

Esquematicamente, representa-se o eletrodo-padrão de hidrogénio por:

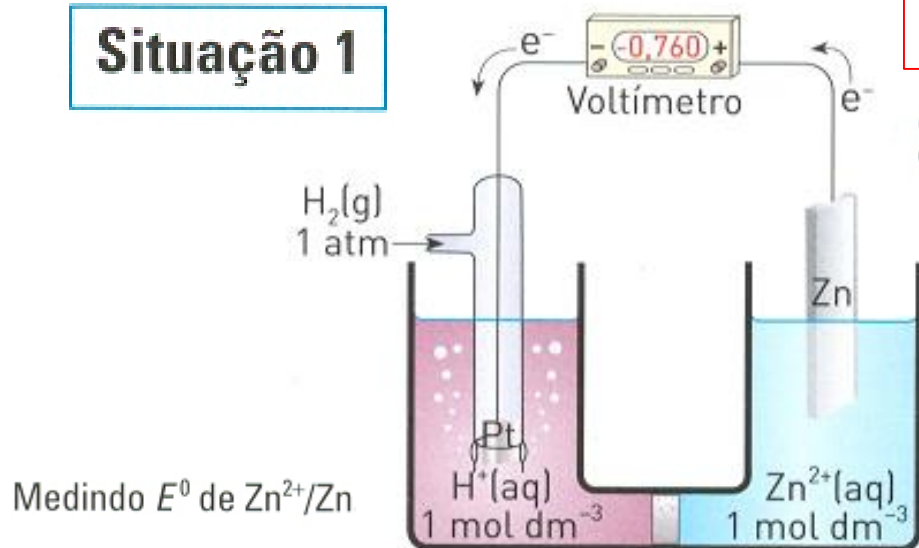


Potencial-padrão de uma semicélula

Para se conhecer o potencial-padrão de uma semicélula, liga-se esta ao elétron-padrão de hidrogénio e mede-se a diferença de potencial (d.d.p.) para a célula assim construída.

Podem ocorrer duas situações ilustradas com os exemplos de duas células eletroquímicas, em que, por convenção, o elétron-padrão de hidrogénio é representado à esquerda, ou seja, **como se fosse o ânodo**.

Situação 1



Na célula eletroquímica ocorre a reação traduzida pela equação:

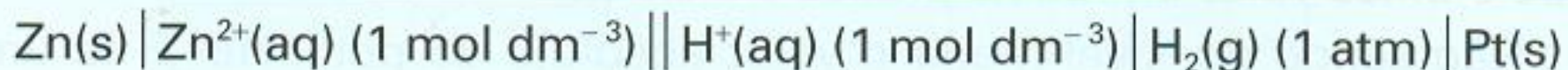


Elétron de Zn

ânodo

liberta eletrões para o eléctrodo de hidrogénio que é o cátodo

Assim, o **Zn é o redutor mais forte** e o **H⁺(aq) é o oxidante mais forte**, pelo que a representação esquemática da célula eletroquímica deverá ser:



A d.d.p. medida apresenta um valor de $\Delta E^0 = 0,760 \text{ V}$, à temperatura de 25 °C, porque:

$$\Delta E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}}$$

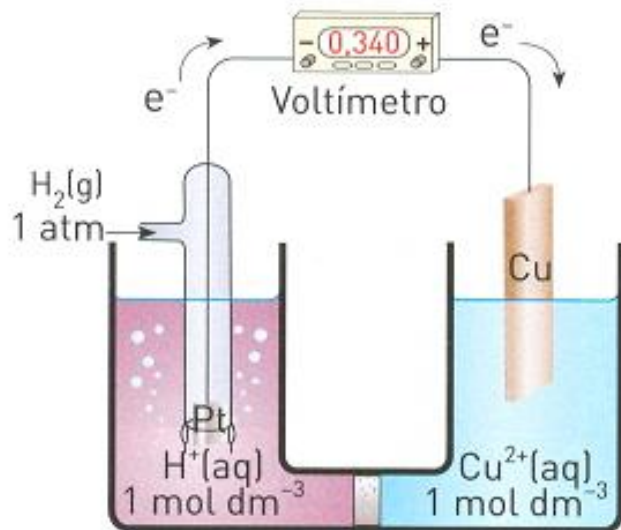
$$E^0_{\text{cátodo}} = 0,00 \text{ V} \iff 0,760 = 0,00 - E^0_{\text{ânodo}} \iff E^0_{\text{ânodo}} = -0,760 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,760 \text{ V}$$



Potencial-padrão de eletrodo

Situação 2



Medindo E^0 de Cu^{2+}/Cu

Na célula eletroquímica ocorre a reação traduzida pela equação:



Elétrodo de Hidrogénio

ânodo

liberta eletrões para o eléctrodo de cobre que é o cátodo

Assim, o oxidante mais forte é o ião $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ e o redutor mais forte é o $\text{H}_2(\text{g})$.

A d.d.p. medida apresenta um valor de $\Delta E^0 = 0,340 \text{ V}$, à temperatura de 25°C , porque:

$$E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}}$$

O potencial de uma célula galvânica é sempre positivo:

$$E^0_{\text{cátodo}} > E^0_{\text{ânodo}}$$

$$E^0_{\text{ânodo}} = 0,00 \text{ V} \iff 0,340 = E^0_{\text{cátodo}} - 0,00 \iff E^0_{\text{cátodo}} = 0,340 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,340 \text{ V}$$



Potencial-padrão de eletrodo

Força eletromotriz de uma pilha ou célula

As tabelas de potenciais normais de elétron estabelecem-se com base nas f.e.m. determinadas nas condições-padrão, para as pilhas formadas com eletrodos diferentes e o eletrodo normal de hidrogênio.

Tome-se como exemplo o eletrodo de zinco:

$$\text{f.e.m.} = \Delta E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \iff \text{f.e.m.} = 0,76 \text{ V}$$

GENERALIZANDO

Numa célula voltaica, em que um dos elétrodo é o elétrodo-padrão de hidrogénio, se o outro elétrodo:

- fornece eletrões, **o seu potencial terá o sinal negativo** e é numericamente igual à f.e.m. da célula;
- aceita eletrões, **o seu potencial terá o sinal positivo** e é numericamente igual à f.e.m. da célula.

Assim, pode calcular-se a **força eletromotriz (f.e.m.) de uma pilha nas condições-padrão ($\Delta E^0_{\text{pilha}}$)**:

$$\Delta E^0_{\text{pilha}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}}$$

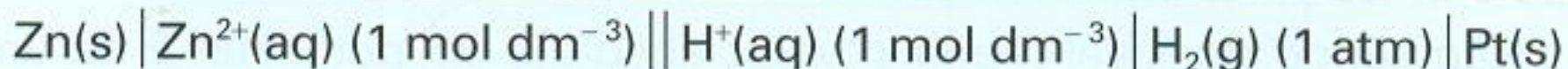
Força eletromotriz de uma pilha ou célula

As tabelas de potenciais normais de elétron estabelecem-se com base nas f.e.m. determinadas nas condições-padrão, para as pilhas formadas com elétrons diferentes e o elétron normal de hidrogénio.

Tome-se como exemplo o elétron de zinco:

$$\text{f.e.m.} = \Delta E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \iff \text{f.e.m.} = 0,76 \text{ V}$$

$$\Delta E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}}$$



$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,760 \text{ V}$$



Potencial-padrão de elétron

GENERALIZANDO

Numa célula voltaica, em que um dos elétrodo é o elétrodo-padrão de hidrogénio, se o outro elétrodo:

- fornece eletrões, **o seu potencial terá o sinal negativo** e é numericamente igual à f.e.m. da célula;
- aceita eletrões, **o seu potencial terá o sinal positivo** e é numericamente igual à f.e.m. da célula.

Assim, pode calcular-se a **força eletromotriz (f.e.m.) de uma pilha nas condições-padrão ($\Delta E^0_{\text{pilha}}$)**:

$$\Delta E^0_{\text{pilha}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}}$$

Como se organiza uma tabela de potenciais-padrão ou série eletroquímica quantitativa

Uma tabela de potenciais-padrão compara o potencial E_0 de uma grande variedade de semicélulas com a do eletrodo-padrão de hidrogénio ($E_0 = 0,00 \text{ V}$).

- Os eletrodos com potenciais-padrão negativos são colocados acima do eletrodo-padrão de hidrogénio (EPH), começando com o de valor mais alto de potencial.
- Os eletrodos com potenciais-padrão positivos serão colocados abaixo do eletrodo-padrão de hidrogénio (EPH), começando com o de valor mais baixo de potencial.



· Potenciais-padrão de elétrodos (a 25 °C).

Semiequação	E^0/V	Semiequação	E^0/V	Semiequação	E^0/V
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04	$\text{Cr}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92	$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,23	$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+0,78
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	+1,06
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,04	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,00	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,28
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{HO}^-$	-0,83	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,16	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	+0,54	$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	+2,87

RESUMINDO

- Quanto maior for o potencial-padrão E^0 de um par conjugado de oxidação-redução:
 - mais fácil será a redução e mais forte será o oxidante;
 - mais difícil será a oxidação e mais fraco será o redutor.
- Quanto menor for o potencial-padrão E^0 de um par conjugado de oxidação-redução:
 - mais difícil será a redução e mais fraco será o oxidante;
 - mais fácil será a oxidação e mais forte será o redutor.

Em caso de competição entre diferentes espécies:

- É **oxidada** a espécie que pertence ao par conjugado de oxidação-redução com menor potencial-padrão de eletrodo (redutor mais forte).
- É **reduzida** a espécie que pertence ao par conjugado de oxidação-redução com maior potencial-padrão de eletrodo (oxidante mais forte).
- Um metal com potencial de eletrodo mais baixo “desloca”, de uma solução, um metal com potencial de eletrodo mais elevado.

A espontaneidade das reações redox

Previsão do sentido de ocorrência espontânea de uma reação de oxidação-redução

A posição relativa de dois pares conjugados de oxidação-redução na escala de potenciais-padrão informa acerca da espontaneidade de uma reação de oxidação-redução, quer os reagentes estejam em contacto direto, quer estejam em compartimentos separados (numa célula voltaica).

Quanto maior for o potencial-padrão de eletrodo, maior é a tendência da espécie química oxidante para se reduzir.

Considere uma qualquer reação de oxidação-redução representada por:



O critério a usar para prever o sentido de espontaneidade de uma reação de oxidação-redução é o seguinte:

Situação A



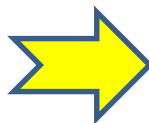
**Espontânea no sentido
direto**

$$\text{Se } \Delta E^0 = E^0(\text{Oxidante}_1/\text{Redutor}_1) - E^0(\text{Oxidante}_2/\text{Redutor}_2) > 0 \text{ V} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons E^0(\text{Oxidante}_1/\text{Redutor}_1) > E^0(\text{Oxidante}_2/\text{Redutor}_2)$$

OU

$$E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}} > 0$$



a reação será espontânea no sentido direto,
em que irá reagir o oxidante mais forte com o
redutor mais forte.

Situação B



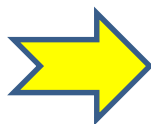
**Espontânea no sentido
inverso**

Se $\Delta E^0 = E^0(\text{Oxidante}_1/\text{Redutor}_1) - E^0(\text{Oxidante}_2/\text{Redutor}_2) < 0 \text{ V} \Leftrightarrow$

$$\Leftrightarrow E^0(\text{Oxidante}_1/\text{Redutor}_1) < E^0(\text{Oxidante}_2/\text{Redutor}_2)$$

OU

$$E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}} < 0$$



**a reação não acontece no sentido direto,
mas é espontânea no sentido inverso.**