



**Instituto de Química de São Carlos**

**Química Geral**

**(7500012)**

**Tópico V – Eletroquímica**

1

**Efeito da concentração sobre os potenciais de eletrodo**

**Equação de Nernst**

“correção” de  $E^\circ$  em função da concentração

**Reação Geral:**  $O + ne^- \rightleftharpoons R$

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

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

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

2

**Equação de Nernst**

**Quociente reacional (Q):**

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

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

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

$E^\circ$  = 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

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

3

### Efeito da concentração sobre a fem de uma pilha

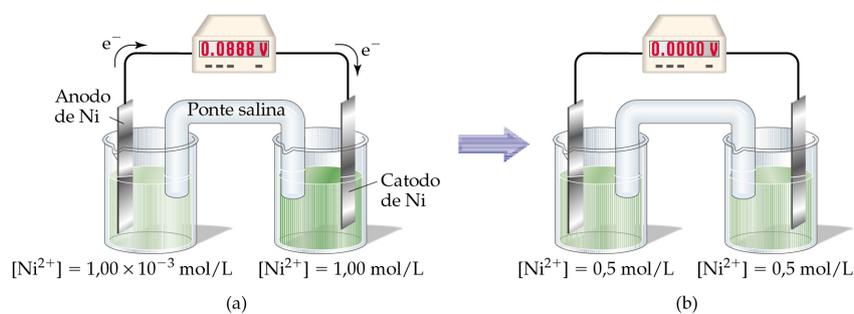
#### Pilhas de concentração

- Podemos usar a equação de Nernst para produzir uma célula que tem uma fem baseada apenas na diferença de concentração.
- Um compartimento consistirá de uma solução concentrada, enquanto o outro tem uma solução diluída.
- Exemplo:  $Ni^{2+}_{(aq)}$  1,00 mol/L e  $Ni^{2+}_{(aq)}$   $1,00 \times 10^{-3}$  mol/L.
- A célula tende a igualar as concentrações do  $Ni^{2+}_{(aq)}$  em cada compartimento.
- A solução concentrada tem que reduzir a quantidade de  $Ni^{2+}_{(aq)}$  (para  $Ni_{(s)}$ ), logo, deve ser o catodo.

4

## Efeito da concentração sobre a fem de uma pilha

### Pilhas de concentração



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

5

## Efeito da concentração sobre a fem de uma pilha

### Fem da célula e equilíbrio químico

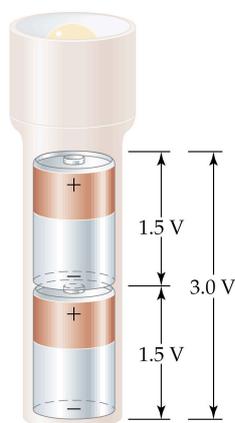
- Um sistema está em equilíbrio quando  $\Delta G = 0$ .
- A partir da equação de Nernst, no equilíbrio e a 298 K ( $E = 0 \text{ V}$  e  $Q = K_{eq}$ ):

$$0 = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \ln K_{eq}$$

$$\log K_{eq} = \frac{nE^\circ}{0.0592}$$

6

## Pilhas ou baterias



- Uma bateria é um recipiente contendo uma fonte de força eletroquímica com uma ou mais células voltaicas.
- Quando as células são conectadas em série, maiores FEMs podem ser alcançadas.

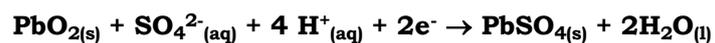
White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson; 2005.

7

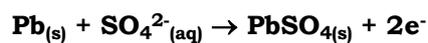
## Pilhas ou baterias

### Bateria de “chumbo ácido”

- Uma bateria de carro de 12 V consiste de 6 pares de células (catodo/anodo), cada um produzindo 2 V.
- Catodo:  $\text{PbO}_2$  em uma grade de metal em ácido sulfúrico:

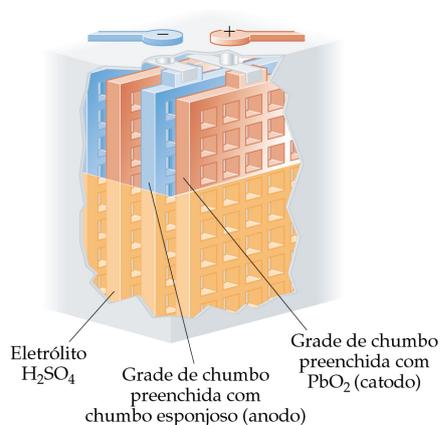


- Anodo:  $\text{Pb}$ :



8

## Pilhas ou baterias



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

9

## Pilhas ou baterias

### Bateria de “chumbo ácido”

- A reação eletroquímica global é



Sendo:

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{cell}} &= E^{\circ}_{\text{red}}(\text{cátodo}) - E^{\circ}_{\text{red}}(\text{ânodo}) \\ &= (+1,685 \text{ V}) - (-0,356 \text{ V}) \\ &= +2,041 \text{ V.} \end{aligned}$$

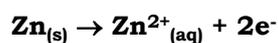
- Espaçadores de plástico ou fibra de vidro são usados para evitar que os eletrodos se toquem.

10

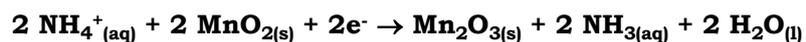
## Pilhas ou baterias

### Pilhas alcalinas

- **Anodo: tampa de Zn:**



- **Catodo: pasta de MnO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl e C:**



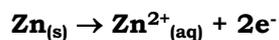
- **O bastão de grafite no centro é um catodo inerte.**
- **Em uma bateria alcalina, o NH<sub>4</sub>Cl é substituído por KOH.**

11

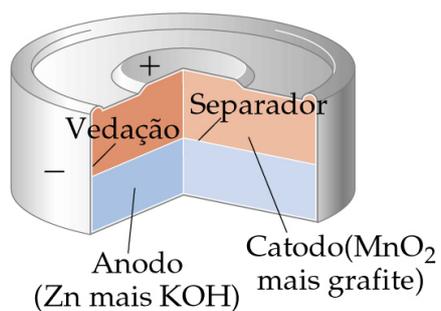
## Pilhas ou baterias

### Pilhas alcalinas

- **Anodo: o pó de Zn é misturado em um gel:**



- **Catodo: redução do MnO<sub>2</sub>.**



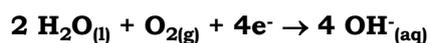
White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson; 2005.

12

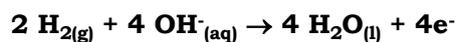
## Pilhas ou baterias

### Células de combustível

- A produção direta de eletricidade a partir de combustíveis ocorre em uma célula de combustível.
- Nos vôos à lua da Apollo a célula de combustível  $\text{H}_2\text{-O}_2$  era a fonte primária de eletricidade.
- **Catodo: redução de oxigênio:**



- **Anodo:**

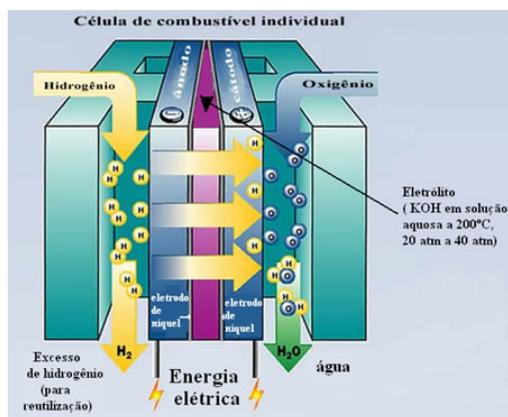


<https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/pilha-combustivel.htm> em 28/06/2020

13

## Pilhas ou baterias

### Células de combustível



<https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/pilha-combustivel.htm> em 28/06/2020

14

## Corrosão metálica

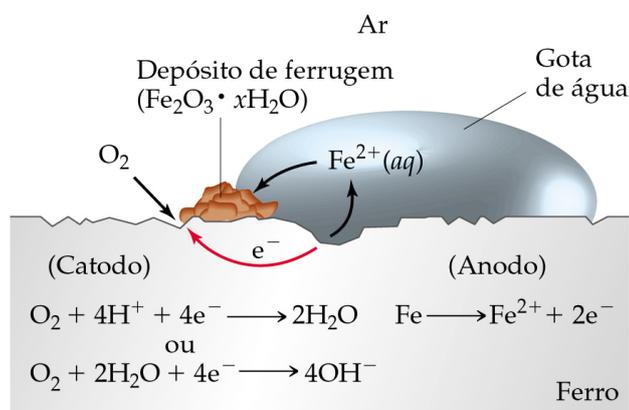
### Corrosão do aço

- Uma vez que  $E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Fe}^{2+}) < E^{\circ}_{\text{red}}(\text{O}_2)$ , o ferro pode ser oxidado pelo oxigênio.
- **Catodo:**  $\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
- **Anodo:**  $\text{Fe}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$
- O oxigênio dissolvido em água normalmente provoca a oxidação de ferro.
- O  $\text{Fe}^{2+}$  inicialmente formado pode ser ainda mais oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ , que forma a ferrugem,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ .

15

## Corrosão metálica

### Corrosão do aço



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

16

## Corrosão metálica

### Corrosão do aço

- A oxidação ocorre no local com a maior concentração de  $O_2$ .

### Prevenindo a corrosão do aço

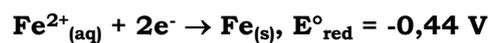
- A corrosão pode ser impedida através do revestimento do ferro com tinta ou um outro metal.
- O ferro galvanizado é revestido com uma fina camada de zinco.

17

## Corrosão metálica

### Prevenindo a corrosão do aço

- O zinco protege o ferro uma vez que o Zn é o anodo e Fe é o catodo:



- Com os potenciais padrão de redução acima, o Zn é mais facilmente oxidável do que o Fe.

18

### Corrosão metálica

**Prevenindo a corrosão do aço**

$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$        $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

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

19

### Corrosão metálica

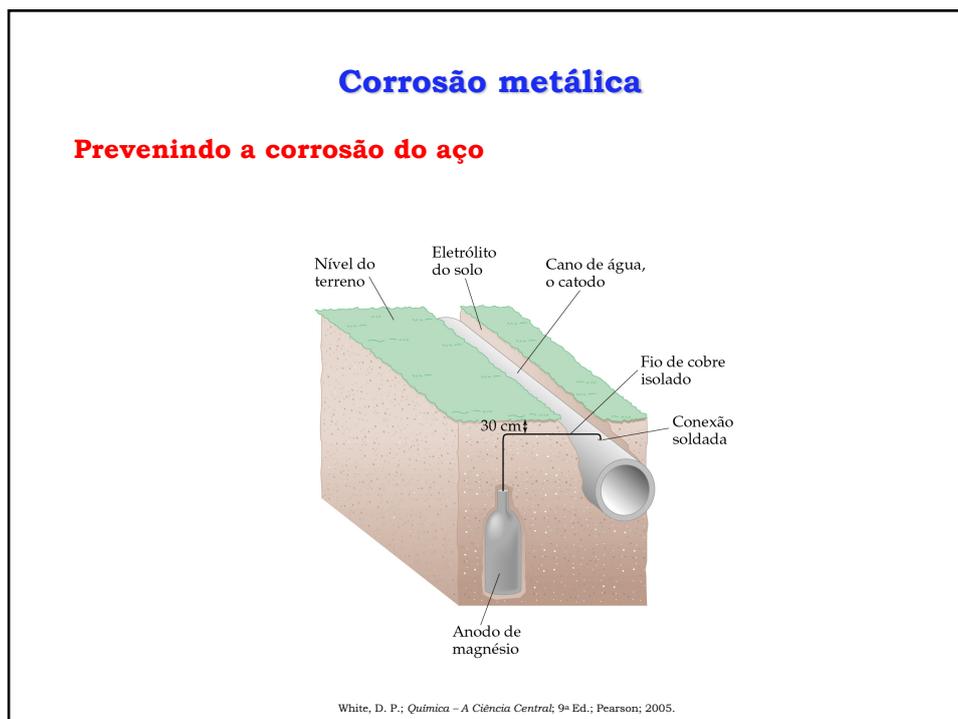
**Prevenindo a corrosão do aço**

- **Para a proteção do encanamento subterrâneo, um anodo de sacrifício é adicionado.**
- **O tubo de água é transformado no catodo e um metal ativo é usado como o anodo.**
- **Freqüentemente, o Mg é usado como o anodo de sacrifício:**

$$\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}, E^{\circ}_{\text{red}} = -2,37 \text{ V}$$

$$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}, E^{\circ}_{\text{red}} = -0,44 \text{ V}$$

20



21

**Eletrólise**

**Eletrólise de soluções**

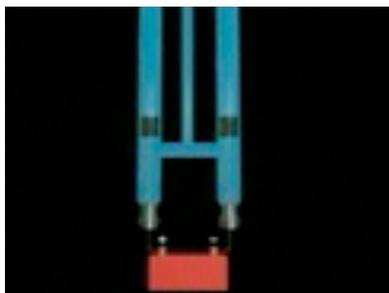
- **As reações não espontâneas necessitam de uma corrente externa para fazer com que a reação ocorra.**
- **As reações de eletrólise são não espontâneas.**
- **Nas células voltaicas e eletrolíticas:**
  - **a redução ocorre no catodo e**
  - **a oxidação ocorre no anodo.**
  - **No entanto, em células eletrolíticas, os elétrons são forçados a fluir do anodo para o catodo.**

22

## Eletrólise

### Eletrólise de soluções

Nas células eletrolíticas, o anodo é positivo e o catodo é negativo. (Em células galvânicas, o anodo é negativo e o catodo é positivo.)

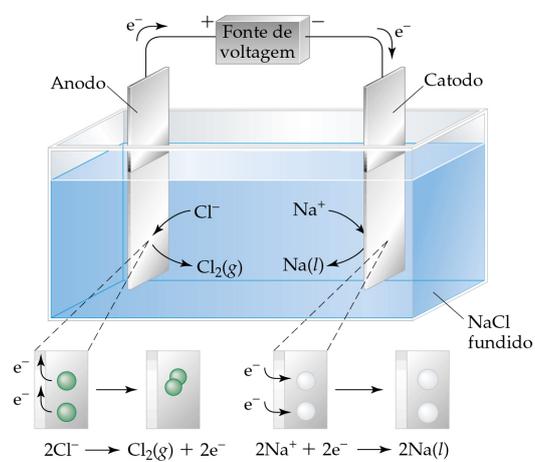


White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson; 2005.

23

## Eletrólise

### Eletrólise de soluções fundidas



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

24

## Eletrólise

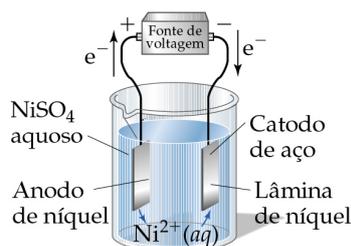
### Eletrólise: tipos de eletrodos

- **Eletrodos inertes:** os eletrodos “participam” do processo eletrolítico como substrato conductor e não são consumidos.
- **Eletrodos ativos:** os eletrodos “participam” do processo eletrolítico, sendo consumidos.
- **Exemplo:** a galvanização eletrolítica.

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

25

## Eletrólise



- **Considere um eletrodo de Ni ativo e um outro eletrodo metálico colocado em uma solução aquosa de NiSO<sub>4</sub>:**
- **Anodo:**  $\text{Ni}_{(s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
- **Catodo:**  $\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}_{(s)}$
- **O Ni se deposita no eletrodo inerte.**
- **A galvanoplastia é importante para a proteção de objetos contra a corrosão.**

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

26

## Eletrólise

### Aspectos quantitativos da eletrólise

- Qual é quantidade de material que pode ser obtido com a eletrólise?
- Considere a redução do  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}$ .
  - $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ .
  - 2 mol de elétrons se depositarão em 1 mol de  $\text{Cu}$ .
  - A carga de 1 mol de elétrons é 96.500 C (1 F).
  - Uma vez que  $Q = I \cdot t$ , a quantidade de  $\text{Cu}$  pode ser calculada pela corrente (I) e tempo (t) levado para a deposição.
  - Lei de Faraday



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

27

## Eletrometalurgia

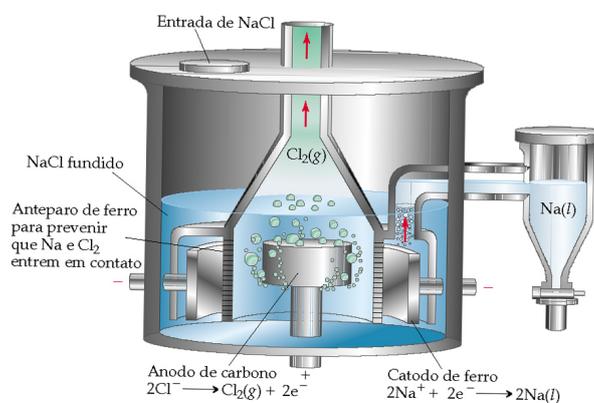
### Eletrometalurgia do sódio

- Eletrometalurgia é o processo de obtenção de metais através de eletrólise.
- Dois materiais de partida diferentes: sal derretido ou solução aquosa.
- O sódio é produzido por eletrólise do  $\text{NaCl}$  fundido em uma célula de Downs.
- O  $\text{CaCl}_2$  é usado para reduzir o ponto de fusão do  $\text{NaCl}$  de  $804^\circ\text{C}$  para  $600^\circ\text{C}$ .

28

## Eletrometalurgia

### Eletrometalurgia do sódio



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

29

## Eletrometalurgia

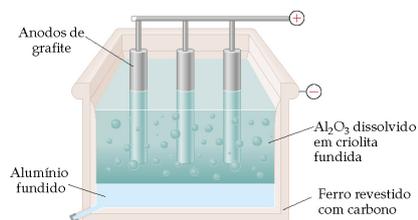
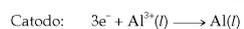
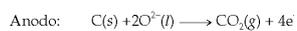
### Eletrometalurgia do alumínio

- A célula de eletrólise do processo de Hall é usada para a produção do alumínio.
- O Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> funde à 2000°C e não é prático fazer eletrólise no sal fundido.
- Hall: usa o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> purificado em criolita fundida (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, ponto de fusão 1012°C).
- Anodo: C<sub>(s)</sub> + 2 O<sub>2</sub><sup>-</sup><sub>(l)</sub> → CO<sub>2</sub><sub>(g)</sub> + 4e<sup>-</sup>
- Cátodo: 3e<sup>-</sup> + Al<sup>3+</sup><sub>(l)</sub> → Al<sub>(l)</sub>
- Os bastões de grafite são consumidos na reação.
- Processo de Bayer: a bauxita (~ 50 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é concentrada para produzir óxido de alumínio.

30

## Eletrometalurgia

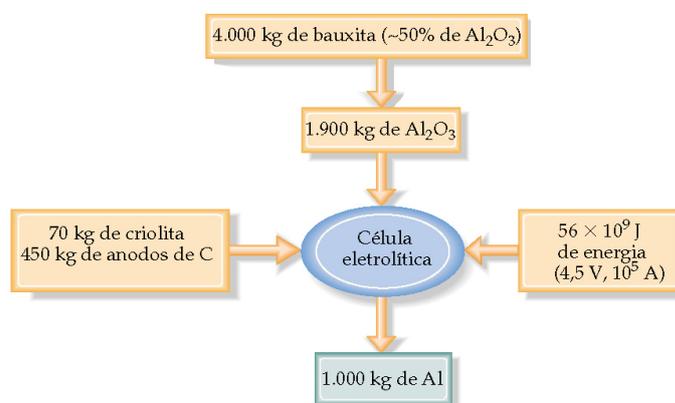
### Eletrometalurgia do alumínio



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

31

## Eletrometalurgia



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

32

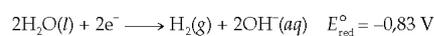
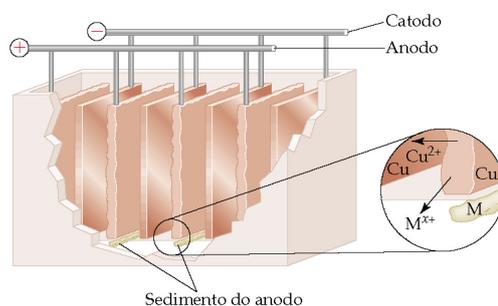
## Eletrometalurgia

### Eletrorrefinamento do cobre

- Por causa de sua boa condutividade, o Cu é usado para fazer fios elétricos.
- As impurezas reduzem a condutividade, assim, necessita-se de cobre puro na indústria eletrônica.
- Placas de Cu impuro são usadas como anodos, chapas finas de Cu puro são os catodos.
- O sulfato de cobre ácido é usado como o eletrólito.
- A voltagem através dos eletrodos é planejada para produzir cobre no catodo.
- As impurezas metálicas não se depositam no catodo.
- Os íons metálicos são coletados no sedimento no fundo da célula.

33

## Eletrometalurgia



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

34