

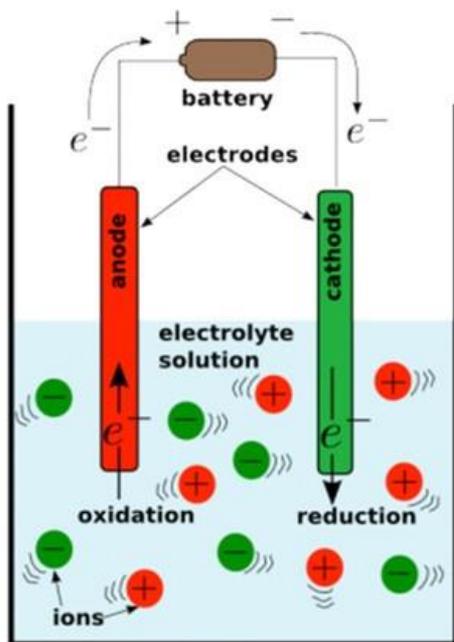
# PQI 3120 Química Tecnológica

**Eletroquímica**

**Aulas 6 - Profa Idalina**

# Eletroquímica

Estuda os processos de transferência de cargas em interfaces ou interfases.



## Dispositivos eletroquímicos importantes:

- **Pilhas** – dispositivos produtores de energia elétrica – geram um  $\Delta V$  – **espontâneos** – formada por associação de ao menos dois eletrodos
  - Exemplos: pilha de Lechanché, alcalina, acumulador Pb-ácido e íon Li.
- **Células eletrolíticas** – dispositivos produtores de substâncias como soda, cloro, Al, etc – **não são espontâneos** – formada por associação de dois eletrodos

**Eletrodo** – associação de um condutor eletrônico e um condutor iônico

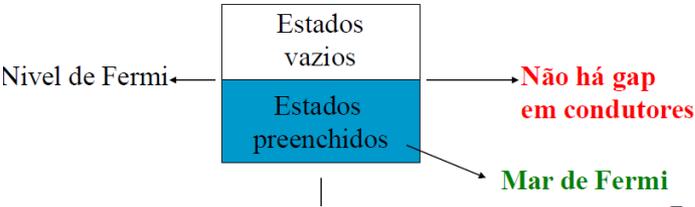
Pt/H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>

M/M<sup>n+</sup>

Pt/Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>

**Condutor eletrônico** – corrente elétrica se caracteriza por fluxo de elétrons ou vazios de elétrons (banda de valência é = banda de condução).

Exemplos: metais, semicondutores, grafite, polímeros e cerâmicas condutores e óxidos de metais de transição (semicondutores n ou p)



- Somente elétrons  $E > E_F$  participam da condução – são chamados de elétrons livres.
- Há também o buraco, que tem carga elétrica positiva e é encontrado em semicondutores e isolantes. Os buracos têm energia menor que a energia de Fermi e também participam da condução.

Quanto maior o livre percurso médio dos elétrons, maior a condutividade!

## Transporte de cargas Cálculo da Condutividade Elétrica

Campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ) causa a aceleração de elétrons na direção oposta a  $\mathbf{E}$  e de buracos na direção de  $\mathbf{E}$ . A velocidade das cargas é a velocidade de arraste  $\mathbf{v}_d$  (drift) :

$$\mathbf{v}_d = \mu \mathbf{E}$$

- $\mu$  é a **mobilidade**; na banda de condução – elétrons ( $\mu_n$ ); na banda de valência - buracos ( $\mu_p$ ).

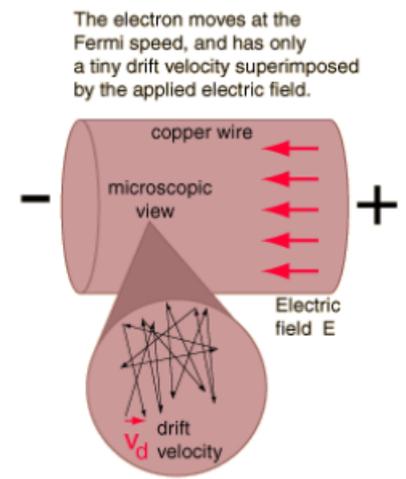
- A densidade de corrente  $\mathbf{J}$  devido a  $\mathbf{E}$  é:

$$\mathbf{J} = n_n |e| v_d^n + n_p |e| v_d^p$$

$$\mathbf{J} = n_n |e| \mu_n \mathbf{E} + n_p |e| \mu_p \mathbf{E}$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$$

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = n_n |e| \mu_n + n_p |e| \mu_p$$



- Em **metais** a condutividade elétrica é dada por :

$$\sigma = \sigma_n = n_n |e| \mu_n$$

onde  $n_n$  é o número de elétrons livres por unidade de volume,  $|e| = 1,6 \times 10^{-19}$  C.

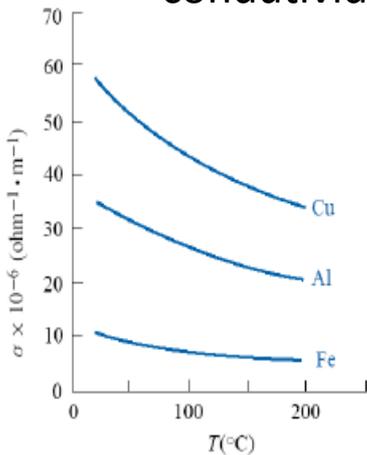
### Espalhamento (choque) dos elétrons

Mobilidade dos elétrons  $\downarrow \rightarrow$  A condutividade elétrica  $\downarrow$

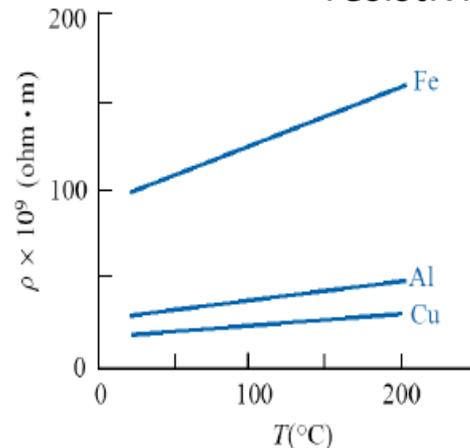
### Fontes de espalhamento:

- defeitos da rede: impurezas, intersticiais, composição;
- vibrações térmicas (fônons);
- deformação plástica (discordâncias).

condutividade



resistividade

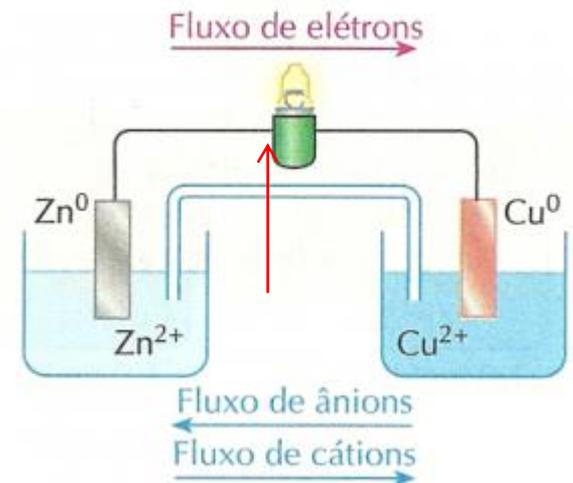


Metal	Condutividade Elétrica [[ $\Omega\text{-m}$ ] <sup>-1</sup> ]
Prata	$6,8 \times 10^7$
Cobre	$6,0 \times 10^7$
Ouro	$4,3 \times 10^7$
Alumínio	$3,8 \times 10^7$
Ferro	$1,0 \times 10^7$
Latão (70 Cu-30 Zn)	$1,6 \times 10^7$
Platina	$0,94 \times 10^7$
Aço comum ao carbono	$0,6 \times 10^7$
Aço inoxidável	$0,2 \times 10^7$

**Condutor iônico** – a corrente elétrica é caracterizada pelo fluxo de espécies carregadas positiva ou negativamente, em sentidos contrários e carga equivalente. Exemplos: soluções aquosas de sais, ácidos e bases, cristais iônicos fundidos, eletrólitos sólidos (**óxidos e haletos de metais de transição** e cerâmicas condutoras) e gases ionizados

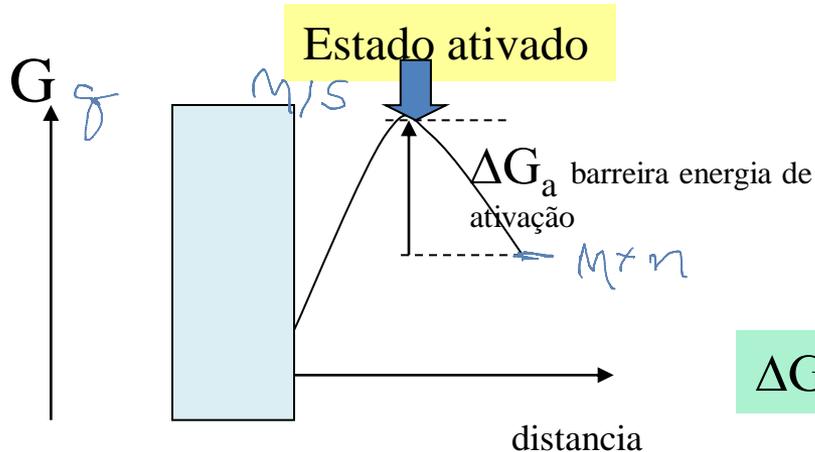
Tabela 1. Valores típicos de condutividade elétrica [1].

Condutores iônico	Cristais iônicos	$< 10^{-16} - 10^{-2}$
	Eletrólitos sólidos	$10^{-1} - 10^3$
	Eletrólitos fortes (líquidos)	$10^{-1} - 10^3$
Condutores Eletrônicos	Metais	$10^3 - 10^7$
	Semicondutores	$10^{-7} - 10^5$
	Isolantes	$< 10^{-10}$



A condução iônica rápida não é uma descoberta recente. Em 1914, Tubandt e Lorenz observaram-na em certos compostos de prata. Esses pesquisadores descobriram, por exemplo, que a condutividade do  $\text{AgI}$  pouco antes da fusão era cerca de 20% maior do que a condutividade do sólido fundido. A condução iônica rápida foi observada também em dois outros compostos de iodo, o  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  e o  $\text{AgSI}$  [2].

# Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo em equilíbrio



$t = 0$

Eletroneutralidade

Somatório de cargas no metal = 0

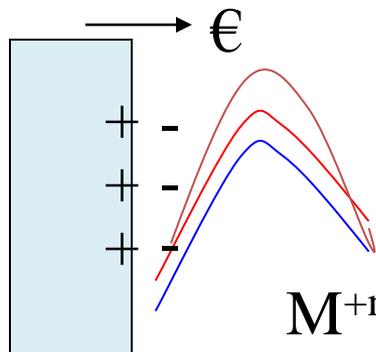
Somatório de cargas no eletrólito = 0

$\Delta G_q < 0$

Tendência natural da reação ocorrer no sentido da redução



$t \neq 0$



Quando o primeiro elétron for trocado na interface do metal, de forma que o  $M^{+n}$  ganhe um elétron e se incorpore na rede cristalina do metal, este ficará carregado positivamente e aparecerá um campo elétrico. O segundo cátion para se reduzir, encontrará mais dificuldade pois terá que **realizar trabalho contra o campo elétrico** e o  $\Delta G$  que era só químico, será eletroquímico



$$\Delta \tilde{G}_{\text{elet}} = \Delta G_q + \Delta G_{\text{elet}}$$



Dupla camada elétrica = capacitor, surge potencial de equilíbrio  $E_{eq}$

Quando  $\Delta G = 0$  equilíbrio

$i_a = i_c = i_0$  = densidade de corrente de troca

# Eletródos em equilíbrio

$\zeta = 0$  eletroneutralidade

$$\sum q_s = \sum q_m = 0$$

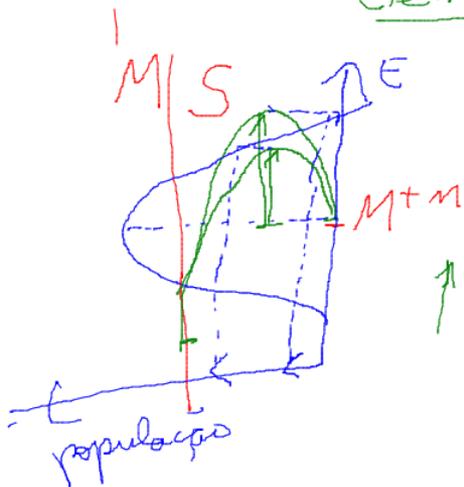
Seguiremos a relação

Há uma barreira de energia de ativação

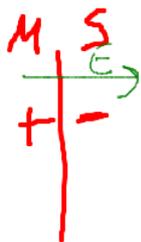
O  $M^{+n}$  está num valor médio de energia de uma distribuição Gaussiana, onde a maior parte da população tem essa energia média.

Se a barreira de energia de ativação é alta, uma população menor de  $M^{+n}$  terá essa energia.

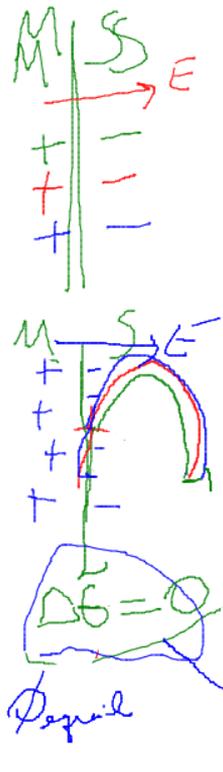
Se a barreira de energia de ativação é menor, uma população maior terá energia para ultrapassar a barreira. Nas equações o conceito de cinética de processo.



Vamos deixar que o 1º elétron seja trocado na interface:

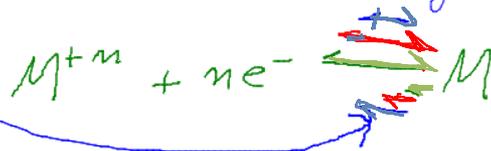


O metal ficará carregado positivamente e cargas contrárias se posicionarão na interface, no lado da solução. Separação de cargas na interface  $\rightarrow$



Na troca do segundo  $e^-$  na interface, o  $M^{+n}$  terá de vencer uma barreira de energia de ativação maior, pois terá de realizar trabalho contra o campo elétrico surgido. Assim sendo, a barreira de energia de ativação aumenta no sentido da redução e diminui no sentido contrário.

No equilíbrio, isso pode ser  $\Delta G = 0$  apresentado da seguinte forma:



$$\Delta \tilde{G} = 0 \quad M^{+n} + ne^- \rightleftharpoons M \text{ equilíbrio}$$

$$\Delta \tilde{G} = \Delta G_{\text{quim}} + z\Phi_{\text{equil}} = 0$$

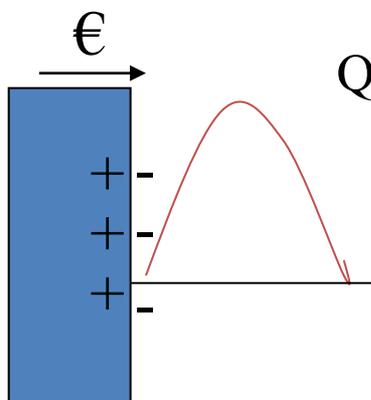
$$\Delta G_{\text{quim}}^\circ = -nF\Phi_{\text{equil}}$$

$$\Delta G^\circ = \sum G_{\text{prod}}^\circ - \sum G_{\text{reagentes}}^\circ$$

potencial de equilíbrio

é calculado - valor da série eletroquímica

# Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo em equilíbrio



Quando  $\Delta G = 0$

Haverá um potencial de equilíbrio associado ao eletrodo que se estabelece na interface do eletrodo/eletrólito

o eletrodo está em **equilíbrio dinâmico**

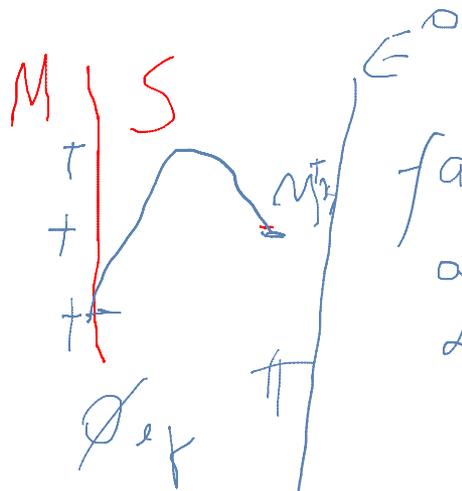
$i_a = i_c = i_0$  = densidade de corrente de troca

Maior  $i_0$ , mais reversível é a reação

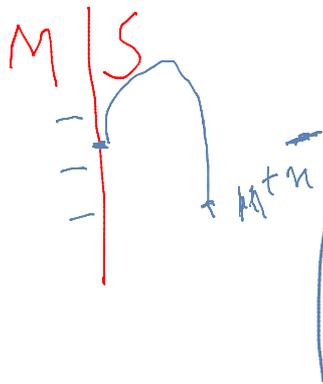
Quanto maior o  $i_0$  mais rápida a cinética no equilíbrio e mais rápida ela será fora do equilíbrio

Maior  $i_0$ , menor a barreira de energia de ativação no equilíbrio

# Série Eletroquímica



facilitada a reac<sup>o</sup> de reduc<sup>o</sup>  $\rightarrow E_{eqil} > 0$   
 metais + nobres



facilitada a reac<sup>o</sup> de oxidac<sup>o</sup>  $E_{eq} < 0$

metais menos nobres

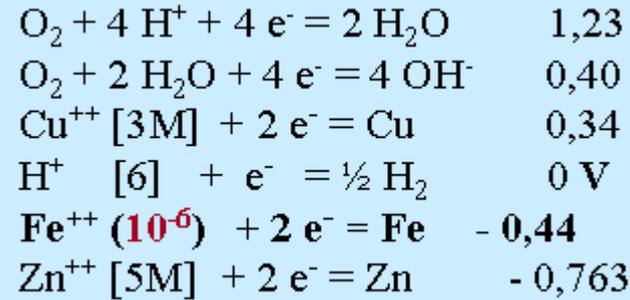
# Potenciais de Equilíbrio Padrão – série eletroquímica

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

Os potenciais são calculados!!!

	METAL	*POT. ELETRODO	
MENOS NOBRES	Magnésio	-2,340	ANÓDICOS
	Alumínio	-1,670	
	Zinco	-0,762	
	Cromo	-0,710	
	Ferro	-0,440	
	Cádmio	-0,402	
	Níquel	-0,250	
	Estanho	-0,136	
	Chumbo	-0,126	
	$H^+/H_2$		
MAIS NOBRES	Cobre	+0,345	CÁTÓDICOS
	Prata	+0,800	
	Ouro	+1,680	

Tabela 1



Para condições fora das padrão

T = 25°C  
P = 1 atm



As reações devem ser escritas sempre no sentido da redução!!!

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k \quad K = a_M / a_{M+n}$$

$-nFE = -nFE^0 + RT \ln K$  dividindo os termos da equação por  $-nF$  teremos:  
 $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$   $a = [M]$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M \text{ reduzida}}}{a_{M+n \text{ oxidada}}}$$

## Equação de Nernst

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

numa reac química



nas condições padrões, a constante de equilíbrio é dada por:

$$K \equiv \frac{\prod (a_{\text{red}})^y}{\prod (a_{\text{oxi}})^x}$$

Fora das condições padrões: não se fala em constante de equilíbrio e sim em quociente da reacção:

$$Q \equiv \frac{\prod (a_{\text{red}})^y}{\prod (a_{\text{oxi}})^x}$$

Para uma reação química  
condições padrão

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k$$

fora das condições padrão:

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

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

$-nF$                        $-nF$                        $-nF$

$$E_{eq} = E^\circ - \frac{RT \ln Q}{nF}$$

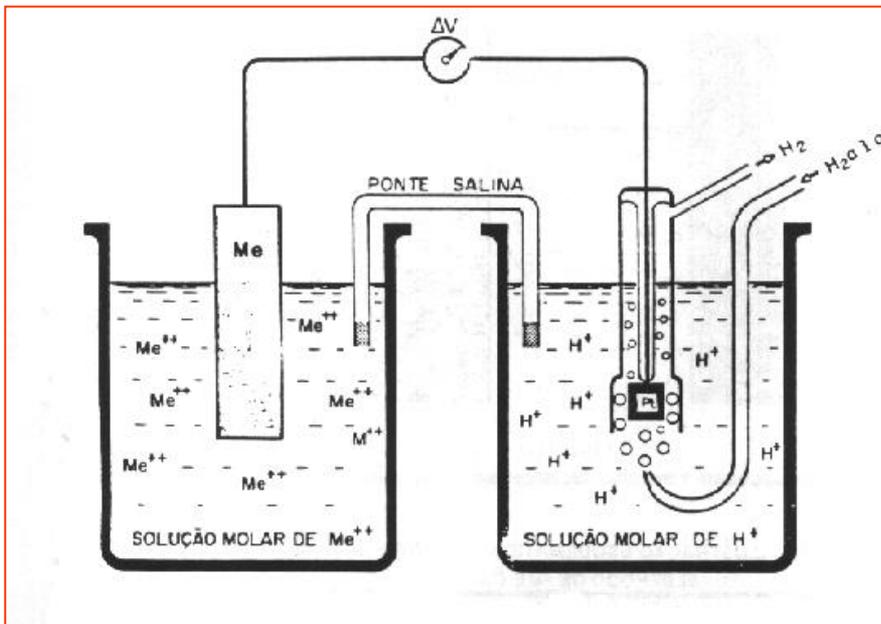
Equação de Nernst

usada para corrigir  $E^\circ$  para  
condições diferentes das  
condições padrão

# Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo de referência

## ELETRODO DE REFERÊNCIA

Pode-se **medir o potencial** de qualquer eletrodo ligando-o ao polo positivo de um voltímetro de alta resistência interna e um eletrodo de referência de potencial conhecido e reproduzível ao polo negativo do voltímetro, isso os dois dentro de um dado eletrólito.



Não há como fazer medida absoluta do potencial de um eletrodo – é sempre relativa a um eletrodo de referência

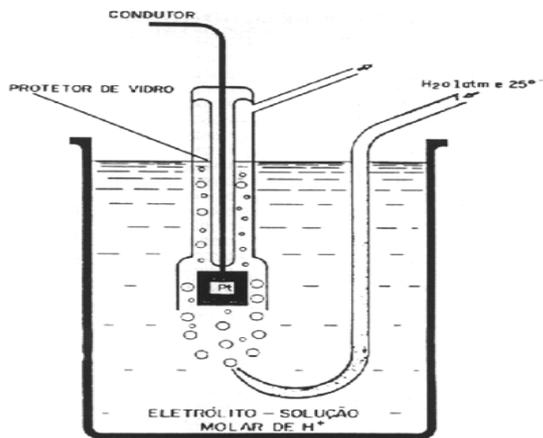
Alguns eletrodos de referência:

Ag/AgCl KCl sat

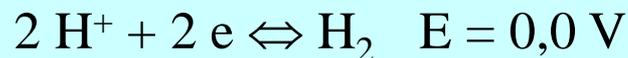
Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> KCl sat

Cu/CuSO<sub>4</sub> sat

## Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo padrão de hidrogênio



É constituído de um fio de platina coberto com platina finamente dividida que adsorve grande quantidade de hidrogênio, agindo como se fosse um eletrodo de hidrogênio. O seu potencial é referido como sendo zero volts.



**O potencial é 0,0V porque se atribuiu à energia livre de formação do cátion H<sup>+</sup> o valor zero!!!**

Lidar com o gás H<sub>2</sub> trás risco ao trabalho nos laboratórios. Ele é pouco usado na prática. Serve para calibrar ou aferir outros eletrodos.