

Eletroquímica

Aula 7

Exemplos de emprego da equação de Nernst

1) Qual o E_{ef} para a reação de redução de O_2 a $25^\circ C$ e $pH\ 8,0$? Dado:
 $E^\circ_{O_2/OH^-} = 0,4\ V$

R: usando a equação de Nernst:

$$E_{O_2/OH^-} = E^\circ_{O_2/OH^-} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{red})^z}{\prod (a_{oxi})^x}$$

reação no eletrodo:



Aplicando a eq. de Nernst à essa reação:

$$E_{O_2/OH^-} = 0,4 - \frac{8,31 \times 298}{4 \times 96500} \ln \frac{(a_{OH^-})^4}{(a_{O_2})^1 \cdot (a_{H_2O})^2 \cdot (a_{e^-})^4}$$

$$E_{O_2/OH^-} = E^{\circ}_{O_2/OH^-} - \frac{8,31 \times 298}{4 \times 96500} \ln \frac{(a_{OH^-})^4}{p_{O_2} (a_{H_2O})^2 (a_{e^-})^4}$$

$$E^{\circ}_{O_2/OH^-} = 0,4V$$

$$R = 8,31 \text{ (kJ/mol K)}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$n = n^{\circ} e^- = 4$$

$$F = \text{cte de Faraday} = 96500$$

p_{O_2} = pressão parcial de O_2 no ar (parte do O_2) = 0,21

$a_{H_2O} = 1,0$ (substância pura)

$a_{e^-} = 1,0$

$$E_{O_2/OH^-} = 0,4 - \frac{8,31 \times 298}{4 \times 96500} \ln \frac{(a_{OH^-})^4}{(0,21) \cdot 1 \cdot 1^4}$$

$a_{OH^-} = ?$ lembrar que

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

$$pH = 8 \quad pOH = 6$$

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

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

$$\Rightarrow a_{OH^-} = 10^{-6}$$

$$\boxed{a_{OH^-} = 10^{-6} M}$$

$$E_{O_2/H^+} = 0,4 - \frac{8,31 \times 298}{4 \times 96500} \ln \frac{(10^{-6})^4}{0,21}$$

$$= 0,4 - (0,345) = \boxed{0,745 \text{ V, e pH}}$$

2) Qual é o potencial de equilíbrio a 35°C para a reação de produção do gás hidrogênio a partir de solução aquosa de pH 2,0?

R: a reação de eletrodo será:



Aplicando a eq. de Nernst a essa reação:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{H_2})^1}{(a_{H^+})^2 \cdot (a_{e^-})^2}$$

$$E_{H^+/H_2} = 0,0 - \frac{8,31 \times 308}{2 \times 96500} \ln \frac{(P_{H_2})^1}{(a_{H^+})^2 (a_{e^-})^2}$$

passos que a 1ª bolha de gás H₂ vai sentir

$P_{H_2} = 1,0$ atm (passos que a 1ª bolha de gás H₂ vai sentir ao ser liberada da superfície metálica)

$a_{H^+} = ?$ se o pH = 2, $a_{H^+} = 10^{-pH} = 10^{-2} M$

$$a_{H^+} = 10^{-2} M$$

$$E_{H^+/H_2} = 0,0 - \frac{8,31 \times 308}{2 \times 96500} \ln \frac{1}{(10^{-2})^2 \times 1}$$

$$E_{H^+/H_2} = 0,0 - 0,122 = \underline{\underline{-0,122 V \times \text{EPH}}}$$

3) Calcule o potencial de equilíbrio de cobre imerso numa solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L a 30°C e pH = 6,0.

R: aplicando Nernst para a reação de eletrodo



$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{+2}}}$$

$a_{\text{Cu}} = 1,0$ (cobre puro)

$$= 0,34 - \frac{8,31 \times 303}{2 \times 96500} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{+2}}}$$

$$a_{\text{Cu}^{+2}} = ?$$

aparentemente não há Cu^{+2} !

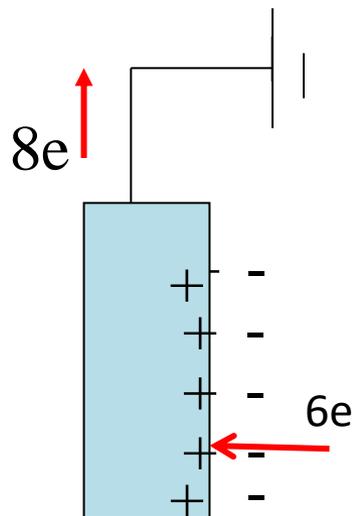
$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = 0,34 - \frac{8,31 \times 303}{2 \times 96500} \ln \frac{1}{10^{-6}}$$

logo,

$$a_{\text{Cu}^{+2}} = 10^{-6} \text{ M}$$

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = 0,34 - 0,18 = 0,16 \text{ V} \times \text{EPH}$$

Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo fora do equilíbrio



Para tirar um eletrodo do equilíbrio é preciso fazer uma interferência externa, fazendo com que uma das reações ocorra com maior velocidade

Ligando-o ao terminal positivo de uma fonte de tensão, um **fluxo de elétrons sairá do eletrodo** para o circuito externo e para repor os e⁻, o eletrodo precisa incentivar que ele próprio ou que espécies do meio deixem elétrons **para se oxidarem na interface**. Num primeiro momento, o eletrodo enviará todos os elétrons solicitados pelo circuito externo, mas como não consegue obter todos esses elétrons de reações de oxidação na interface, por questões de lentidão na cinética dessa troca de elétrons na interface, ele enviará mais elétrons do que consegue na interface, **ficando carregado positivamente**. Isso incentivará ainda mais a **reação de oxidação** na interface (as espécies reduzidas e carregadas negativamente ficarão atraídas pelo eletrodo) . A carga positiva no eletrodo se refletirá no valor de **seu potencial que também assumirá valor mais positivo** do que aquele que tinha no equilíbrio. Essa mudança de carga e potencial é chamada **polarização do eletrodo**. Como essa polarização incentiva as reações de oxidação, ou anódicas, o eletrodo é dito estar **polarizado anodicamente**. O **grau de polarização do eletrodo é dado pela sobretensão no eletrodo**. A sobretensão é calculada por:



$$i_R = i_a - |i_c|$$

$$\text{se } i_a > i_c, \quad i_R > 0$$

Sobretensão é o grau de polarização de um eletrodo

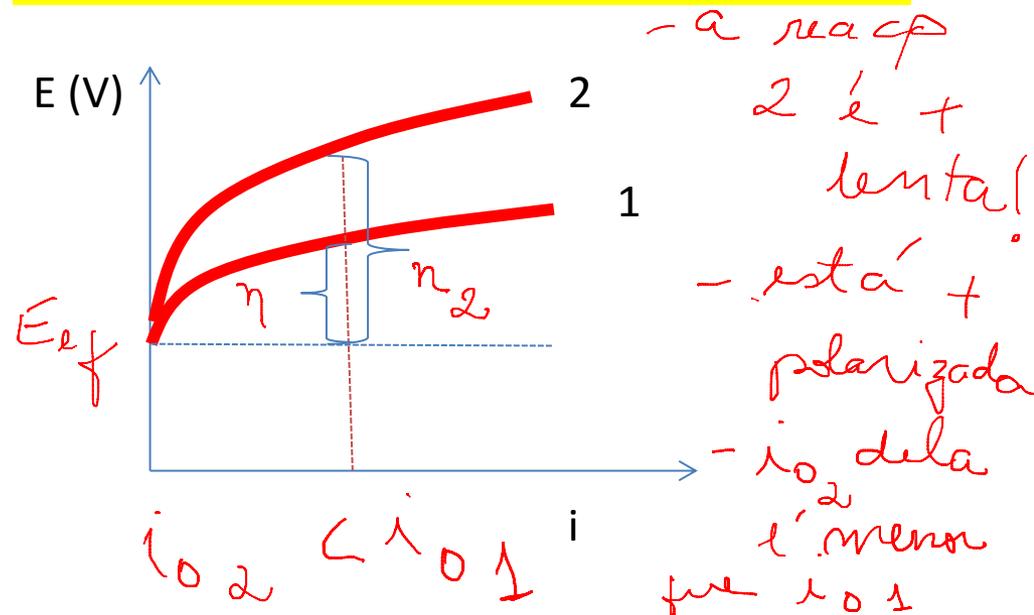
$$\eta = E_i - E_{i=0} = \text{sobretensão}$$

$$\eta_a > 0$$

Assim, as reações anódicas ficarão incentivadas se **o eletrodo muda o seu potencial (sofre polarização) para valor mais positivo ou menos negativo** em relação ao que tinha no equilíbrio. O eletrodo é dito **polarizado anodicamente**. Atrairá espécies reduzidas (carregadas negativamente) que podem ser oxidadas. Após algum tempo (alguns segundos), o eletrodo conseguirá obter na interface o número de elétrons solicitado pelo circuito, entrando em estado estacionário. Isto só ocorre após sua polarização

Quanto maior a polarização de um eletrodo para responder uma dada corrente, mais lento é o processo de transferência de carga, e menor é seu i_0 no equilíbrio

Curva de polarização – cinética de reações de eletrodo



Curvas de polarização

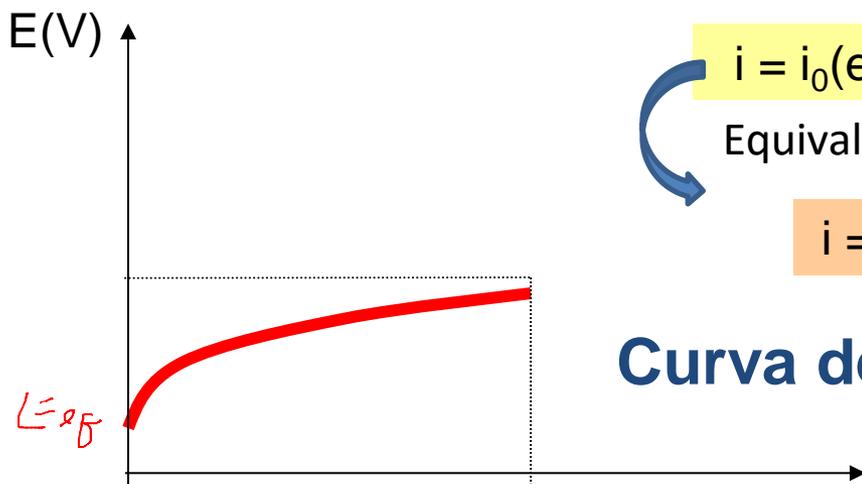
Equação da velocidade de reação na interface de um eletrodo

$$i = i_0(e^{\eta ZF} - e^{-\eta ZF})$$

Equivale a: $i = i_0(e^x - e^{-x})$

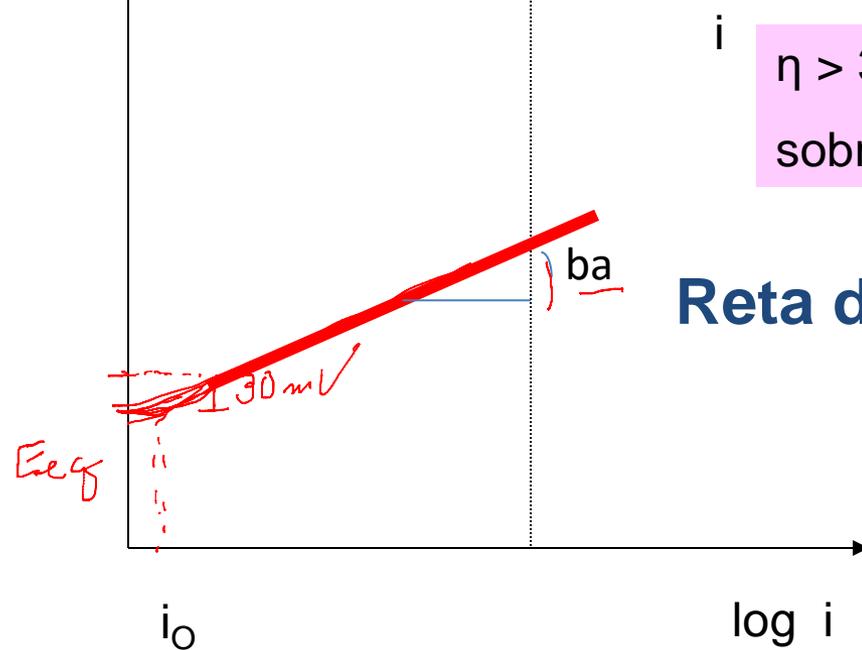
$$i = i_0 \sinh \eta ZF$$

Curva de polarização anódica



$\eta > 30$ ou 50mV são consideradas altas sobretensões

Reta de Tafel anódica

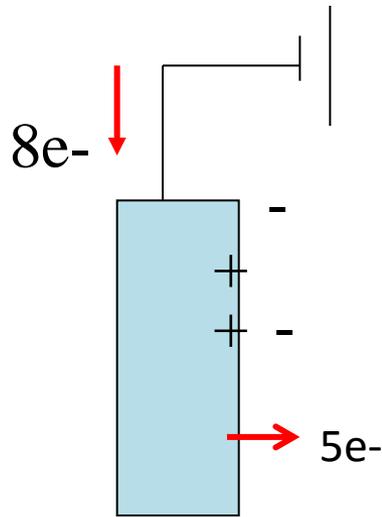


$$\eta_a = E_i - E_{eq}$$

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0}$$

inclinação anódica de Tafel

Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo fora do equilíbrio



$$i_R = i_a - |i_c|$$

$$\text{se } i_c > i_a, \quad i_R < 0$$

Sobretensão é o grau de polarização de um eletrodo

Ligando-o ao terminal **negativo** de uma fonte de tensão, um **fluxo de elétrons adentrará o eletrodo** vindos do circuito externo e para se livrar dos e^- , o eletrodo precisa incentivar que espécies do meio tomem esses elétrons **para se reduzirem na interface**. Num primeiro momento, o eletrodo receberá todos os elétrons enviados pelo circuito externo, mas como não consegue se livrar de todos esses elétrons por reações de redução na interface, por questões de lentidão na cinética dessa troca de elétrons na interface, ele receberá mais elétrons do que consegue trocar na interface, **ficando carregado negativamente**. Isso incentivará ainda mais a **reação de redução** na interface (as espécies oxidadas e carregadas positivamente ficarão atraídas pelo eletrodo). A carga negativa no eletrodo se refletirá no valor de **seu potencial que também assumirá valor mais negativo** do que aquele que tinha no equilíbrio. Essa mudança de carga e potencial é chamada **polarização do eletrodo**. Como essa polarização incentiva as reações de redução, ou catódicas, o eletrodo é dito estar **polarizado catodicamente**. O **grau de polarização do eletrodo é dado pela sobretensão no eletrodo**. A sobretensão é calculada por:

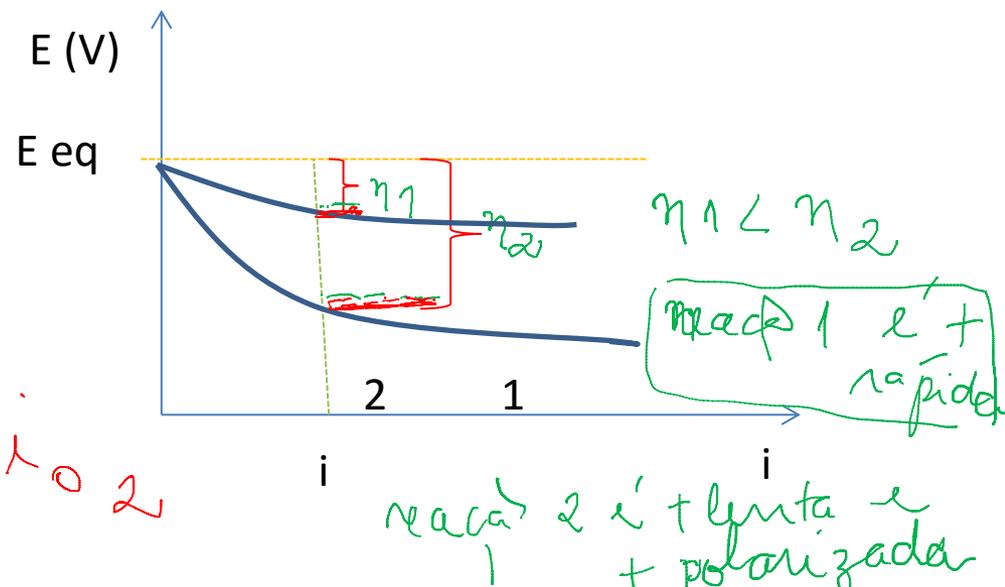
$$\eta = E_i - E_{i=0} = \text{sobretensão}$$

$$\eta_c < 0$$

Assim, as reações catódicas ficarão incentivadas se **o eletrodo muda o seu potencial (sofre polarização) para valor mais negativo ou menos positivo** em relação ao que tinha no equilíbrio. O eletrodo é dito **polarizado catodicamente**. Atrairá espécies oxidadas(carregadas positivamente) que podem ser reduzidas. Após algum tempo (alguns segundos), o eletrodo conseguirá trocar na interface o número de elétrons recebido do circuito, entrando em estado estacionário. Isto só ocorre após sua polarização!

Curva de polarização – cinética de reações de eletrodo

Quanto maior a polarização de um eletrodo para responder uma dada corrente, mais lento é o processo de transferência de carga, e menor é seu i_0 no equilíbrio



$i_{01} > i_{02}$

E(V)

Curvas de polarização

$$i = i_0(e^{\eta ZF} - e^{-\eta ZF})$$

Simplificações de Tafel para altas sobretensões

$$i = \text{senh } \eta ZF$$

Curva de polarização catódica

i

$\eta > -30$ ou -50mV vale para altas sobretensões

$$\eta_c = E_i - E_{eq}$$

$$\eta_c = b_c \log \frac{i_c}{i_0}$$

Reta de Tafel catódica

$\log i$

inclinação catódica de Tafel

E_{eq}

E_{eq}
 30mV

i_0

Curvas de polarização a partir do equilíbrio

