



Instituto de Química de São Carlos

Química Geral

(7500012)

Tópico V – Eletroquímica

1

Fundamentos de Eletroquímica

Reações Redox: processos envolvendo a transferência de elétrons (e^-)

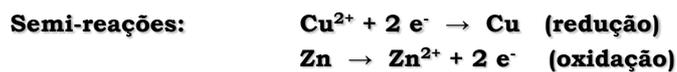
Oxidação: processo de “perda” de e^-

Redução: processo de “ganho” de e^-

Agente Oxidante: espécie que se reduz, promovendo a oxidação

Agente Redutor: espécie que se oxida, promovendo a redução

Ex:



2

- **Carga Elétrica (q):**

$$q = n \times F \quad (\text{Coulombs} - \text{C})$$

n – mol de elétrons

F – Constante de Faraday (C/mol; F = 96.485,3 C/mol)

- **Corrente Elétrica (I):** quantidade de carga fluindo através de um circuito em um segundo

$$I = q / t \quad (\text{Ampère: } A = C / s)$$

t – tempo (s)

- **Potencial Elétrico (E):** trabalho necessário (ou que pode ser realizado) para que uma carga elétrica se movimente entre dois pontos. A \neq de Potencial (ΔE) é medida em volts (V)

$$\text{Trabalho} = E \times q \quad (\text{Joules} = \text{V} \times \text{C})$$

Quanto maior ΔE entre dois pontos, maior é o trabalho “elétrico” que pode ser realizado

3

- **Relação entre ΔG e E:**

$$\Delta G = -nFE$$

- **Potência Elétrica (P):** trabalho realizado por unidade de tempo

$$P = E \times q/s = E \times I \quad (W = V \times A)$$

- **Lei de Faraday:** “A quantidade de substância (reagente ou produto) que sofre uma transformação eletroquímica é equivalente à quantidade de energia elétrica envolvida no processo”

$$m = q/nF \quad \text{e} \quad q = I \times t$$

Assim:

$$m = \frac{It}{nF}$$

m – massa (g)

4

Processos Redox: Reações Diretas ou em Células Eletroquímicas

Reações Diretas:

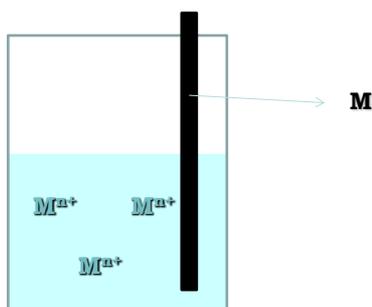
Os agentes oxidante e redutor são colocados em contato direto (solução)

Reações em Células Eletroquímicas:

- ✓ Dispositivos nos quais uma corrente elétrica é produzida por uma reação química espontânea (“célula voltaica ou pilha”) ou é usada para promover a ocorrência de uma reação não-espontânea (“célula eletrolítica”). Neste caso, os agentes oxidante e redutor podem estar fisicamente separados.
- ✓ Consiste em dois condutores denominados “eletrodos”, sendo cada um deles imerso em uma solução condutora (eletrolítica).
- ✓ Um eletrodo é composto por um condutor elétrico sólido imerso em uma solução eletrolítica específica (meia-célula).
- ✓ A condução de energia elétrica na solução é promovida pelo movimento iônico entre os condutores.
- ✓ A separação de diferentes eletrólitos pode ser via ponte salina ou membrana íon-seletiva.
- ✓ Células sem junção líquida: os eletrodos compartilham o mesmo eletrólito.

5

Eletrodo:



Processo Reversível

Potencial de equilíbrio: E_{eq}

6

Dupla camada elétrica:

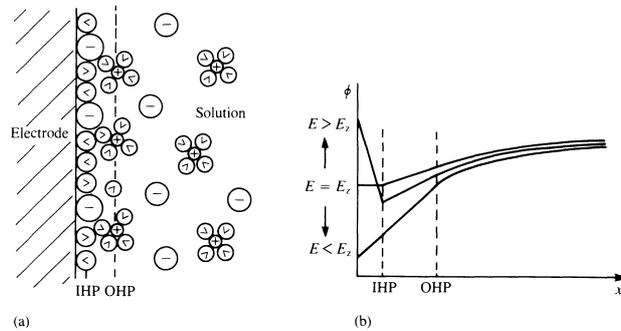
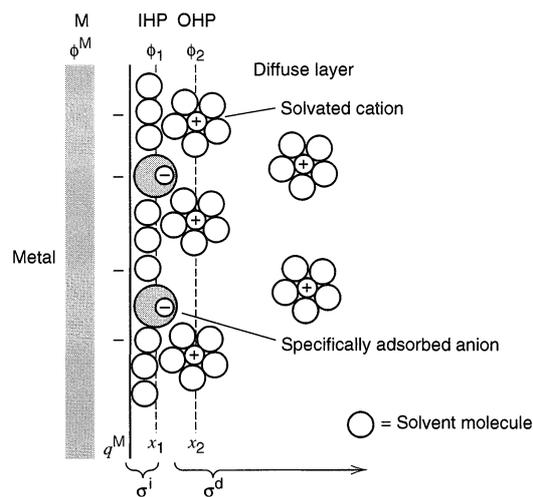


Fig. 3.9 The model of Bockris *et al.* of the double layer. (a) Arrangement of ions and solvent molecules; \odot represents a water molecule; (b) Variation of the electrostatic potential, ϕ , with distance, x , from the electrode.

Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*; 2nd Ed.; John Wiley Co.; 2001; 850 p.

7

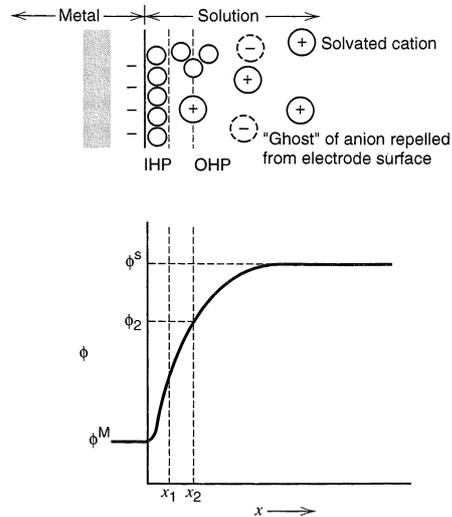
Dupla camada elétrica:



Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*; 2nd Ed.; John Wiley Co.; 2001; 850 p.

8

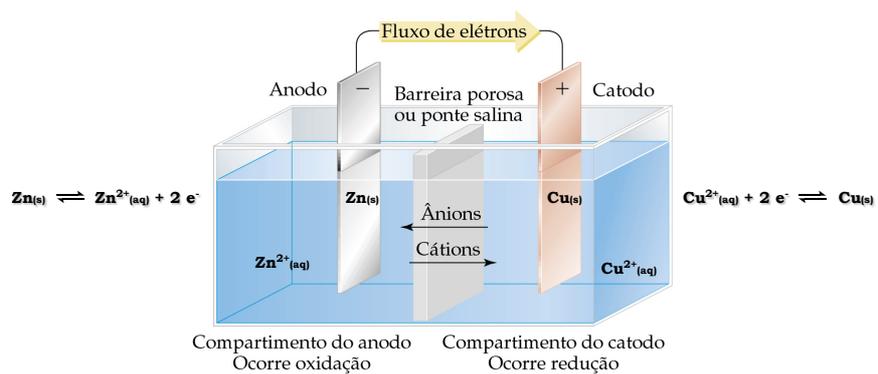
Dupla camada elétrica:



Brett, Ch.; Brett, A. M. O.; *Electrochemistry - Principles, Methods and Applications*; 1ª Ed.; Oxford Un. Press; 1993; 450 p.

9

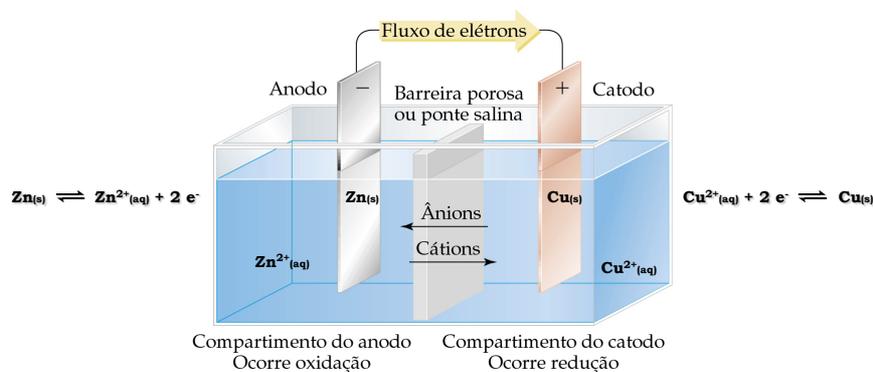
Célula Eletroquímica: Voltaica



White, D. P.; *Química - A Ciência Central*; 9ª Ed.; Pearson; 2005.

10

Célula Eletroquímica: Voltaica (ou galvânica)



- Os elétrons fluem do anodo para o catodo.
- Conseqüentemente, o anodo é negativo e o catodo é positivo.
- Os elétrons não conseguem fluir através da solução, eles têm que ser transportados por um fio externo.

White, D. P.; Química – A Ciência Central; 9ª Ed.; Pearson; 2005.

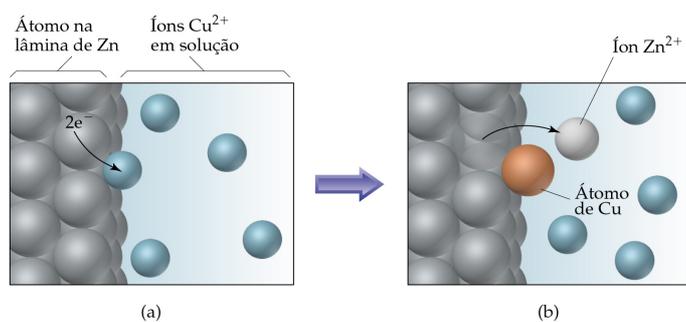
11

Célula Eletroquímica: Voltaica

- Os ânions e os cátions movimentam-se através de uma barreira porosa ou ponte salina.
- Os cátions movimentam-se dentro do compartimento catódico para neutralizar o excesso de íons carregados negativamente (Catodo: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, logo, o contra-íon do Cu está em excesso).
- Os ânions movimentam-se dentro do compartimento anódico para neutralizar o excesso de íons de Zn^{2+} formados pela oxidação.
- Considere a reação espontânea de oxi-redução entre o Zn(s) e o $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.
- Durante a reação, o Zn(s) é oxidado a $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ e o $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ é reduzido a Cu(s) .

12

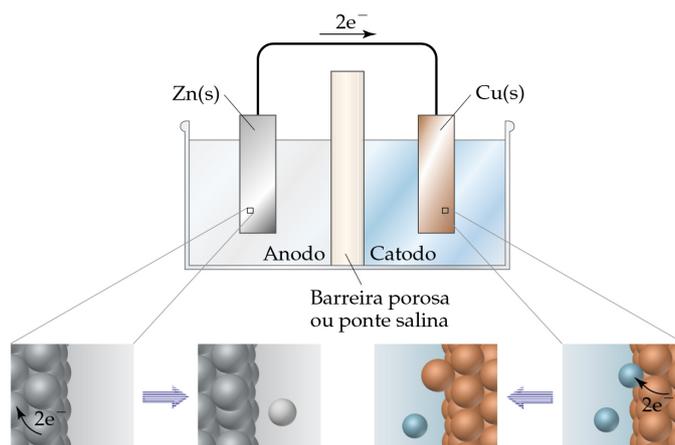
“Visão microscópica” dos processos redox



White, D. P.; *Química – A Ciência Central*; 9ª Ed.; Pearson; 2005.

13

Célula Eletroquímica: Voltaica (“pilha”)



White, D. P.; *Química – A Ciência Central*; 9ª Ed.; Pearson; 2005.

14

Célula Eletroquímica: Voltaica (“pilha”)

Força eletromotriz (fem)

- O fluxo de elétrons do anodo para o catodo é espontâneo.
- Os elétrons fluem do anodo para o catodo porque o catodo tem uma energia potencial elétrica mais baixa do que o anodo.
- A diferença de potencial: é a diferença no potencial elétrico medida em volts (V).
- Um volt (V) é a diferença de potencial necessária para conceder um joule (J) de energia para uma carga de um coulomb (C).

$$1 \text{ V} = \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ C}}$$

15

Célula Eletroquímica: Voltaica (“pilha”)

Força eletromotriz (fem)

- A força eletromotiva (fem) é a força necessária para “empurrar” os elétrons através do circuito externo.
- Potencial de célula: E_{cel} é a fem de uma célula.
- Condições-padrão: Soluções com 1 mol/L a 25 °C, a fem padrão (potencial padrão da célula) é denominada E°_{cel} .

Potencial-padrão de redução (semi-célula / IUPAC)

- Os dados eletroquímicos são convenientemente colocados em uma tabela.
- Os potenciais padrão de redução, E°_{red} são medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

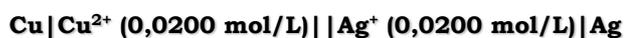
16

Representação Esquemática

▪ **Convenção (IUPAC):**

- Uma linha vertical simples indica um limite entre fases (interface)
- A linha vertical dupla indica dois limites, um em cada extremidade da ponte salina (potencial de junção líquida)

Ex: Cu em meio Cu^{2+} (0,0200 mol/L) e
Ag em meio Ag^+ (0,0200 mol/L)



Oxidação | | Redução

$$E^{\circ}_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}}$$

$E^{\circ}_{\text{célula}} > 0$: reação espontânea ($\Delta G^{\circ} < 0$)

$E^{\circ}_{\text{célula}} < 0$: reação não-espontânea ($\Delta G^{\circ} > 0$)

17

- **Potencial de célula (E):** é uma medida da “habilidade” da reação global da célula em “empurrar” ou “puxar” elétrons através de um circuito.

↑ força → ↑ E

↓ força → ↓ E

E – volts (V)

- **Potencial-padrão de célula e Equilíbrio:**

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{\text{célula}} = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

Condições-padrão: reagentes e produtos em seus estados padrão, sendo R a constante dos gases e T a temperatura absoluta

18

Potencial-padrão de redução (semi-célula / IUPAC)

- O EPH é um catodo. Ele consiste de um eletrodo de Pt em um tubo colocado em uma solução 1 mol/L de H^+ . O H_2 é borbulhado através do tubo.

- Para o EPH, determinamos



- O E°_{red} de zero.
- A fem de uma célula pode ser calculada a partir de potenciais padrão de redução:

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{red} (\text{catodo}) - E^\circ_{red} (\text{anodo})$$

19

Potencial-padrão de eletrodo (redução):

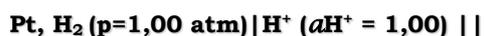
E°_R – Potencial-padrão de redução

- Mede a “força” da semi-reação de “empurrar” ou “puxar” os elétrons em um eletrodo
- Determinado para um par redox em relação a um par redox referência



- Referência (Convenção): **Eletrodo-padrão de Hidrogênio (EPH)**

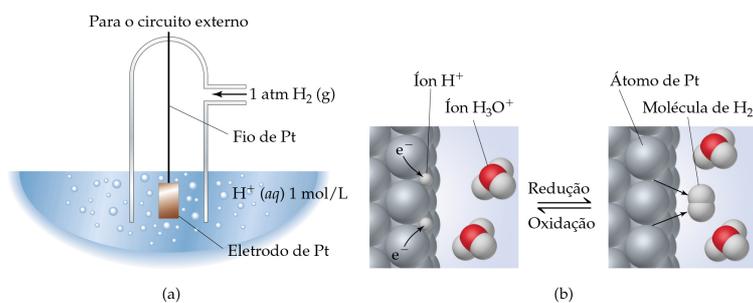
Eletrodo gasoso: H_2 adsorvido em Platina platinizada.



Por convenção, o potencial do EPH é definido como sendo 0,000 V sob todas a T.

20

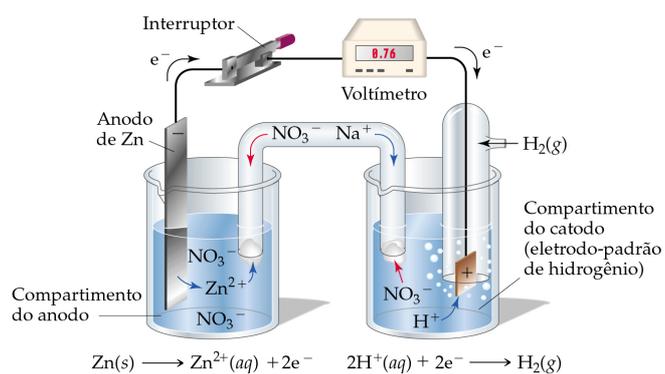
Potencial-padrão de redução (semi-célula / IUPAC)



White, D. P.; *Química – A Ciência Central*; 9ª Ed.; Pearson; 2005.

21

Força eletromotriz (fem) de uma pilha



White, D. P.; *Química – A Ciência Central*; 9ª Ed.; Pearson; 2005.

22

Potenciais-padrão de redução (semi-célula)

- Considere: $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$. Podemos medir o E_{cell} em relação ao EPH (catodo):

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{catodo}) - E^{\circ}_{\text{red}}(\text{anodo})$$

$$0,76 \text{ V} = 0 \text{ V} - E^{\circ}_{\text{red}}(\text{anodo}).$$

- Conseqüentemente, o $E^{\circ}_{\text{red}}(\text{anodo}) = -0,76 \text{ V}$.
- Os potenciais-padrão de redução devem ser escritos como as reações de redução:



- Uma vez que o $E^{\circ}_{\text{red}} = -0,76 \text{ V}$, concluímos que a redução do Zn^{2+} na presença do EPH não é espontânea.
- A oxidação do Zn com o EPH é espontânea.
- A variação do coeficiente estequiométrico não afeta o E°_{red} .

23

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

Potencial (V)	Semi-reação de redução
+2,87	$\text{F}_2(\text{g}) + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$
+1,51	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1,36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$
+1,33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1,23	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1,06	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$
+0,96	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+0,80	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$
+0,77	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
+0,68	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
+0,59	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$
+0,54	$\text{I}_2(\text{s}) + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$
+0,40	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$
+0,34	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$
-0,28	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0,44	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0,76	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0,83	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
-1,66	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$
-2,71	$\text{Na}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$
-3,05	$\text{Li}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$

White, D. P.; Química – A Ciência Central; 9ª Ed.; Pearson; 2005.

24

Potenciais-padrão de redução (semi-célula)

- **As reações de redução com $E^{\circ}_{red} > 0$ são espontâneas em relação ao EPH.**
- **As reações de oxidação com $E^{\circ}_{red} < 0$ são espontâneas em relação ao EPH.**
- **Quanto maior a diferença entre os valores de E°_{red} , maior é o E°_{cel} .**
- **Em uma célula voltaica (ou galvânica) o $E^{\circ}_{red}(\text{catodo})$ é mais positivo do que $E^{\circ}_{red}(\text{anodo})$: “processo espontâneo”.**

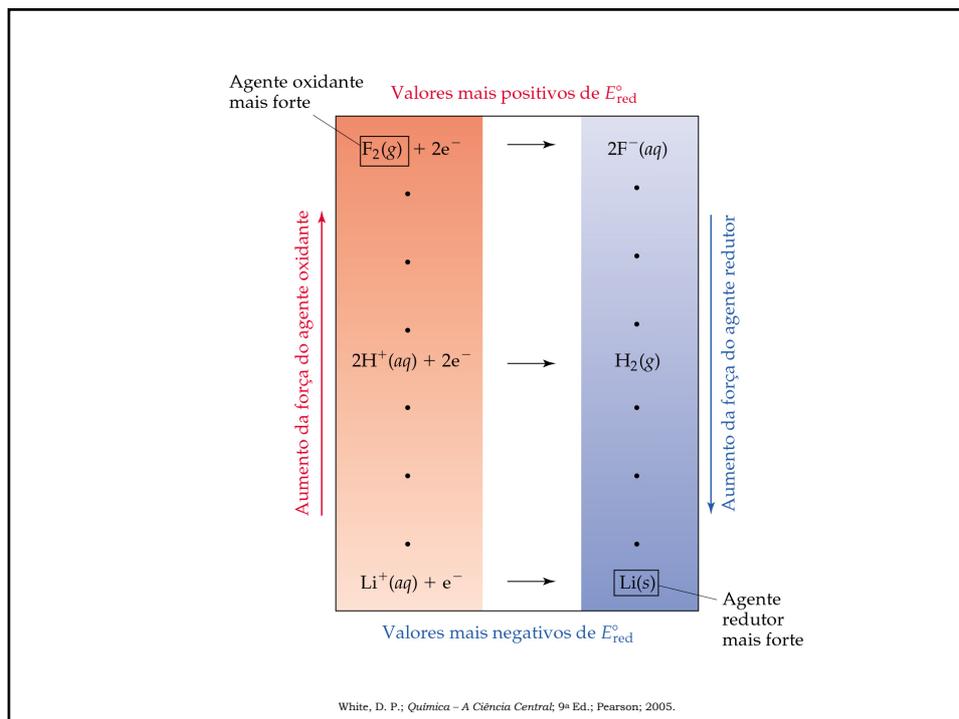
$$E^{\circ}_{célula} = E^{\circ}_{catodo} - E^{\circ}_{anodo}$$

25

Agentes oxidantes e redutores

- **Quanto mais positivo o E°_{red} , mais forte é o agente oxidante à esquerda.**
- **Quanto mais negativo o E°_{red} , mais forte é o agente redutor à direita.**
- **Uma espécie na parte esquerda superior da tabela de potenciais-padrão de redução oxidará espontaneamente uma espécie que está na parte direita inferior da tabela.**
- **Ou seja: o F_2 oxidará o H_2 ou o Li ; o Ni^{2+} oxidará o $Al_{(s)}$.**

26



27

Espontaneidade das reações redox

- Em uma célula (espontânea) voltaica (galvânica) o E°_{red} (catodo) é mais positivo do que o E°_{red} (anodo) uma vez que
- Um E° positivo indica um processo espontâneo (célula galvânica).
- Um E° negativo indica um processo não-espontâneo.
- Podemos assumir que:

$$\Delta G = -nFE$$
- O ΔG é a variação da energia livre, n é a quantidade de matéria de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday e E é a fem da célula.
- Considerando-se que a carga de um mol de elétrons é 96.486 C/mol (Constante de Faraday / F)
- Já que n e F são positivos, se $\Delta G > 0$ logo $E < 0$.

28

Efeito da concentração na fem

Equação de Nernst

Uma célula voltaica é funcional até $E = 0$, ponto no qual o equilíbrio é alcançado:

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

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

Rearranjando:

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

Equação de Nernst

29

Efeito da concentração sobre os potenciais de eletrodo

Equação de Nernst

“correção” de E° em função da concentração



No equilíbrio: $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -RT \ln K \iff E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$

Em condições não-padrão: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
 $-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$

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

30

Equação de Nernst

Quociente reacional (Q):

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

$$Q = \frac{a_R}{a_O} \approx \frac{[R]}{[O]}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R}{a_O} \longrightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]}$$

E° = Potencial-padrão (V)

R = 8,314 (V.C)/K.mol

n = número de elétrons envolvidos na reação

F = Constante de Faraday 96.486 C/mol

a = Atividade / [] = concentração molar

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[R]}{[O]}$$