

ELETROQUÍMICA

Na fronteira entre duas fases as propriedades apresentadas pela matéria são diferentes daquelas exibidas pela matéria livremente estendida (*bulk phase*) situada em quaisquer das fases contínuas que se encontram separadas pela interface. Nesta região as espécies pertencentes a cada uma das fases tendem a interagir eletrostaticamente criando uma interfase com características diferenciadas.

ELETROQUÍMICA

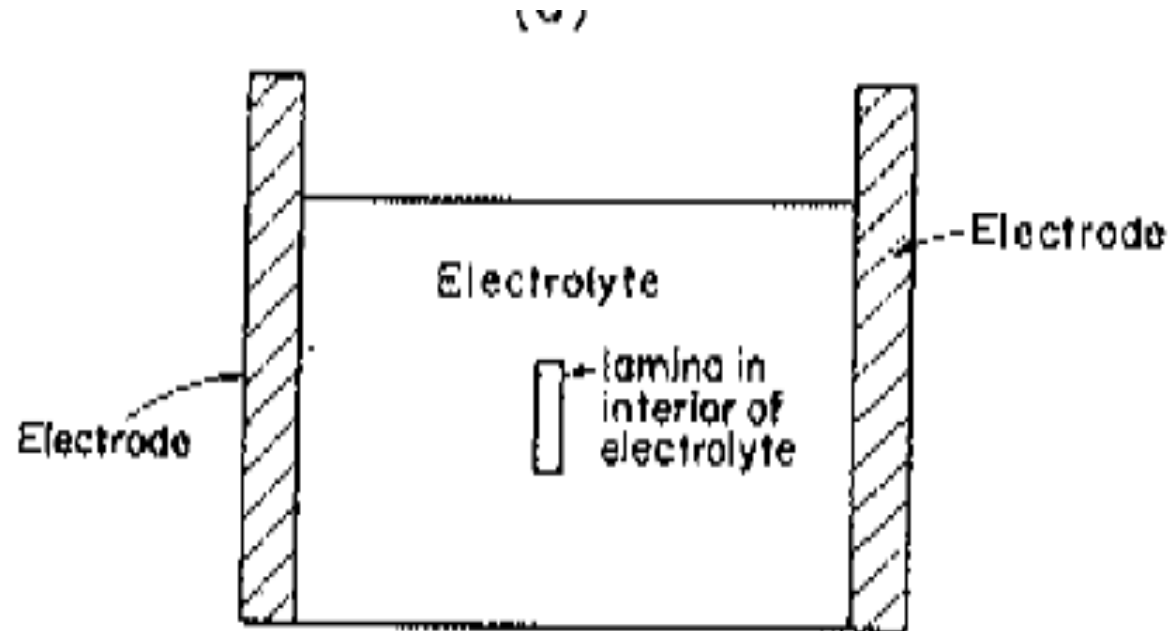
Os metais, quando imersos em soluções condutoras desenvolvem um potencial, que resulta do acúmulo de cargas em sua superfície, e que é resultante das interações eletrostáticas com as espécies em solução.

TABELA DE POTENCIAIS DE REDUÇÃO

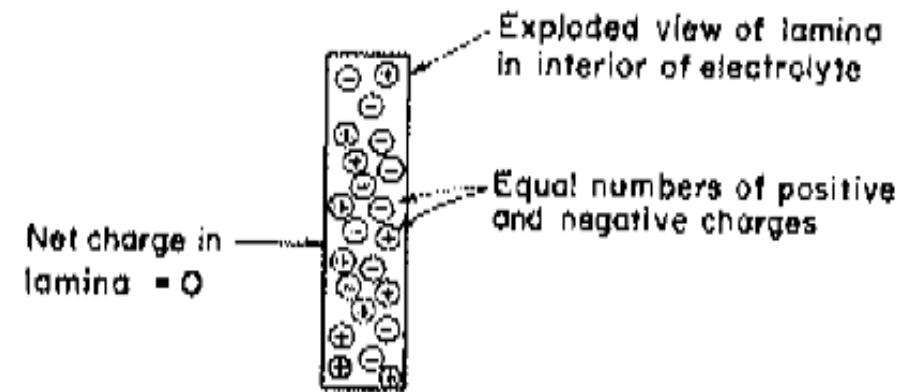
Semi-reação	E° (V)		
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,05	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,40
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,93	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,53
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2,90	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0,68
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,87	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,77
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,3	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,85
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,66	$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0,92
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1,18	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1,07
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,74	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,36
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,40	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1,50
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,28	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,25	$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,14	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13	$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1,82
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,07
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,13	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2,87
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,15		
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34		

Introdução

- Solução com propriedades isotrópicas (iguais em todas as regiões) – íons em movimento aleatório e constante no interior da solução. Não existe movimento líquido de íons;
- Eletroneutralidade em todas as regiões;
- $\sum q = 0$ em qualquer lâmina do líquido.



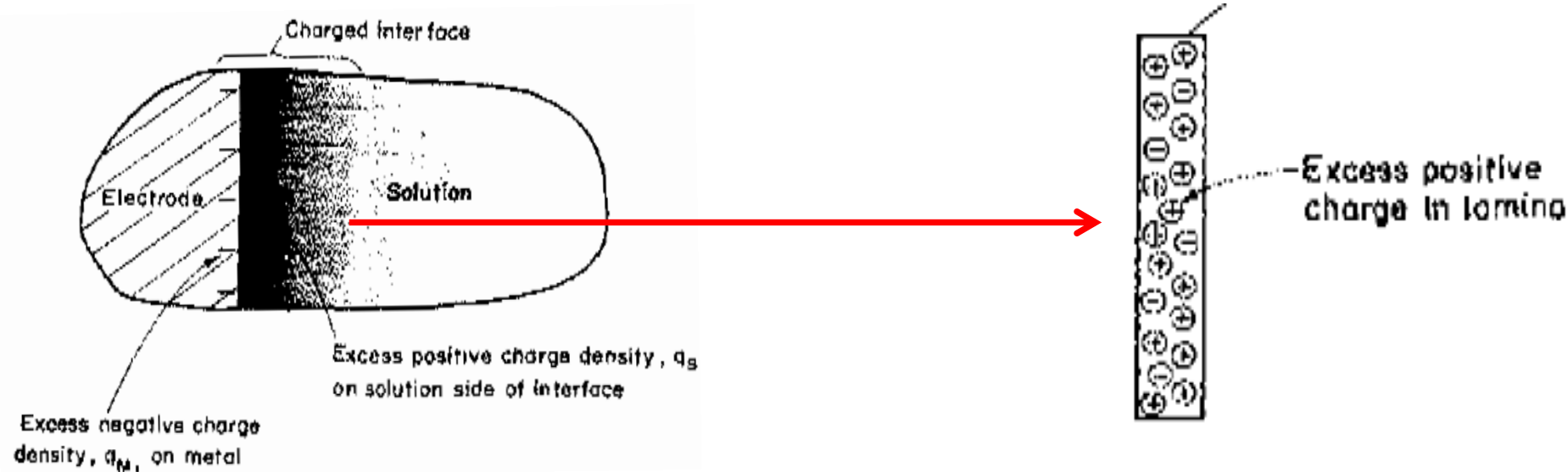
No interior de uma solução eletrolítica que não está submetida a nenhum tipo de força motriz ou gradiente qualquer região é **eletricamente neutra**



Para qualquer **lâmina no interior do eletrólito** o somatório das cargas positivas e negativas é igual a zero. **Carga líquida = 0.**

Introdução de um metal no interior da solução

- Nas proximidades do metal (fronteira) a eletroneutralidade da solução é quebrada – espécies carregadas (íons ou dipolos) da solução interagem eletrostaticamente (**atração ou repulsão**) com as cargas presentes no metal;
- Forma-se uma **região anisotrópica (interfase)** na qual a eletroneutralidade característica da solução é quebrada;



Na **região de fronteira** entre as duas fases uma **interfase** com características especiais **é formada** porque a **matéria de um lado e do outro da interface** (fronteira entre duas fases condensadas) **interage eletrostaticamente**

Dupla Camada Elétrica

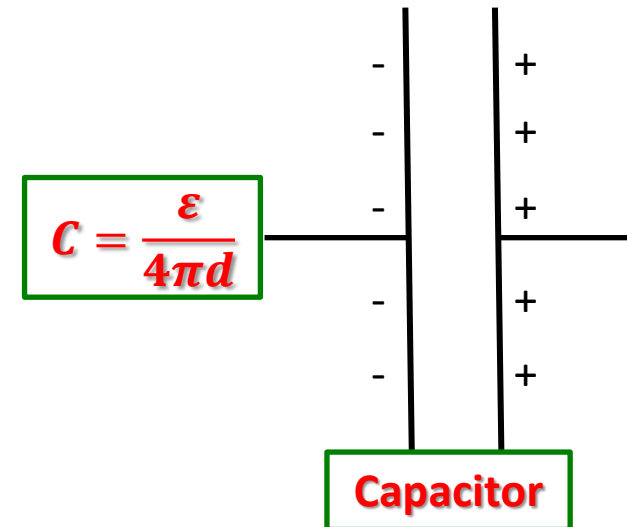
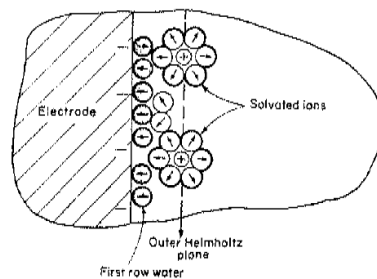
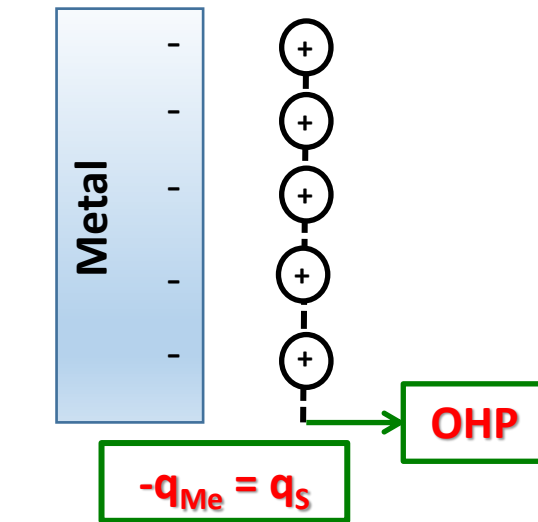
- **Genericamente** - Representa o ambiente iônico nas vizinhanças de uma superfície ou partícula carregada;
- Uma **dupla camada elétrica** se forma todas as vezes que **condutores** ou **semicondutores** diferentes são **colocados em contato**, formando uma **fronteira**;
- Quando o contato ocorre entre um **condutor eletrônico** (metal ou semicondutor) e um **condutor iônico** (solução ou óxido) temos a formação de um **ELETRODO**;
- A **dupla camada elétrica** (d.c.e. ou *electrical double layer*) é originada da **separação de cargas na interface** (região de contato entre duas fases condensadas);
- Devido à **separação de cargas**, através da interface, uma **diferença de potencial** se estabelece entre o metal e o eletrólito;

Dupla Camada Elétrica

- Interface **eletrificada** próxima à região de fronteira (interface) entre o metal e a solução (eletrólito). Possui as seguintes características:
 - Orientação de dipolos de água;
 - Excesso de carga na superfície do metal (induzido pela carga acumulada do lado do eletrólito) – **o somatório das cargas opostas se neutraliza**;
 - Na solução existe **excesso de íons** de **cargas opostas** ao acumulado na superfície do metal ($q_{Me} = -q_s$).
 - Ocorre adsorção de água e pode haver adsorção específica de íons (ânions);
- Espessura típica da d.c.e. - **$1\mu m$** (porém varia com concentração do eletrólito, temperatura, agitação, etc.);
- Campo elétrico através da d.c.e. – entre **10^8 e 10^6 V/cm**.

Helmholtz (1853)

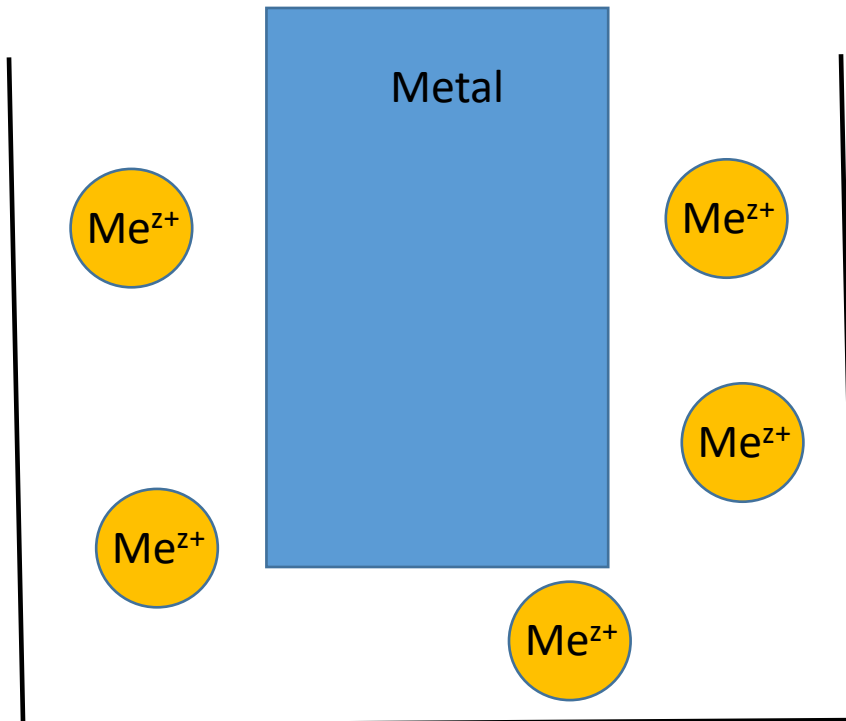
- De acordo com este modelo “*a carga líquida acumulada no metal irá retirar dos íons randomicamente dispersos na solução uma contracamada de cargas com sinais opostos*” (Bockris and Reed, Vol. 2, pag. 718).
- A aproximação dos íons à superfície é limitada por uma monocamada de solvente;
- Interface eletrificada – **duas camadas de carga com sinais opostos** (uma no metal e outra em solução).



**A DUPLA CAMADA ELÉTRICA E
SUA INFLUÊNCIA NO PROCESSO
DE TRANSFERÊNCIA DE
CARGAS ENTRE UM ELETRODO
E UM ELETRÓLITO**

Dupla Camada Elétrica - Origem

O caso mais simples - metal isolado imerso em solução de seus próprios íons onde apenas uma reação pode ocorrer:



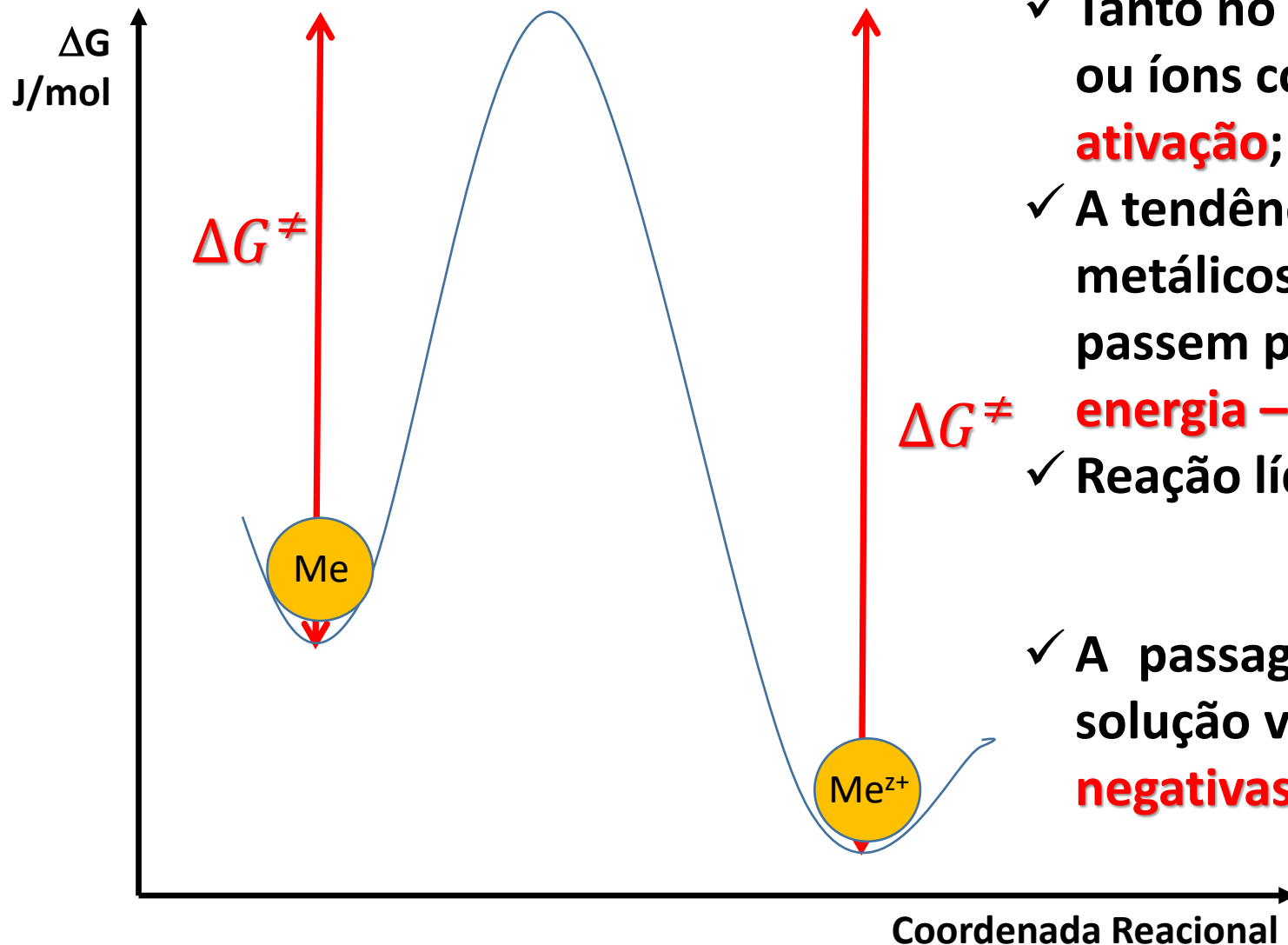
Os íons metálicos na solução estão neutralizados por ânions (**não representados por simplificação**)

CONDIÇÕES INICIAIS

- ✓ **t = 0** – Momento da imersão do metal na solução;
- ✓ Eletroneutralidade dos dois lados da interface:
 $\sum q_{Me} = \sum q_s = 0$;
- ✓ Os **átomos metálicos no reticulado** cristalino do metal são caracterizados por uma energia livre química: (ΔG_{Me}) ;
- ✓ Os **íons metálicos em solução** são caracterizados por uma energia livre química: $(\Delta G_{Me^{z+}})$;
- ✓ HIPÓTESE: $(\Delta G_{Me}) > (\Delta G_{Me^{z+}})$

Como a energia livre química dos **íons metálicos em solução** é menor do que no reticulado cristalino do metal → a condição **na solução é mais estável!**

Dupla Camada Elétrica - Origem



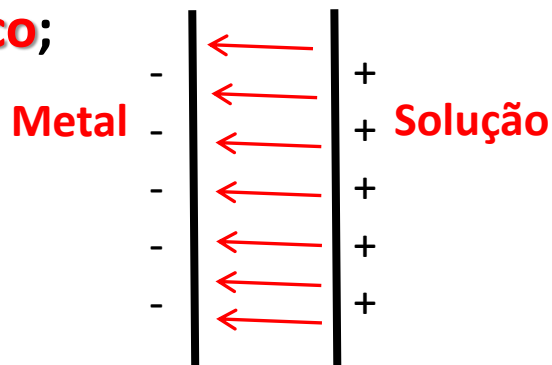
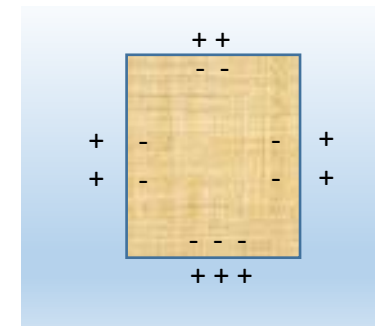
- ✓ Tanto no metal como na solução existem átomos ou íons com **energia superior à energia de ativação**;
- ✓ A tendência inicial do sistema é que íons metálicos deixem o reticulado cristalino e passem para a solução – **estado final com menor energia – menor barreira energética**;
- ✓ Reação líquida:



- ✓ A passagem líquida de íons metálicos para a solução vai deixar o **metal com excesso de cargas negativas**.

Dupla Camada Elétrica – Origem ($t > 0$)

- ✓ O acúmulo de cargas negativas no metal induz o alinhamento de cargas positivas do lado da solução – **dupla camada elétrica**;
- ✓ Surge uma **diferença de potencial (ddp)** entre o metal e a solução;
- ✓ As espécies que sofrerão reação terão que realizar **trabalho a favor ou contra o campo elétrico**;



O campo elétrico se intensifica até que as duas reações passem a ocorrer com a mesma intensidade – EQUILÍBRIO.

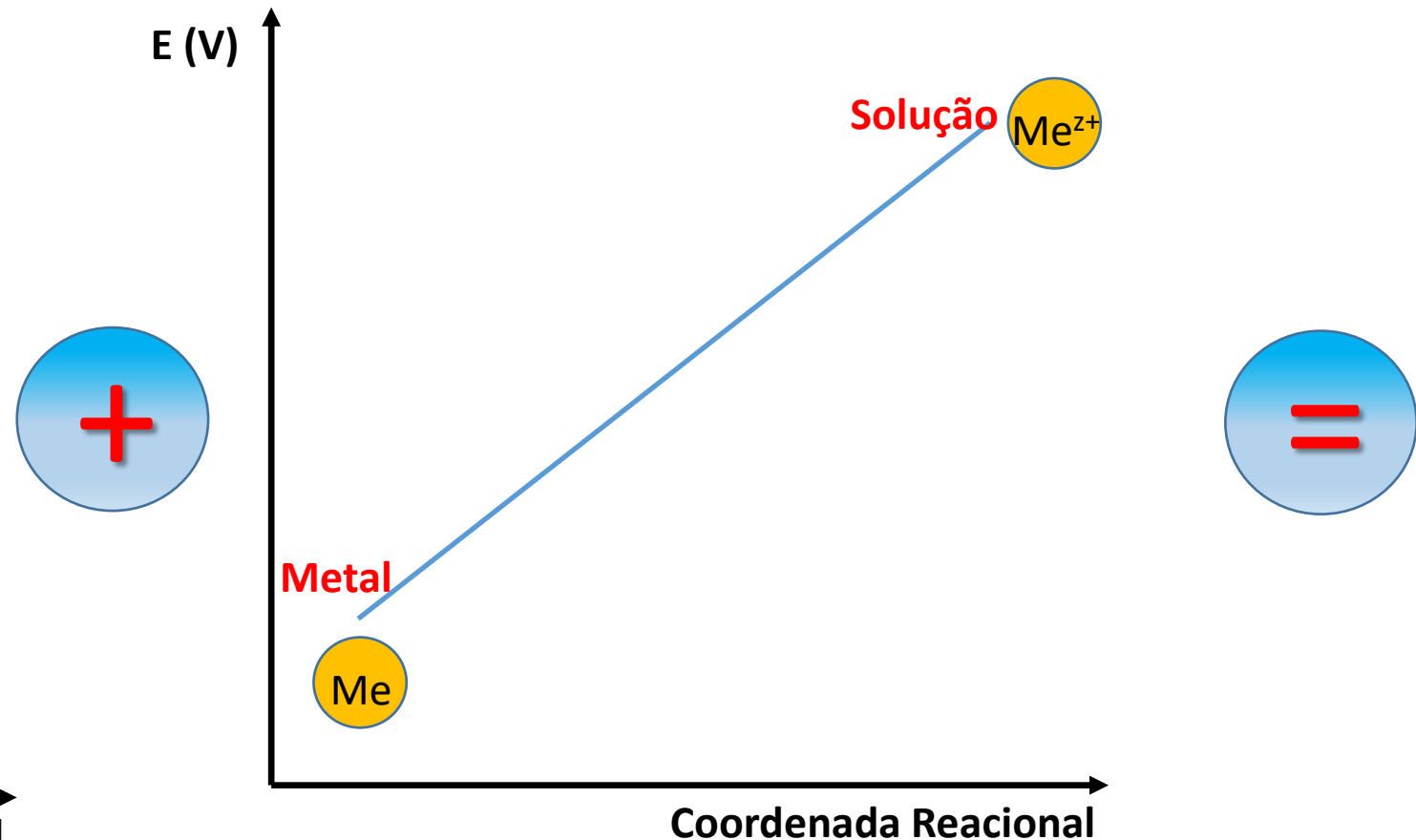
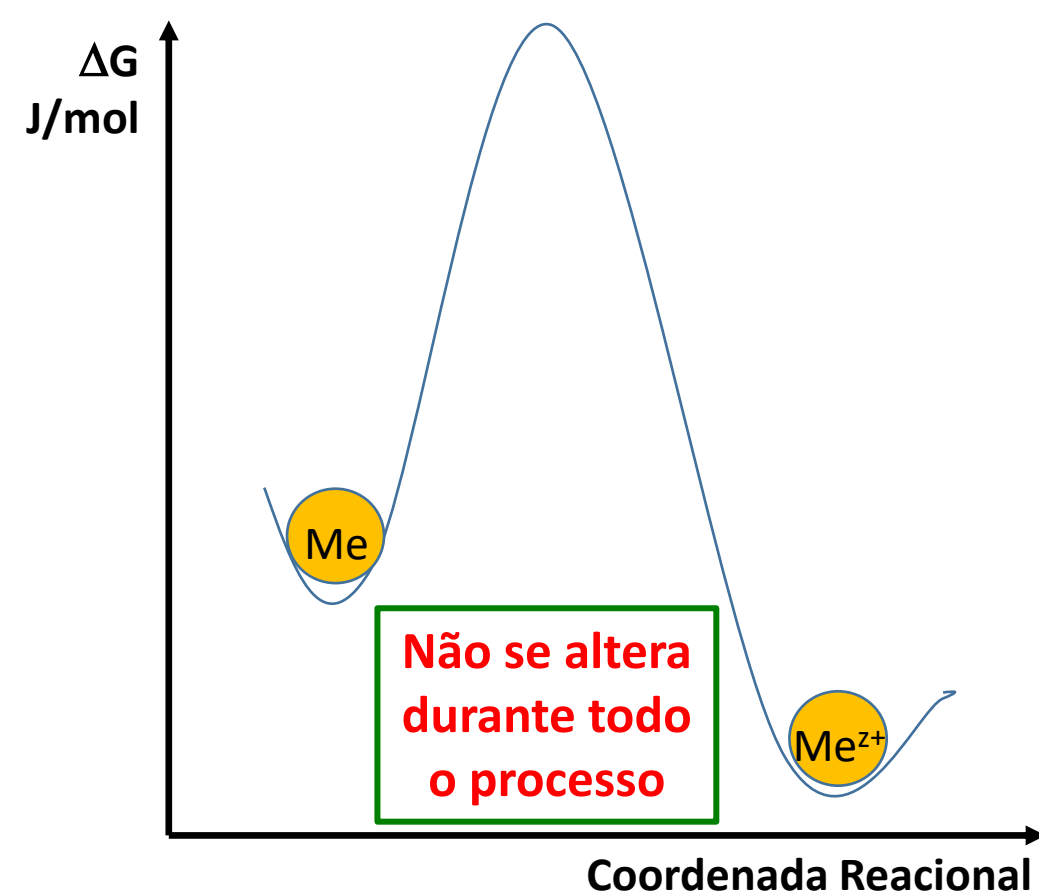
- ✓ A partir do instante em que ocorre o **alinhamento de cargas** e o **aparecimento da ddp**:
 - ❖ Um íon que **sai do metal** e vai para a solução realiza **trabalho contra o campo elétrico**;
 - ❖ Um íon que **deixa a solução** para se incorporar ao reticulado cristalino do metal realiza **trabalho a favor do campo elétrico**.

Reação
Eletroquímica

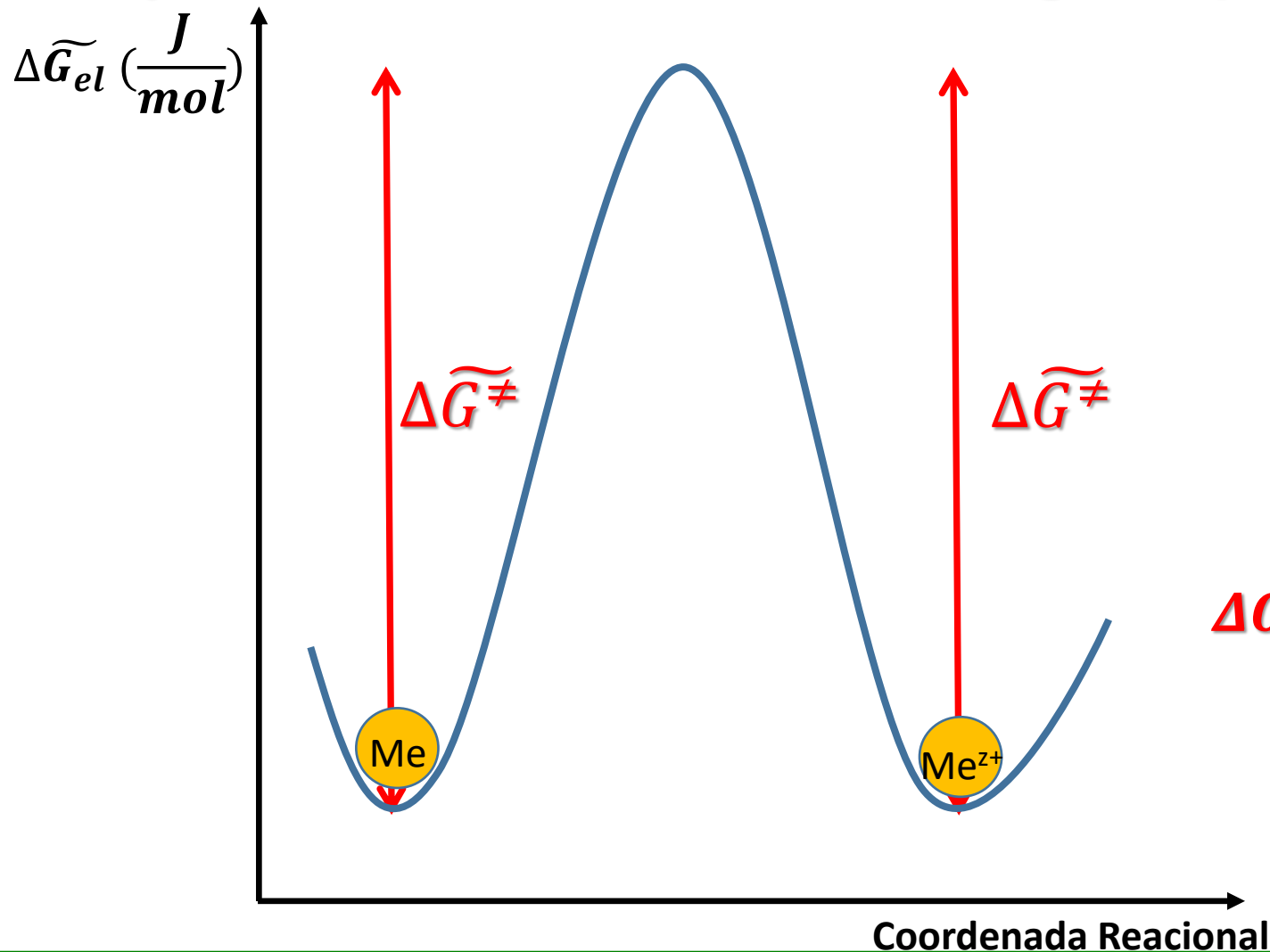
O campo elétrico que se estabelece na interface atua no sentido de **ajudar a reação** inicialmente **desfavorecida** pela diferença de potencial químico (ΔG) e de **desfavorecer a reação** inicialmente **favorecida** por ΔG .

Não havendo interferência externa, todas as reações químicas tendem para o **equilíbrio**! A **diferença de potencial** que se estabelece na interface **atua** para **levar a interface para esta condição**.

Dupla Camada Elétrica – Origem ($t = t_{eq.}$)



Dupla Camada Elétrica – Origem ($t = t_{eq.}$)



No equilíbrio para a reação:



$$\Delta \widetilde{G}_{el(Me)} = \Delta \widetilde{G}_{el(Me^{z+})}$$

$$\Delta \widetilde{G}_{el} = \Delta G + W$$

$$\Delta G_{(Me)} + zF\phi_{Me} = \Delta G_{(Me^{z+})} + zF\phi_{Me^{z+}}$$

$$\Delta G_{Me} - \Delta G_{Me^{z+}} = zF(\phi_{Me^{z+}}) - zF(\phi_{Me})$$

$$\Delta G = -zF(\phi_{Me} - \phi_{Me^{z+}})$$

$$\Delta G = -zFE$$

IMPORTANTE - A diferença de potencial que se estabelece através da interface no equilíbrio serve para contrabalançar a diferença de energia livre química que existe entre as espécies que participam da reação eletroquímica levando o sistema para o **EQUILÍBRIO**.

Características da Interface na Condição de Equilíbrio

- ✓ No equilíbrio eletroquímico ocorre uma e somente uma reação na interface:



- ✓ Não existe corrente líquida através da interface – reações direta e inversa ocorrem com a mesma intensidade.
- ✓ Existe uma troca dinâmica entre as espécies de um lado e do outro da interface.
- ✓ O potencial estabelecido depende das espécies envolvidas – é proporcional à variação de energia livre química.
- ✓ O potencial estabelecido depende de diversos fatores – temperatura, concentração, agitação da solução, etc.

O QUE OCORRERIA COM A CARGA ACUMULADA NA SUPERFÍCIE DO METAL E COM A DIFERENÇA DE POTENCIAL SE, EM $t=0$, OS ÍONS METÁLICOS NO RETICULADO CRISTALINO ESTIVESSEM EM CONDIÇÃO MAIS ESTÁVEL QUE OS ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO

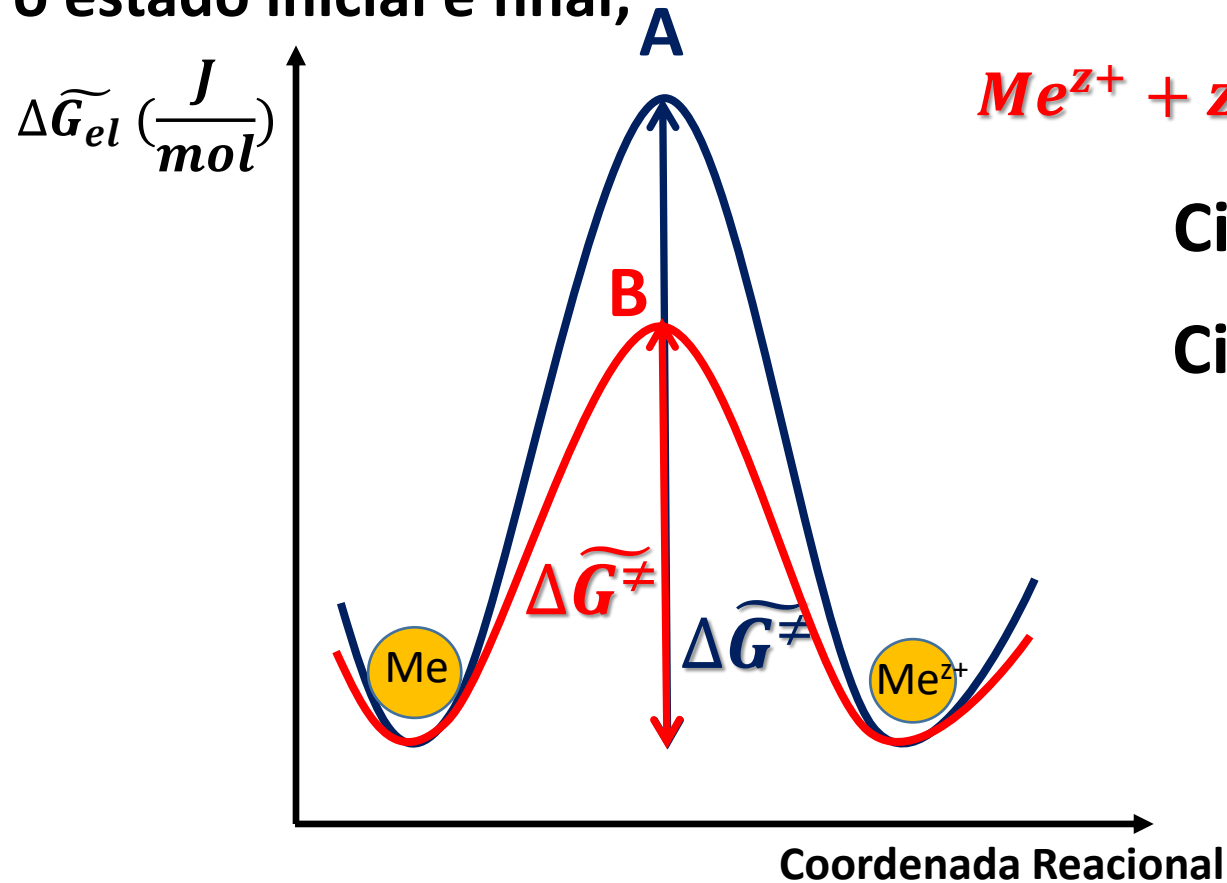
$$(\Delta G_{Me}) < (\Delta G_{Me^{z+}})$$

- **Reação favorecida** - passagem de cátions metálicos da solução para o reticulado do metal (reação de redução);
- **Superfície do metal fica carregada positivamente** induzindo um acúmulo de cargas negativas do lado da solução;
- **Campo elétrico** age **do metal** (carregado positivamente) **para a solução** (com excesso de cargas negativas);
- **Movimento dos íons metálicos da solução para** se incorporar ao **retículo cristalino** (favorecido por ΔG), **sofre a oposição do campo elétrico interfacial**. O contrário para a reação desfavorecida por ΔG .

O sistema evolui para o equilíbrio

Densidade de corrente de troca (i_o) – a cinética no equilíbrio

- ✓ Representa a velocidade com a qual as espécies passam de um lado para o outro da interface na **condição de equilíbrio dinâmico**.
- ✓ Está relacionada à altura da barreira de energia de ativação eletroquímica ($\Delta\tilde{G}^\ddagger$) entre o estado inicial e final;



$$i_o = i_{an} = -i_{cat}$$

Cinética de A (no equilíbrio) - $i_o(A)$

Cinética de B (no equilíbrio) - $i_o(B)$

$$i_o(A) < i_o(B)$$

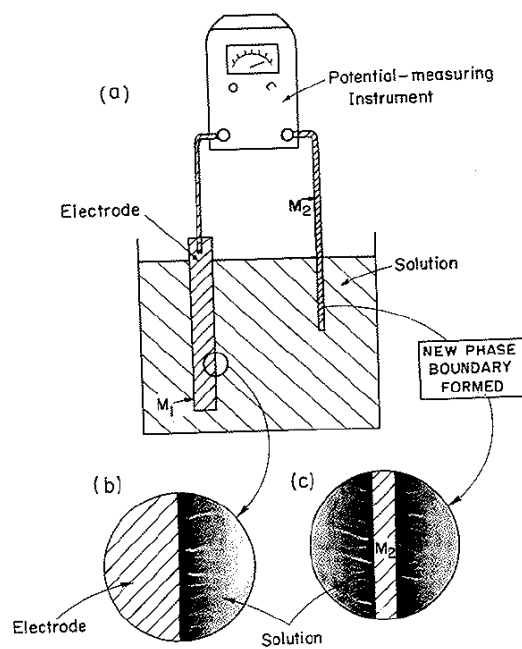
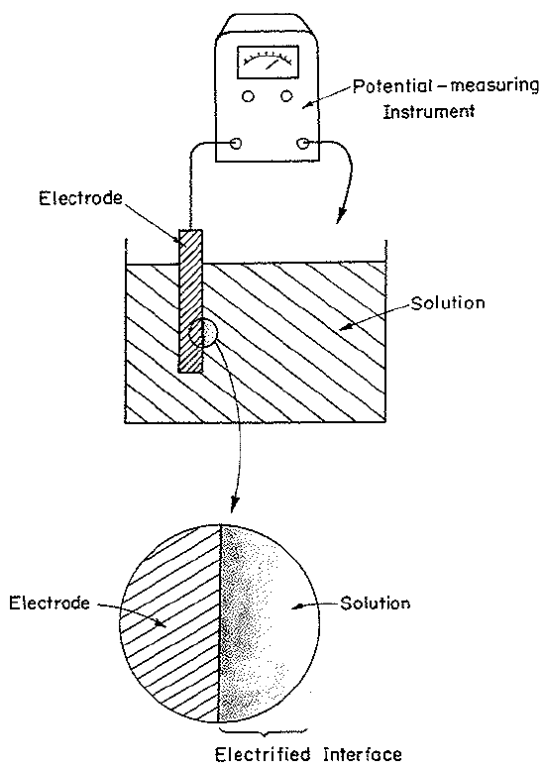
No equilíbrio – as espécies conseguem passar mais facilmente de um lado para o outro da interface quando a barreira de ativação é menor

Potencial – uma grandeza relativa

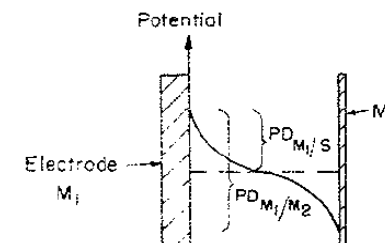
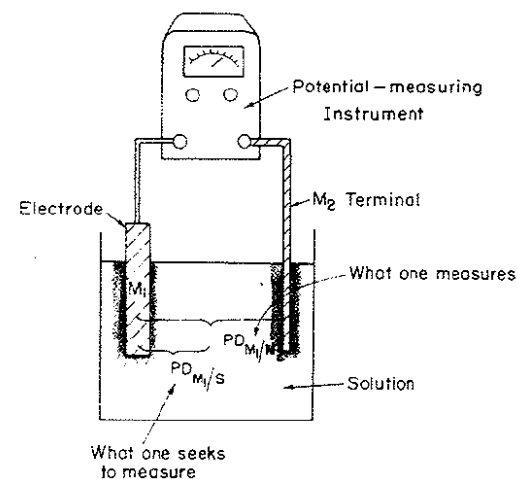
- ✓ A **medida do valor absoluto** da diferença de potencial entre o metal e a solução (potencial de eletrodo) é **inviável!**

Por quê?

- ✓ **Qualquer que seja o sistema de medida** adotado é necessária a imersão de um terminal metálico na solução – isto dá origem a **um outro eletrodo!**

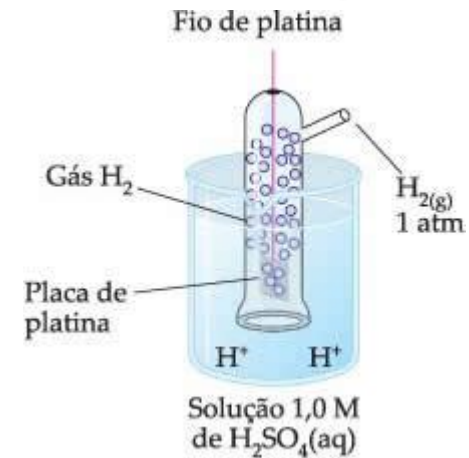
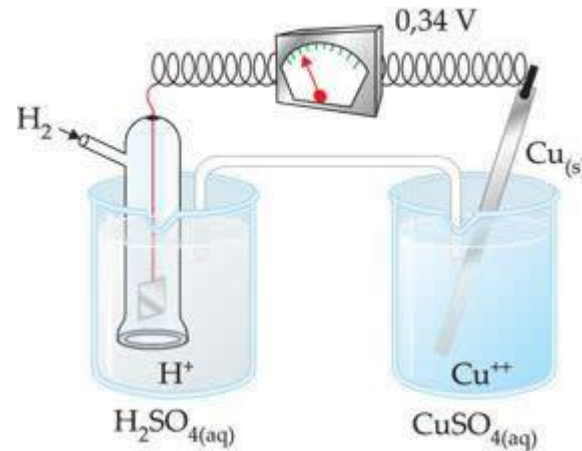
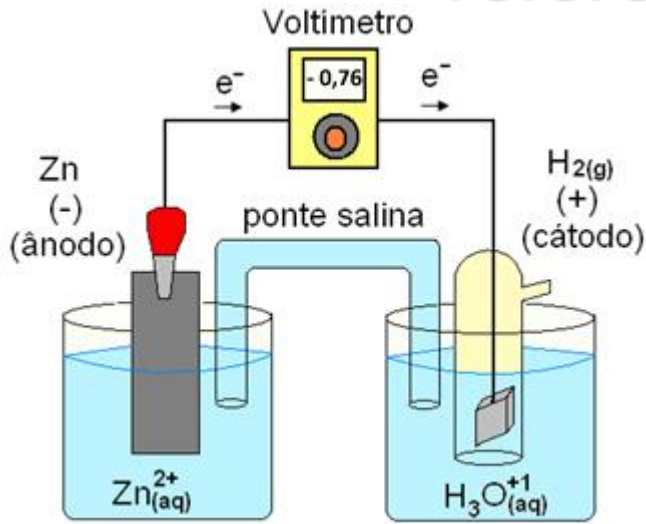


Uma **nova fronteira** é formada



Mede-se, na realidade, a **diferença de potencial entre duas interfaces**

Mede-se a diferença de potencial em relação a um eletrodo de referência (tem potencial estável e conhecido)



$E = 0 \text{ V}$ (**atribuído**)

REFERÊNCIA UNIVERSAL

<http://www.brasilecola.com/quimica/medicao-dos-potenciais-eletroquimicos.htm/>;

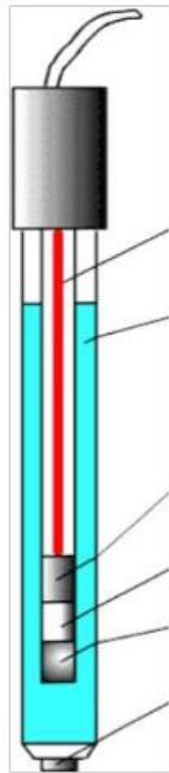
<http://www.mundoeducacao.com/quimica/potencialpadrao-reducao-das-pilhas.htm>

Características de um eletrodo de referência

- **Deve possuir um potencial de equilíbrio bem definido e estável** - permite que o potencial permaneça constante e seja reprodutível, podendo ser o mesmo utilizado para efetuar diversas medidas;
- **Deve possuir alta densidade de corrente de troca** - permite que o eletrodo responda rapidamente a perturbações de corrente impostas, sem que seja desviado de seu potencial de equilíbrio;
- **Deve ser de fácil construção e manutenção** – o eletrodo pode ser construído com propriedades semelhantes, permitindo a comparação entre resultados obtidos em diversos locais.

Outros eletrodos de referência

Eletrodo de Calomelano



fio de contato (Pt)

solução de KCl

mercúrio

calomelano (Hg_2Cl_2)

algodão

junção

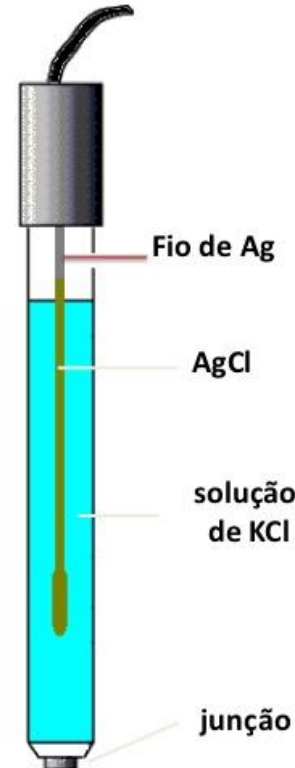
Constituído de uma pasta de Mercúrio/Cloreto de mercúrio (I) e cloreto de potássio em um tubo interno, conectado com uma solução de KCl presente no tubo externo.

A 25 °C, os potenciais desse eletrodo para diferentes valores de x são:

[KCl] (mol L ⁻¹)	E (V)
0,1	0,3358
3,5	0,2500
Saturado	0,2444



Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata



Fio de Ag

AgCl

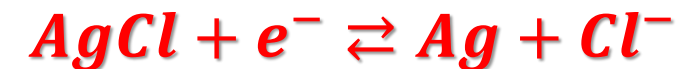
solução de KCl

junção

É um eletrodo muito usado como eletrodo de referência. Consiste em um fio de prata recoberto com cloreto de prata em contato com uma solução de cloreto de potássio saturada.

A 25 °C, os potenciais desse eletrodo para diferentes valores de x são:

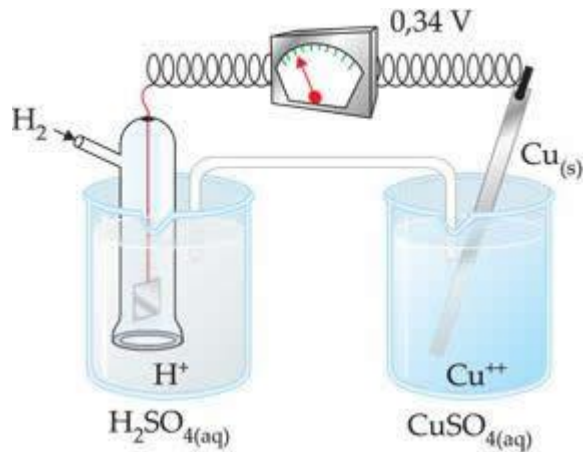
[KCl] (mol L ⁻¹)	E (V)
0,1	0,2901
1,0	0,2272
Saturado	0,1989



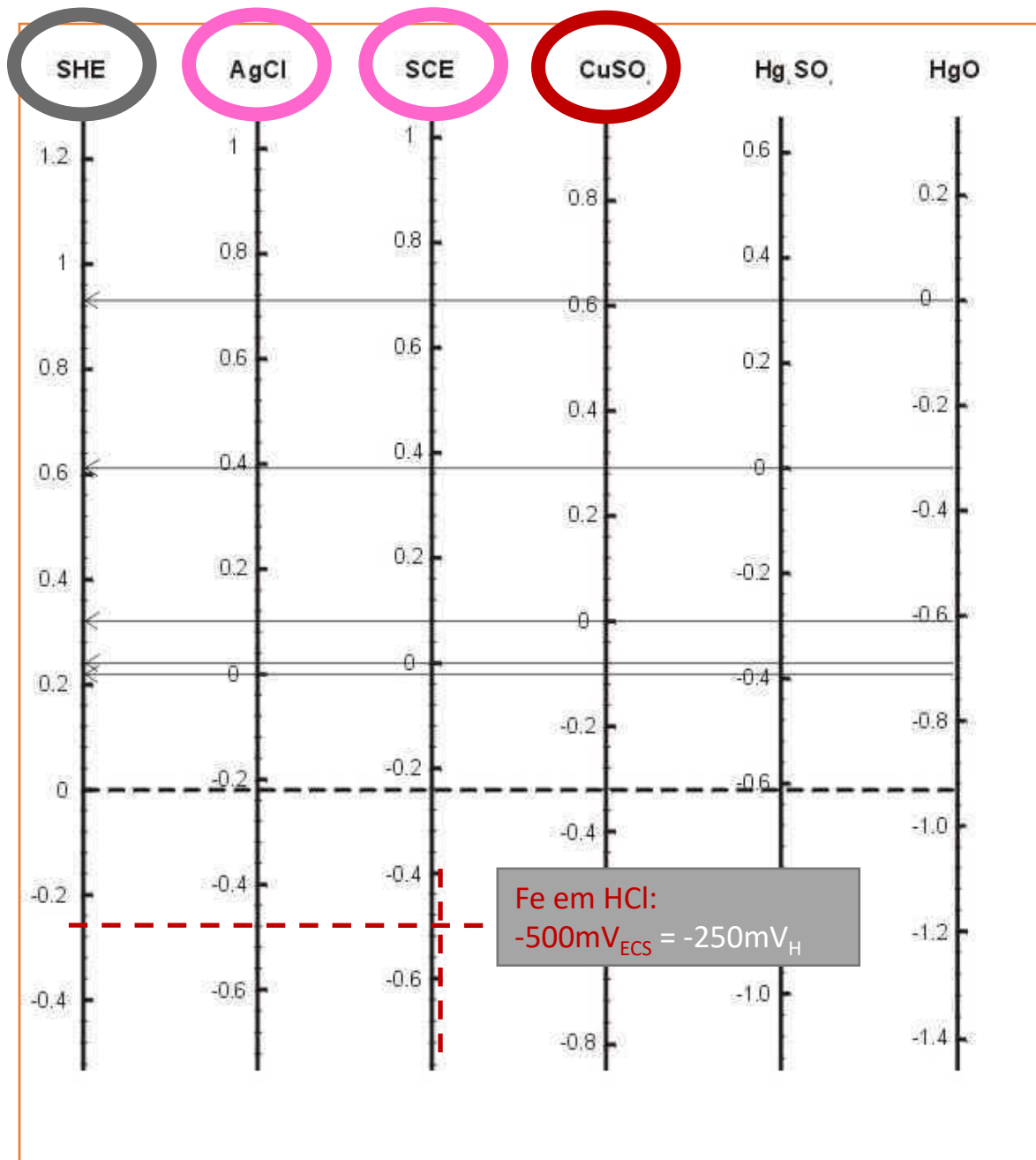
Medida do Potencial de um Eletrodo

- **Eletrodo cujo potencial se deseja conhecer é conectado ao polo positivo**, enquanto o eletrodo de referência é conectado ao polo negativo;
- Circuito deve estar fechado e o instrumento de medida tem que ter elevada resistência interna.

Conversão entre os diferentes sistemas de referência



Eletrodo	V, EHS a 25°C
Hg,Hg ₂ Cl _{2(s)} /Cl ⁻ (aq,sat.KCl)	+0,25 (+0,241*)
Cu/Cu ⁺² (aq,sat.CuSO ₄)	+0,32 (+0,318*)
Ag,AgCl _(s) /Cl ⁻ (aq,1mol/kg KCl)	+0,29
Ag,AgCl _(s) /Cl ⁻ (aq,água do mar)	+0,25



Conversão de E medidos por diferentes Eletrodos de Referência

Gráfico de conversão:

<http://www.nace.org/nace/content/library/corrosion/References/Pot-scales.asp>

IMPORTANTE – na prática os potenciais de equilíbrio não são medidos experimentalmente;

- Geralmente em uma interface ocorre mais de uma reação eletroquímica ao mesmo tempo;
- Os **potenciais de equilíbrio**, geralmente, **são calculados a partir de grandezas termodinâmicas**.

Potencial de Eletrodo Padrão (E°) - DEFINIÇÃO

- É o **potencial, em volts (V)**, desenvolvido em um **metal imerso em solução de seus próprios íons**, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (**EPH**), nas chamadas **condições padrão**;
- **Condições padrão** - temperatura de **25° C**, e **atividade unitária** para todas as espécies que participam das reações eletroquímicas

O conceito de atividade

- **Disponibilidade efetiva** de uma espécie para participar de uma reação de transferência de cargas na interface eletrodo/solução;

$$a = \gamma C$$

- γ → Coeficiente de atividade
- C → Concentração;

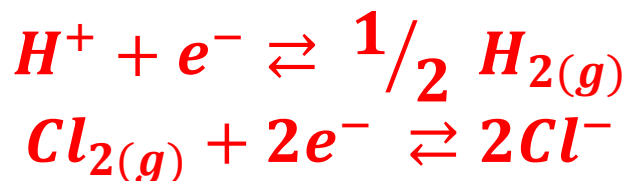
IMPORTANTE – em nossos estudos o coeficiente de atividade sempre vai ser unitário
ATIVIDADE = CONCENTRAÇÃO

ATIVIDADE EM REAÇÕES ENVOLVENDO ÍONS



- Atividade da **espécie iônica** (Me^{z+}) → **CONCENTRAÇÃO**;
- Atividade do **metal** (Me – espécie sólida) → **SEMPRE IGUAL A 1**.

ATIVIDADE EM REAÇÕES ENVOLVENDO ÍONS E ESPÉCIES GASOSAS



- Atividade da **espécie iônica** (H^{+} ou Cl^{-}) → **CONCENTRAÇÃO**;
- Atividade do **gás** (H_2 ou Cl_2) → **IGUAL À PRESSÃO PARCIAL DO GÁS**.

ATIVIDADE EM REAÇÕES ENVOLVENDO LÍQUIDO (ÁGUA)



- Atividade do **líquido** (H_2O) → **SEMPRE IGUAL A 1**;

Tabela de potencial de equilíbrio padrão (REDUÇÃO)

Aumento da nobreza

Semi-reação	E° (V)
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,05
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,93
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2,90
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,87
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,3
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,66
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1,18
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,74
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,40
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,25
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,14
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,13
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,15
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34

$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,40
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,53
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0,68
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,77
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,85
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0,92
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1,07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,36
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1,50
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1,82
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,07
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2,87

Sinal do Potencial de Eletrodo

- **Por ser uma medida relativa** - reflete apenas o quanto a carga acumulada na superfície do eletrodo de interesse é mais positiva ou negativa em relação ao sistema de referência empregado;
- **Considerando que foi atribuído ao EPH potencial zero** – reflete a magnitude das cargas acumuladas na superfície do eletrodo.

Convenção quanto ao sentido da reação de eletrodo

- **Convenção de IUPAC 1953** – todos os potenciais de equilíbrio devem se referir à tendência de ocorrer a reação de redução;
- Para um metal imerso em uma solução (sistema de interesse prático) – **reflete a estabilidade do íon metálico no reticulado cristalino do metal.**

Cálculo do potencial de equilíbrio em condições diferentes da padrão – Eq. de Nernst

✓ Pode ser calculado a partir das grandezas termodinâmicas – é **proporcional a ΔG** .



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

$$\Delta G = -zFE$$

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

$$-zFE = -zFE^0 + RT \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

Na condição padrão –
atividade é unitária e

$$E = E^0$$

Atividade

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

EXEMPLOS – USANDO A Eq. DE NERNST



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$$a_{\text{ox}} (\text{Fe}^{2+}) = 0,5 \text{ M}$$

$$a_{\text{red}} (\text{Fe}) = 1$$

$$E = -0,44 + \frac{8,3147 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{0,5}{1} = -0,449 \text{ V}$$



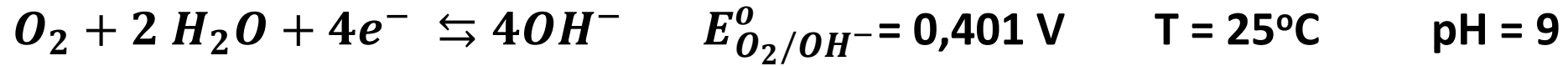
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$$a_{\text{ox}} (\text{Fe}^{3+}) = 0,01 \text{ M}$$

$$a_{\text{red}} (\text{Fe}^{2+}) = 0,05 \text{ M}$$

$$E = 0,77 + \frac{8,3147 \times 298}{1 \times 96500} \ln \frac{0,01}{0,05} = 0,729 \text{ V}$$

EXEMPLOS – USANDO A Eq. DE NERNST



Sistema exposto à atmosfera – pressão atmosférica, onde a pressão **parcial do oxigênio é igual a 0,2 atm**

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = -\log a_{H^+}$$

$$\text{pOH} = -\log a_{OH^-}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

$$a_{ox} = a_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2$$

$$a_{red} = a_{OH^-}^4$$

$$a_{O_2} (P_{O_2}) = 0,2 \text{ atm}$$

$$a_{H_2O} (\text{liq.}) = 1$$

$$a_{OH^-} = 10^{-5}$$

$$E = 0,401 + \frac{8,3147 \times 298}{4 \times 96500} \ln \frac{0,2 \times 1^2}{(10^{-5})^4} = 0,686$$

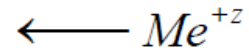
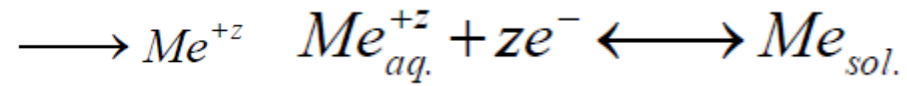
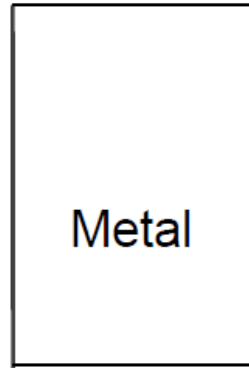
Para refletir

Por que os metais nobres possuem potencial de equilíbrio positivo?

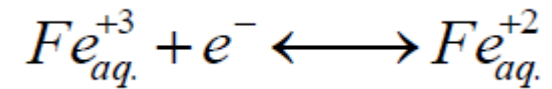
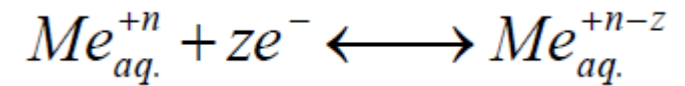
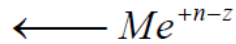
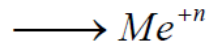
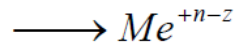
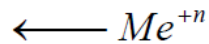
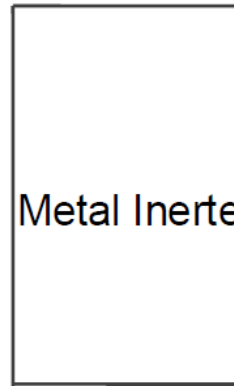
A maior parte dos potenciais de equilíbrio é determinada a partir da termodinâmica. Por quê?

Tipos de Eletrodo

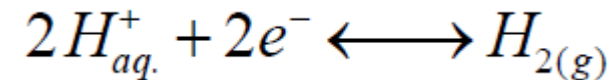
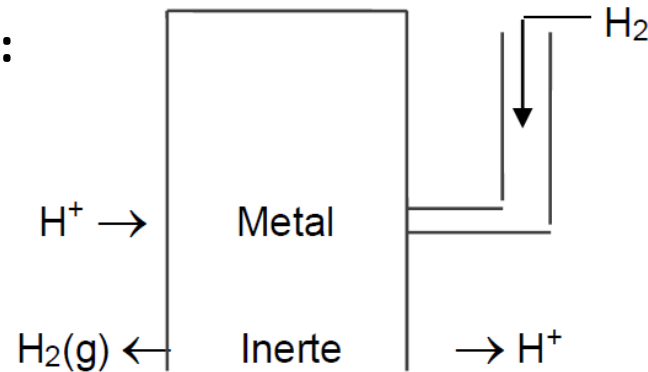
1 – Metal/íon metálico:



2 – Metal inerte/íon/íon (eletrodo redox):



3 – Eletrodo metal inerte/gás/íon:

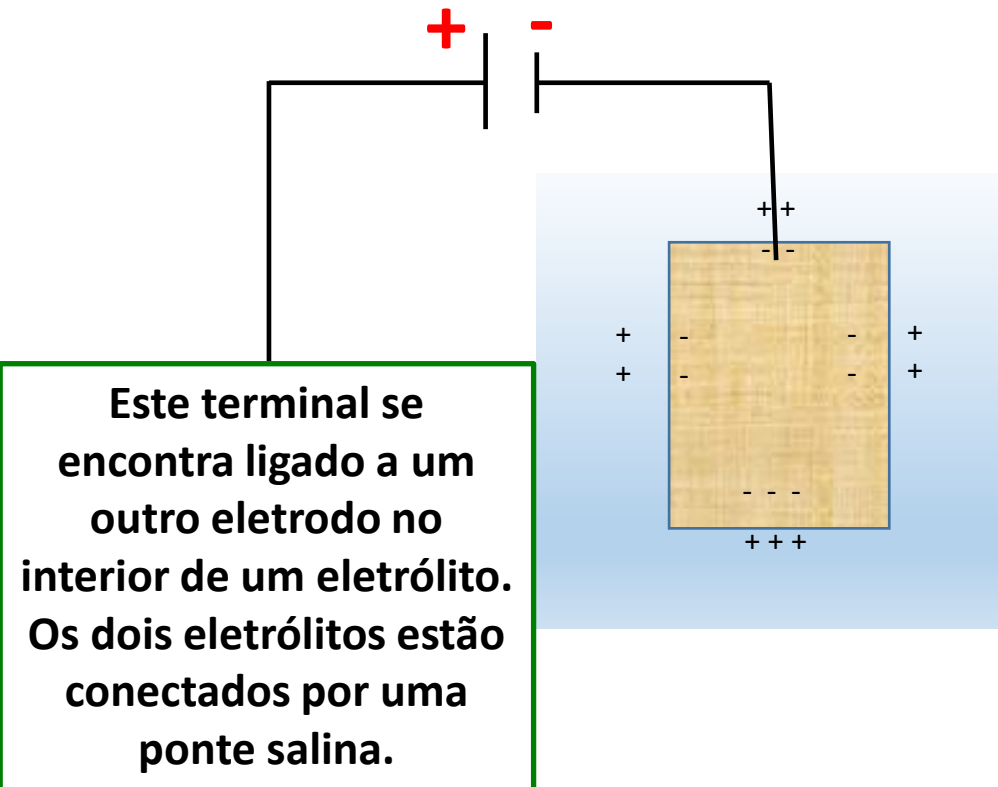


MODIFICAÇÕES NA DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS NA INTERFACE PELA PASSAGEM DE CORRENTE EXTERNA

**Polarização e cinética de
eletrodo**

A retirada do eletrodo da condição de equilíbrio - POLARIZAÇÃO

- ✓ A **polarização** é a retirada do eletrodo da condição de equilíbrio devido à **passagem de corrente elétrica** pelo circuito externo – o **eletrodo não se encontra mais isolado**.
- ✓ **CASO MAIS SIMPLES** – o eletrodo é ligado a uma fonte de tensão/corrente (**polo negativo**).



t = 0

- Fonte desligada;
- Eletrodo em equilíbrio;
- Não existe reação líquida na interface.

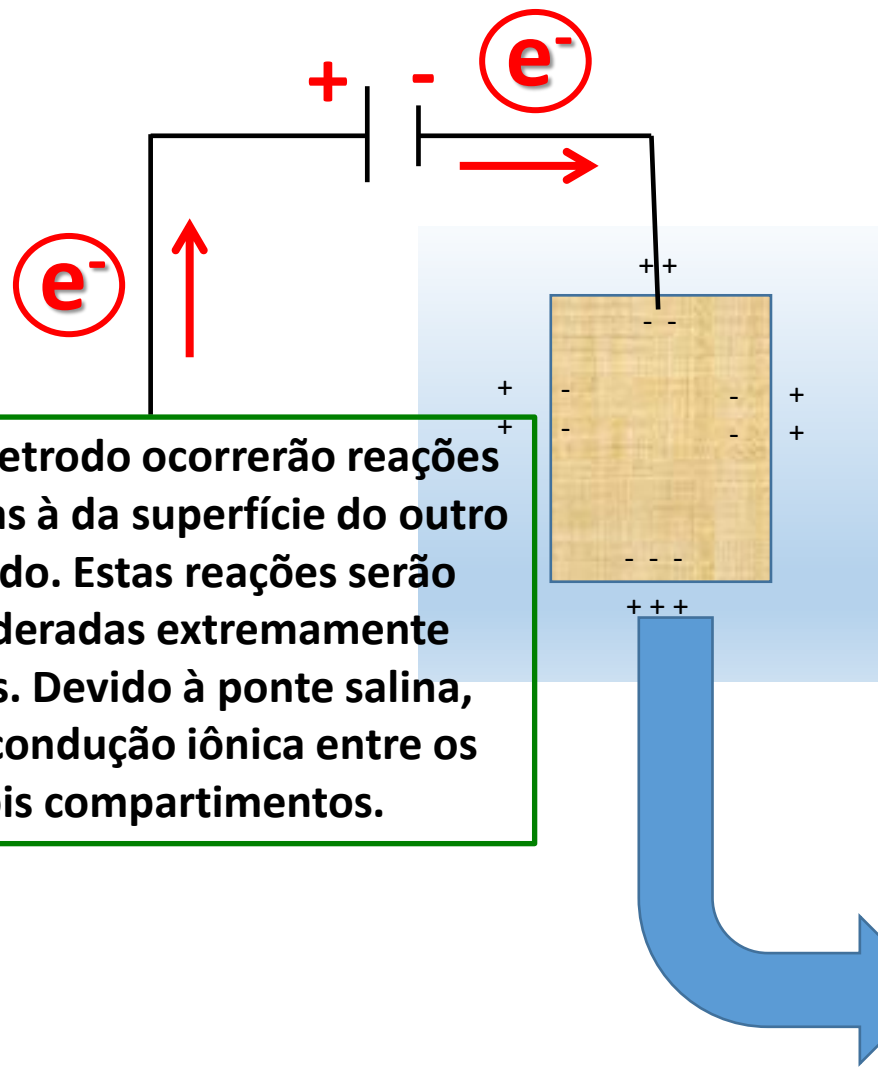


$$\Delta \tilde{G}_{el(Me)} = \Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+})}$$

$$\Delta G_{(Me)} + zF\phi_{Me} = \Delta G_{(Me^{z+})} + zF\phi_{Me^{z+}}$$

$t > 0$ – A fonte se encontra ligada

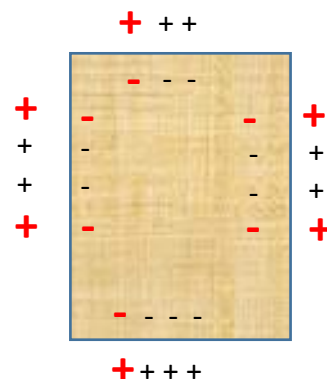
- Ocorre um fluxo de elétrons do polo negativo para o positivo;
- Os elétrons praticamente não encontram resistência no condutor eletrônico;
- Na interface com a solução os elétrons terão que participar de uma reação de redução.



Neste eletrodo ocorrerão reações contrárias à da superfície do outro eletrodo. Estas reações serão consideradas extremamente rápidas. Devido à ponte salina, existe condução iônica entre os dois compartimentos.

As reações eletroquímicas na interface são bem mais lentas que a velocidade de condução dos elétrons pelo circuito metálico! Limitações cinéticas!!

- Os elétrons **chegam com mais intensidade** ao eletrodo metálico do que são consumidos pela reação de redução;
- Ocorre um **acúmulo de elétrons no eletrodo** em relação à condição de equilíbrio.



O potencial do eletrodo fica mais negativo que no equilíbrio

$t > 0$ – Consequências do acúmulo de cargas negativa - análise dinâmica

- ✓ À medida que as cargas negativas vão se acumulando no eletrodo diminui o fluxo de novos elétrons para o metal – **AUMENTO DA RESISTÊNCIA INTERNA DO SISTEMA.**
- ✓ O potencial do metal e da solução passam a ser diferentes da condição de equilíbrio e isto afeta a energia livre eletroquímica dos dois lados da interface:

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} \neq \Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)}$$

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} = \Delta G_{(Me)} + zF\phi_{Me-pol}$$

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)} = \Delta G_{(Me^{z+})} + zF\phi_{Me^{z+}-pol}$$

$$\phi_{Me-pol} < \phi_{Me}$$

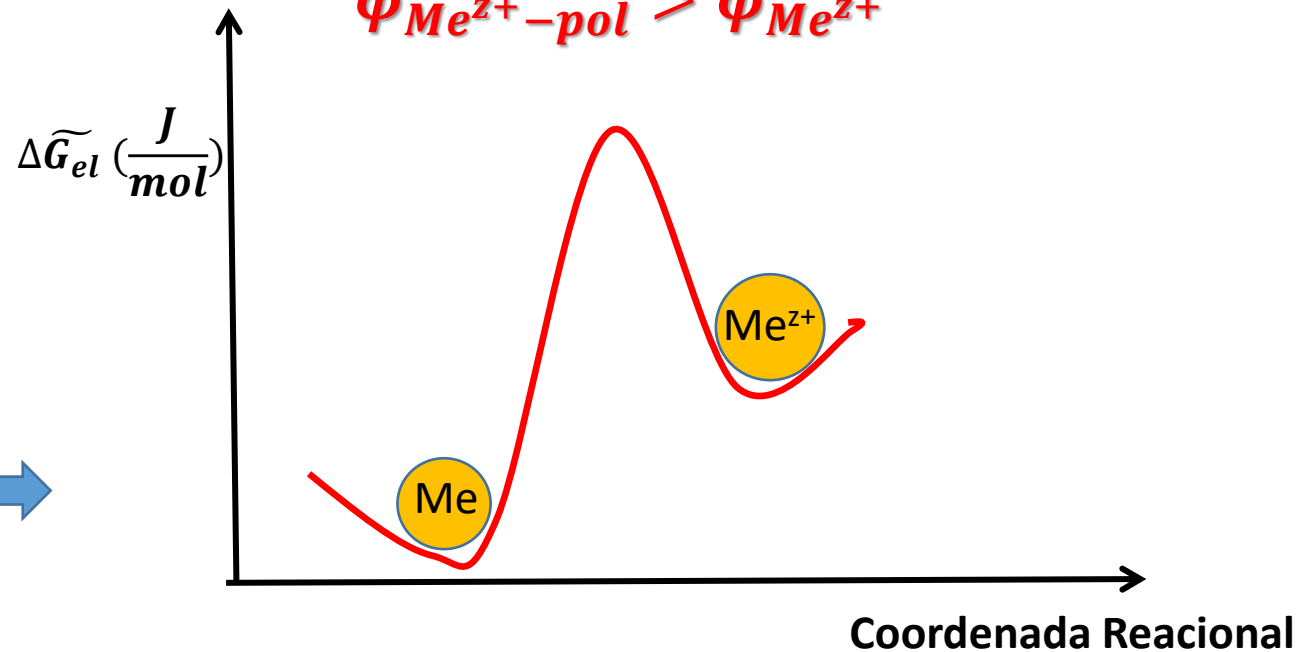
$$\phi_{Me^{z+}-pol} > \phi_{Me^{z+}}$$

Logo:

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} < \Delta \tilde{G}_{el(Me)}$$

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)} > \Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+})}$$

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} < \Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)} \quad \longrightarrow$$

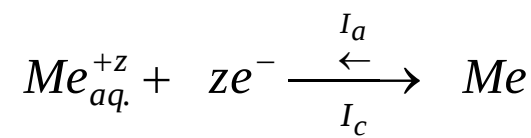


$t > 0$ – Consequências do acúmulo de cargas negativa - análise dinâmica

- No eletrodo polarizado o campo elétrico passa a **auxiliar** de modo mais intenso a **reação de redução** que na condição de equilíbrio, atuando de **forma inversa** sobre a **reação de oxidação**!



- A **reação de redução**, para ocorrer, é **mais auxiliada pelo campo elétrico** que na condição de equilíbrio;
- A **reação de oxidação**, para ocorrer, **precisa realizar mais trabalho contra o campo elétrico** que na condição de equilíbrio.



$$I = I_a - |I_c| < 0$$

Nesta interface ocorrerá uma reação catódica (**redução**) líquida.

Consequências práticas do fato de que os elétrons vindos do circuito externo chegam ao eletrodo em maior quantidade do que podem ser consumidos pelas reações interfaciais

1. O **potencial do eletrodo** se torna **mais negativo (menor)** em relação ao potencial de equilíbrio;
2. **Diminuição** da energia livre eletroquímica do metal;
3. O **campo elétrico interfacial** passa a **auxiliar/difícultar menos** a reação de **redução** (consumo de elétrons);
4. O **campo elétrico interfacial** passa a **difícultar/auxiliar menos** a reação de **oxidação** (produção de elétrons);
5. **Aumento** gradativo da velocidade **da reação de redução** – consequência de 2 e de 3;
6. Reação de **oxidação** é **desfavorecida** – consequência de 2 e de 4;
7. **Reação de redução** (catódica) **líquida** na interface.
8. Com o acúmulo de elétrons, diminui a quantidade de novos elétrons que chega ao eletrodo a partir do circuito externo – **aumento da resistência interna do sistema**.

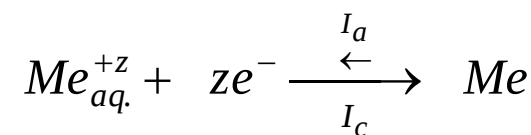
A interface evolui para um **estado estacionário** onde a **velocidade de chegada dos elétrons** a partir do circuito externo é **igual à velocidade de consumo dos elétrons na interface (reação de redução líquida)**.

Quando estes **dois processos se igualam** o **potencial do eletrodo não se altera mais**.

RESUMO DA POLARIZAÇÃO CATÓDICA

- ✓ O eletrodo **recebe elétrons** do (envia corrente para o) circuito externo;
- ✓ A **cinética da reação interfacial** é mais **lenta** que o fluxo dos elétrons pelo condutor;
- ✓ O potencial do eletrodo torna-se mais negativo que o potencial de equilíbrio ($E_{pol} < E_{eq}$);
- ✓ A **energia livre eletroquímica** dos átomos no reticulado cristalino torna-se menor que a energia livre eletroquímica dos cátions metálicos em solução;
- ✓ Em um eletrodo polarizado catodicamente as **reações de redução predominam** sobre as de oxidação – **passagem de corrente catódica líquida** através da interface (lembre-se que no equilíbrio a corrente líquida é zero);
- ✓ Nesta condição existe **reação líquida** na interface;
- ✓ Normalmente o eletrodo atinge um **estado estacionário** no qual a **velocidade de chegada** dos elétrons do circuito externo é **igual à velocidade de consumo** destes pela reação interfacial.

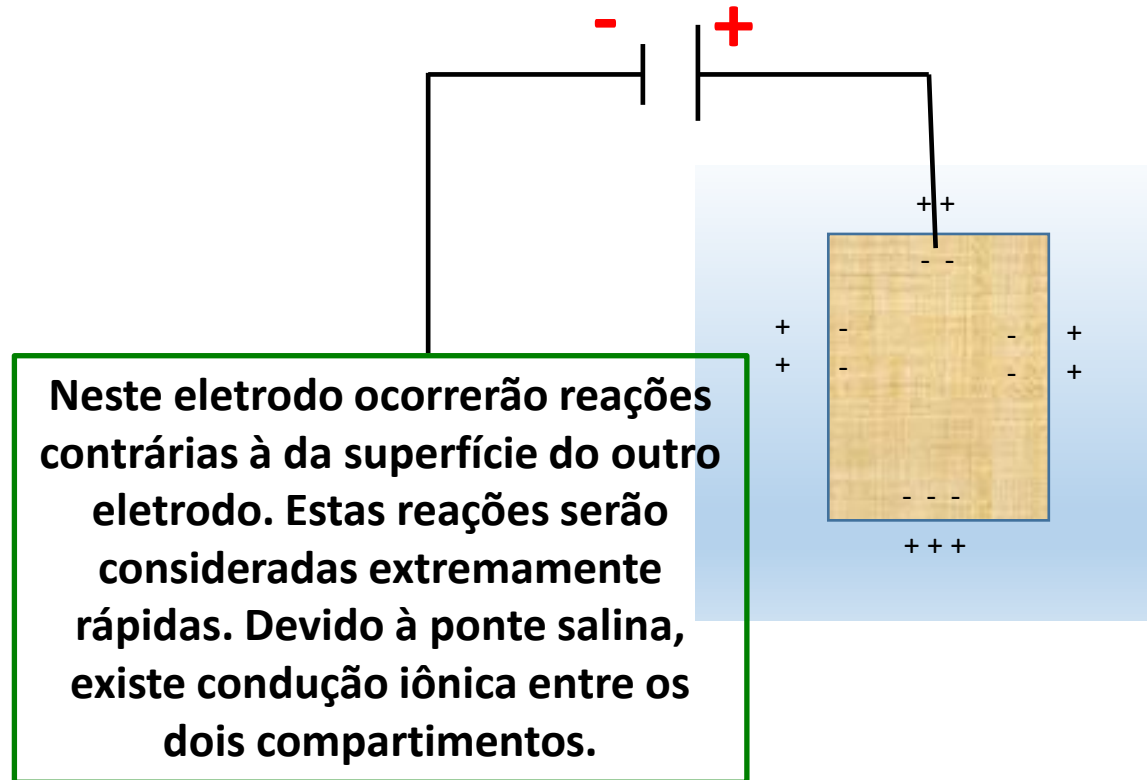
$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} < \Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)}$$



$$I = I_a - |I_c| < 0$$

- Reação de **redução** líquida;
- Corrente interfacial resultante – **negativa** (**convenção**)

E se o eletrodo tivesse sido ligado ao Polo Positivo da fonte de tensão?



Vamos analisar o que ocorre com o potencial e com as reações na interface!

NA POLARIZAÇÃO ANÓDICA

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} \neq \Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)}$$

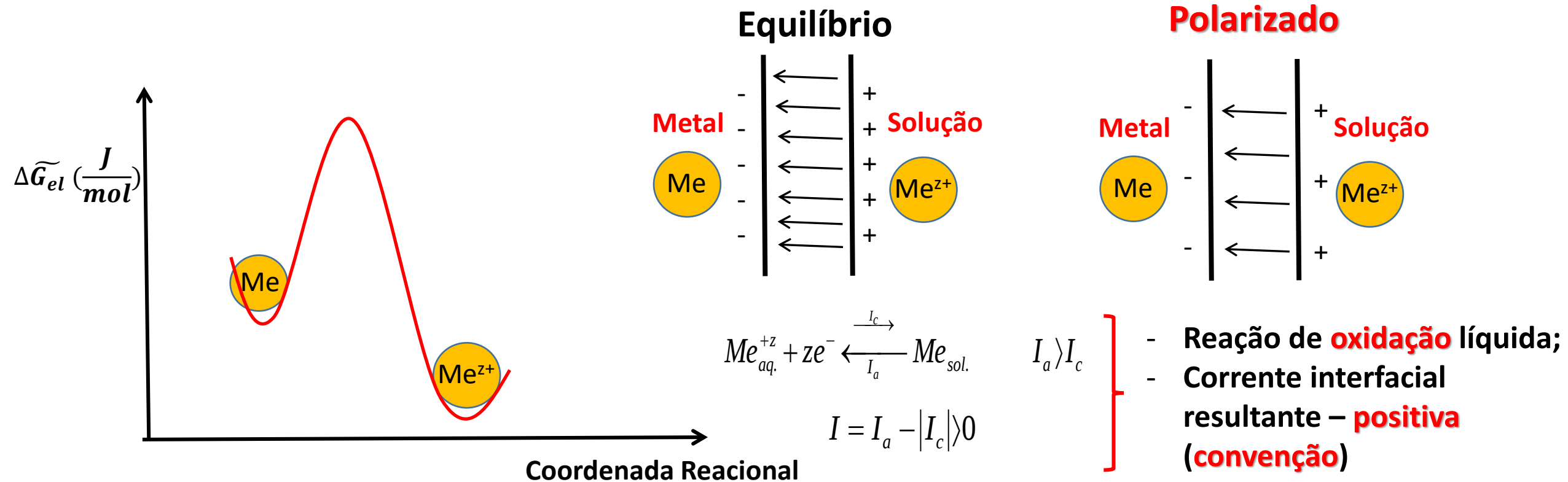
$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} = \Delta G_{(Me)} + zF\phi_{Me-pol}$$

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)} = \Delta G_{(Me^{z+})} + zF\phi_{Me^{z+}-pol}$$

$$\phi_{Me-pol} > \phi_{Me}$$

$$\phi_{Me^{z+}-pol} < \phi_{Me^{z+}}$$

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} > \Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)}$$



RESUMO DA POLARIZAÇÃO ANÓDICA

- ✓ O eletrodo **manda elétrons** para (recebe corrente do) circuito externo;
- ✓ A **cinética da reação interfacial** é mais **lenta** que o fluxo dos elétrons pelo condutor;
- ✓ O potencial do eletrodo torna-se **mais positivo** que o potencial de equilíbrio ($E_{pol} > E_{eq}$);
- ✓ A **energia livre eletroquímica** dos átomos no reticulado cristalino torna-se maior que a energia livre eletroquímica dos cátions metálicos em solução;
- ✓ O **campo elétrico interfacial** passa a **auxiliar/difícultar menos** a reação de **oxidação** (geração de elétrons) e passa a **difícultar/auxiliar menos** a reação de **redução**;
- ✓ Quanto mais positivo o eletrodo mais difícil mandar elétrons para o circuito externo – **aumento da resistência interna do sistema com diminuição do fluxo de saída dos elétrons**.
- ✓ Em um eletrodo polarizado anodicamente as **reações de oxidação predominam** sobre as de redução – **corrente anódica** através da interface (lembre-se que no equilíbrio a corrente líquida é zero);
- ✓ Nesta condição existe **reação líquida** na interface;
- ✓ Normalmente o eletrodo atinge um **estado estacionário** no qual a **velocidade de saída** dos elétrons para o circuito externo é **igual à velocidade de produção** destes pela reação interfacial.

RESUMO DA POLARIZAÇÃO

- ✓ O eletrodo **sai da condição de equilíbrio** pela passagem de corrente pelo circuito externo;
- ✓ A **cinética da reação interfacial** é mais **lenta** que o fluxo dos elétrons pelo condutor;
- ✓ O **potencial do eletrodo é modificado** em relação ao potencial de equilíbrio ($E_{pol} \neq E_{eq}$);
- ✓ A **energia livre eletroquímica** dos átomos no reticulado e dos cátions em solução **tornam-se diferentes (no equilíbrio elas são iguais)** favorecendo a reação no sentido de menor energia;
- ✓ O **campo elétrico interfacial** atua para **favorecer a reação eletroquímica** no sentido da condição de **menor energia**;
- ✓ Ocorre **aumento da resistência interna do eletrodo** com diminuição do fluxo de elétrons do/para o circuito externo.
- ✓ Dependendo do **tipo de polarização (anódica ou catódica)** uma das reações (**oxidação ou redução**) passa a predominar na interface;
- ✓ Existe **reação (corrente) líquida** através da interface;
- ✓ Normalmente o eletrodo atinge um **estado estacionário** no qual a **o fluxo** de elétrons do/para o circuito externo é **igual à velocidade de consumo/produção** destes pela reação interfacial – o valor do potencial nesta condição depende da cinética do eletrodo.

IMPORTANTE

A ENERGIA LIVRE QUÍMICA TANTO DOS CÁTIOS METÁLICOS EM SOLUÇÃO COMO DOS ÁTOMOS NO RETICULADO CRISTALINO DO METAL NÃO SE MODIFICA

- para a condição que está sendo analisada não ocorre modificação nem na concentração de espécies em solução (a solução é um reservatório infinito) nem na natureza do metal.

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} = \Delta G_{(Me)} + zF\phi_{Me-pol}$$

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)} = \Delta G_{(Me^{z+})} + zF\phi_{Me^{z+}-pol}$$

Constantes

As **modificações nas energias** que ocorrem na região da interface devem-se apenas às **alterações** que acontecem com o **potencial interfacial** devidas à **polarização e que afetam a velocidade das reações interfaciais**

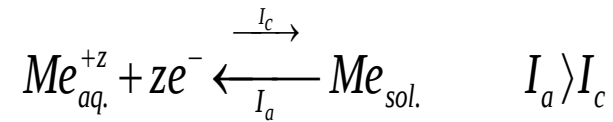
SOBRETENSÃO (η)

Medida do desvio do potencial do eletrodo em relação ao potencial de equilíbrio devido à passagem de corrente pelo circuito externo

$$\eta = E_{pol} - E_e$$

✓ Para um eletrodo polarizado anodicamente: $E_{pol} > E_e$:

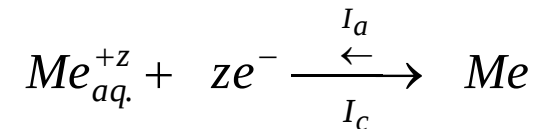
$$\eta_{an.} = E_{pol} - E_e > 0$$



$$I = I_a - |I_c| > 0$$

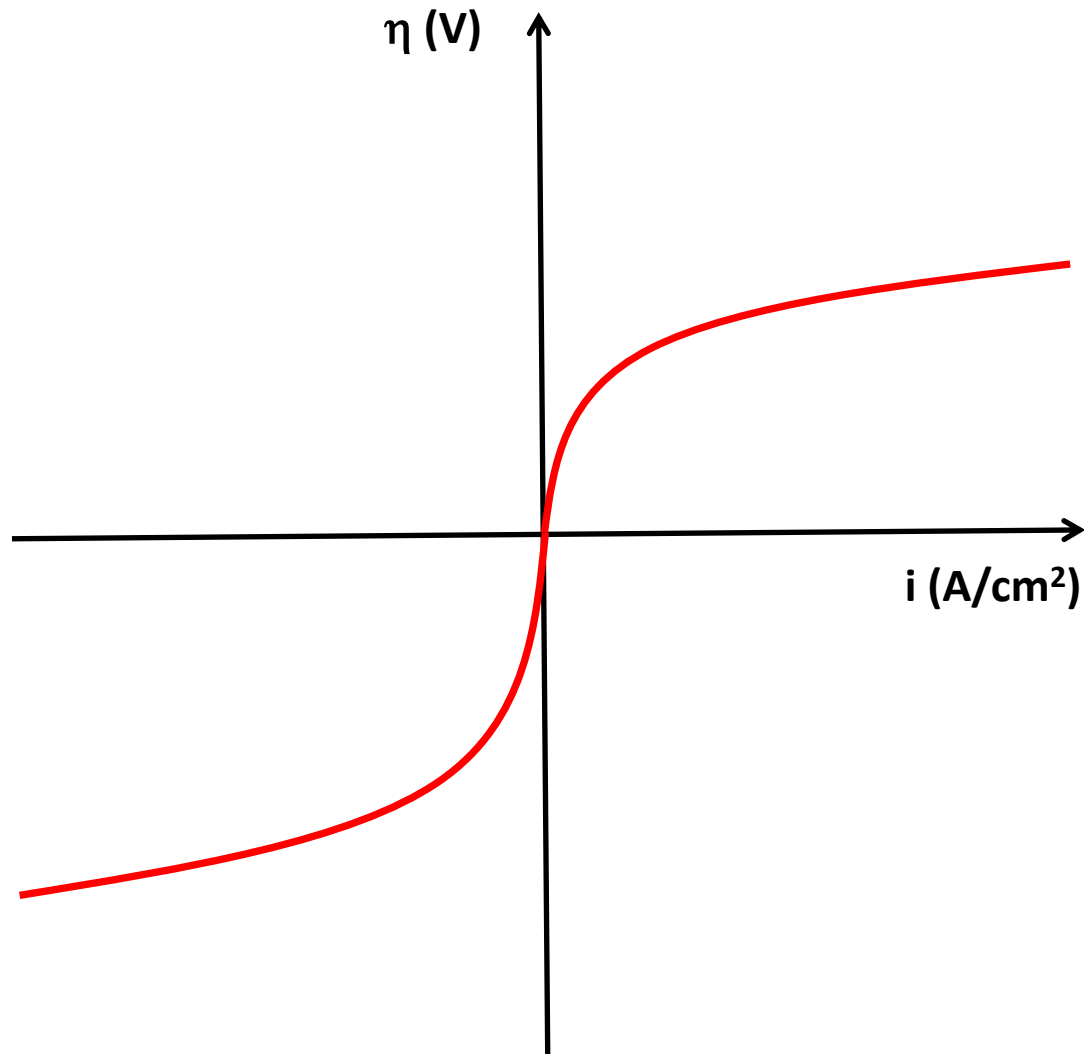
✓ Para um eletrodo polarizado catodicamente: $E_{pol} < E_e$:

$$\eta_{cat.} = E_{pol} - E_e < 0$$

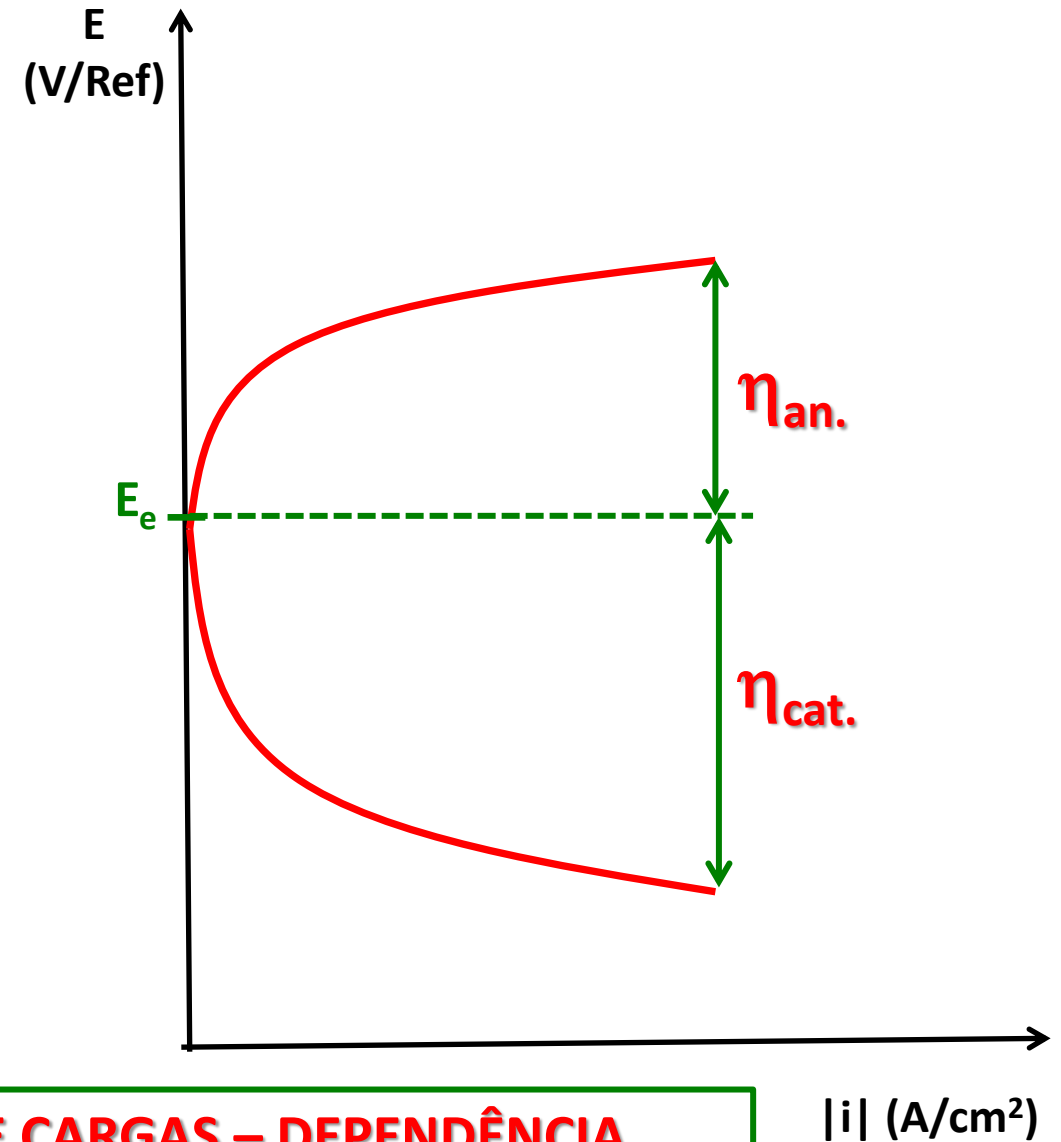


$$I = I_a - |I_c| < 0$$

CURVAS DE POLARIZAÇÃO OU CURVAS “CORRENTE vs TENSÃO” - ATIVAÇÃO

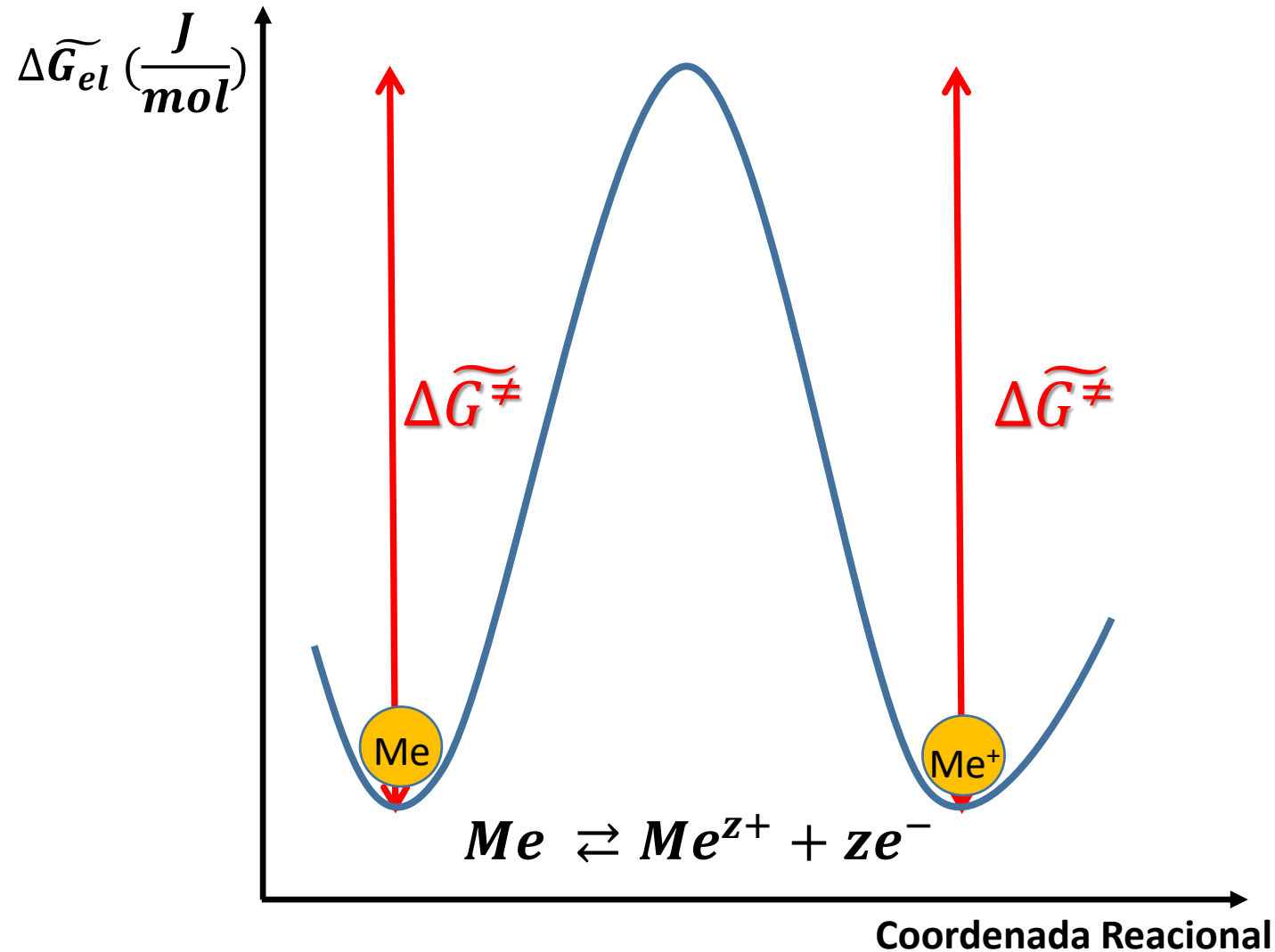


OU



ETAPA LENTA ESTÁ ASSOCIADA À TRANSFERÊNCIA DE CARGAS – DEPENDÊNCIA EXPONENCIAL ENTRE A CORRENTE E A TENSÃO APLICADA

POLARIZAÇÃO E CINÉTICA DE ELETRODO (ATIVAÇÃO)

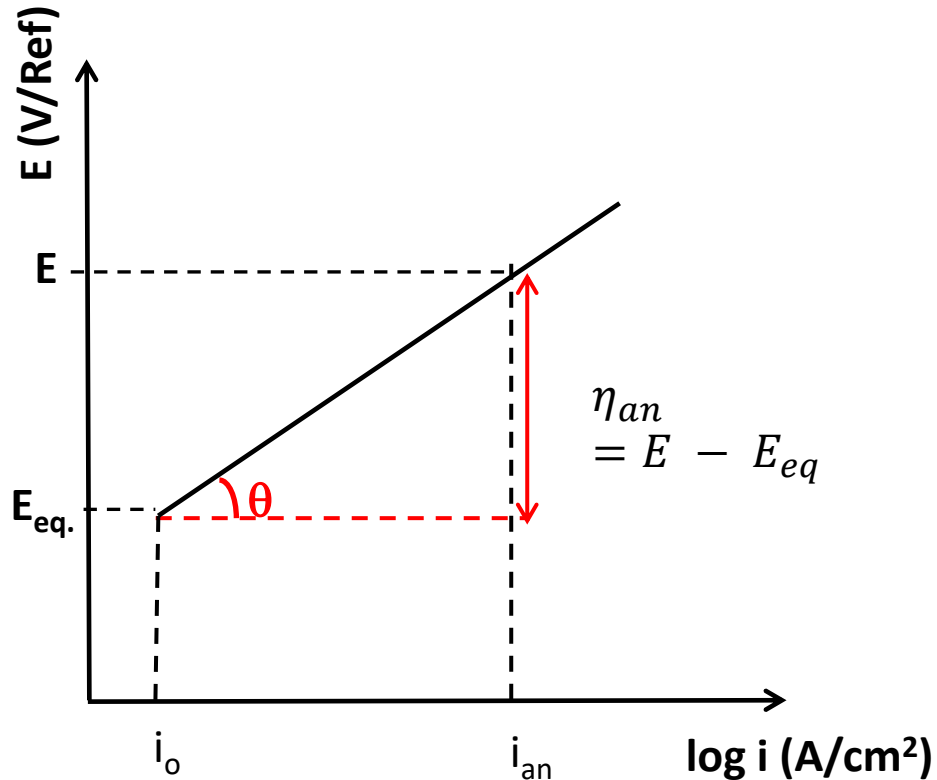


Existe uma **dependência exponencial** da corrente com o potencial ($i = f(E)$) quando a cinética do eletrodo é **controlada pela altura da barreira de ativação**

EQUAÇÃO DE TAFEL – define uma relação logarítmica entre a sobretensão (η) e a densidade de corrente

$$\eta = b \log \frac{i}{i_o}$$

Curva de Tafel Anódica

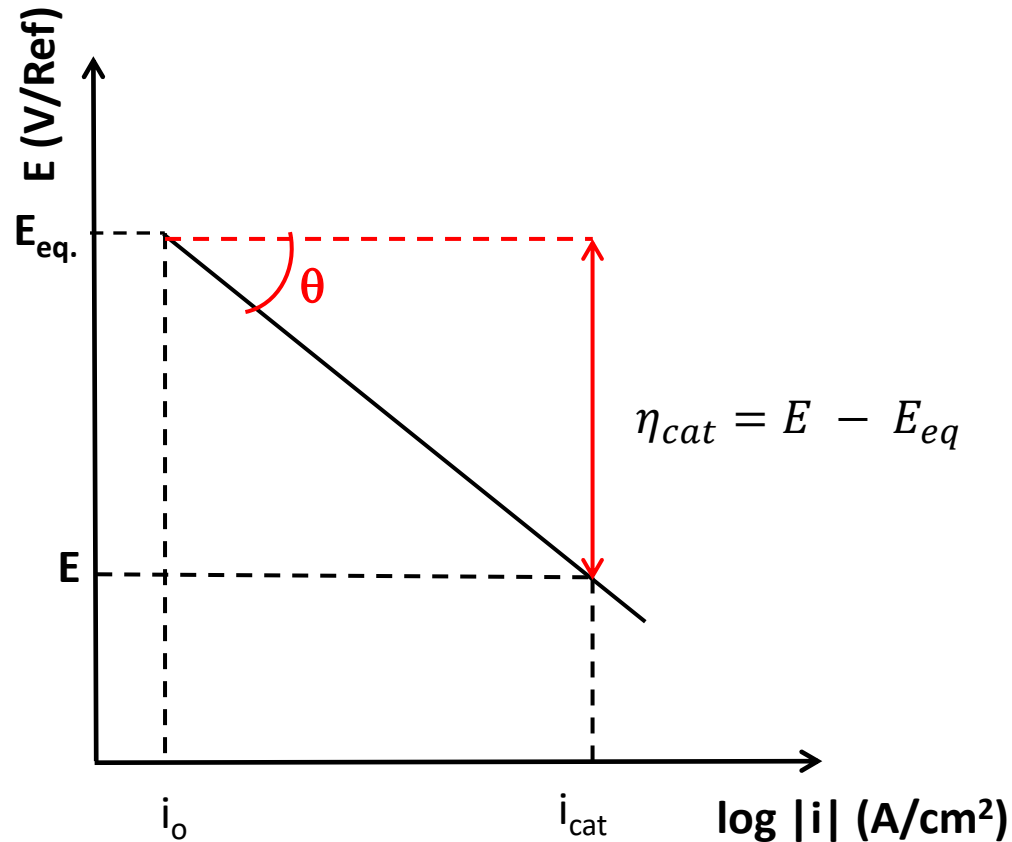


$$tg\theta = b_a > 0$$

$$b_a = \frac{E - E_{eq}}{\log(i_{an}) - \log(i_o)}$$

$$\eta_{an} = b_a \log\left(\frac{i_{an}}{i_o}\right)$$

Curva de Tafel Catódica



$$\operatorname{tg} \theta = b_c < 0$$

$$b_c = \frac{E - E_{eq}}{\log(|i_{cat}|) - \log(i_o)}$$

$$\eta_{cat} = b_c \log\left(\frac{|i_{cat}|}{i_o}\right)$$

Importante

A sobretensão catódica (η_{cat}) é **SEMPRE** negativa assim como o coeficiente de Tafel catódico (b_c)

Exemplo – USO DA EQUAÇÃO DE TAFEL

Um eletrodo de ferro imerso em uma solução 0,02 M de seus próprios íons, foi polarizado catodicamente. Sabendo que a densidade de corrente de troca (i_o) para o par Fe^{2+}/Fe é de 10^{-6} A/cm^2 , e que a densidade de corrente para o Fe na condição polarizada é de 10^{-4} A/cm^2 . Considerando que o sistema encontra-se em uma temperatura de 25° C , pede-se:

- a) Determine a polarização sofrida pelo eletrodo;
- b) Determine o valor do potencial do eletrodo na condição polarizada.

Dados: $R = 8,3147 \text{ J/mol.K}$

$F = 96500 \text{ C}$

$|b| = 120 \text{ mV/década logarítmica}$

a

$$\eta_{cat} = b_c \log\left(\frac{|i_{cat}|}{i_o}\right)$$

$$\eta_{cat} = -120 \log\left(\frac{10^{-4}}{10^{-6}}\right) = -240 \text{ mV}$$

b

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

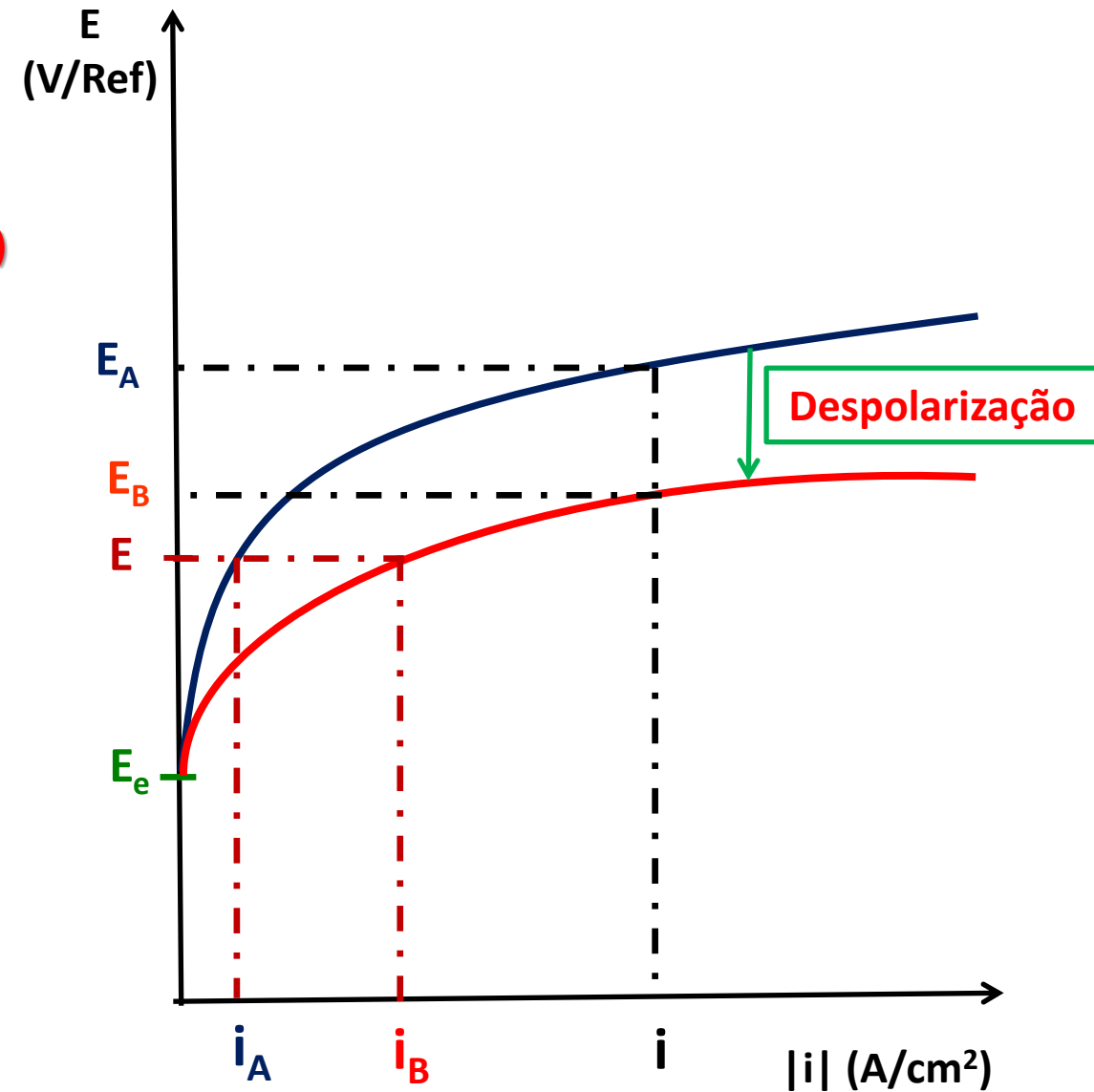
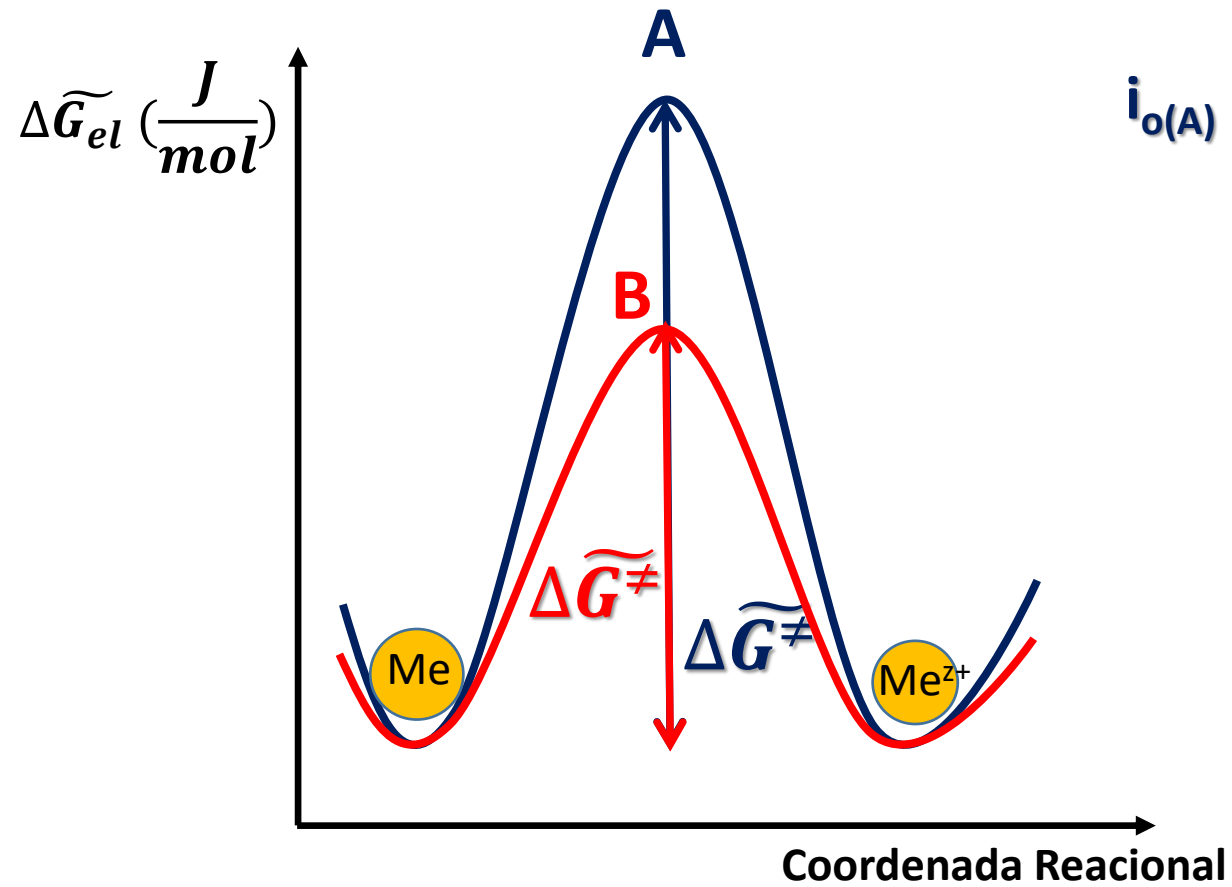
$$E = -0,44 + \frac{8,3147 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{0.02}{1} = -0,490 \text{ V}$$

$$\eta_{cat.} = E_{pol} - E_e < 0$$

$$-240 = E_{pol} - (-490)$$

$$E_{pol} = -730 \text{ mV}$$

CURVAS DE POLARIZAÇÃO E A CINÉTICA NO EQUILÍBRIO (i_o)



PARA MEMORIZAR

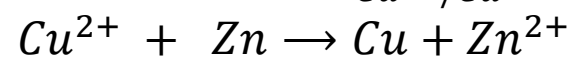
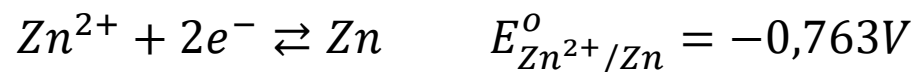
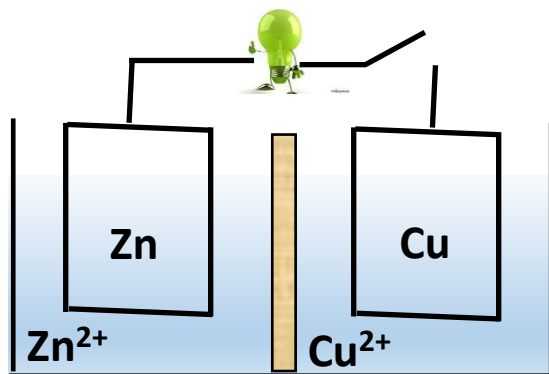
- A polarização é consequência da lentidão da cinética das reações interfaciais;
- Um eletrodo polarizado se encontra fora da sua condição de equilíbrio e, portanto, em sua interface ocorre reação líquida;
- A polarização prejudica o funcionamento dos dispositivos eletroquímicos.

Dispositivos Eletroquímicos

- ✓ A realização de **trabalho elétrico** está associada a uma **diferença de potencial** – para aproveitar/consumir o **trabalho elétrico** gerado na interface de um eletrodo a **corrente** precisa passar por um **circuito externo**.
- ✓ Três tipos de dispositivos eletroquímicos:
 - ✓ Produtor de energia;
 - ✓ Produtor de substâncias;
 - ✓ Destruidor de substâncias e desperdiçador de energia - **CORROSÃO**.

O produtor de energia - Pilhas

- ✓ Processo **espontâneo**: $\Delta G < 0$ ($\Delta G = -zFE$)



$$\Delta G = \Delta G_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \Delta G_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

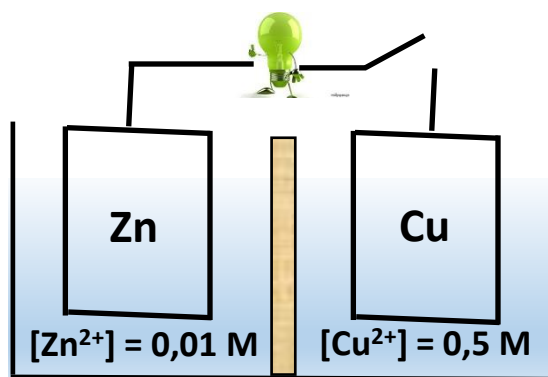
$$\Delta G = -2 \times 96500 \times 0,34 - (-2 \times 96500 \times (-0,763))$$

$$\Delta G = -212879 \text{ cal/mol}$$

Constituintes de uma Pilha

- ✓ Catodo (+);
- ✓ Anodo (-);
- ✓ Eletrólito;
- ✓ Circuito externo – para funcionamento.

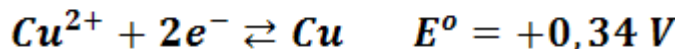
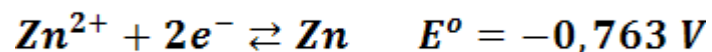
$$fem \text{ da Pilha: } fem = E_{e(cat)} - E_{e(an)}$$



Anodo

Catodo

Pilha de Daniel

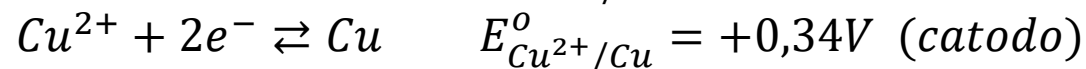
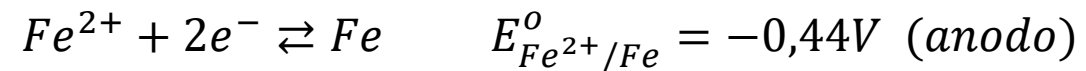
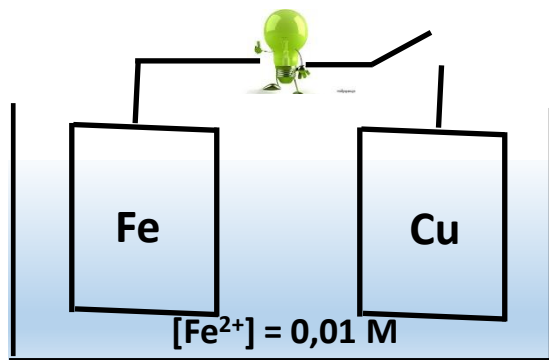


$$E_{e(Zn^{2+}/Zn)} = -0,763 + \frac{8,314 \times 290}{2 \times 96500} \ln \frac{0,01}{1} = -0,822 \text{ V}$$

$$E_{e(Cu^{2+}/Cu)} = +0,34 + \frac{8,314 \times 290}{2 \times 96500} \ln \frac{0,5}{1} = +0,331 \text{ V}$$

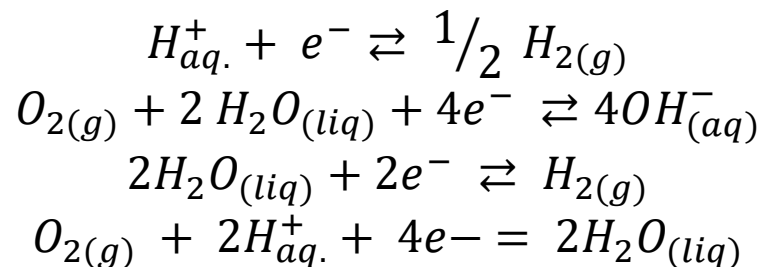
$$fem = 0,331 - (-0,822) = 1,153 \text{ V}$$

Tipos de Pilha – **GALVÂNICA** (eletrodos diferentes em um mesmo eletrólito)



$$E_e = -0,44 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{0,01}{1} = -0,499 V$$

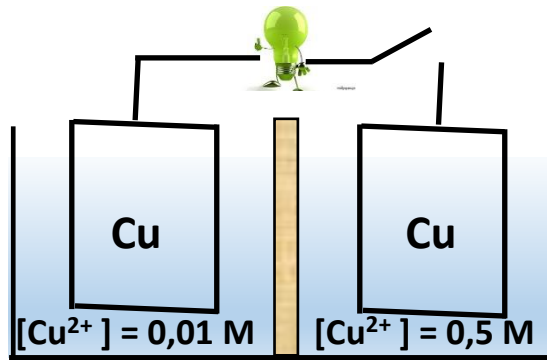
Reação de redução – qualquer espécie presente na solução e com **potencial de equilíbrio superior** ao do par Fe^{2+}/Fe nas condições da pilha.



LEMBRETES:

- ✓ Corrigir os potenciais de equilíbrio com Nernst;
- ✓ As reações com potenciais de equilíbrio superiores ao do metal podem ocorrer simultaneamente, ou seja, mais de uma reação de redução pode ocorrer.

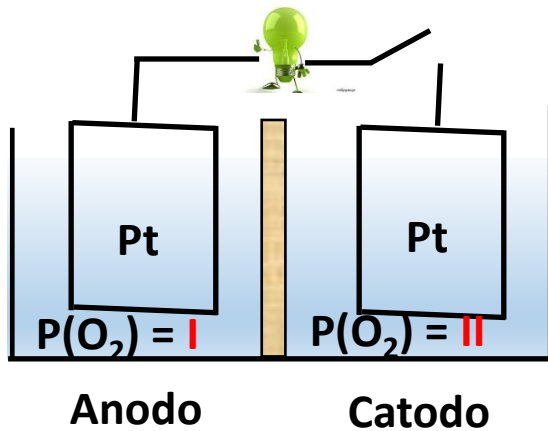
Tipos de Pilha – DE CONCENTRAÇÃO



$$E_e = 0,34 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

CATODO – eletrodo imerso na solução com **maior concentração iônica**.

Tipos de Pilha – DE AERAÇÃO DIFERENCIAL

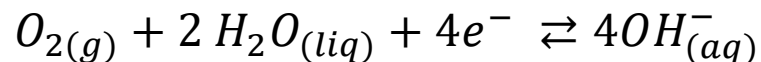


$$fem = E_{e(II)} - E_{e(I)}$$

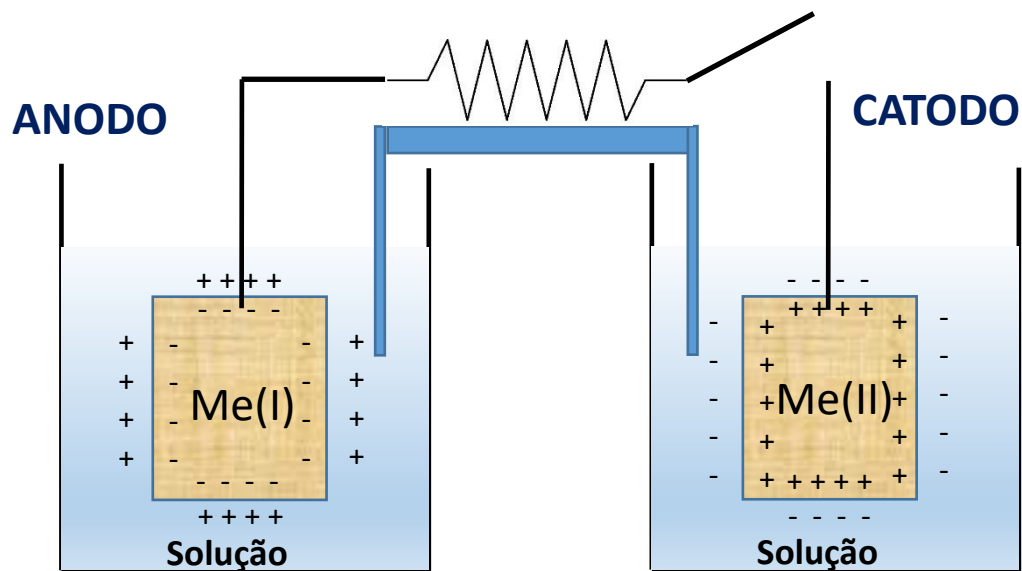
$$fem = 0,401 + \frac{8,314 \times T}{4 \times 96500} \ln \frac{P_{O_2(II)} x a_{H_2O(II)}^2}{a_{OH(II)}^4} - \left(0,401 + \frac{8,314 \times T}{4 \times 96500} \ln \frac{P_{O_2(I)} x a_{H_2O(I)}^2}{a_{OH(I)}^4} \right)$$

$$fem = \frac{8,314 \times T}{4 \times 96500} \ln \frac{P_{O_2(II)}}{P_{O_2(I)}} \quad P(O_{2(II)}) > P(O_{2(I)})$$

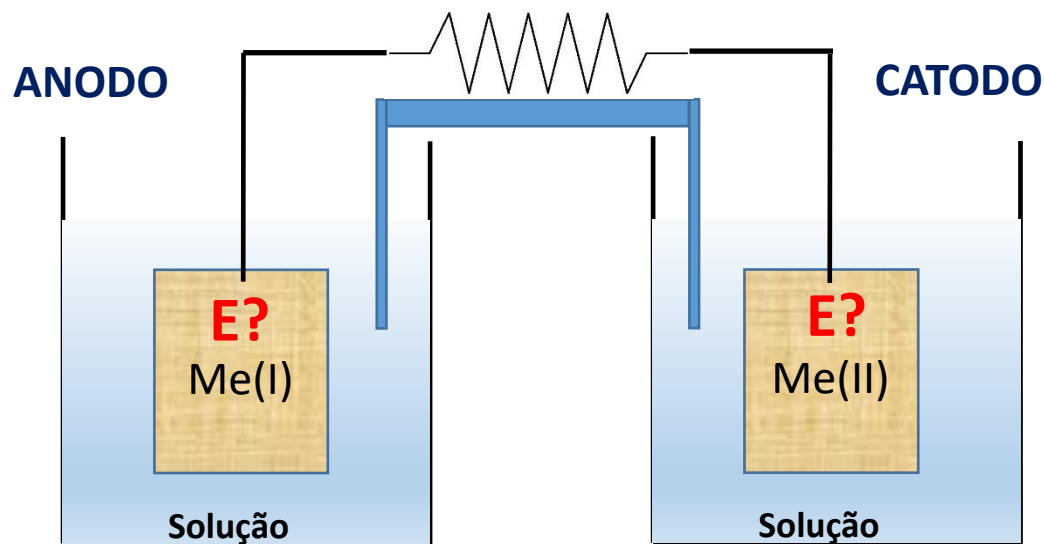
CATODO – eletrodo imerso na solução com **maior pressão de O₂**.



Polarização em PILHAS – Considerar que cada um dos metais está imerso em solução de seus próprios íons



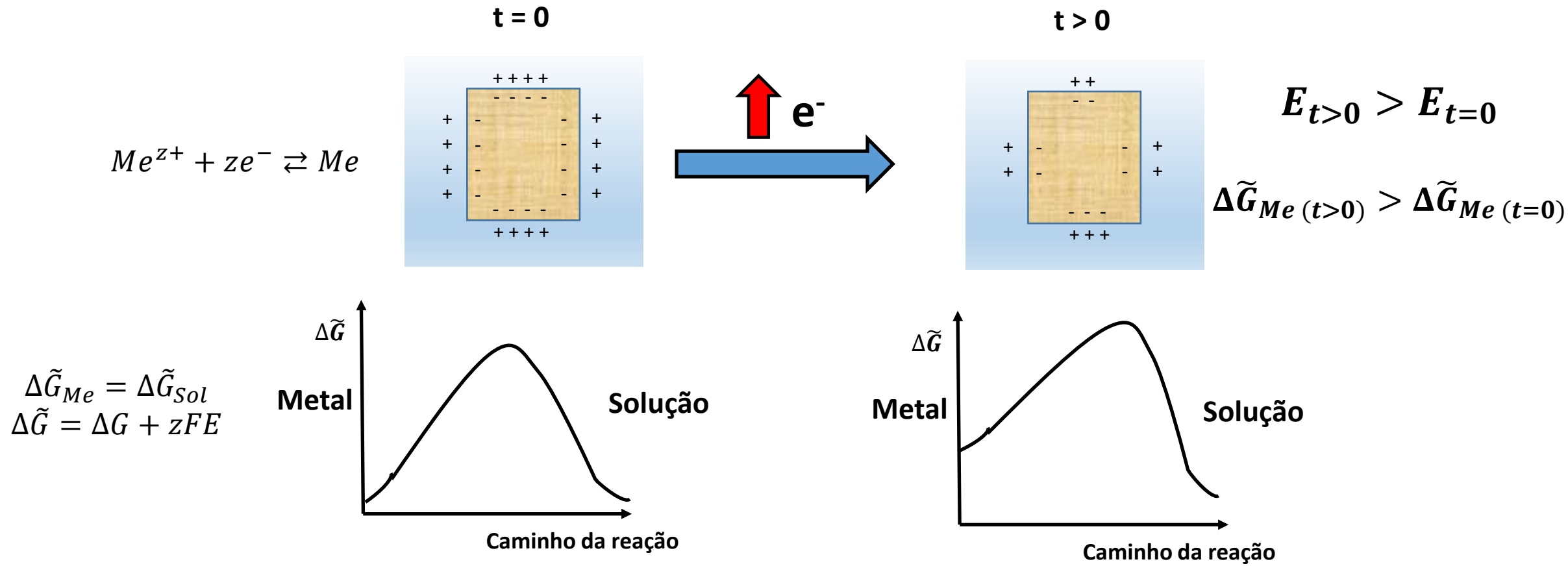
- ✓ $t = 0$;
- ✓ Circuito aberto;
- ✓ Os dois eletrodos se encontram em **Equilíbrio**;
- ✓ **Sem reação líquida** nas interfaces;
- ✓ **Sem passagem de corrente** pelo circuito externo.



- ✓ $t > 0$;
- ✓ Circuito fechado;
- ✓ **Ocorre passagem de corrente** pelo circuito externo;
- ✓ Fluxo de elétrons do eletrodo de menor potencial para o de maior potencial.

Polarização em PILHAS – O ANODO (Me(I))

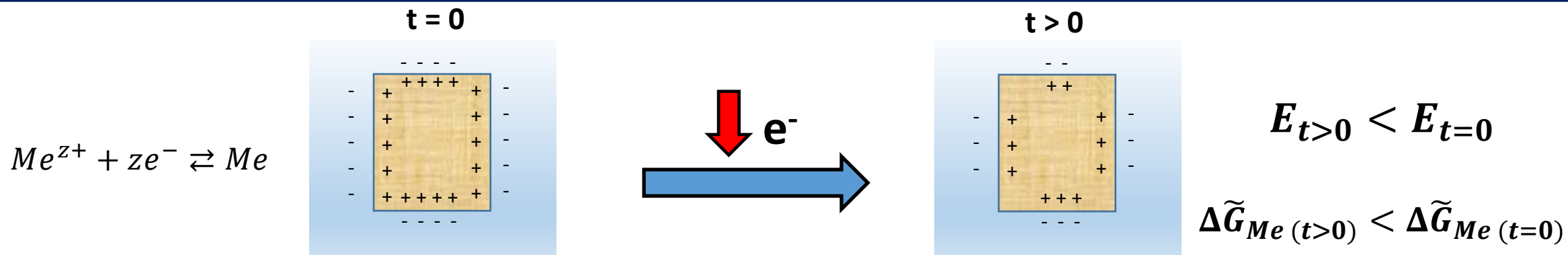
A velocidade de **saída dos elétrons** para o circuito externo em direção ao catodo é **maior que** a velocidade de **geração de elétrons** pela reação interfacial (reação de oxidação) – **potencial do eletrodo torna-se mais positivo em relação à condição de equilíbrio.**



Neste eletrodo passará a predominar a reação de oxidação: $Me^{z+} + ze^- \rightleftharpoons Me$ 57

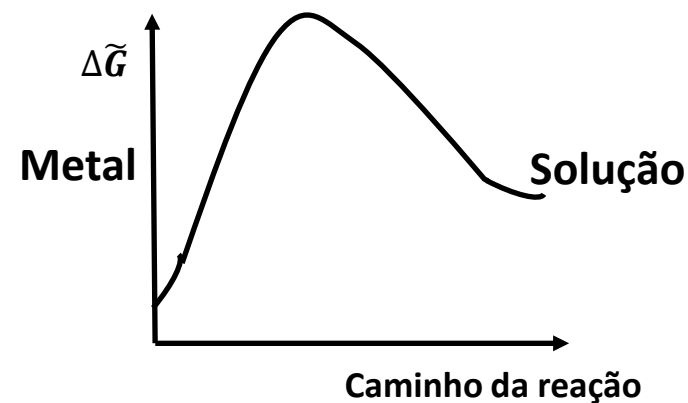
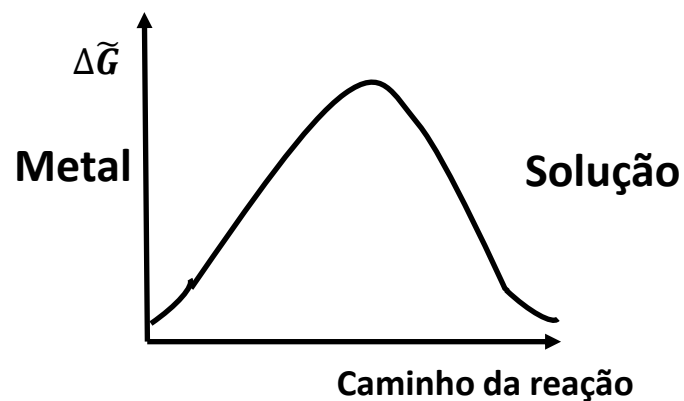
Polarização em PILHAS – O CATODO (Me(II))

A velocidade de **chegada dos elétrons** a partir do circuito externo (provenientes do anodo) é **maior que** a velocidade de **consumo de elétrons** pela reação interfacial (reação de redução) - **potencial do eletrodo torna-se mais negativo em relação à condição de equilíbrio.**



$$\Delta \tilde{G}_{Me} = \Delta \tilde{G}_{Sol}$$

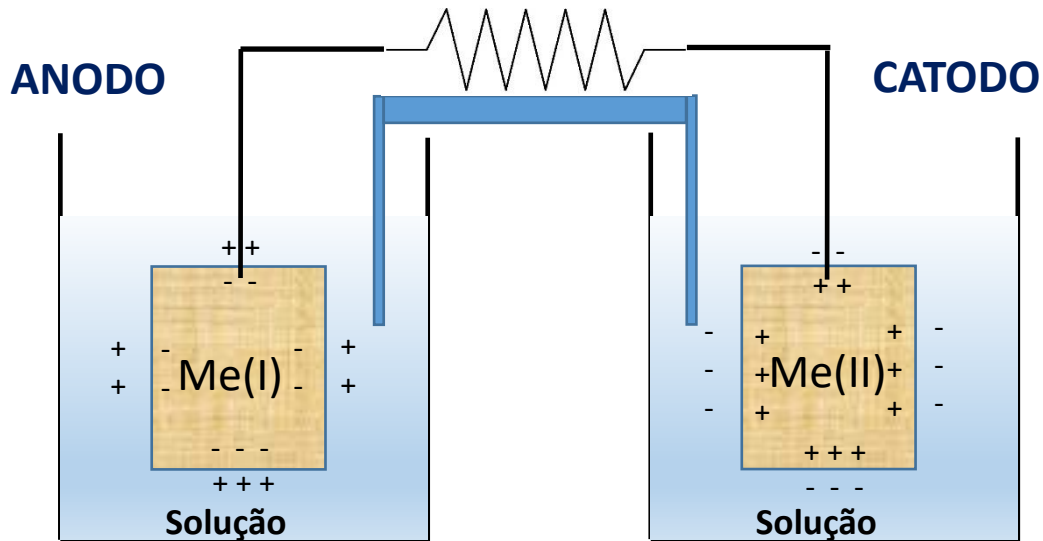
$$\Delta \tilde{G} = \Delta G + zFE$$



Neste eletrodo passará a predominar a reação de redução: $Me^{z+} + ze^{-} \rightleftharpoons Me$

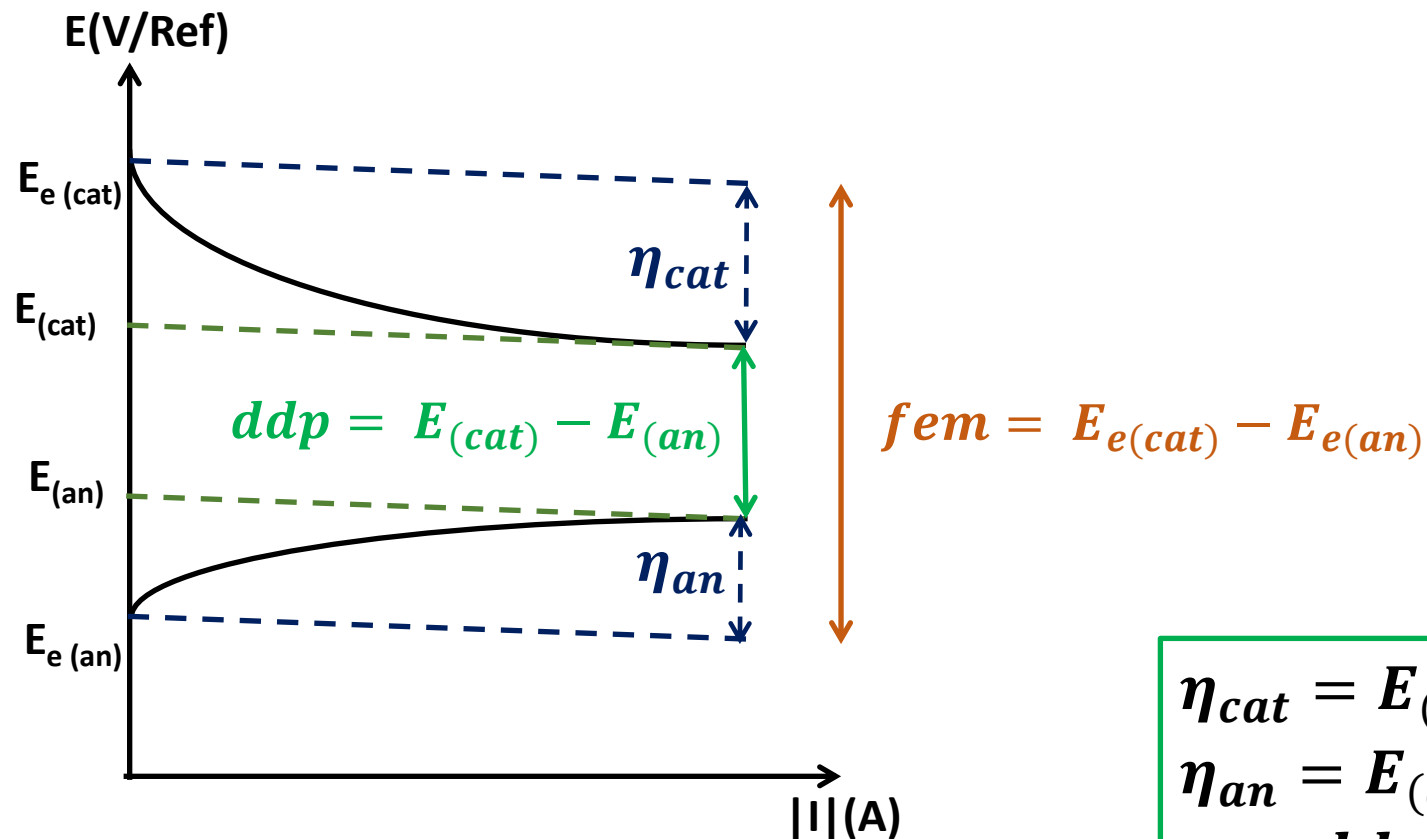
Polarização PILHAS

- 1 – A **diferença de potencial** entre os dois eletrodos **cai** – **potencial do anodo torna-se mais positivo e o do catodo mais negativo**;
- 2 – O **fluxo de elétrons** do anodo para o catodo **diminui** à medida que a **diferença de potencial entre os dois eletrodos diminui**;
- 3 – Em cada uma das **interfaces predominará uma das reações** – reação líquida de oxidação no anodo e de redução no catodo (ambas com a mesma velocidade – eletroneutralidade);
- 4 – O sistema tenderá para um **estado estacionário** onde o fluxo de elétrons no circuito externo será igual à velocidade de geração de elétrons no anodo, que, por sua vez, será igual à velocidade de consumo de elétrons no catodo.



$$\begin{aligned}I_{\text{circ.externo}} &= I_{\text{interf.anodo}} = I_{\text{interf.catodo}} \\E_{\text{pilha}} (ddp) &= E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} \\fem &= E_{e(\text{catodo})} - E_{e(\text{anodo})} \\E_{\text{catodo}} < E_{e(\text{catodo})} \text{ e } E_{\text{anodo}} > E_{e(\text{anodo})} \\ddp &< fem\end{aligned}$$

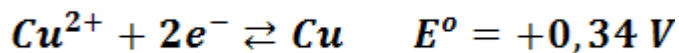
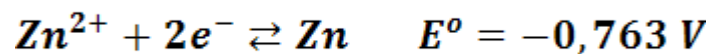
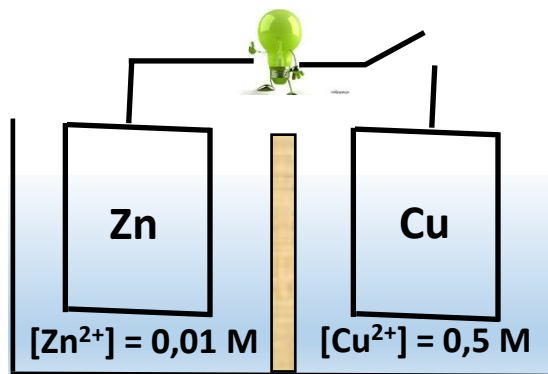
Curvas de Polarização - PILHAS



$$\begin{aligned}\eta_{cat} &= E_{(cat)} - E_{e(cat)} & \eta_{cat} < 0 \\ \eta_{an} &= E_{(an)} - E_{e(an)} & \eta_{an} > 0 \\ ddp &= fem + \eta_{cat} - \eta_{an}\end{aligned}$$

POLARIZAÇÃO – diminui a eficiência da pilha.

$$fem \text{ da Pilha: } fem = E_{e(cat)} - E_{e(an)}$$



$$E_{e(Zn^{2+}/Zn)} = -0,763 + \frac{8,314 \times 290}{2 \times 96500} \ln \frac{0,01}{1} = -0,822 \text{ V}$$

$$E_{e(Cu^{2+}/Cu)} = +0,34 + \frac{8,314 \times 290}{2 \times 96500} \ln \frac{0,5}{1} = +0,331 \text{ V}$$

$$fem = 0,331 - (-0,822) = 1,153 \text{ V}$$

Cálculo da ddp de uma pilha

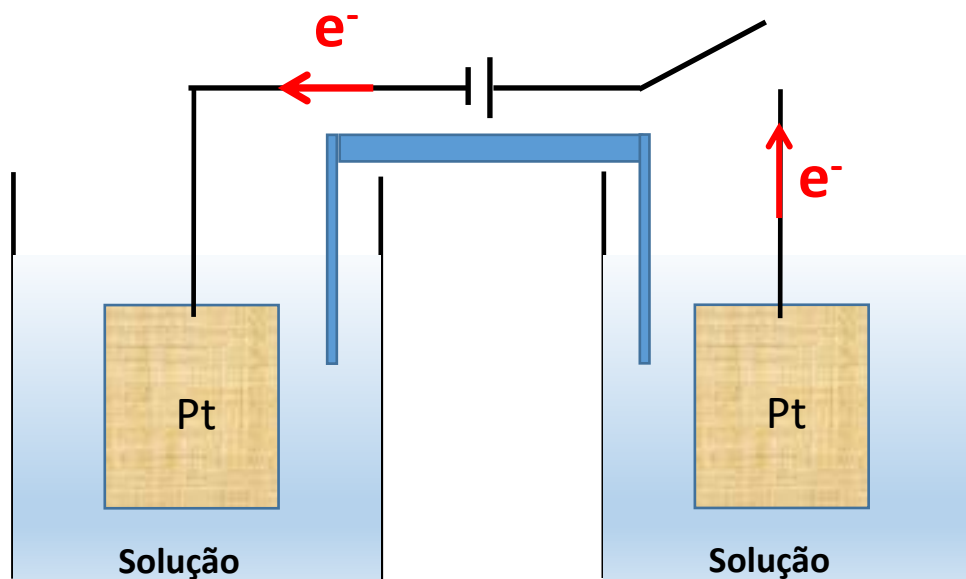
Supondo que quando a pilha está em funcionamento a polarização no catodo e no anodo são, respectivamente, de |300| e |250| mV, calcule a ddp da pilha.

$$ddp = fem + \eta_{cat} - \eta_{an}$$

$$ddp = 1,153 - 0,30 - 0,25$$

$$ddp = 0,603 \text{ V ou } 603 \text{ mV}$$

O produtor de substâncias – Cubas eletrolíticas



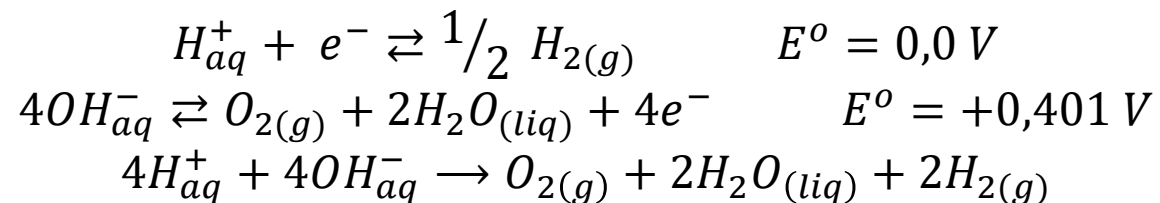
Catodo – polo negativo, reações de redução

Anodo – polo positivo, reações de oxidação

- Reações não espontâneas;
- Para funcionar tem que **vencer a pilha**.

Condições iniciais:

- Solução aquosa sem O_2 – tornada condutora pela adição de um sal inerte;
- Íons ativos – H^+ e OH^- (dissociação da água);
- $T = 25^\circ C$;
- pH da solução – 7;
- Reações possíveis:



O produtor de substâncias – Cubas eletrolíticas

$$E_{e(H^+/H_2)} = 0 + \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96500} \ln \frac{10^{-7}}{(1)^{1/2}} = -0,414 \text{ V} \quad pH = -\log(a_{H^+}) \quad P_{H_2} = 1 \text{ atm}$$

$$E_{e(O_2/OH^-)} = 0,401 + \frac{8,314 \times 298}{4 \times 96500} \ln \frac{1 \times (1)^2}{[(10)^{-7}]^4} = +0,815 \text{ V} \quad pOH = -\log(a_{OH^-}) \quad P_{O_2} = 1 \text{ atm}$$

Força contraeletromotriz (*fcem*)

$$fcem = E_{e(anodo)} - E_{e(catodo)}$$
$$fcem = 1,229 \text{ V}$$

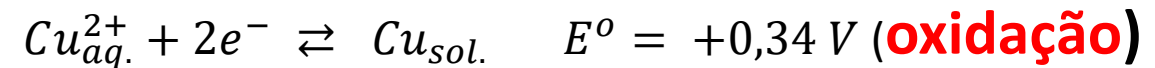
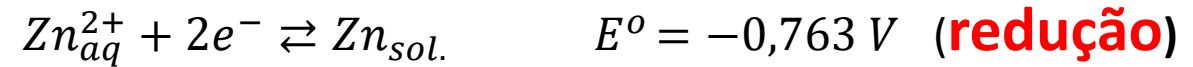
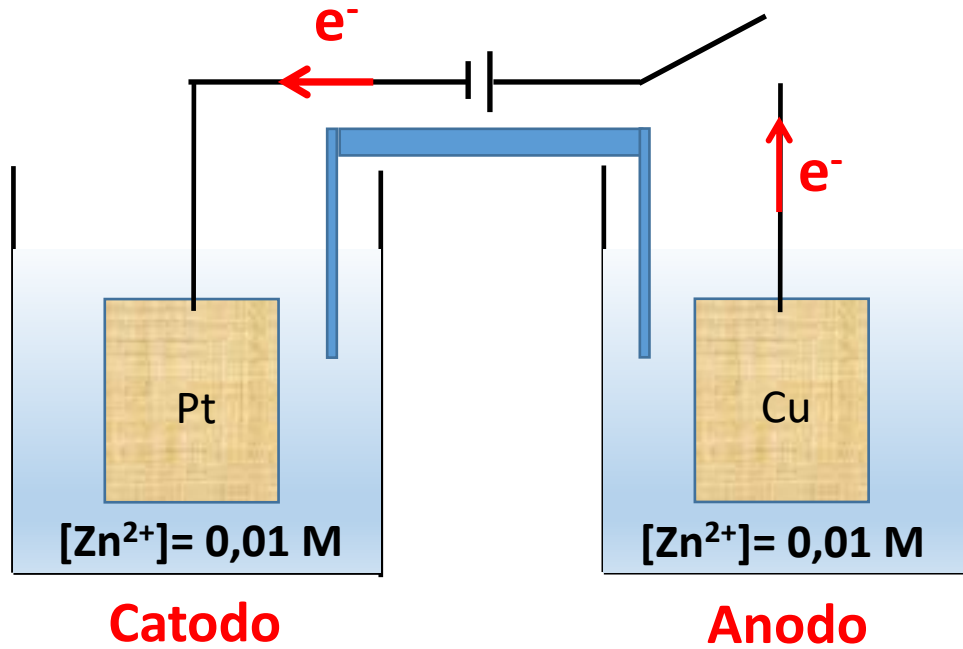


E se tivéssemos outras espécies em solução?

Devemos elencar todas as espécies que podem se oxidar e se reduzir e calcular o E_e .

- **Oxida preferencialmente** a de menor potencial de redução;
- **Reduz preferencialmente** a de maior potencial de redução.

Força contraeletromotriz (*f_{cem}*)



Calculando os novos E_e

$$E_{e(Zn^{2+}/Zn)} = -0,763 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{0,01}{1} = -0,822 \text{ V} \quad E_{e(Zn^{2+}/Zn)} < E_{e(H^+/H_2)}$$

$$E_{e(Cu^{2+}/Cu)} = 0,34 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = +0,162 \text{ V} \quad E_{e(Cu^{2+}/Cu)} < E_{e(O_2/OH^-)}$$

$$f_{cem} = +0,162 - (-0,414)$$

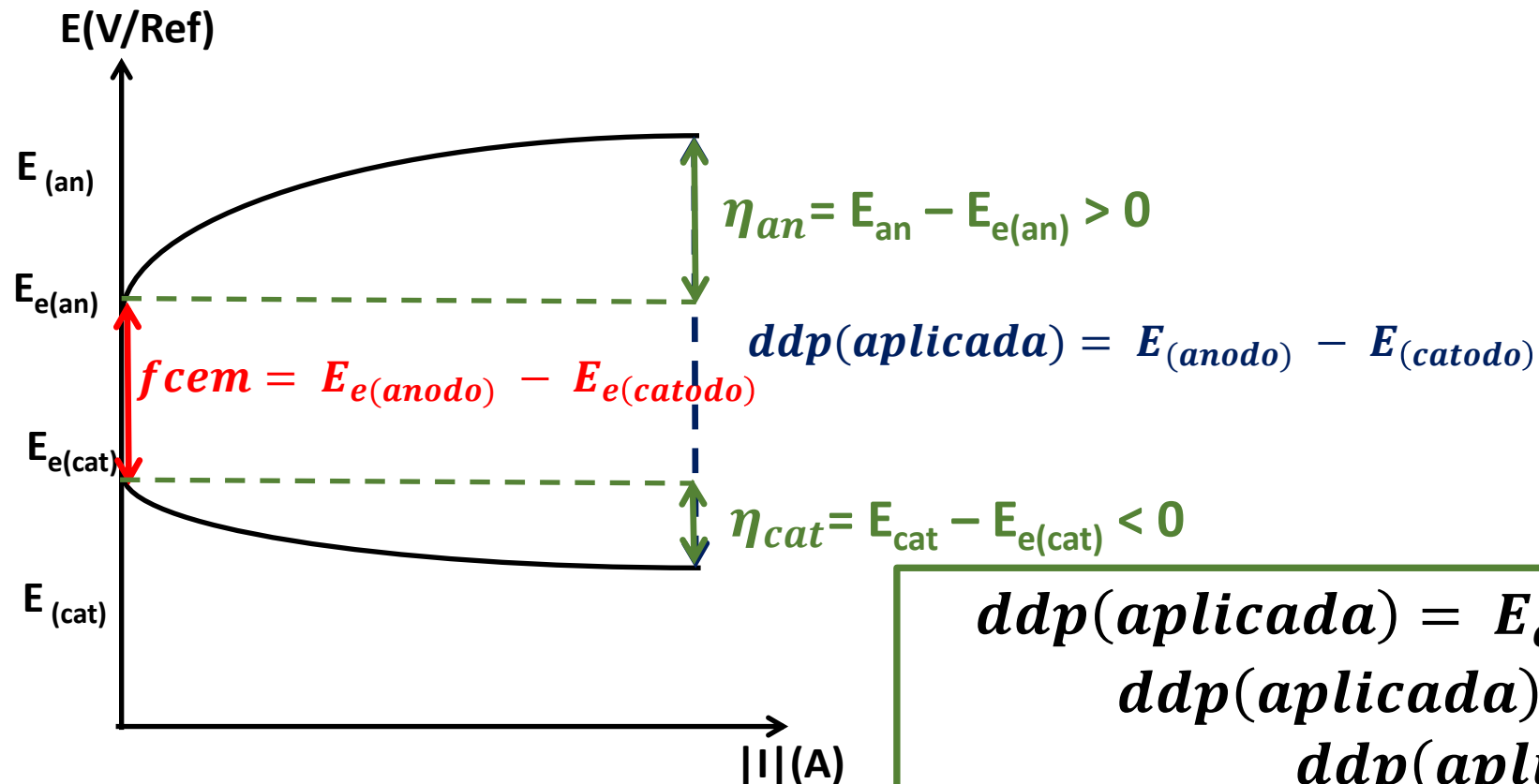
$$f_{cem} = 0,576 \text{ V}$$

Polarização em Células Eletrolíticas

Também nas células eletrolíticas - a velocidade **dos elétrons** no circuito externo é **maior que** a velocidade de **consumo/produção de elétrons** pelas reações interfaciais

CATODO (eletrodo com **menor potencial**) – acumula elétrons – potencial fica **mais negativo**

ANODO (eletrodo com **maior potencial**) – perde elétrons – potencial fica **mais positivo**



$$ddp(aplicada) = E_{e(an)} + \eta_{an} - E_{e(cat)} - \eta_{(cat)}$$

$$ddp(aplicada) = f_{cem} + \eta_{an} - \eta_{cat}$$

$$ddp(aplicada) > f_{cem}$$

Polarização em Células Eletrolíticas - Cálculo da ddp aplicada

$$E_{e(H^+/H_2)} = 0 + \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96500} \ln \frac{10^{-7}}{(1)^{1/2}} = -0,414 \text{ V} \quad pH = -\log(a_{H^+}) \quad P_{H_2} = 1 \text{ atm}$$

$$E_{e(Cu^{2+}/Cu)} = 0,34 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = +0,162 \text{ V}$$

$$f_{cem} = +0,162 - (-0,414) \quad f_{cem} = 0,576 \text{ V}$$

SOBRETENSÃO para a reação catódica - 0,300 V (< 0)

SOBRETENSÃO para a reação anódica - 0,275 V (> 0)

$$\begin{aligned} ddp(aplicada) &= f_{cem} + \eta_{an} - \eta_{cat} \\ ddp(aplicada) &= 0,576 + 0,275 - (-0,300) \\ ddp(aplicada) &= +1,151 \text{ V} \end{aligned}$$