

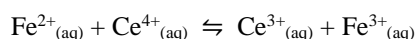


Princípios de Eletroquímica

O entendimento dos processos eletroquímicos é útil para aplicação e desenvolvimento de uma série de metodologias de análise, conhecidas como método eletroanalíticos (Ex: potenciometria, coulometria e voltametria).

CARACTERIZAÇÃO DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

A condição para caracterizar uma reação de oxidação-redução também denominada de reação REDOX é a identificação do processo de transferência de elétrons de uma substância para outra (reagentes), ou seja, é necessário que uma espécie química ganhe elétrons e simultaneamente outra espécie química perca elétrons. O exemplo a seguir mostra uma reação com essa característica:



Nesse momento, ainda sem analisar as condições termodinâmicas para a espontaneidade da reação, é possível observar pela alteração de carga que um elétron é transferido do Fe^{2+} para o Ce^{4+} para formar íons Ce^{3+} e Fe^{3+} .

Nesse sistema podemos definir o comportamento do Ce^{4+} , como um **agente oxidante** ou apenas **oxidante**, pois possui elevada afinidade em receber elétrons. Complementarmente, o Fe^{2+} , tem tendência em perder elétrons nessa reação, e, portanto, é denominado de **agente redutor** ou apenas redutor.

Apresentamos vários termos acima, vamos detalhar cada um deles antes prosseguir com o tema.

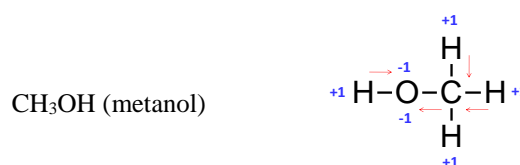
Reação de **oxidação**, esse tipo de reação ocorre quando a espécie química perde elétrons para outra, ficando com a carga mais positiva (uma vez que o elétron possui carga negativa), isto é, o seu **NOX** (Número de oxidação) aumenta. A reação de **redução**, por outro lado, é o ganho de elétrons de uma espécie química, com a consequente diminuição do NOX, ou seja, o NOX se torna mais negativo.

Agente oxidante ou **oxidante** é uma espécie que em um processo eletroquímico sofre um processo de redução recebendo elétrons, e como isso ocorre à custa da oxidação da outra espécie, ele é o promotor da oxidação no meio, logo o agente oxidante no processo.

Agente redutor ou **redutor** é uma espécie que em um processo eletroquímico sofre um processo de oxidação doando elétrons, e como isso ocorre à custa da redução da outra espécie, ele é o promotor da redução no meio, logo o agente redutor no processo.

Número de oxidação (NOX) de um átomo é a carga que ele teria se suas ligações fossem completamente iônicas,

ou seja, 100% polarizada. Para isso, devemos analisar a tendência em uma ligação química, com base na eletronegatividade, do átomo deslocar a nuvem eletrônica para si, tornam assim negativo, e conseqüentemente deixando o outro átomo da ligação positivo, e isso pode ser realizado individualmente para cada ligação feita pelo átomo, sendo o NOX o somatório das análises individuais. Veja o exemplo abaixo:



NOX dos elementos: Carbono (-2), Hidrogênio (+1), Oxigênio (-2).

Lembre-se o somatório do NOX individual dos elementos deve ser igual a carga da molécula. A tabela abaixo é um resumo que sintetiza esse princípio para alguns elementos.

Tabela 1. Número de oxidação par alguns elementos

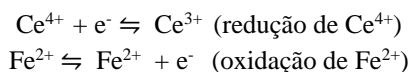
Espécie	NOX	Exemplo	
Subst. elementar	zero	Fe, H₂	
Íon monoatômico	carga íon	Fe²⁺, H⁺	
1A	+1	NaCl	
2A	+2	CaCl₂	
3A	+3	AlCl₃	
7A	-1	HCl; NaCl	
Oxigênio	Esp. Oxigenada	-2	CO₂; C₂H₆O
	Peróxido	-1	H₂O₂
	Superóxido	-1/2	KO₂
Hidrogênio	Esp. hydrogenada	+1	CH₄
	Hidretos	-1	NaH



Métodos instrumentais de Análise I

REPRESENTANDO UM PROCESSO ELETROQUÍMICO COM SEMI-EQUAÇÕES

Podemos dividir qualquer reação de REDOX em duas **semirreações** que mostram explicitamente qual espécie ganha elétrons e qual os perde. Por exemplo, podemos representar a reação global entre Fe^{2+} e Ce^{4+} pela soma de duas semi-reações:

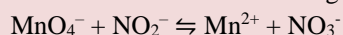


É importante entender que a representação de reações REDOX por meio de uma semirreação individual é um

conceito teórico, com o intuito de explicitar a transferência de elétrons entre as espécies reagentes. Contudo, não podemos observar uma semirreação isoladamente, pois o processo como um todo ocorre com complementaridade das reações, sempre é necessário existir uma segunda semirreação que serve como fonte ou receptora de elétrons. Essa forma de representar o processo REDOX é bastante útil para o balanceamento da equação química, pois traz informações quantitativas do processo. Esse modo de balancear reações químicas é denominado de balanceamento REDOX e pode ser observado no BOX 1 e BOX 2.

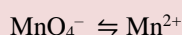
BOX 1 – Balanceamento REDOX

Saber como balancear uma reação REDOX é uma ferramenta essencial para a compreensão dos processos eletroquímicos. Abaixo é apresentada uma revisão rápida para lembrar o conceito. Considere a seguinte equação:

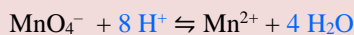


Após uma rápida inspeção podemos concluir que a mesma não está balanceada. Iniciamos o processo separando a reação global nas duas semirreações envolvidas.

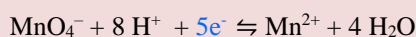
Para o MnO_4^- :



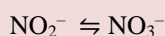
Como podemos observar há um desbalanço de massa do lado direito da semirreação, pela ausência de átomos de oxigênio, nesses casos a semirreação pode ser completada com $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ ou $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ conforme o meio. Lembre-se de fazer essa adição com coeficientes estequiométricos apropriados que torne a quantidade de átomos iguais de ambos os lados da semirreação.



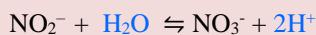
Como podemos observar há ainda um desbalanço de carga, pois se trata de uma reação REDOX. Agora completamos a semirreação com elétrons conforme necessidade de tornar ambos os lados da semirreação com a mesma carga.



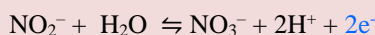
Seguimos o mesmo protocolo para a outra para semirreação:



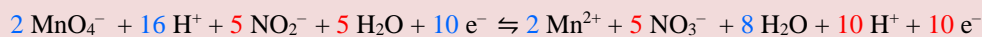
Adição de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ para o balanço de massa.



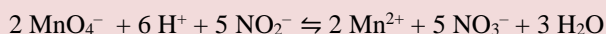
Adição de elétrons para o balanço de carga.



Agora para o balanceamento completo é necessário que a quantidade de elétrons de ambas as semirreações sejam iguais, uma vez que são processos complementares. Para isso, precisamos multiplicar a primeira por **2** e a segunda por **5**, assim o número de elétrons perdido será igual ao número de elétrons ganho. Então combinamos as duas semirreações para obter:



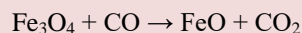
Que então é rearranjada para a equação balanceada:



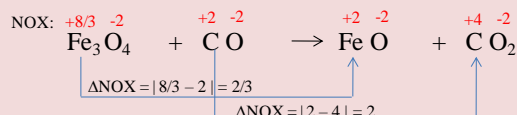
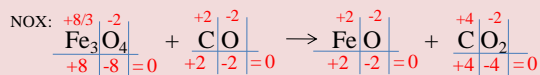


BOX 2 – Método alternativo REDOX (semirreações implícitas)

Baseia-se nas variações dos **números de oxidação (NOX)** dos átomos envolvidos de modo a igualar o número de elétrons cedidos com o número de elétrons ganhos. Se no final do balanceamento redox faltar compostos a serem balanceados, deve-se voltar para o método das tentativas e completar com os coeficientes restantes.



Passo 1: Identificar os átomos que sofrem uma reação REDOX e calcular as variações dos respectivos NOX.



O ferro se reduz (**o NOX diminui**) e o carbono se oxida (**o NOX aumenta**).

Passo 2: Multiplicar a variação de Nox pelo maior índice na equação, para encontrar o número de elétrons ganho ou perdido pelo elemento.

Para o ferro: $2/3 \times 3 = 2e^-$

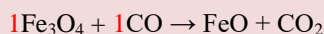
Para o carbono: $2 \times 1 = 2e^-$

Passo 3: Multiplicar o número de elétrons obtidos no passo 2 para igualar o número de elétrons transferidos na reação. O número usado nessa operação deve ser usado como coeficiente estequiométrico da espécie.

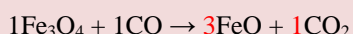
Para o ferro: $2e^- \times 1 = 2e^-$

Para o carbono: $2e^- \times 1 = 2e^-$

Portanto, o coeficiente do Fe_3O_4 é igual a 1, e o coeficiente do CO é igual 1 também



Passo 4: Acrescentar os coeficientes restantes, para completar o balanceamento, pode-se realizar o método de tentativas ou algébrico.



Reações de Oxidação-Redução em Células Eletroquímicas

Para termos uma reação REDOX, basta que sejam misturados dos reagentes com tendências distintas para receber e doar elétrons. Contudo, isso pode ser realizado de diferentes formas. A primeira delas é o contato direto, onde os dois reagentes são misturados em um recipiente adequado. Na segunda forma, a reação é realizada em uma célula eletroquímica na qual os reagentes não estão em contato direto uns com os outros.

A Figura 1 exhibe um arranjo desse tipo, podemos observar que o recipiente de cada reagente está separado por um componente de conexão, denominado de **ponte salina**, ela isola os reagentes, mas mantém o contato elétrico entre as duas metades da célula.

BOX 3 – Ponte Salina

As pontes salinas são amplamente utilizadas em eletroquímica para prevenir a mistura dos constituintes das duas soluções eletrolíticas que formam células eletroquímicas. Normalmente, as duas extremidades da ponte contêm materiais porosos para prevenir a sifonação de líquido de um compartimento da célula para o outro. A composição da ponte é uma solução iônica, o sal empregado deve possuir uma mobilidade iônica elevada, normalmente sendo utilizado cloreto de potássio (KCl). A função da ponte além de separar as soluções da célula, é o fechamento o circuito para a corrente contínua produzida entre os eletrodos. Outra função da ponte salina é, para além de fechar o circuito, manter a neutralidade das soluções nas semicélulas, evitando o desbalanço iônico causado pelo processo REDOX.



Métodos instrumentais de Análise I

Nesse sistema temos um novo elemento que são os **eletrodos**, que são denominados de meios físicos que proporcionam um caminho para o fluxo de elétrons. São exemplos de condutores, sólidos, ou seja, a condução elétrica é realizada por meio de portadores de carga, nesse caso os elétrons. Para que seja observado esse fluxo de carga no sistema externo, é necessário que haja uma diferença de potencial dos processos que ocorrem em cada eletrodo.

Comumente denominamos os eletrodos de uma célula eletroquímica a partir das reações que ocorrem em sua superfície. Em uma célula eletroquímica o eletrodo no qual ocorre a redução é denominado de **cátodo**, e o eletrodo no qual ocorre a oxidação é denominado de **ânodo**. Devemos prestar atenção na espontaneidade do processo, pois podemos forçar uma determinada reação a ocorrer por meio da aplicação de um potencial externo adequado, mas as atribuições dos eletrodos seguem a mesma lógica, bastando identificar em qual local da célula está ocorrendo o processo de redução e oxidação.

Quando os eletrodos não estão conectados externamente, ou conectamos um voltímetro de resistência interna elevada, ou seja, capaz de impedir o fluxo de elétrons, dizemos que a célula está em **circuito aberto** e desenvolve todo o seu potencial. Nessa condição há potencial elétrico capaz de realizar trabalho, mas sem a ocorrência de eletrólise.

A função do voltímetro é medir a **diferença de potencial (ddp)**, ou **voltagem**, também denominada de **força eletromotriz (f.e.m)** entre os dois eletrodos a qualquer instante. Essa voltagem é uma medida da tendência da reação da célula de prosseguir em direção ao equilíbrio. Na Figura 1, podemos observar que o circuito externo que conecta os eletrodos da célula apresenta baixa resistência, ou seja, é possível que haja um fluxo de elétrons. Com isso a energia potencial da célula é convertida em energia elétrica, e assim é possível realizar qualquer trabalho elétrico, como acender uma lâmpada ou acionar um motor, por exemplo. No exemplo apresentado na Figura 1b, a célula é constituída por um eletrodo de cobre no lado esquerdo e um eletrodo de prata no lado direito. Considerando que espontaneamente o cobre metálico é oxidado no eletrodo do lado esquerdo, gerará assim um fluxo de elétrons pelo circuito externo para o eletrodo de prata, no qual ocorre a redução dos íons prata. O potencial máximo da célula, medido em circuito aberto que é de 0,412 V, à medida que a reação prossegue, esse valor vai diminuindo continuamente e se aproxima de zero. Nesse ponto a célula atinge o equilíbrio, e ambas as semirreações ocorrem com a mesma velocidade e a voltagem da célula é zero. Uma célula com voltagem zero não realiza trabalho, que é o equivalente ao termo “bateria descarregada”.

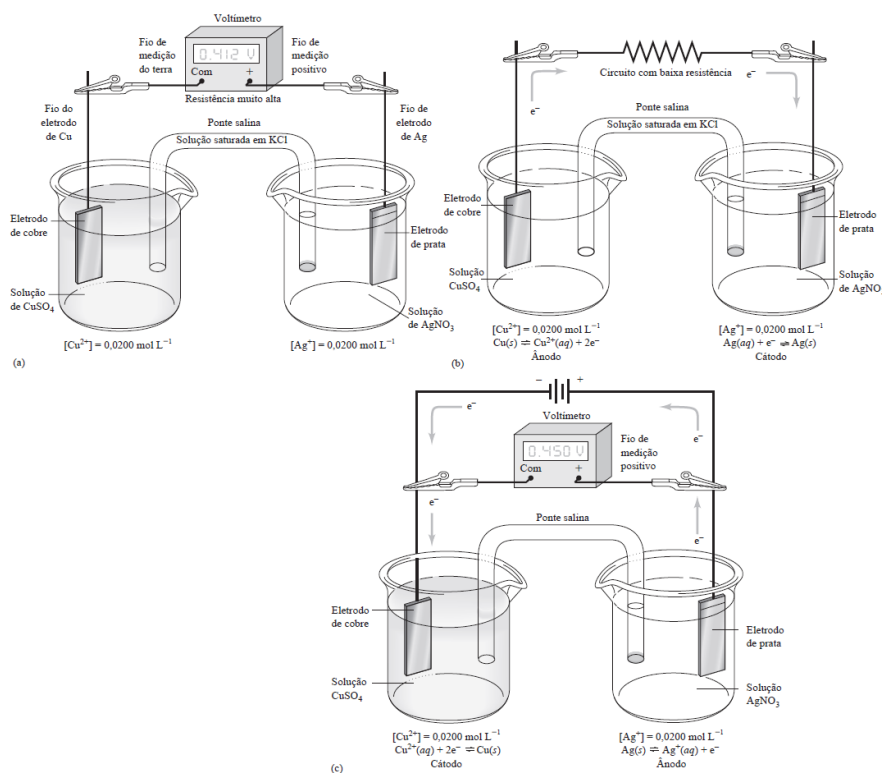


Figura 1 (a) Célula galvânica em circuito aberto; (b) célula galvânica realizando trabalho; (c) célula eletrolítica. (Fonte: SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª edição Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007. Página 468*).



Métodos instrumentais de Análise I

Tipos de Células Eletroquímicas

As células eletroquímicas podem ser classificadas em dois tipos: as **células galvânicas** e **células eletrolíticas**. Além dessa classificação elas também podem ser classificadas como reversíveis ou irreversíveis.

As **células galvânicas**, também denominadas de **voltaicas** são aquelas que operam espontaneamente, ou seja, elas armazenam energia elétrica. Nesse tipo de célula as reações que ocorrem no seu interior produzem um fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo através de um condutor externo, conforme mostrado na Figura 1a. Nesse exemplo, o eletrodo de prata é positivo em relação ao eletrodo de cobre, e, portanto, é potencialmente um gerador de elétrons para o sistema externo durante o descarregamento da célula, pois lembre-se no exemplo da Figura 1a, a célula encontra-se em circuito aberto. A célula apresentada na Figura 1b é a mesma célula galvânica, mas agora sob descarga, de maneira que os elétrons se movem através do circuito externo do eletrodo de cobre para o eletrodo de prata. Enquanto está sendo descarregada, o eletrodo de prata é o cátodo e o eletrodo de cobre é o ânodo.

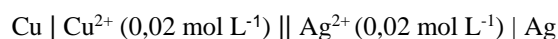
Uma **célula eletrolítica**, em contraste com uma célula voltaica, é um processo não espontâneo, logo requer uma fonte externa de energia elétrica para o seu funcionamento. A célula apresentada na Figura 1c é constituída pelo mesmo exemplo discutido até agora, contudo, ao conectar o pólo positivo de uma fonte externa de voltagem ao eletrodo de prata e o pólo negativo da fonte ao eletrodo de cobre, desde que tenha um potencial superior a 0,412 V, ela passará a operar eletroliticamente. O pólo negativo da fonte externa é rico em elétrons, que são injetados no eletrodo de cobre, promovendo a redução do cobre, sendo a corrente elétrica sustentada pela oxidação da prata no ânodo, produzindo elétrons que fluem para o pólo positivo da fonte de voltagem. Note que, na célula eletrolítica, todas as atribuições são invertidas quando comparadas ao sistema galvânico: há inversão na direção da corrente, nas reações nos eletrodos, e consequentemente inversão do cátodo e do ânodo.

Quanto à reversibilidade do sistema, podemos observar que o exemplo apresentado na Figura 1 é um exemplo de uma célula reversível, na qual a direção da reação eletroquímica é invertida quando se altera a direção do fluxo de elétrons. Em uma célula irreversível, a mudança da direção da corrente provoca a ocorrência de uma semirreação totalmente diferente em um ou ambos os eletrodos.

Representação Esquemática das Células

A representação de uma célula eletroquímica frequentemente utiliza uma notação simplificada, denominada de **diagrama de barras**, convencionou-se o uso de uma barra vertical para identificar um limite entre fases, ou interface, na qual o potencial se desenvolve. Portanto, toda vez que há uma descontinuidade no sistema (mudança de fase) devemos separar as informações com uma barra. A linha vertical dupla representa dois limites, por exemplo, uma ponte salina, onde há duas extremidades (interfaces), sendo que um **potencial de junção líquida** se desenvolve em cada uma dessas interfaces. Contudo podem existir células que não têm junção líquida e, portanto, não requerem uma ponte salina, ou seja, o processo ocorre em um único compartimento.

Por convenção o ânodo da célula e as informações das soluções em contato com ele são sempre representados a esquerda. É comum ao lado da substância representada indicar informações pertinentes daquela espécie entre parênteses, como concentração, pressão etc. Confira o exemplo abaixo para a célula representada na Figura 1.



REFERÊNCIA

Esse material foi construído com base no texto de:

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8 ed. Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007.