



# SÉRIE ELETROQUÍMICA, POTENCIAIS E ESPONTANEIDADE

PROF. IURY CÂNDIDO

# SÉRIE DE REATIVIDADE QUÍMICA

Por meio de experiências, verifica-se que determinadas substâncias têm maior potencial para se oxidarem ou reduzirem em relação a outras. Assim, pode-se dispor essas substâncias em uma sequência que indique a preferência em ceder ou receber elétrons. Essa sequência é denominada série de reatividade química ou fila de reatividade química.

# Tendência para ceder elétrons



**Reatividade crescente  
(aumento da eletropositividade)**

# Tendência para receber elétrons

F O N Cl Br I S



**Reatividade crescente  
(aumento da eletronegatividade)**

# POTENCIAL DE ELETRODO (E)

Em vez de prever se uma reação ocorrerá ou não pela análise da fila de reatividade, podem ser realizadas previsões a partir de potenciais elétricos medidos em volts (V).

**A.** Em eletroquímica, são encontrados 2 tipos de potenciais:

- **Potencial de oxidação ( $E_{\text{oxi}}$ ):** Potencial relativo à tendência de ceder elétrons (oxidar).
- **Potencial de redução ( $E_{\text{red}}$ ):** Potencial relativo à tendência de receber elétrons (reduzir).

**B.** O potencial de eletrodo é influenciado por dois fatores:

- **Temperatura:** O aumento da temperatura favorece a perda de elétrons.

Maior temperatura  $\Rightarrow$  Maior  $E_{\text{oxi}}$

- **Concentração dos íons em solução:**  
O aumento dessa concentração favorece o aumento do potencial.

Maior concentração de cátions  $\Rightarrow$  Menor  $E_{\text{oxi}}$

Maior concentração de ânions  $\Rightarrow$  Maior  $E_{\text{oxi}}$

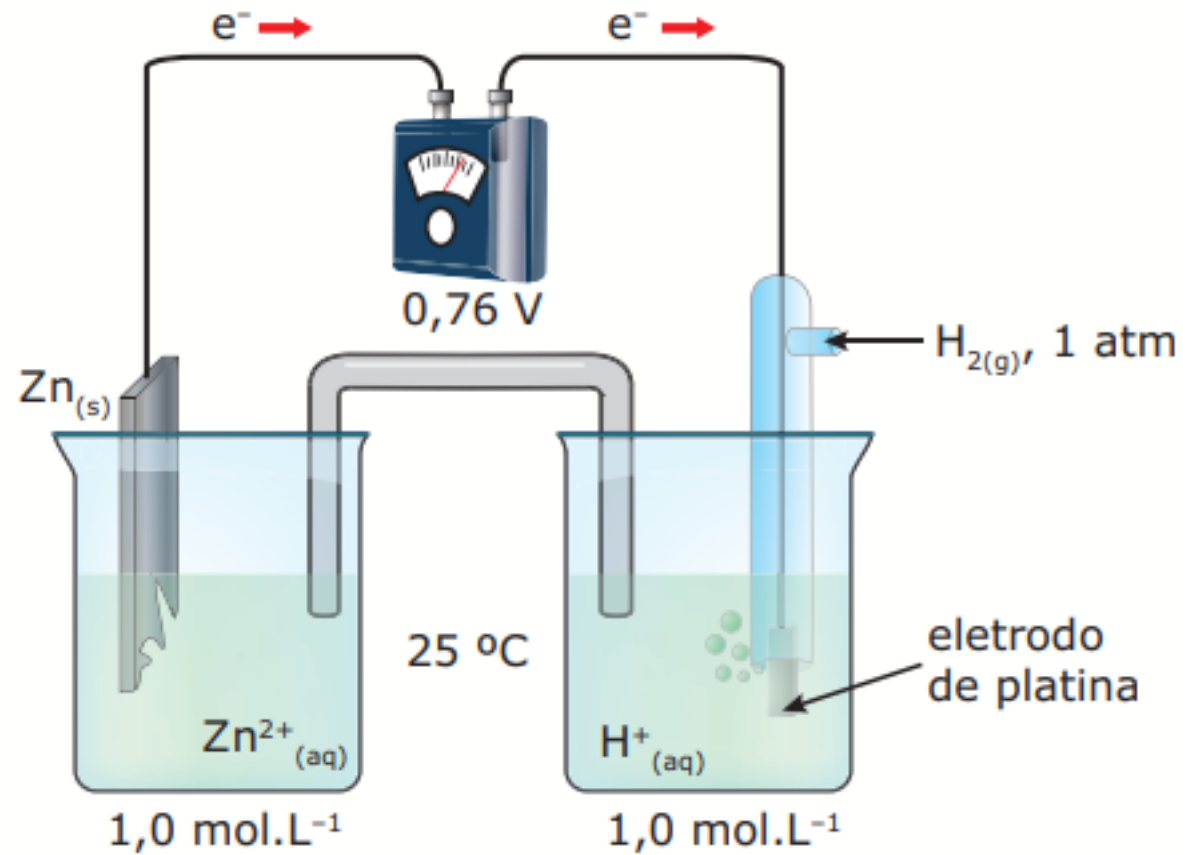


Potenciais padrão de redução de eletrodo

Semirreações	Potencial de redução (E°) em volts (V)
$\text{Li}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Li}_{(s)}$	-3,04
$\text{K}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{K}_{(s)}$	-2,92
$\text{Ba}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}_{(s)}$	-2,90
$\text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}_{(s)}$	-2,87
$\text{Na}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Na}_{(s)}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}_{(s)}$	-2,36
$\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow \text{Al}_{(s)}$	-1,66
$\text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}_{(s)}$	-1,18
$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}_{(s)}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$	-0,44
$\text{Cr}^{2+}_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}_{(aq)}$	-0,41
$\text{Co}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Co}_{(s)}$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}_{(s)}$	-0,25
$\text{Sn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}_{(s)}$	-0,14

$\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}_{(s)}$	-0,13
$2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$	0,00
$\text{Sn}^{4+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}_{(aq)}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	+0,34
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-_{(aq)}$	+0,40
$\text{Cu}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	+0,52
$\text{I}_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-_{(aq)}$	+0,54
$2\text{H}^+_{(aq)} + \text{O}_{2(g)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$	+0,68
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	+0,77
$\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$	+0,80
$4\text{H}^+_{(aq)} + 2\text{NO}_3^-_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{NO}_{2(g)}$	+0,80
$\text{Hg}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_{(l)}$	+0,85
$4\text{H}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)} + 3e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{NO}_{(g)}$	+0,96
$\text{Br}_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-_{(aq)}$	+1,07
$14\text{H}^+_{(aq)} + \text{CrO}_7^{2-}_{(aq)} + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 7\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+1,33
$\text{Cl}_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-_{(aq)}$	+1,36
$\text{Au}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow \text{Au}_{(s)}$	+1,50
$8\text{H}^+_{(aq)} + \text{MnO}_4^-_{(aq)} + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+1,51
$2\text{H}^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{2(aq)} + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	+1,78
$\text{F}_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-_{(aq)}$	+2,87

Experimentalmente, foi medido o potencial padrão de cada eletrodo, acoplando-os ao eletrodo padrão de hidrogênio e medindo-se a diferença de potencial por meio de um voltímetro ou um galvanômetro. Observe o exemplo do zinco:



O sentido do fluxo de elétrons mostra que o eletrodo de hidrogênio possui maior capacidade de sofrer redução do que o de zinco. Logo,

$$E^{\circ}_{\text{red}}(\text{hidrogênio}) > E^{\circ}_{\text{red}}(\text{zinco})$$

e o voltímetro registra uma diferença de potencial (d.d.p.) igual a 0,76 V. Como a d.d.p. é sempre dada por

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{maior}) - E^{\circ}_{\text{red}}(\text{menor})$$

e o  $E^{\circ}_{\text{red}}(\text{hidrogênio})$  é zero por convenção, tem-se

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{red}}(\text{hidrogênio}) - E_{\text{red}}(\text{zinco})$$

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

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

O valor negativo indica que o zinco possui potencial padrão de eletrodo menor do que o do hidrogênio, e sofre oxidação quando reage com  $H_2$ . Dessa forma, pode-se generalizar:

- $E^{\circ}_{red} > 0$  (positivo)  $\Rightarrow$  eletrodo sofre redução mais facilmente do que o hidrogênio.
- $E^{\circ}_{red} < 0$  (negativo)  $\Rightarrow$  eletrodo sofre oxidação mais facilmente do que o hidrogênio.

## OBSERVAÇÕES

- 1.** A IUPAC recomenda que os trabalhos eletroquímicos sejam realizados com potenciais de redução.

- 2.** No esquema da determinação dos potenciais, o eletrodo de hidrogênio, que é gasoso, consiste, na prática, em uma placa de platina porosa, que tem a propriedade de adsorver o gás hidrogênio em seus poros, formando-se uma camada de hidrogênio sobre a placa. A platina não participa da reação, pois é inerte.

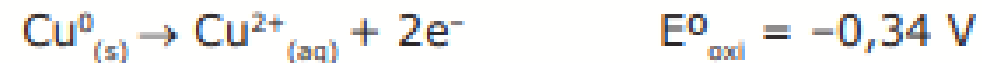
3. O processo de redução é inverso ao processo de oxidação.

### Redução



O inverso é:

### Oxidação



Logo, o potencial de redução é igual ao potencial de oxidação, com o sinal trocado.

$$E^{\circ}_{\text{red}} = -E^{\circ}_{\text{oxi}}$$

4. Para se calcular o potencial de eletrodo a 25 °C e 1 atm, porém em concentrações diferentes de 1 mol.L<sup>-1</sup>, utiliza-se uma equação matemática denominada equação de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log [ ]$$

Em que

$E^{\circ}$  = potencial padrão;

$E$  = potencial a 25 °C com soluções de concentrações em mol.L<sup>-1</sup> quaisquer;

0,059 = valor experimental constante a 25 °C;

$n$  = número de elétrons envolvidos na reação;

[ ] = concentração em mol.L<sup>-1</sup> da solução.



# Como prever a espontaneidade dos processos eletroquímicos

Serão utilizados, para tais previsões, os potenciais de redução.

- O elemento de maior  $E^{\circ}_{\text{red}} \Rightarrow$  reduz
- O elemento de menor  $E^{\circ}_{\text{red}} \Rightarrow$  oxida

**Exemplo 1:** Reação entre alumínio e ferro.



Como o alumínio possui o menor  $E^{\circ}_{\text{red}}$ , ele sofrerá oxidação. Para se obter a equação da reação que ocorre entre os dois elementos, mantém-se a semirreação do ferro e inverte-se a equação do alumínio.



Observe ainda que o número de elétrons envolvidos nas semirreações não é o mesmo. Para balancear essas equações, multiplica-se a semirreação do ferro por 3 e a do alumínio por 2.

Observe que, somando-se as duas semirreações, é obtida a reação global e, somando-se os dois potenciais, é obtida a d.d.p. da reação. Ainda se deve verificar que, ao se multiplicar as reações, os potenciais não variam com as quantidades.

**Semirreação de redução:**



**Semirreação de oxidação:**



**Reação global:**



# Conclui-se que:

- Quando uma reação possui  $\Delta E^{\circ} > 0$ , a reação é espontânea e produz energia elétrica (pilha).
- Quando uma reação possui  $\Delta E^{\circ} < 0$ , a reação é não espontânea e, para ocorrer, consome energia elétrica (eletrólise).

A d.d.p. de uma reação pode ser calculada a partir dos potenciais de redução.

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(\text{oxidante}) - E^{\circ}(\text{reductor})$$

ou

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{maior}) - E^{\circ}_{\text{red}}(\text{menor})$$