

5930231 – Química Geral

AULA 41 – Eletroquímica

Profa. Sofia Nikolaou (bacharelado)

Prof. Antonio G. S. de Oliveira Filho (licenciatura)

2º semestre de 2020

P. Atkins & L. Jones, Princípios da Química, 5ª edição, editora Bookman

Capítulo 13

Brown, Química: uma ciência central, 13ª edição

Capítulo 17

POTENCIAL PADRÃO DE CÉLULAS GALVÂNICAS E ENERGIA LIVRE

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

$E^\circ > 0, \Delta G^\circ < 0 \rightarrow$ reação espontânea

$E^\circ < 0, \Delta G^\circ > 0 \rightarrow$ reação NÃO espontânea

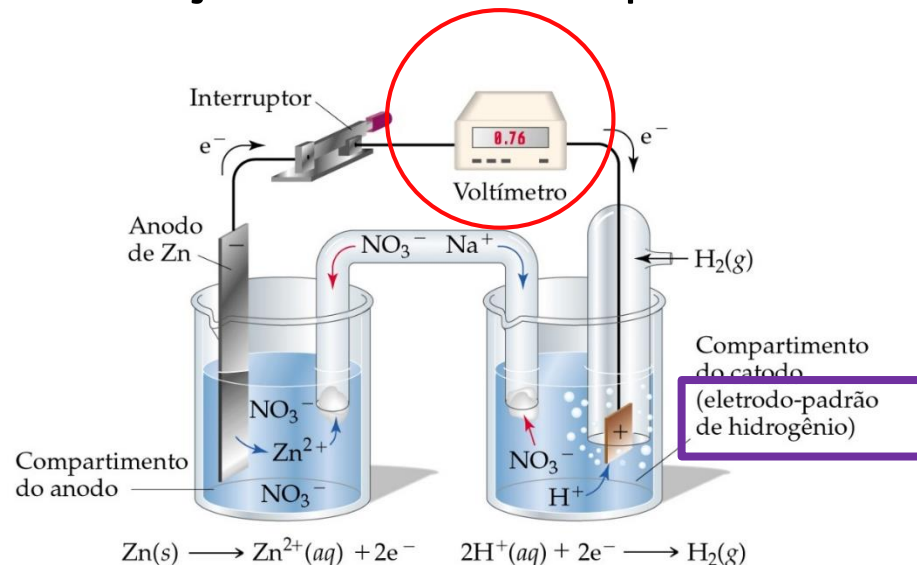
A combinação de potenciais padrão de eletrodo E° (ou meia-célula) deverá ser positiva para que uma célula eletroquímica funcione como uma pilha, o fluxo de elétrons seja espontâneo e possa ser aproveitado para realizar trabalho

POTENCIAL PADRÃO DE CÉLULAS GALVÂNICAS E ENERGIA LIVRE

Como fazemos isso? Como fazemos a combinação dos potenciais padrão dos diferentes eletrodos?

Problemas para comparação de poder redutor e oxidante de reagentes químicos:

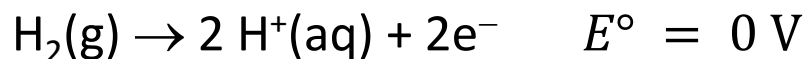
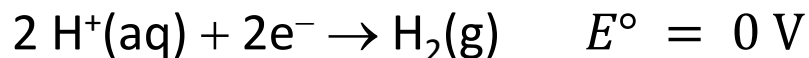
1. Não conhecemos o potencial absoluto de semi-reações.
2. Somente podemos medir a diferença de potencial de duas semi-reações conectadas por um circuito.



**Conhecido
como EPH
ou ENH**

POTENCIAL PADRÃO DE CÉLULAS GALVÂNICAS E ENERGIA LIVRE

Atribuir valor zero para uma semi-reação específica (potencial de meia reação, E^0)



ENH ou EPH ($E^\circ = 0$)

Estabelecer **condições padrão**: 1 bar de gases, 1 mol L⁻¹ de espécies em solução, $T = 25^\circ\text{C}$

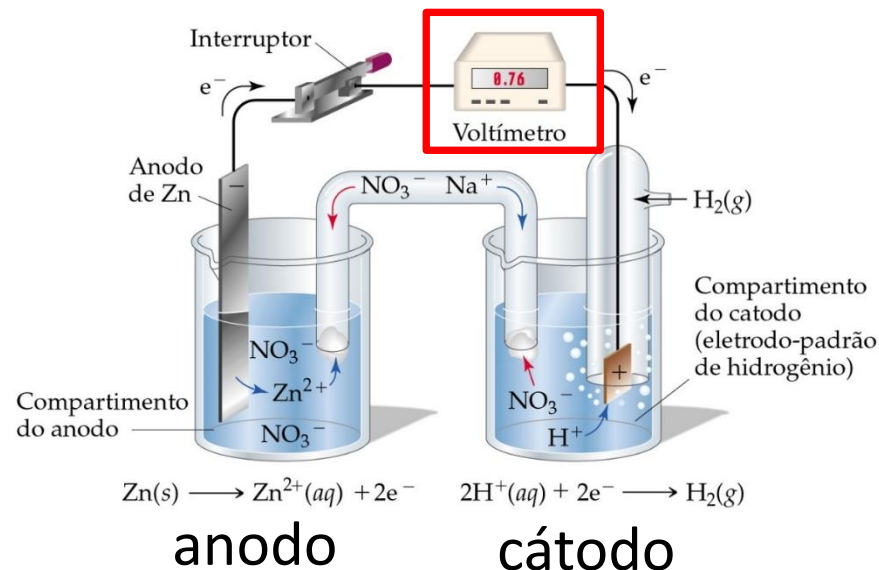
Medir **diferença de potencial** entre a célula padrão de hidrogênio (eletrodo padrão de H₂) e a semi-reação de interesse em condições padrão.

Atribuir o valor da **diferença de potencial entre o EPH (ENH) e a semi-reação de interesse** ao potencial da semi-reação (potencial de semi-reação, E°).

Representar as semi-reações sempre na direção de redução (convenção).

EXEMPLO PRÁTICO

- O valor de potencial experimental medido para essa célula é 0,76 V
- Por convenção (**semi-reações escritas como reduções**):



ESCREVE-SE

DESSA FORMA
PARA RESPEITAR

O FLUXO DOS
ELÉTRONS NA
PILHA

$$\Delta E^\circ = E^\circ (\text{cátodo}) - E^\circ (\text{anodo})$$

$$\Delta E^\circ_r = E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = 0,76 \text{ V}$$

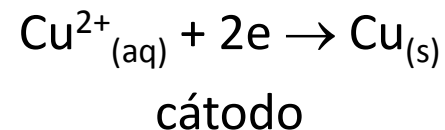
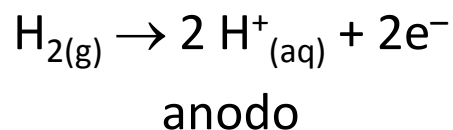
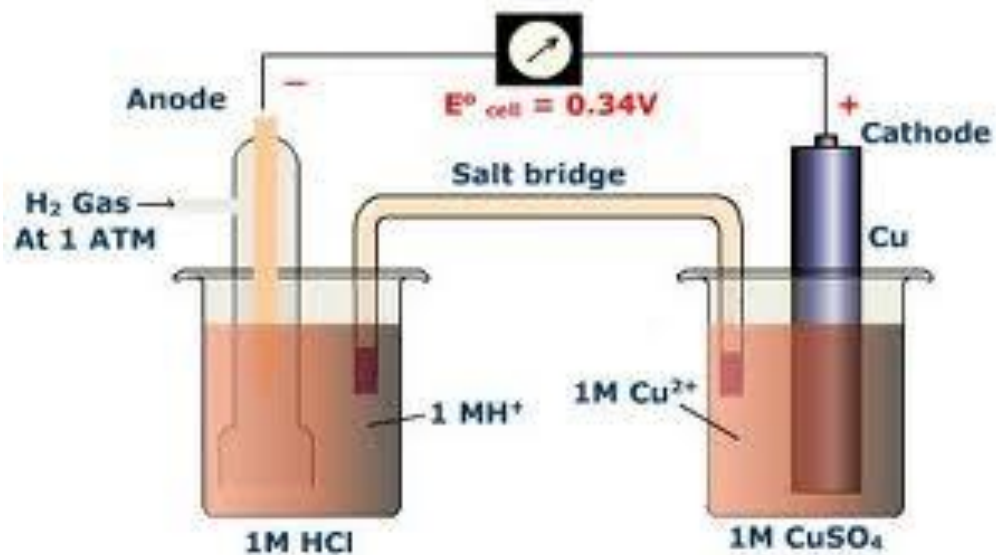
POTENCIAL PADRÃO
DA CÉLULA

$$0 - E^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = 0,76 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ V}$$

POTENCIAL PADRÃO
DE MEIA-CÉLULA

POTENCIAL PADRÃO DE CÉLULAS GALVÂNICAS

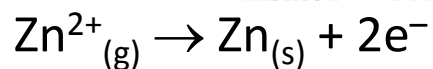
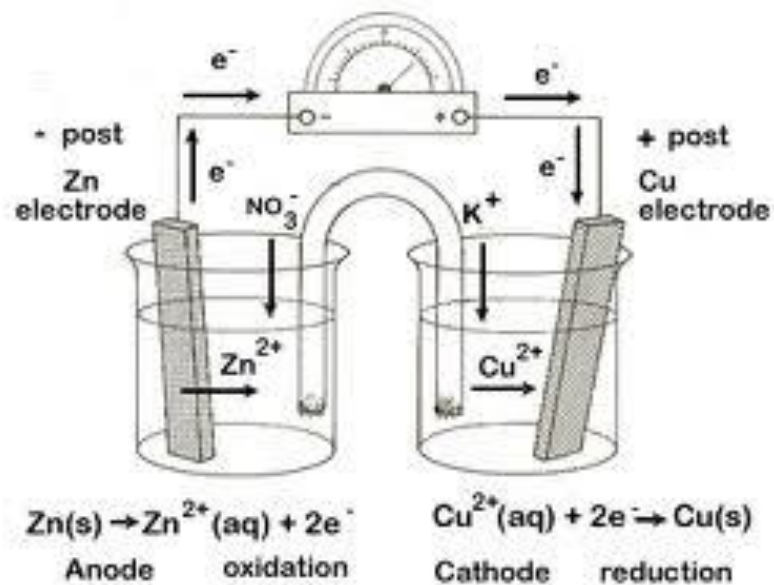


$$\Delta E^\circ_r = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,34 \text{ V}$$

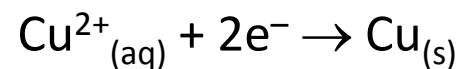
$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0 = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$$

POTENCIAL PADRÃO DE CÉLULAS GALVÂNICAS



anodo



cátodo



Combinando então valores de Potencial de meia-célula medidos experimentalmente, podemos determinar o potencial de célula de uma variedade de células galvânicas

$$\Delta E^{\circ}_r = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = ?$$

$$\Delta E^{\circ}_r = +0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$

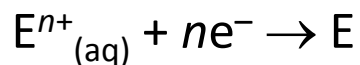
POTENCIAL PADRÃO DE CÉLULAS GALVÂNICAS – SÉRIE ELETROQUÍMICA

TABELA 20.1 Potenciais-padrão de redução em água a 25 °C

Potencial (V)		Semi-reação de redução
+2,87	 <p>Aumento do Potencial Oxidante</p>	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$
+1,51		$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$
+1,36		$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$
+1,33		$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
+1,23		$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
+1,06		$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$
+0,96		$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$
+0,80		$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0,77		$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0,68		$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0,59		$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$
+0,54		$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$
+0,40		$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$
+0,34		$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0		$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
-0,28	 <p>Aumento do Potencial redutor</p>	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
-0,44		$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
-0,76		$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
-0,83		$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
-1,66		$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
-2,71		$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
-3,05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	

Quanto maior o valor de ΔE de uma célula, maior sua capacidade de realizar trabalho

POTENCIAL PADRÃO DE CÉLULAS GALVÂNICAS – SÉRIE ELETROQUÍMICA



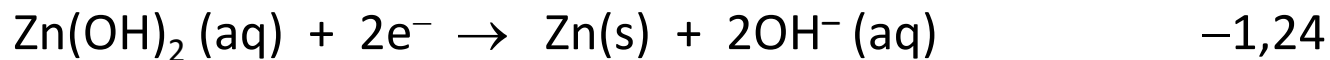
1. Quanto mais positivo E° , mais oxidante é o composto do lado esquerdo da meia reação. Este composto deve oxidar espontaneamente todo composto do lado direito das semi-reações inferiores em condições padrão.
2. Quanto mais negativo E° , mais redutor é o composto do lado direito da meia reação. Este composto deve reduzir espontaneamente todo composto do lado direito das semi-reações superiores em condições padrão.
3. O sinal algébrico de E° é invertido se a meia reação é representada na forma de oxidação.
4. Os coeficientes estequiométricos não alteram o potencial E° de uma semi-reação. Natureza e concentração das espécies sim.

EXEMPLOS DE CÉLULAS GALVÂNICAS

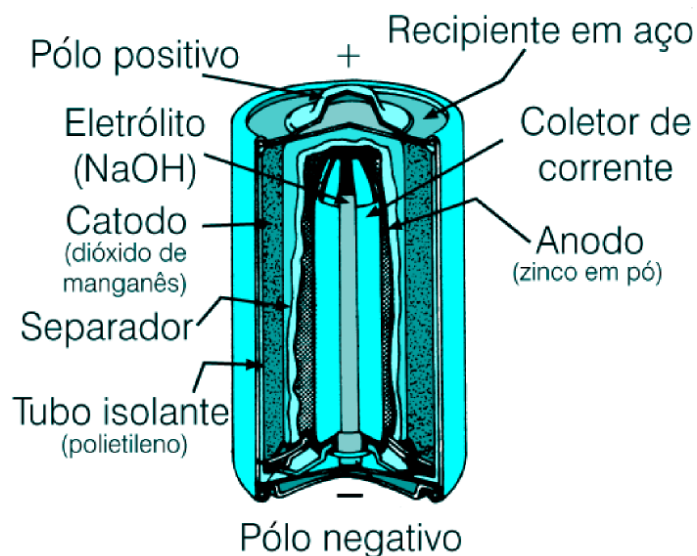
Pilha alcalina

semi-reação

E° (V)



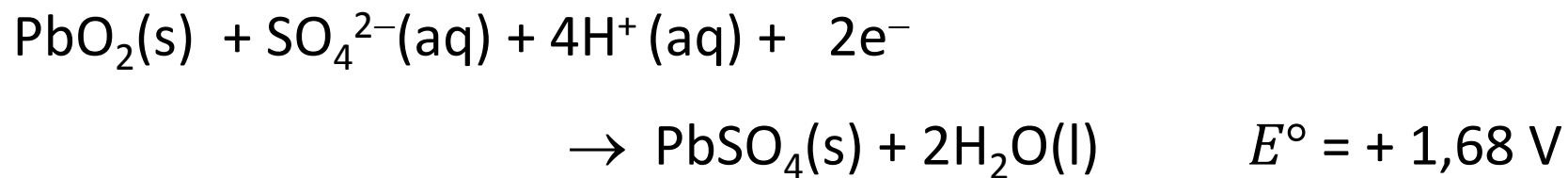
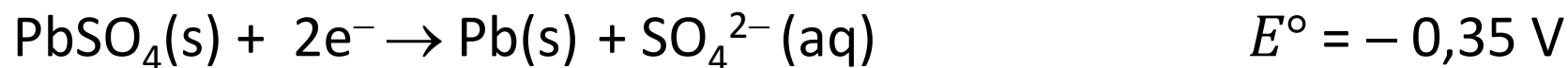
$E^\circ = 1,54 \text{ V}$



EXEMPLOS DE CÉLULAS GALVÂNICAS

Bateria de automóvel - Pb : PbO₂

(eletrólito → ácido sulfúrico)



$$E^\circ = 2,03 \text{ V}$$

POTENCIAL DE CÉLULAS GALVÂNICAS (E ENERGIA LIVRE DE GIBBS) FORA DAS CONDIÇÕES PADRÃO

- E° revela a tendência da reação redox ocorrer quando todos os reagentes e produtos estão no estado padrão. É muito útil!
- Porém, **a tendência da reação redox depende das condições experimentais**

Relembrando:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{e} \quad \Delta G = -nFE$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

n = número
de elétrons
envolvidos na
reação redox
 Q = quociente
de reação

$$E = E^\circ - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln Q \quad (\text{dividindo tudo por } -nF \dots)$$

$$E = E^\circ - \left(\frac{0,0592}{n}\right) \log Q$$

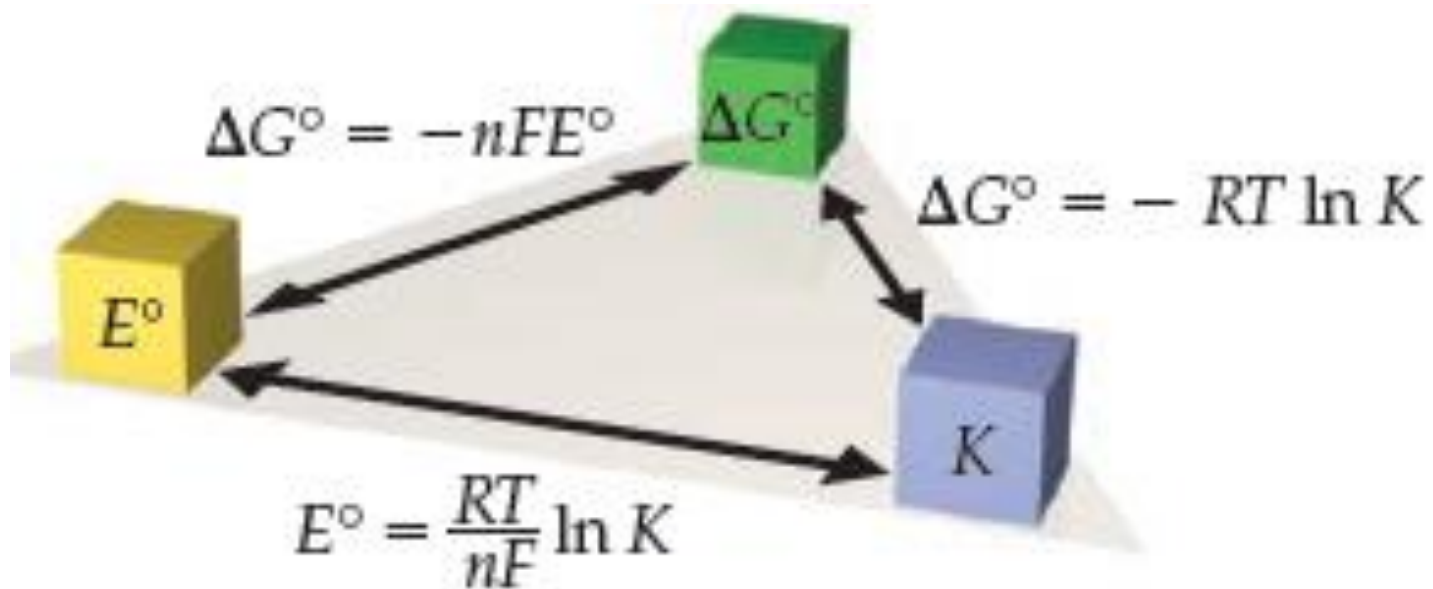
Equação de Nernst

Equação de Nernst

1. Usada para **calcular o potencial** de uma célula galvânica em qualquer condição experimental, sobretudo no que diz respeito à **concentrações das espécies envolvidas diferentes das concentrações padrão**
2. Pode ser usada **para determinar a espontaneidade de reações redox** em quaisquer condições experimentais (se você as conhece).
3. Pode ser usada para **determinar a concentração** de espécies envolvidas **medindo E** .
4. Calcular **constante de equilíbrio de reações**. A reação nem precisa ser uma reação redox desde que possa ser representada pela soma de duas meia- reações.



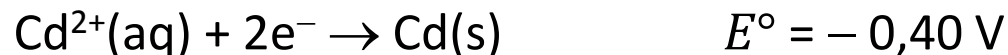
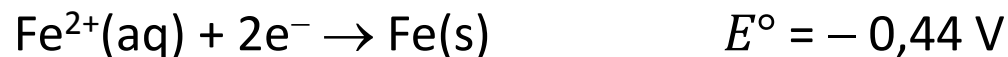
No equilíbrio $Q = K$
 $E = 0$



Equação de Nernst

Pode ser usada para determinar a espontaneidade de reações redox em quaisquer condições experimentais (se você as conhece).

Exemplo: Dados:



Determine se a reação é espontânea quando as concentrações de Fe^{2+} e Cd^{2+} são:

a) 0,01M e 1,0M

b) 1,0M e 0,01M

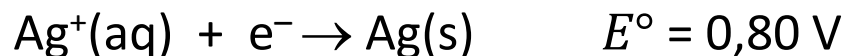
Equação de Nernst

Calcular constante de equilíbrio de reações redox.

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{0,0592}{n} \right) \log Q$$

$$\text{No equilíbrio, } E = 0 \text{ e } E^{\circ} = \left(\frac{0,0592}{n} \right) \log K_{\text{eq}}$$

Determine a constante de equilíbrio para a reação abaixo a 25°C



$$E^\circ = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{anodo}) \quad \blacktriangleleft \text{PILHA}$$

FORMA MAIS GERAL

$$E^\circ = E^\circ_{\text{red}}(\text{redução}) - E^\circ_{\text{red}}(\text{oxidação}) \quad \blacktriangleleft \text{Geral, respeitando o fluxo de elétrons}$$

Se $E^\circ > 0$, espontâneo \rightarrow PILHA

Se $E^\circ < 0$, não-espontâneo \rightarrow **ELETRÓLISE**

Eletrólise

Na eletrólise a reação de oxidação ou redução de uma espécie química é FORÇADA a ocorrer em função da polarização de um eletrodo

O eletrodo funciona como um reagente!

Na eletrólise:

POLO +: um eletrodo positivamente carregado (polarizado) é pobre em elétrons, por isso ele é capaz de oxidar espécies químicas em solução. Portanto, na eletrólise o polo positivo **é onde ocorre a oxidação** (contrário da pilha)

POLO –: um eletrodo negativamente carregado (polarizado) é rico em elétrons, por isso ele é capaz de reduzir espécies químicas em solução. Portanto, na eletrólise o polo negativo **é onde ocorre a redução** (contrário da pilha)

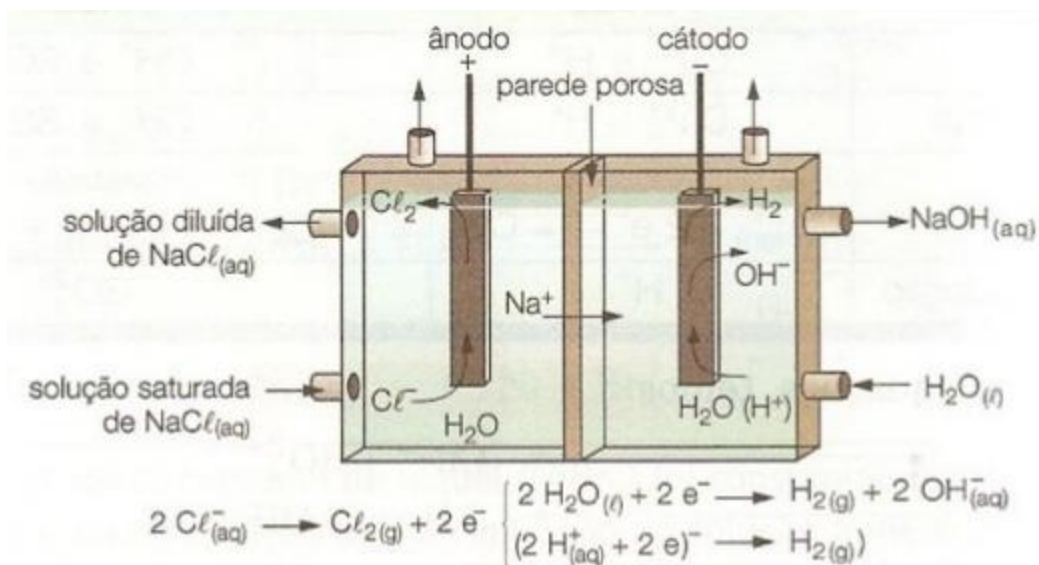
A **polarização dos eletrodos é feita** a partir do fornecimento de energia de uma **fonte externa**.

Eletrólise

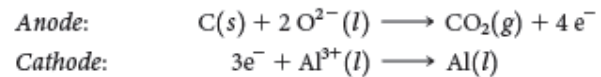
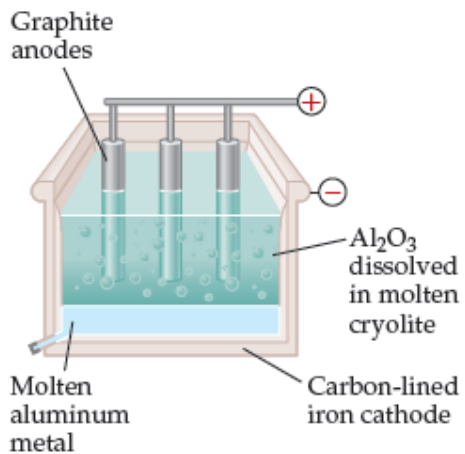
Não vamos entrar nos aspectos quantitativos da eletrólise. Apenas mencionar que, a partir da lei de Faraday, é possível correlacionar uma quantidade de corrente com quantidade de material eletrolisado.

Exemplos dos principais usos:

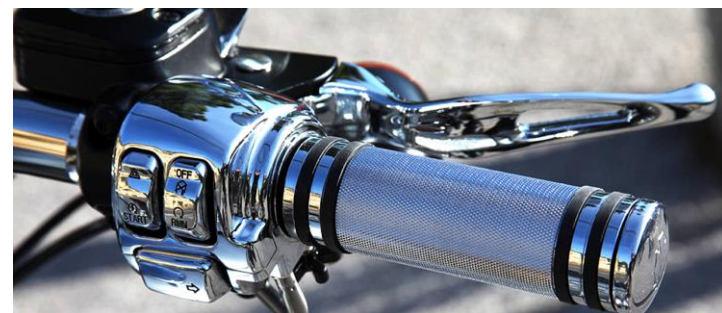
INDÚSTRIA CLORO-ÁLCALI



PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO



ELETRÓDEPOSIÇÃO OU GALVANIZAÇÃO



CORROSÃO, "ZINCAGEM" E PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

