

# ELETROQUÍMICA

Prof. Gianluca C. Azzellini  
Instituto de Química – USP



## ÍNDICE

<b>1. Introdução.....</b>	<b>03</b>
<b>2. Células Eletroquímicas.....</b>	<b>04</b>
<b>2.1 Células Galvânicas.....</b>	<b>04</b>
<b>3. Potenciais de Célula e Potenciais de Redução.....</b>	<b>09</b>
<b>4. Baterias.....</b>	<b>15</b>
<b>5. Equação de Nernst: Sistemas Eletroquímicos que Não se Encontram na Condição Padrão.....</b>	<b>16</b>
<b>5.1 Equação de Nernst e Pilhas de Concentração.....</b>	<b>20</b>
<b>6. Reações de Transferência de Elétrons e Espontaneidade.....</b>	<b>23</b>
<b>6.1 Correlações de <math>E^0</math> com <math>\Delta G^0</math> e <math>K</math>.....</b>	<b>24</b>
<b>7. Células Eletrolíticas.....</b>	<b>26</b>
<b>8. Bibliografia.....</b>	<b>29</b>

## Eletroquímica

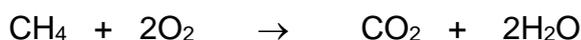
### 1. Introdução

Tratamos qualitativamente de um tipo de transformação química baseada em processos de transferência de elétrons. As reações de transferência de elétrons são, na verdade, a base de dois processos fundamentais da manutenção da vida na Terra, uma vez que a fotossíntese utiliza energia luminosa para iniciar uma série de eventos de transferência de elétrons e na cadeia respiratória oxigênio molecular é reduzido até água.

As reações de combustão, que constituem hoje um dos principais meios de obtenção de energia, assim como a corrosão de metais que é um grande problema da utilização destes materiais, também são reações de transferência de elétrons.

Em um processo de transferência de elétrons a espécie que perde elétrons se *oxida* enquanto a espécie que recebe os elétrons se *reduz*. As reações de transferência de elétrons são então denominadas de reação de óxido-redução, ou de forma abreviada reações *redox*.

Em uma reação típica de combustão, por exemplo, quando metano reage completamente com oxigênio formando dióxido de carbono e água como ilustrado abaixo, ocorre uma variação do número de oxidação do carbono de -4 para +4 e do oxigênio molecular de zero para -2 (tanto no dióxido de carbono como na água) e o hidrogênio mantém seu número de oxidação em +1 no reagente (CH<sub>4</sub>) e no produto (H<sub>2</sub>O).



CH <sub>4</sub>		O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O	
C= -4	H= +1	O= zero (0)	C= +4	O= -2	H= +1	O= -2

O carbono transferiu elétrons para o oxigênio molecular e se oxidou, logo o oxigênio se reduziu e temos uma reação redox.

Neste capítulo trataremos mais particularmente da Inter conversão das energias química e elétrica, sendo a área da química relacionada a este tópico denominada *eletroquímica*.

## 2. Células Eletroquímicas

Um dispositivo eletroquímico que viabiliza a ocorrência de uma reação redox sem o necessário contato entre os reagentes e os produtos formados em cada compartimento é denominado de *célula eletroquímica*.

As células eletroquímicas podem ser classificadas em função da espontaneidade do processo de transferência de elétrons em questão. Quando o processo redox é *espontâneo* a célula eletroquímica é denominada de **célula galvânica** ou **voltaica** e quando o processo é *não espontâneo* de **célula eletrolítica**.

Em uma célula galvânica um processo redox espontâneo gera uma corrente elétrica, enquanto em uma célula eletrolítica uma corrente elétrica externa conduz uma reação não espontânea. Portanto, o princípio de funcionamento destas células é justamente o inverso uma em relação à outra.

### 2.1 Células Galvânicas

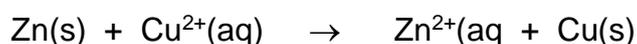
As células galvânicas ou voltaicas recebem esse nome em homenagem a Luigi Galvani e Alessandro Volta, dois pesquisadores italianos que realizaram estudos eletroquímicos pioneiros nesta área no século XVIII.

Vamos inicialmente examinar o que ocorre, quando uma placa de zinco sólido (Zn(s)) é inserida em uma solução aquosa de íons cobre(II) (Cu<sup>2+</sup>(aq)).

Após certo tempo da inserção da placa na solução podem ser observadas as seguintes transformações:

- A coloração azul característica de soluções de Cu<sup>2+</sup>(aq) diminui.
- A placa de zinco se desgasta perdendo massa e sobre ela se deposita uma fina camada de um sólido escuro.
- Uma análise da solução mostra que agora também que além dos íons Cu<sup>2+</sup>(aq), também são encontrados íons Zn<sup>2+</sup>(aq).

Essas observações podem ser explicadas considerando o processo redox espontâneo indicado abaixo:



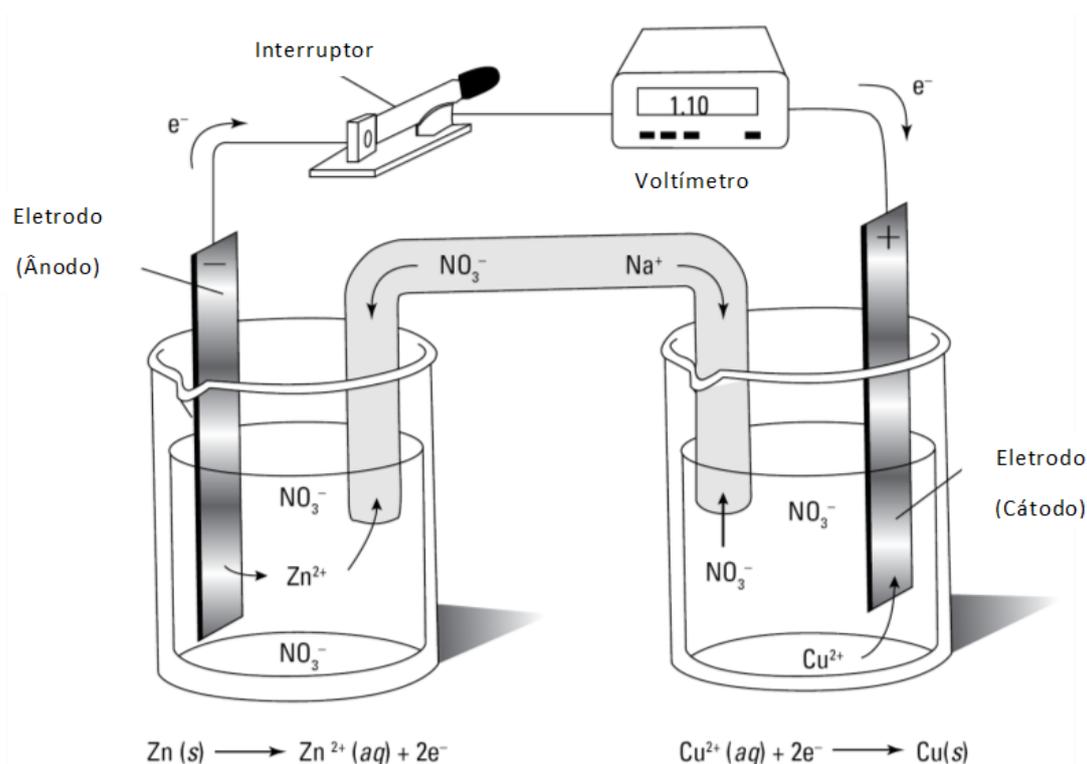
Segundo esta reação redox a diminuição da coloração azul se deve à transformação dos íons  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  em  $\text{Cu}(\text{s})$  que corresponde ao sólido escuro que se deposita na superfície da placa de zinco. Por sua vez a placa de  $\text{Zn}(\text{s})$  se desgasta, pois está sendo transformada em íons  $\text{Zn}^{2+}$  que agora estão na solução. Portanto a placa de zinco é oxidada (ocorre um aumento do número de oxidação de 0 para +2) e os íons  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  são reduzidos (ocorre uma redução do número de oxidação de +2 para 0). Podemos dizer que os íons  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  correspondem ao *agente oxidante* ou simplesmente *oxidante* pois eles são os responsáveis pela *oxidação* do  $\text{Zn}(\text{s})$  e por sua vez o  $\text{Zn}(\text{s})$  é o *agente redutor* ou simplesmente *redutor* pois origina a redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}(\text{s})$ .

O processo global pode ser separado em “semi-reações” dos correspondentes processos de oxidação e a redução:



Quando a reação é conduzida pela imersão da placa de zinco na solução de íons cobre a transferência de elétrons é feita diretamente da placa de  $\text{Zn}(\text{s})$  para os íons  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  em solução e a entalpia da reação é dissipada no ambiente na forma de calor. Entretanto se a reação é conduzida agora em um dispositivo constituído de uma placa de  $\text{Zn}(\text{s})$  inserida em uma solução de  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  e conectada por um fio condutor a placa de  $\text{Cu}(\text{s})$  inserida em uma solução de  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ , parte da energia química liberada pela reação é convertida em energia elétrica, a qual pode então ser utilizada para a realização de trabalho. As placas metálicas são denominadas eletrodos e é através da superfície dos eletrodos que ocorrem os processos redox em cada compartimento.

A representação desta célula galvânica se encontra na Figura 1.



**Figura 1. Representação de uma célula galvânica. As placas metálicas são denominadas de eletrodos e estão mergulhadas em soluções de um sal de um cátion do mesmo metal que a placa (Zn/Zn<sup>2+</sup>; Cu/Cu<sup>2+</sup>). As placas são conectadas por um condutor metálico sendo que a este condutor podem ser inseridos um interruptor e um multímetro para medir a diferença de potencial que se estabelece no sistema. As soluções em cada compartimento encontram-se conectadas por um tubo em U invertido, denominado de *ponte salina*, que contém um gel embebido em uma solução de um eletrólito inerte, como por exemplo, NaNO<sub>3</sub>. A ponte salina tem a função de corrigir o desequilíbrio de carga criado pela liberação de cátions Zn<sup>2+</sup> no compartimento onde ocorre a oxidação do Zn(s), resultando em uma carga líquida positiva, e no outro compartimento a retirada de cátions Cu<sup>2+</sup> que resulta em uma carga líquida negativa.**

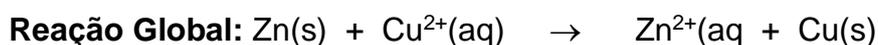
A célula galvânica mostrada na Fig. 1 que funciona pela reação entre o sistema Zn(s)/Cu<sup>2+</sup>(s), recebe o nome particular de *pilha de Daniell* em homenagem a John Daniell que a elaborou no início do século XIX.

Vemos que a reação é a mesma que discutimos no caso da inserção da placa de Zn(s) na solução de Cu<sup>2+</sup>(aq), só que agora a reação ocorre em compartimentos separados sendo os elétrons transferidos do Zn para o Cu<sup>2+</sup> pelo fio.

O eletrodo em que ocorre a oxidação é denominado de **ânodo** e o eletrodo no qual ocorre a redução denominado de **cátodo**. Podemos agora repetir as semi-reações denominando-as pelo tipo de eletrodo:



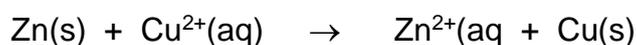
A soma das duas reações nos fornece a reação global.



Para manter o equilíbrio eletrostático nos dois compartimentos os ânions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> movem-se através da ponte salina do compartimento catódico para o anódico e os cátions Na<sup>+</sup> e Zn<sup>2+</sup> fluem para o compartimento catódico.

Embora a carga efetiva nos eletrodos seja muito pequena, os eletrodos são assinalados com os sinais positivo (+) e negativo (-). Como o fluxo de elétrons se dá a partir do ânodo, o ânodo recebe o sinal negativo (-) enquanto o cátodo recebe o sinal positivo. Portanto o fluxo de elétrons ocorre do pólo negativo para o pólo positivo.

Podemos usar uma notação característica de modo a simplificar a representação de uma célula galvânica. Para a reação:



podemos escrever a seguinte notação:



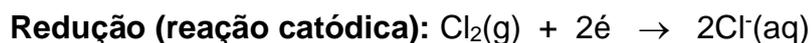
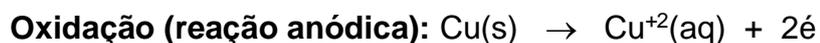
Nesta notação o ânodo é sempre representado do lado esquerdo, sendo a linha vertical ( | ) representativa da separação entre o eletrodo sólido e a solução (separação entre fases

físicas distintas). Os dois traços verticais representam a ponte salina, e o cátodo é representado sempre do lado direito. Os eletrodos delimitam os extremos esquerdo e direito e as soluções ficam entre os eletrodos e a ponte salina. Como os elétrons se movem do ânodo para o cátodo através do circuito externo podemos ler esta representação como: Zn é oxidado à  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  é reduzido a Cu.

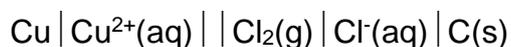
Consideremos uma célula galvânica que envolve uma reação com um componente gasoso e um eletrodo de grafite (carbono) para o processo global:



As duas semi-reações são:

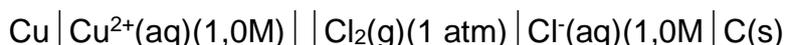


Na notação simplificada fica:

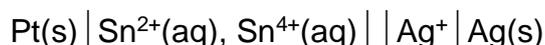


Vemos que neste caso temos no compartimento catódico três componentes com estados físicos diferentes, logo cada um deles é separado pelo traço vertical. Adicionalmente temos um eletrodo inerte (grafite, C) que não participa da reação redox. Percebemos isso pois não existe nenhum reagente/produto no cátodo derivado de carbono.

Esta notação pode ainda representar a célula eletroquímica de forma mais detalhada indicando as concentrações dos íons e a pressão dos gases:



Exemplo: Faça a representação da reação que ocorre na célula correspondente à notação simplificada abaixo:



*Resolução:*

Como em ambas as extremidades temos os eletrodos, o ânodo é um eletrodo de platina (Pt(s)) que é um eletrodo inerte pois neste compartimento não existe nenhum íon de platina. O cátodo é um eletrodo de prata, neste caso participa efetivamente da reação pois está em contato com o seu respectivo cátion (Ag<sup>+</sup>). A reação no ânodo corresponde a um processo de oxidação, portanto:



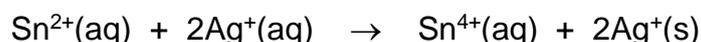
A reação catódica é de redução, logo:



Observamos que o número de elétrons das reações de oxidação e redução não são os mesmos, isto implica que antes de escrevermos a reação global devemos fazer o devido balanceamento. Podemos por exemplo, multiplicar a reação de redução por 2:



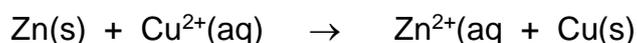
A reação global fica então:



### 3. Potenciais de Célula e Potenciais Padrão de Redução

Considerando novamente a célula de Daniell, os elétrons se movem através do circuito externo da placa de zinco para a placa de cobre devido a um potencial elétrico denominado de **força eletromotriz (fem)**, também conhecido como **potencial da célula (E)** ou **voltagem da célula**.

O **potencial padrão da célula  $E^0$**  é o potencial da célula quando todos os reagentes e produtos se encontram em seus estados padrão: solutos na concentração de 1 M, gases na pressão parcial de 1 atm, sólidos e líquidos na forma pura, na temperatura especificada de 25°C. Por exemplo, para a reação:



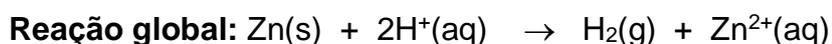
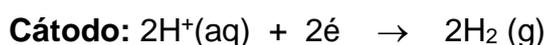
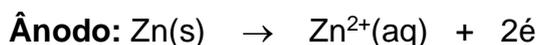
o potencial padrão é o potencial medido quando a temperatura é 25°C, os eletrodos são constituídos de Zn(s) e Cu(s) puros e concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  são 1 M.

Realizando a medida do potencial deste sistema nestas condições, o potencial medido é 0,76V.

O potencial padrão de qualquer célula galvânica corresponde à soma dos potenciais padrão das semi-reações de oxidação ( $E^0_{\text{ox}}$ ) e redução ( $E^0_{\text{red}}$ ):

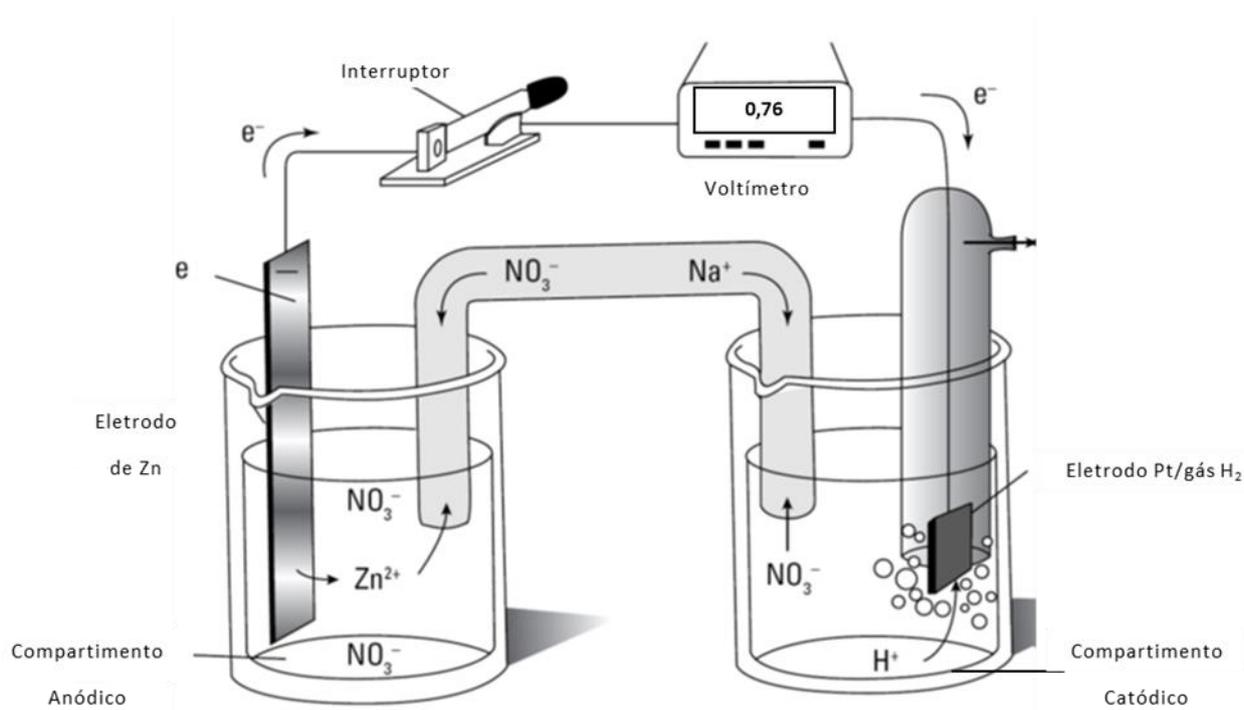
$$E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{ox}} + E^0_{\text{red}}$$

Consideremos por exemplo, uma célula na qual íons  $\text{H}^+(\text{aq})$  são reduzidos à gás  $\text{H}_2$  e Zn(s) é oxidado íons  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ . As semi-reações são mostradas abaixo e a célula se encontra esquematizada na Figura 2.



O potencial padrão medido para esta célula é 0,76V e corresponde aos potenciais combinados das semi-reações de redução e oxidação:

$$E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{ox}} + E^0_{\text{red}} = 0,76\text{V}$$



**Figura 2. Representação de célula galvânica para o processo:**



Se pudéssemos calcular os potenciais das reações individuais de cada semi-reação, poderíamos combinar estes valores para obter valores  $E^0$  para outras reações. Entretanto, não é possível medir o potencial para um único eletrodo, somente a diferença de potencial entre dois eletrodos.

Para suplantar esta restrição, podemos escolher uma semi-célula padrão como ponto de referência, atribuindo um potencial arbitrário, de forma que seja possível obter potenciais para outras semi-reações relativas a esta semi-célula padrão.

A semi-célula padrão de referência escolhida foi a semi-célula que consiste de um eletrodo de platina em contato com gás  $\text{H}_2$  e íons  $\text{H}^+(\text{aq})$  na condição padrão (1atm de  $\text{H}_2(\text{g})$ , 1M  $\text{H}^+(\text{aq})$ , temperatura  $25^\circ\text{C}$ ). Para esta semi-célula é atribuído o valor de potencial 0V (zero Volt), tanto para o processo de redução como de oxidação, sendo denominada de **eletrodo padrão de hidrogênio**.

Vemos então que com esta definição o potencial padrão da reação de oxidação

$\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$  é 0,76V uma vez que o potencial da célula foi obtido com o eletrodo padrão de hidrogênio.

$$\begin{array}{ccccc}
 E_{\text{célula}} = & E_{\text{ox}}(\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}) & + & E_{\text{red}}(2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2) & \\
 \downarrow & \downarrow & & \downarrow & \\
 0,76 \text{ V} & ? & & 0,0\text{V} & 
 \end{array}$$

Temos então que potencial  $E_{\text{ox}}(\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}) = 0,76\text{V}$ .

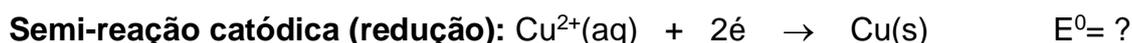
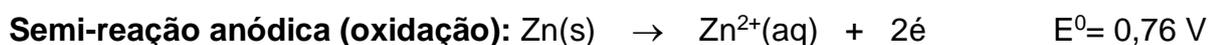
Entretanto, existe uma padronização adicional de que os potenciais padrão são definidos para o processo de redução, logo são os **potenciais padrão de redução**. Como a reação na qual o par  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  participa na célula com o eletrodo padrão de hidrogênio é de oxidação, isto significa que o potencial padrão de redução apresenta o mesmo valor em módulo, porém o sinal contrário.

Temos então para o processo inverso:



Quando medimos o potencial para a célula de Daniell representada na figura 1 nas condições padrão ( $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$ ) o valor obtido 1,1 V.

Conhecendo o potencial padrão de redução do par  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  podemos obter o potencial padrão da reação  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .



Temos então:

$$E^{\circ}_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{ox}} + E^{\circ}_{\text{red}} = 1,10\text{V}$$

$$1,10 = 0,76 + E^{\circ}_{\text{red}}$$

$$E^{\circ}_{\text{red}} = 1,10 - 0,76 = +0,34\text{V}$$

Como a reação  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$ , já é um processo de redução não é necessário fazer nenhuma inversão do sinal do potencial obtido e este é o **potencial padrão de redução**.

Utilizando células galvânicas em que se utiliza o eletrodo padrão de hidrogênio nas condições padrão ou outras reações em que se conhece o potencial padrão de uma das semi-reações e medindo o potencial da célula como fizemos no exemplo acima foi possível estabelecer uma Tabela de potenciais padrão de redução de várias semi-reações.

**Tabela I Potenciais padrão de redução em solução aquosa, 25 °C.**

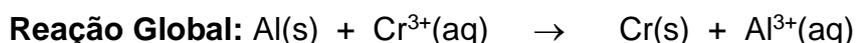
Elemento	Semi-reação de redução	Potencial padrão de redução $E^{\circ}$ , Volts
Li	$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Li}$	-3.045
K	$\text{K}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{K}$	-2.925
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ca}$	-2.87
Na	$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Na}$	-2.714
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Mg}$	-2.37
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Al}$	-1.66
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}$	-0.763
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cr}$	-0.74
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}$	-0.44
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cd}$	-0.403
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ni}$	-0.25
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Sn}$	-0.14
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{H}_2$	$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2$	0.000
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}$	+0.337
$\text{I}_2$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{I}^{-}$	+0.535
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Hg}$	+0.789
Ag	$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}$	+0.799
$\text{Br}_2$	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Br}^{-}$	+1.08
$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Cl}^{-}$	+1.360
Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Au}$	+1.50
$\text{F}_2$	$\text{F}_2 + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{F}^{-}$	+2.87

*Exemplo*

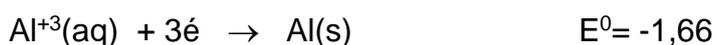
O potencial padrão da célula galvânica representada de forma resumida abaixo é 0,92V. Utilizando o potencial padrão de redução padrão da semi-reação  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  da Tabela I, calcule o potencial padrão de redução para a reação  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$ .

*Resolução:*

Pela representação simplificada da célula podemos estabelecer as duas semi-reações desta célula galvânica:



O potencial padrão de redução obtido na Tabela I para a semi-reação de redução de  $\text{Al}^{3+}$  é:



Na célula galvânica o processo que ocorre é a oxidação, portanto o potencial padrão é **1,66V**.

Conhecendo o potencial da célula e de uma das semi-reações podemos calcular o potencial padrão de redução da outra semi-reação:

$$E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{ox}} + E^0_{\text{red}} = 0,92\text{V}$$

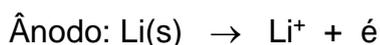
$$0,92 = 1,66 + E^0_{\text{red}}$$

$$E^0_{\text{red}} = 0,92 - 1,66 = -0,74\text{V}$$

O cálculo está de acordo com o potencial padrão encontrado para esta semi-reação na Tabela I.

#### 4. Baterias

As baterias se constituem na principal aplicação prática das células galvânicas. Existem inúmeros tipos de baterias (pilhas) e descreveremos o funcionamento das baterias recarregáveis de lítio. O ânodo é formado por um ânodo do próprio metal ou do metal disperso em um eletrodo de grafite. O cátodo é um óxido ou sulfeto metálico que tem a capacidade de incorporar os íons  $\text{Li}^+$  formados na oxidação do ânodo. O eletrólito é um sal de lítio, geralmente  $\text{LiClO}_4$ , disperso em um solvente orgânico e mais recentemente têm sido também empregados polímeros eletrolíticos sólidos que podem transportar íons de  $\text{Li}^+$ . As reações anódicas e catódicas são exemplificadas abaixo:



As baterias de lítio apresentam a vantagem de serem extremamente leves quando comparadas com outros tipos de pilhas e possuem uma alta voltagem associada (potencial da pilha). O lítio possui o maior valor de potencial de oxidação comparado com os outros metais e devido à sua baixa massa atômica apenas 6,94g de lítio fornecem 1mol de elétrons. Devido a sua alta eficiência, leveza e durabilidade (vida útil em função dos vários ciclos de utilização) estas baterias são as que se utilizam em telefones celulares, câmeras, computadores e equipamentos eletrônicos multimídia portáteis.

Obs: **O Prêmio Nobel em Química de 2019** foi conferido a John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akira Yoshino, que desenvolveram as baterias de Li.

## 5. Equação de Nernst: Sistemas Eletroquímicos que Não se Encontram na Condição Padrão

Como já mencionado neste Capítulo se faz necessária a obtenção dos potenciais de semi-reações em uma condição padronizada de tal forma que se possa estabelecer um parâmetro que indique a tendência termodinâmica de um processo redox. Também como já mencionado, para a reação de redução de íons  $H^+(aq)$  com a respectiva formação de  $H_2(g)$  é atribuído o valor de 0,0V e os demais pares redox são medidos em relação a esta reação, sendo mantida a condição dos reagentes de concentração 1 M, se gasosos pressão de 1 atm, sólidos puros como eletrodos no caso da formação de sólidos.

Utilizando os potenciais padrão das semi-reações, podemos estabelecer o potencial padrão de uma reação, assim como de uma célula galvânica.

Entretanto, quando atribuímos o valor de potencial para uma célula galvânica, por exemplo de 1,10V para a pilha de Daniell, este valor corresponde à medida do potencial da célula *imediatamente após a sua montagem na condição padrão*. A partir do momento em que os compartimentos anódicos e catódicos são conectados o processo redox tem início e a condição padrão não se mantém, sendo observada uma variação do potencial da célula à medida em que o processo redox se desenvolve, até ser atingida a condição de equilíbrio da célula em que não existe mais passagem efetiva de corrente e o potencial do sistema atinge o valor de 0,0 V.

A equação de Nernst viabiliza a obtenção dos potenciais de sistemas redox que não se encontram na condição padrão sendo sua expressão apresentada abaixo:

$$E = E^0 - \frac{2,303 RT}{nF} \log Q$$

E= Potencial da célula (V)

$E^0$ = Potencial padrão da reação (V)

R= Constante dos gases (8,314 J/mol.K)

T= Temperatura absoluta (K)

n= Número de elétrons envolvidos na reação redox

F= Constante de Faraday (96.485 J/V.mol é)

Q= Quociente de reação (assumindo expressão de um processo de equilíbrio)

A 25°C temos que:

$$\frac{2,303 RT}{F} = 0,0592$$

e a equação de Nernst pode ser escrita:

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

Para condições de operação em temperaturas diferentes de 25°C, basta recalcular o termo:

$$\frac{2,303 RT}{F}$$

Uma generalização adicional pode ser realizada considerando uma semi-reação de redução genérica:



Neste caso Ox corresponde à espécie oxidada e Red à espécie reduzida conjuntamente com x e y os coeficientes estequiométricos vemos que o quociente de reação para a semi-reação de redução será  $Q = [\text{Red}]^y / [\text{Ox}]^x$ , aplicando na equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Red}]^y}{[\text{Ox}]^x}$$

Obviamente, esta expressão só tem valor para uma semi-reação de redução e serve apenas para ilustrar a aplicação de Q na equação de Nernst.

Exemplificando, para a semi-reação  $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^0$  temos que a expressão da constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{[\text{Red}]^y}{[\text{Ox}]^x} = \frac{[\text{Zn}^0]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

Portanto a equação de Nernst para este processo:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

e sendo  $E^0 = -0,76V$ :

$$E = -0,76 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

Podemos agora calcular o potencial desta semi-reação, por exemplo, para a concentração  $[Zn^{2+}] = 0,10M$ , ou seja, uma concentração dez vezes menor que a condição padrão:

$$E = -0,76 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{0,10} = -0,79$$

Nesta condição o valor do potencial de redução se torna ligeiramente mais negativo (menos favorável; obs: vamos abordar a espontaneidade da reação eletroquímica ao longo do capítulo no item **6**), o que é condizente com a menor concentração de  $Zn^{2+}$  segundo o princípio de Le Chatelier.

Podemos analisar agora esta mesma semi-reação no sentido inverso, ou seja, no processo de oxidação na mesma condição de  $[Zn^{2+}]$ ; neste caso:



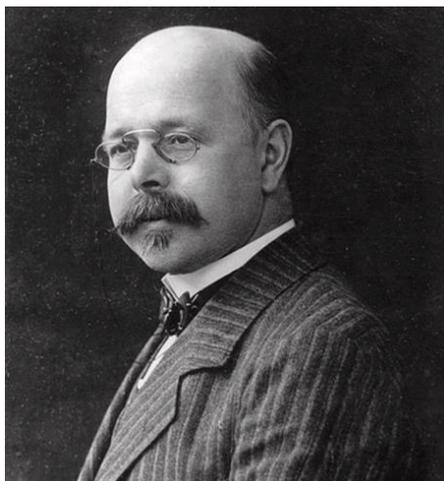
Sendo agora  $Q$ :

$$Q = \frac{0,1}{1} \Rightarrow \log Q = \log 0,1 = -1$$

Aplicando estes valores na equação de Nernst, fica:

$$E = +0,76 - \frac{0,0592}{2} \times (-1) = 0,79V$$

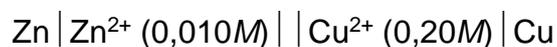
Vemos que agora o potencial se torna ligeiramente mais positivo pois a  $[Zn^{2+}]$  é menor é o equilíbrio precisa ser deslocado no “sentido da oxidação” para aumentar a  $[Zn^{2+}]$ .



**Figura 3. Walther Nernst (1864 – 1941): Físico-químico alemão que elaborou a “Equação de Nernst” em 1889. Neste mesmo ano estabeleceu o conceito de “produto de solubilidade”. Em 1906 enunciou o “Terceiro Princípio da Termodinâmica”.**

*Exemplo:*

Calcule o potencial para a pilha de Daniell fora da condição padrão segundo a condição abaixo:



O quociente de reação (Q) para este processo é:

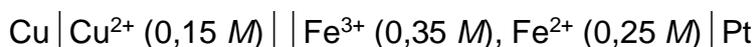
$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{0,01}{0,2} = 0,05$$

Como vimos anteriormente para esta reação  $E^0 = 1,10 \text{ V}$ ; portanto a equação de Nernst fica:

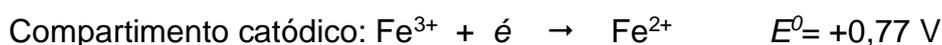
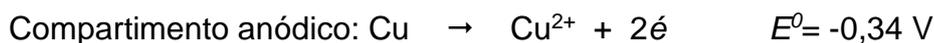
$$E = 1,10 - \frac{0,0592}{2} \log 0,05 = 1,14V$$

*Exemplo:*

Calcule o potencial desenvolvido pela célula representada abaixo:



Inicialmente precisamos elaborar cada uma das semi-reações e a reação total:



Portanto  $E^0$  da reação é:  $0,77 - 0,34 = 0,43\text{V}$

A partir da reação global é possível montar o quociente de reação:

$$Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = \frac{(0,25)^2 \cdot (0,15)}{(0,35)^2} = 0,0115$$

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

$$E = 0,43 - \frac{0,0592}{2} \log 0,0115 = 0,43 + [(-0,02960) \times (-1,94)] = 0,49\text{V}$$

## 5.1 Equação de Nernst e Pilhas de Concentração

A equação de Nernst mostra como a relação das concentrações de uma célula determina o valor do potencial desenvolvido na célula eletroquímica. Usando este princípio é possível construir uma célula em que tanto no compartimento catódico como anódico temos os mesmos componentes, bastando que as concentrações dos reagentes em cada compartimento sejam diferentes. Uma célula galvânica que opera segundo este princípio é denominada de “**pilha de concentração**”.

*Exemplo:*

Considere uma pilha de concentração baseada em íons  $\text{Cu}^{2+}$  e eletrodos de  $\text{Cu}^0$  à  $25^\circ\text{C}$ , que em um dos compartimentos tem-se uma solução  $0,10\text{ M}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  em contato com um eletrodo de  $\text{Cu}$  e no outro uma solução  $1,0\text{ M}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  em contato com outro eletrodo de  $\text{Cu}$ . Quando estes dois compartimentos estiverem devidamente conectados com um fio metálico e a ponte salina pergunta-se:

a) Qual é o processo redox que ocorre em cada compartimento? A partir da resposta indique qual serão os compartimentos anódico e catódico e faça a representação da pilha.

Pelo Princípio de Le Chatelier podemos deduzir que no compartimento em que se encontra a solução de  $\text{Cu}^{2+}$  *menos concentrada* (neste exemplo  $0,10\text{ M}$ ) deve ocorrer oxidação do eletrodo de  $\text{Cu}$ , de tal forma a aumentar a concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$ :



Portanto, neste compartimento ocorre oxidação e o compartimento é anódico.

Por sua vez, no compartimento em que temos a solução de  $\text{Cu}^{2+}$  *mais concentrada* (neste exemplo  $1,0\text{ M}$ ) deve ocorrer redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , de tal forma a diminuir a concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$ :



Portanto, neste compartimento ocorre redução e o compartimento é catódico.

A representação da célula por definição fica:



b) Determine a voltagem produzida por esta pilha

Para determinar o potencial desenvolvido pela pilha utilizamos a equação de Nernst e para tal temos:

i) determinação  $E^0$  reação:



Temos então  $E^0 = 0,0\text{V}$

ii) estabelecimento do quociente de reação:

A  $[\text{Cu}^{2+}]$  no compartimento que ocorre redução é  $1,0\text{M}$  e no compartimento que ocorre oxidação é  $0,10\text{M}$ ; podemos considerar que o *reagente* corresponde à solução mais concentrada e que o *produto* corresponde à solução mais diluída então podemos estabelecer o quociente  $Q$  como:

$$Q = \frac{[\text{diluída}]}{[\text{concentrada}]} = \frac{0,10}{1,0} = 0,10$$

Aplicando os valores na equação temos:

$$E = 0,0 - \frac{0,0592}{2} \log 0,10 = 0,03\text{V}$$

Obs: Se considerássemos o quociente de reação como:

$$Q = \frac{[\text{concentrada}]}{[\text{diluída}]} = \frac{1,0}{0,10} = 10$$

Teríamos:

$$E = 0,0 - \frac{0,0592}{2} \log 10 = -0,03\text{V}$$

Percebemos que o potencial da célula é negativo e não seria um processo espontâneo e para que o processo ocorresse deveríamos aplicar um potencial externo para viabilizar a reação (vide item 7: Células Eletrolíticas).

Portanto, em uma célula de concentração a reação se dá sempre no sentido da mais concentrada para a mais diluída.

## 6. Reações de Transferência de Elétrons e Espontaneidade

A variação da energia livre de Gibbs, associada a qualquer reação química, é o parâmetro adequado para prever a espontaneidade da mesma. Portanto, podemos supor que a energia livre está associada à força eletromotriz de uma célula. A junção de ambos os conceitos em uma única equação pode ser descrita por:

$$\Delta G^0 = - nFE^0$$

Essa equação nos fornece a transformação de energia livre padrão,  $\Delta G^0$ , que acompanha um processo eletroquímico, em função dos mols de elétrons transferidos ( $n$ ), a constante de Faraday (96 500 C/mol  $e^-$ ) e o potencial padrão  $E^0$  da célula.

Portanto, para uma **reação espontânea** teremos:

$$\Delta G^0 < 0 \text{ e } E^0_{\text{célula}} > 0$$

E não acontecem espontaneamente reações eletroquímicas nas células onde:

$$\Delta G^0 > 0 \text{ e } E^0_{\text{célula}} < 0$$

A diferença de potencial medida instantaneamente quando uma célula é montada nas condições padrão é conhecida como força eletromotriz padrão ou potencial padrão da célula. Se alterarmos fatores como a concentração, a temperatura ou os reagentes (metais) certamente terá uma alteração na força eletromotriz ou diferença de potencial da célula,  $E_{\text{célula}}$ . Por exemplo, na célula de Daniel após um tempo de funcionamento, a concentração de  $Zn^{2+}$  aumenta na meia célula, com o desgaste do eletrodo. Na meia célula de cobre por sua vez, a concentração de  $Cu^{2+}$  diminui, aumentando a massa do eletrodo. Desta forma, a diferença de potencial  $E_{\text{célula}}$  é alterada. Como consequência, a pilha para de funcionar quando o equilíbrio químico é atingido, ou seja, quando a **energia livre** ( $\Delta G$ ) for igual a zero.

## 6.1 Correlações de $E^0$ com $\Delta G^0$ e $K$

i) A expressão da variação da energia livre de Gibbs padrão em função de  $E^0$  é:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

*Exemplo:*

A pilha de Daniell é um processo espontâneo e podemos calcular a variação de energia livre padrão para esta reação.

Para esta reação o número de mols de elétrons transferidos do Zn para o  $\text{Cu}^{2+}$  é 2 mols, portanto  $n=2$ .

A constante de Faraday é  $96.500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  e na pilha de Daniel  $E^0 = 1,10 \text{ V}$ .

Substituindo os valores na equação resulta:

$$\Delta G^0 = - (2 \text{ mol } e^-)(96500 \text{ C/mol } e^-)(1,10 \text{ V}) = -2,12 \times 10^5 \text{ J} = 212 \text{ kJ}.$$

A variação de energia livre em uma condição diferente da condição padrão também pode ser obtida levando em consideração a expressão:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

onde:

$R$ = Constante dos gases ( $8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ )

$T$ = Temperatura absoluta ( $K$ )

$Q$ = Quociente de reação (assumindo expressão de um processo de equilíbrio)

ii) Outra correlação importante é a da variação de energia livre padrão ( $\Delta G^0$ ) com a **constante de equilíbrio ( $K$ )**:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Portanto temos:

$$-nFE^0 = -RT \ln K$$

e

$$nFE^0 = RT \ln K$$

Desta igualdade podemos isolar o potencial padrão da célula ( $E^0$ ):

$$E^0 = \frac{RT \ln K}{nF}$$

Em logaritmo base 10 temos:

$$E^0 = \frac{2,303RT \log K}{nF}$$

A 25°C:

$$\frac{2,303 RT}{F} = 0,0592$$

Então:

$$E^0 = \frac{0,0592 \log K}{n}$$

e

$$\log K = \frac{nE^0}{0,0592}$$

\*Note que esta expressão pode ser obtida diretamente da Equação de Nernst, uma vez que, quando o sistema atinge o equilíbrio o potencial da célula é zero ( $E=0$ ) e então à 25°C:

$$E^0 = \frac{0,0592 \log K}{n}$$

A constante de equilíbrio ( $K$ ) também pode ser isolada da igualdade inicial:

$$\ln K = \frac{nFE^0}{RT}$$

Que a 25°C resulta:

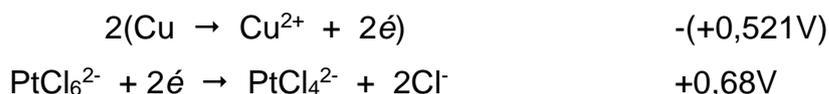
$$\ln K = \frac{nE^0}{0,0257}$$

*Exemplo:*

Calcule a partir do potencial padrão o valor da constante de equilíbrio à 25°C para a reação:



As semi-reações balanceadas com os respectivos potenciais padrão são mostrados abaixo:



$$\ln K = \frac{nFE^0}{RT}$$

Como a temperatura é 25°C temos:

$$\ln K = \frac{nE^0}{0,0257}$$

$$\ln K = \frac{(2)(0,16\text{V})}{0,0257} = 12,5$$

$$K = e^{12,5} = 2,7 \times 10^5$$

## 7. Células Eletrolíticas

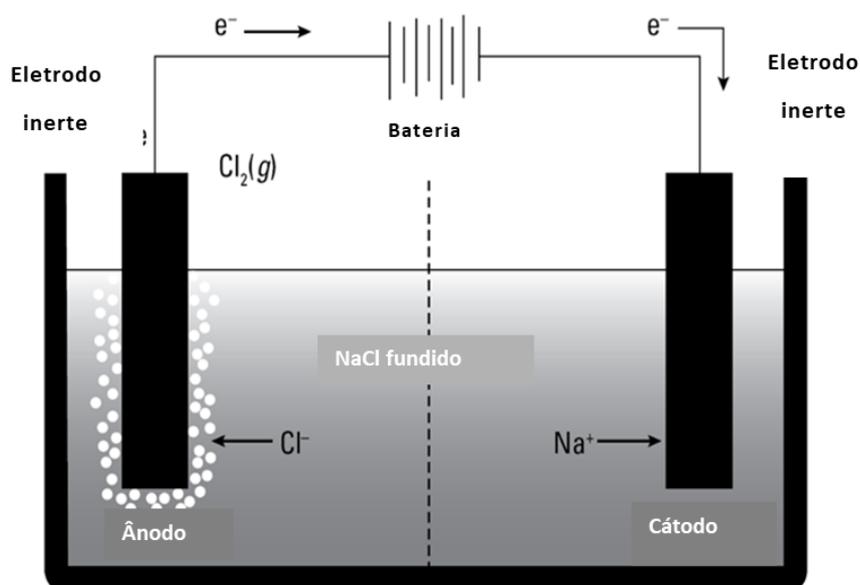
Como já discutido no início deste capítulo as células eletroquímicas que realizam reações redox não espontâneas são denominadas de **células eletrolíticas**. Nestas células é realizado o processo conhecido como *eletrólise* em uma referência à quebra de moléculas por meio da aplicação de uma corrente elétrica. Se a reação é não espontânea isto significa que é necessário fornecer energia para que o processo ocorra e neste caso a energia elétrica é a responsável pela realização do processo, sendo então convertida em energia química dos produtos da reação redox.

As células eletrolíticas são muito importantes do ponto de vista econômico e podemos mencionar a produção de alumínio metálico e a indústria álcali-cloro entre os processos mais relevantes.

Diferentemente das células galvânicas nas células eletrolíticas os eletrodos encontram-se ligados a uma bateria que irá fornecer a corrente necessária para a realização da reação redox. A bateria fornece o fluxo de elétrons para um eletrodo enquanto “puxa” elétrons do outro eletrodo. Considerando a reação não espontânea de formação de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  na eletrólise de  $\text{NaCl}(\text{l})$  (fundido) temos as seguintes semi-reações:



Nas células eletrolíticas os sinais que indicam a polaridade dos eletrodos é a contrária àquela indicada anteriormente para as células galvânicas. Nas células eletrolíticas o ânodo é considerado o pólo positivo uma vez que a bateria retira dele os elétrons e o cátodo é negativo pois é nele que chegam os elétrons na superfície do eletrodo para a reação de redução.



**Figura 4** Representação de uma célula eletrolítica de sal fundido utilizando  $\text{NaCl}$ .

A célula ilustrada acima utiliza NaCl fundido uma vez que os potenciais nos quais ocorre, por exemplo, a redução dos íons  $\text{Na}^+$  são muito superiores ( $E^0 = -2,71\text{V}$ ) aos necessários para a redução da água ( $E^0 = -0,83\text{V}$ ). Portanto se utilizarmos uma solução aquosa de NaCl ao invés do sal fundido ao aplicar o potencial necessário para a redução de  $\text{Na}^+$  iremos preferencialmente reduzir a água formando hidrogênio.

Apesar da diferença de potenciais padrão dos processos de oxidação de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$  serem menores ( $-1,36\text{V}$  versus  $-1,23$  respectivamente) uma situação similar ocorre sendo obtido no sistema preferencialmente  $\text{O}_2$  em detrimento de  $\text{Cl}_2$ .

Sob o ponto de vista econômico, entretanto, realizar um processo de eletrólise com potenciais tão altos como o da redução dos íons  $\text{Na}^+$  já é um problema, e adicionalmente mais energia é necessária para manter o sal fundido, sendo no caso do NaCl a temperatura de fusão muito alto uma vez que se trata de um sólido iônico ( $p_f = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Na indústria álcali-cloro são usadas solução saturadas de NaCl e células de membrana. Por um efeito de concentração, a oxidação de  $\text{Cl}^-$  ocorre no ânodo:



No cátodo ocorre a redução da água formando  $\text{H}_2$  e íons  $\text{OH}^-$ :



Uma membrana semi-permeável permite que ocorra a passagem de íons  $\text{Na}^+$  para o compartimento onde são gerados os íons hidróxido formando NaOH (soda cáustica). A membrana também evita o contato entre  $\text{Cl}_2$  e NaOH que resultaria na reação de desproporcionamento:



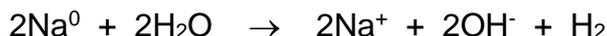
Outro método empregado na indústria álcali-cloro é o processo Castner-Kellner.

Neste processo a reação anódica é a mesma apresentada para as células de membrana sendo formado  $\text{Cl}_2$  a partir da oxidação dos íons  $\text{Cl}^-$ , entretanto é empregado um cátodo de mercúrio em que íons sódio são reduzidos à  $\text{Na}^0$  na superfície do mercúrio:



O sódio metálico se dissolve no mercúrio formando um amalgama.

Este amalgama é continuamente retirado do sistema e lavado com água expondo o Na metálico incorporado que então reage com água:



Desta forma se evita o contato entre o  $\text{Cl}_2$  gerado em um compartimento e os íons  $\text{OH}^-$  evitando a reação de desproporcionamento. O mercúrio livre de Na, retorna ao sistema para mais um ciclo de redução.

Nestes processos as membranas são caras e com o tempo acabam sendo atacadas pelos agentes oxidantes do processo. No caso do eletrodo de mercúrio um problema associado são as possibilidades de contaminação ambiental resultantes da utilização deste metal pesado.

## 8. Bibliografia

- J.B. Russell, “Química Geral”, Cap. 19, MacGraw-Hill do Brasil, 1982.
- A. Voguel, “Química Analítica Qualitativa”, Cap. I, tópicos I-35 à I-43., Editora Mestre Jou, 5ª Edição, 1981.
- J.C. Kotz e P.M. Treichel Jr, “Chemistry and Chemical Reactivity”, Chapter 20, Thomson, 5<sup>th</sup> Edition, 2003. (Obs: Existe versão traduzida pela editora Thomson do Brasil, 2005).
- D.C. Harris, “Análise Química Quantitativa”, Caps. 14, e 15, Editora LTC, 7ª Edição, 2008.
- R.H. Petrucci, W.S. Hardwood, F.G. Herring, J.D. Madura, “General Chemistry – Principles and Modern Applications”, Chapter 20, Pearson, 9<sup>th</sup> Edition, 2007.

□ A. Burrows, J. Holman, A. Parsons, G. Pilling, G. Price, “Chemistry<sup>3</sup> – Introducing Inorganic, Organic and Physical Chemistry”, Chapter 17, Oxford University Press, 2009. (Obs: Existe versão traduzida pela Editora LTC, 2012).

□ K.W. Whitten, K.D. Gailey, R.E. Davis, “General Chemistry”, Chapter 21, Cengage Learning Publishing, 6<sup>th</sup> Edition, 1999.