

Eletroquímica

– ELETROQUÍMICA / EQUAÇÕES REDOX / CÉLULAS GALVÂNICAS / ELETRÓLISE

⇒ Eletroquímica ⇒ Interação da eletricidade e reações químicas

⇒ ELETRICIDADE \Leftrightarrow REAÇÕES QUÍMICAS

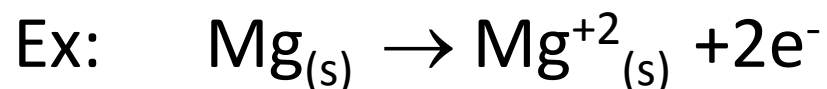
Definição :Eletroquímica é o ramo da química que trabalha com o uso de reações químicas espontâneas para produzir eletricidade, e com o uso da eletricidade para forçar reações químicas não espontâneas a acontecerem.

Eletrquímica

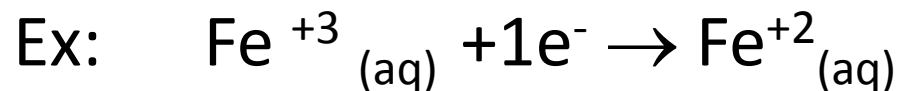
EQUAÇÕES REDOX

7.1 As semi-reações

Consideramos a oxidação como a perda de elétrons



A redução é o ganho de elétrons.



“As semi-reações expressam as duas contribuições (oxidação e redução) a uma reação redox completa.”

Reações de oxiredução

- O Zn adicionado ao HCl produz a reação espontânea
$$\text{Zn}(s) + 2\text{H}^+(aq) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{H}_2(g).$$
- O número de oxidação do Zn aumentou de 0 para 2+.
- O número de oxidação do H reduziu de 1+ para 0.
- O Zn é oxidado a Zn^{2+} enquanto o H^+ é reduzido a H_2 .
- O H^+ faz com que o Zn seja oxidado e é o agente de oxidação.
- O Zn faz com que o H^+ seja reduzido e é o agente de redução.
- Observe que o agente de redução é oxidado e o agente de oxidação é reduzido.

Células galvânicas

São exemplos práticos de células eletroquímicas as “baterias” portáteis.

Célula eletroquímica \Rightarrow é um dispositivo no qual corrente (fluxo de elétrons fluem através de um circuito) é produzida por uma reação química espontânea ou é usada para forçar a ocorrência de uma reação não espontânea.

Células galvânicas

- Célula galvânica \Rightarrow é uma célula eletroquímica na qual a reação química espontânea é usada para gerar corrente elétrica. Também são chamadas de pilhas.
- A energia liberada em uma reação de oxi-redução espontânea é usada para executar trabalho elétrico.
- Se uma fita de Zn é colocada em uma solução de CuSO_4 , o Cu é depositado no Zn e o Zn dissolve-se formando Zn^{2+} .

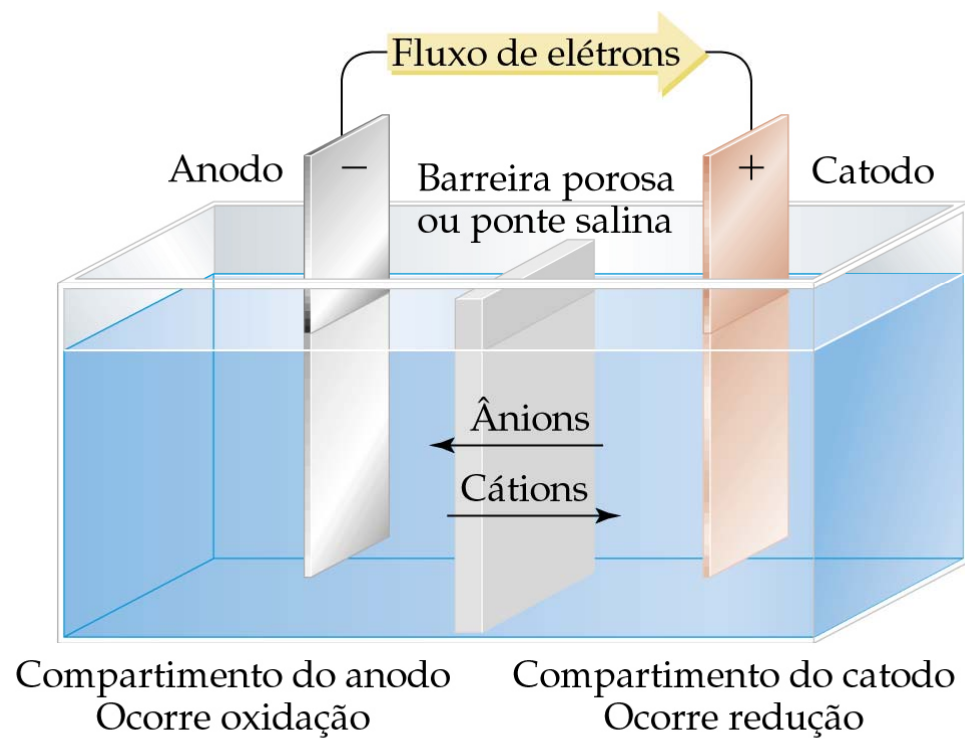
Células voltaicas

- À medida que ocorre a oxidação, o Zn é convertido em Zn^{2+} e 2e^- . Os elétrons fluem no sentido do anodo onde eles são usados na reação de redução.
- Espera-se que o eletrodo de Zn perca massa e que o eletrodo de Cu ganhe massa.
- “Regras” para células voltaicas:
 1. No anodo os elétrons são produtos (oxidação).
 2. No catodo os elétrons são reagentes (redução).
 3. Os elétrons não podem nadar.

Células voltaicas

- 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. (Regra 3.)

Células voltaicas



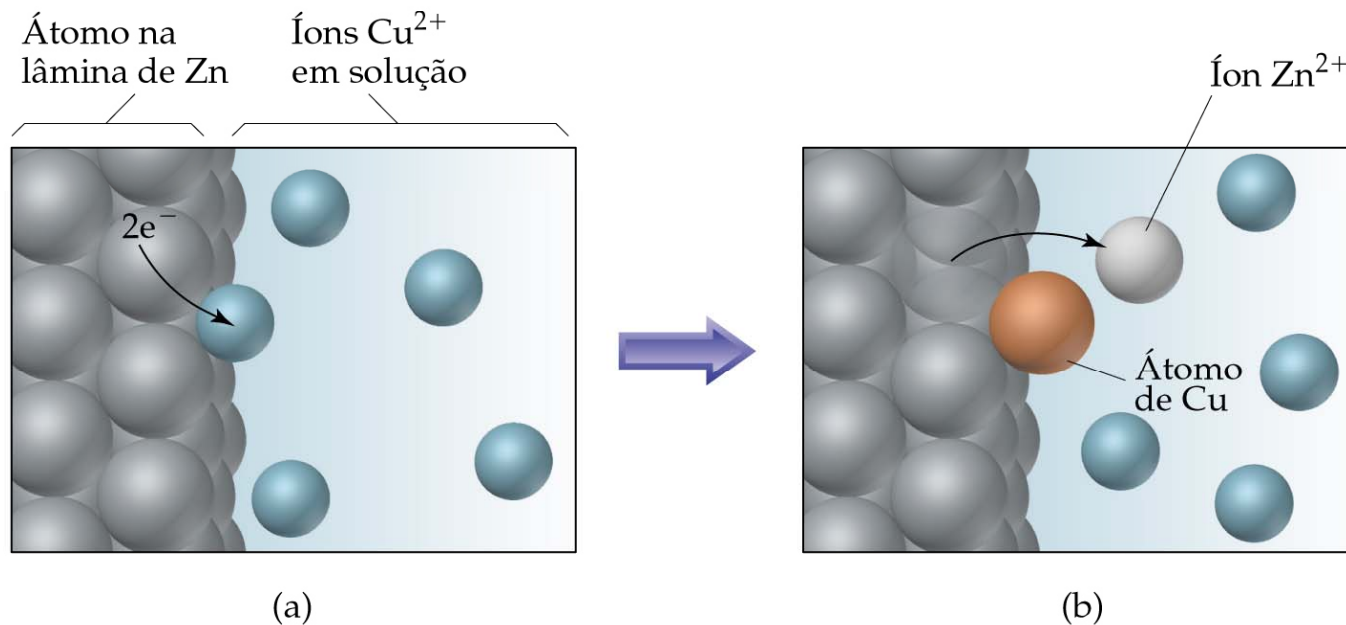
Células voltaicas

Visão molecular dos processos do eletrodo

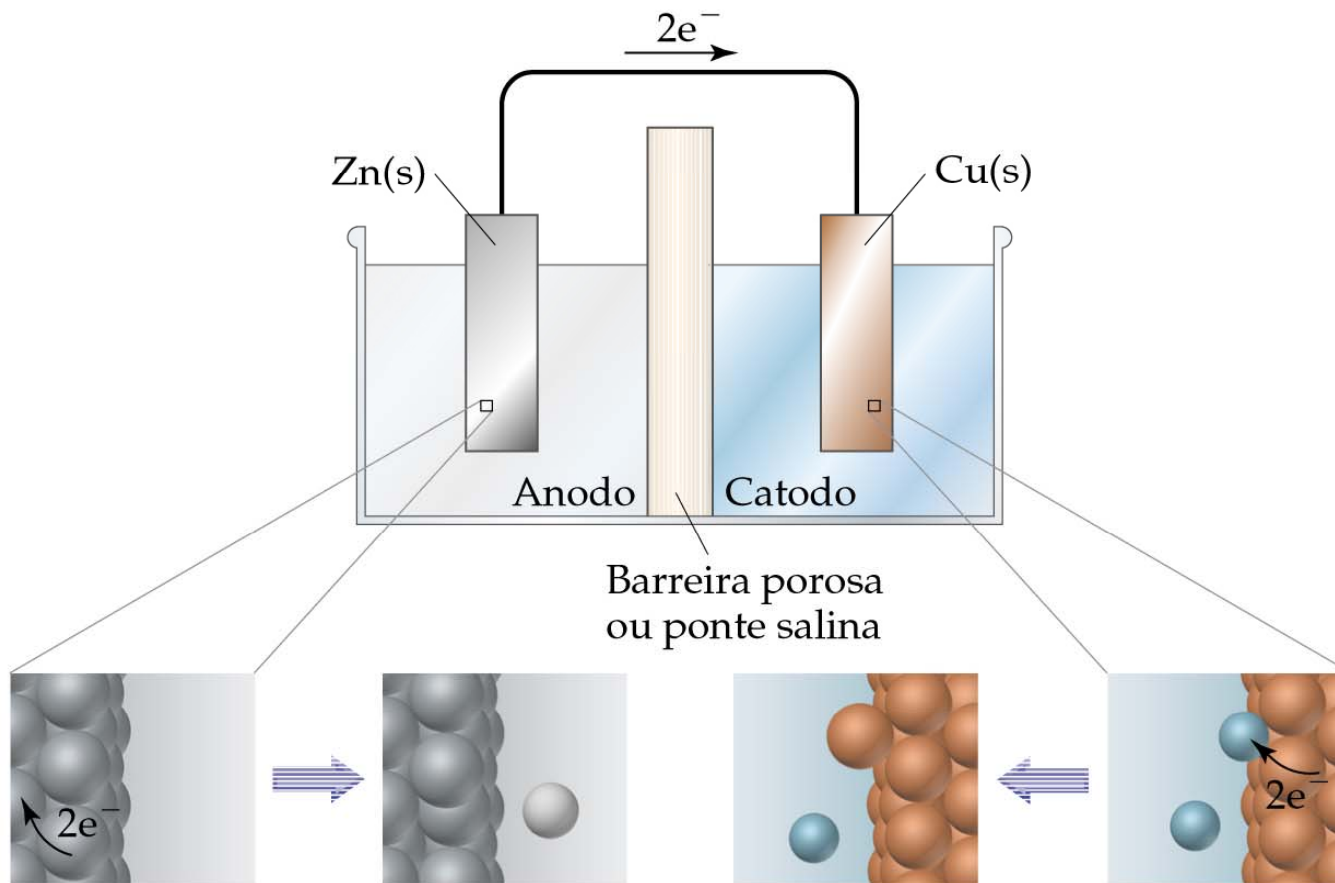
- Considere a reação espontânea de oxi-redução entre o Zn(s) e o $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.
- Durante a reação, o Zn(s) é oxidado a $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ e o $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ é reduzido a Cu(s) .
- No nível atômico, um íon de $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ entra em contato com um átomo de Zn(s) na superfície do eletrodo.
- Dois elétrons são transferidos diretamente do Zn(s) (formando $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$) para o $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ (formando Cu(s)).

Células voltaicas

Visão molecular dos processos do eletrodo



Células voltaicas



Fem de pilhas

- 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 potencial: é a diferença no potencial elétrico. É medida em volts.
- Um volt é a diferença potencial necessária para conceder um joule de energia para uma carga de um coulomb:

Fem de pilhas

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

- 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.
- Para soluções 1 mol/L a 25 °C (condições padrão), a fem padrão (potencial padrão da célula) é denominada E°_{cel} .

Balanceamento de equações de oxirredução

- *Lei da conservação de massa:* a quantidade de cada elemento presente no início da reação deve estar presente no final.
- *Conservação da carga:* os elétrons não são perdidos em uma reação química.

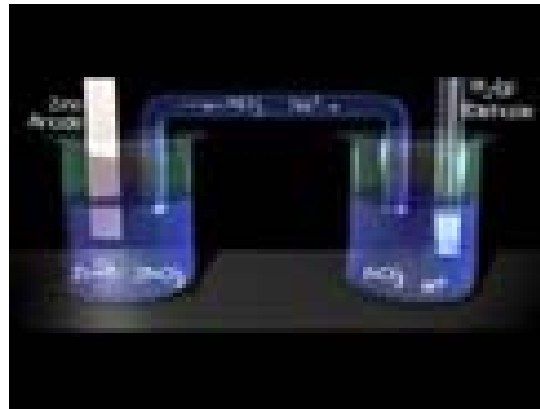
Semi-reações

- As semi-reações são um meio conveniente de separar reações de oxidação e de redução.
- “A equação química de uma semi-reação de redução é adicionada à de uma semi-reação de oxidação para obter uma equação química balanceada para a reação redox.”

Fem de pilhas

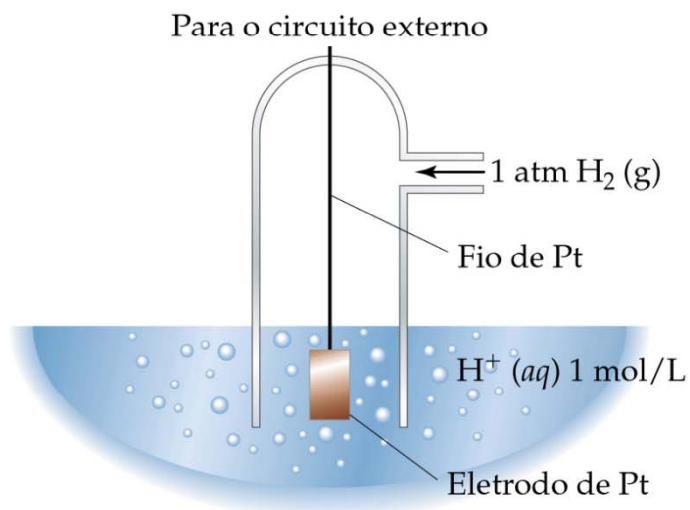
Potenciais-padrão de redução (semi-célula)

- 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).

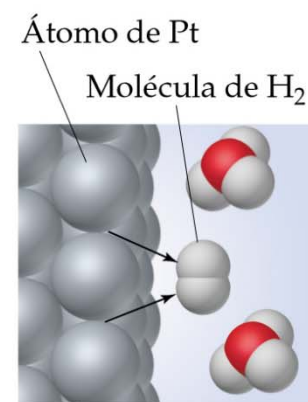
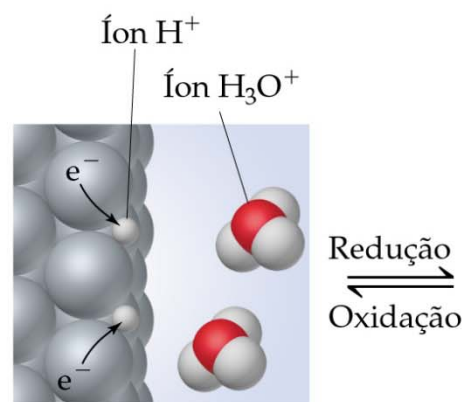


Fem de pilhas

Potenciais-padrão de redução (semi-célula)



(a)



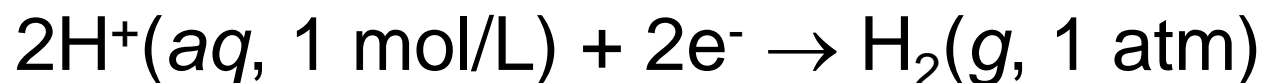
(b)

Fem de pilhas

Potenciais-padrão de redução (semi-célula)

- 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.

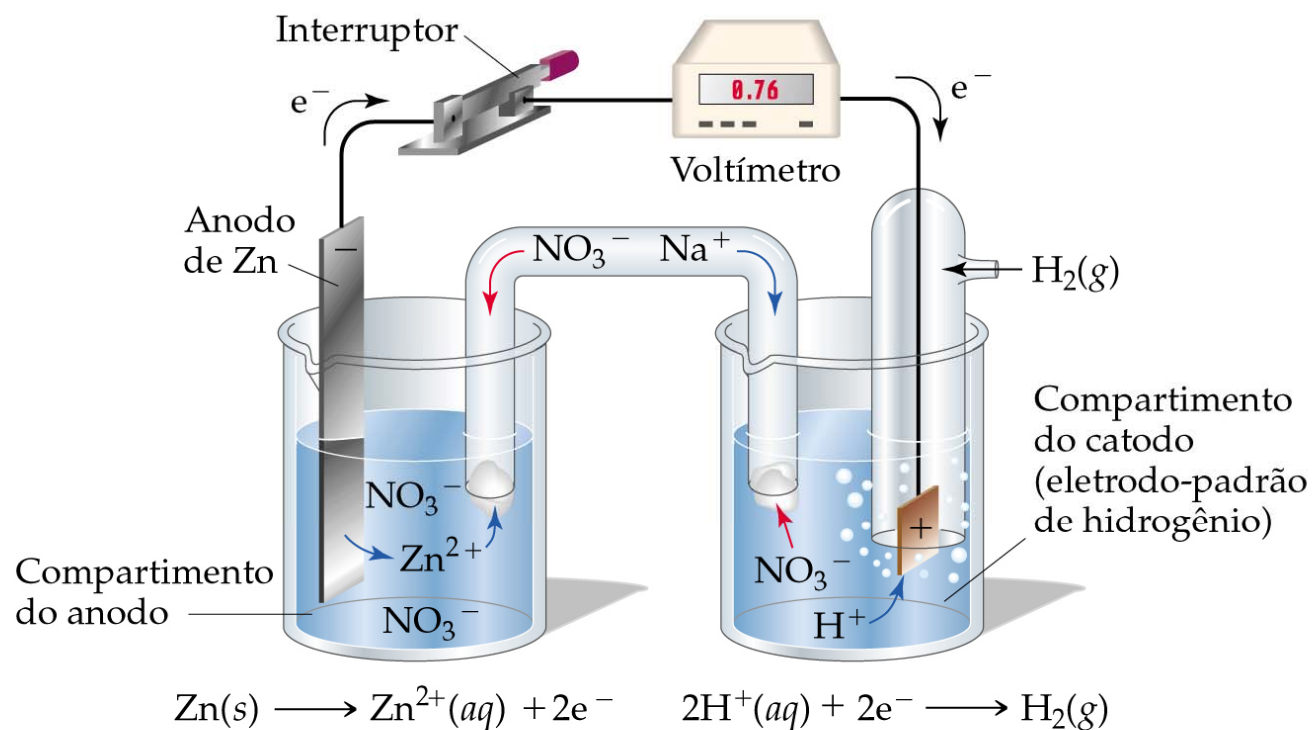
- Para o EPH, determinamos



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

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

Fem de pilhas



Fem de pilhas

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

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

Fem de pilhas

Potenciais-padrão de redução (semi-célula)

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

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

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

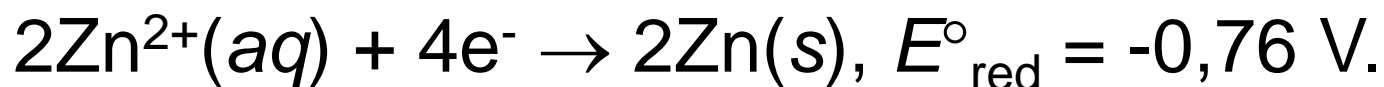
- Conseqüentemente, o $E_{\text{red}}^{\circ}(\text{anodo}) = -0,76 \text{ V}$.
- Os potenciais padrão de redução devem ser escritos como as reações de redução:



Fem de pilhas

Potenciais-padrão de redução (semi-célula)

- 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} .
- Portanto,



- As reações com $E^{\circ}_{\text{red}} > 0$ são reduções espontâneas em relação ao EPH.

Fem de pilhas

Potenciais-padrão de redução (semi-célula)

- As reações com $E^\circ_{\text{red}} < 0$ são oxidações espontâneas em relação ao EPH.
- Quanto maior a diferença entre os valores de E°_{red} , maior é o E°_{cell} .
- Em uma célula (espontânea) voltaica (galvânica) o $E^\circ_{\text{red}}(\text{catodo})$ é mais positivo do que $E^\circ_{\text{red}}(\text{anodo})$.
- Lembre-se

$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{red}}(\text{catodo}) - E^\circ_{\text{red}}(\text{anodo}) = 1,33 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,79 \text{ V}$$

Fem de pilhas

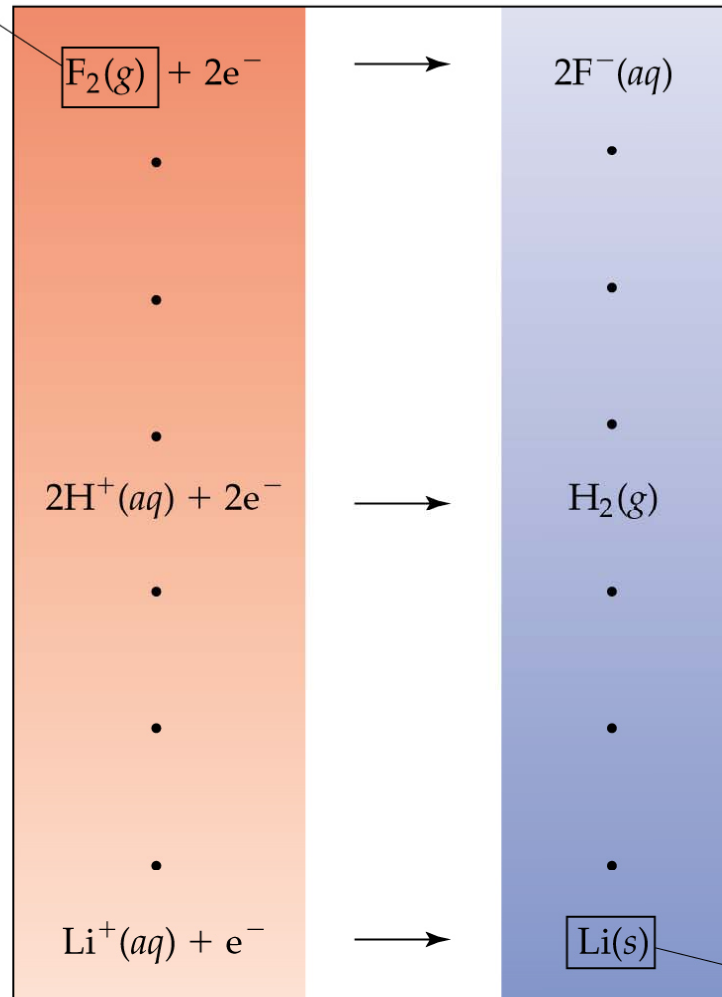
Agentes oxidantes e redutores

- 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.
- Isto é, o F_2 oxidará o H_2 ou o Li ; o Ni^{2+} oxidará o Al(s) .

Agente oxidante
mais forte

Valores mais positivos de E_{red}°

Aumento da força do agente oxidante



Aumento da força do agente redutor

Valores mais negativos de E_{red}°

Agente
redutor
mais forte

Fem de pilhas

“Um metal com potencial padrão negativo tem uma tendência termodinâmica de reduzir íons hidrogênio em solução; os íons de um metal, que potencial padrão positivo, têm a tendência de serem reduzidos pelo gás hidrogênio.”

Na prática esta tendência termodinâmica nem sempre se realiza, freqüentemente a reação é muito lenta ou por que uma camada protetora de óxido é formada.

Fem de pilhas

- Exemplo, o alumínio $\text{Al}^{+3}/\text{Al} \Rightarrow E^\circ = -1,66\text{V}$, deveria produzir hidrogênio gasoso com ácido. O alumínio pode ser oxidado com HCl, no entanto não reage com ácido nítrico (+ oxidante), pois os átomos formados de Al^{+3} imediatamente formam uma camada de óxido insolúvel sobre a superfície do metal. Esta camada previne futuras reações \Rightarrow Dizemos que o metal foi PASSIVADO.
- Os metais Zn e Cr são depositados sobre o ferro para protege-lo, mesmo tendo um potencial-padrão mais negativo que o ferro. Formam óxidos protetores.

Espontaneidade de 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.

Espontaneidade de reações redox

Fem e variação de energia livre

- Podemos demonstrar que

$$\Delta G = -nFE$$

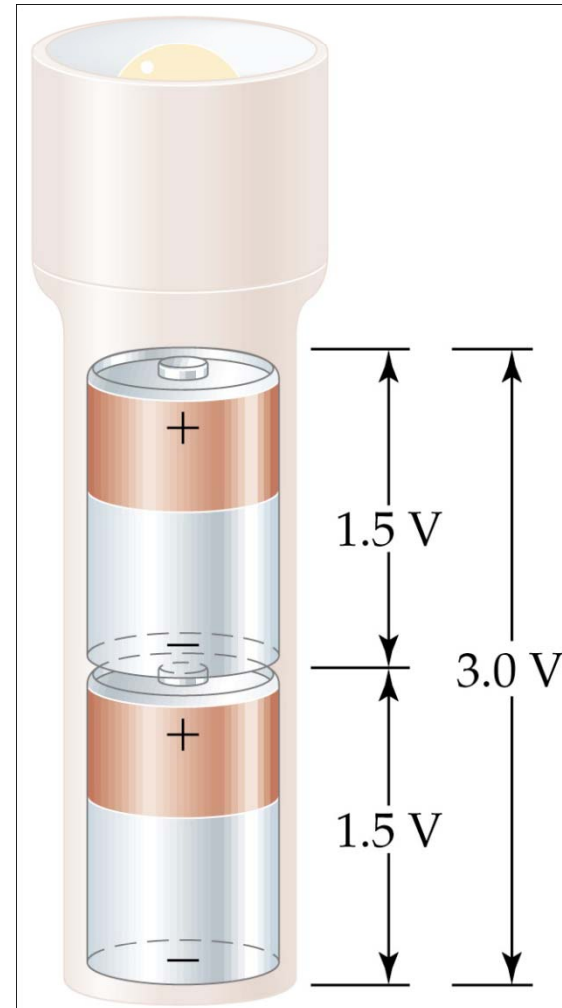
- O ΔG é a variação da energia livre, n é a quantidade de matéria de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday e E é a fem da célula.
- Podemos definir

$$1F = 96,500 \text{ Cmol} = 96,500 \text{ J/V}\cdot\text{mol}$$

- Já que n e F são positivos, se $\Delta G > 0$ logo $E < 0$.

Baterias ou pilhas

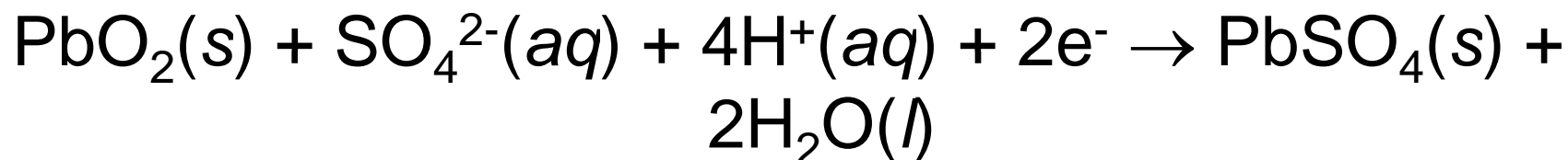
- Uma bateria é um recipiente contendo uma fonte de força eletroquímica com uma ou mais células voltaicas.
- Quando as células são conectadas em série, maiores FEMs podem ser alcançadas.



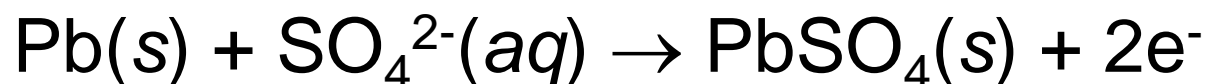
Baterias ou pilhas

Bateria de chumbo e ácido

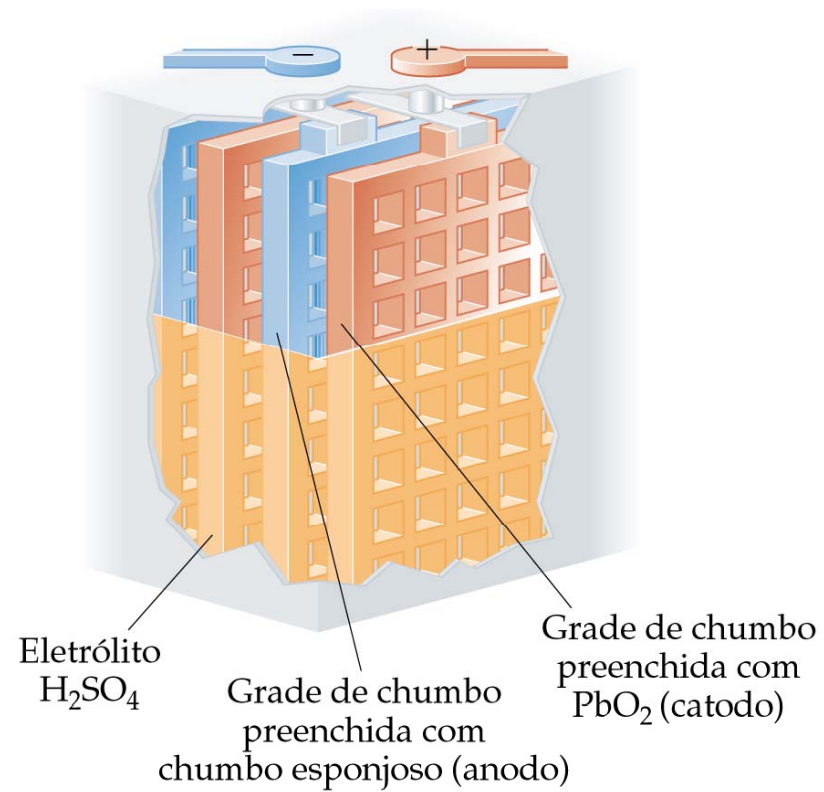
- Uma bateria de carro de 12 V consiste de 6 pares de catodo/anodo, cada um produzindo 2 V.
- Catodo: PbO_2 em uma grade de metal em ácido sulfúrico:



- Anodo: Pb:



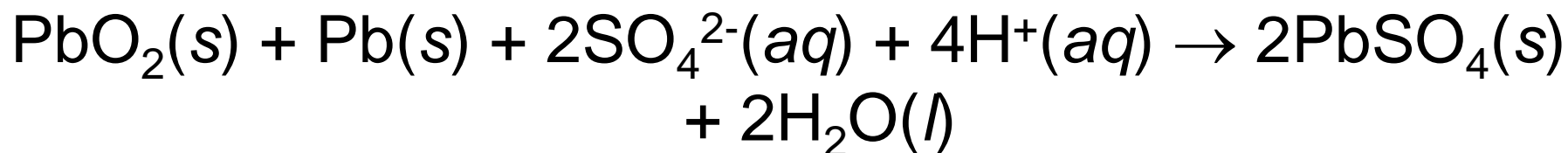
Baterias ou pilhas



Baterias ou pilhas

Bateria de chumbo e ácido

- A reação eletroquímica global é



para a qual

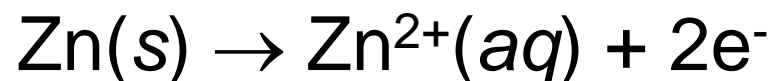
$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{cell}} &= E^\circ_{\text{red}}(\text{catodo}) - E^\circ_{\text{red}}(\text{anodo}) \\ &= (+1,685 \text{ V}) - (-0,356 \text{ V}) \\ &= +2,041 \text{ V}. \end{aligned}$$

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

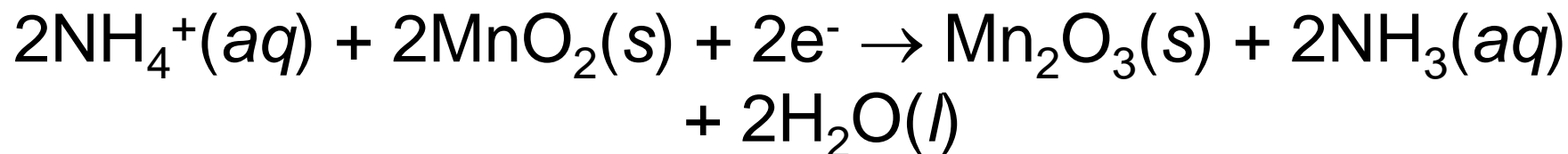
Baterias ou pilhas

Pilhas alcalinas

- Anodo: tampa de Zn:



- Catodo: pasta de MnO_2 , NH_4Cl e C:

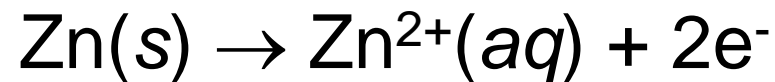


- O bastão de grafite no centro é um catodo inerte.
- Em uma bateria alcalina, o NH_4Cl é substituído por KOH .

Baterias ou pilhas

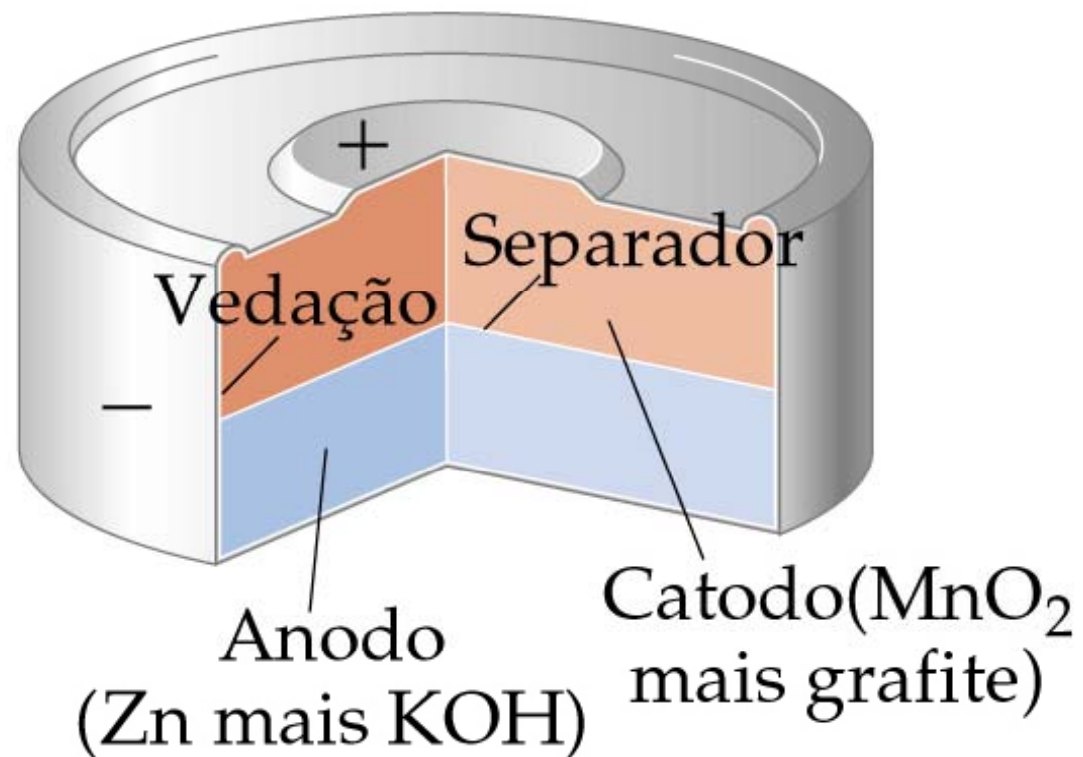
Pilhas alcalinas

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



- Catodo: redução do MnO_2 .

Baterias ou pilhas



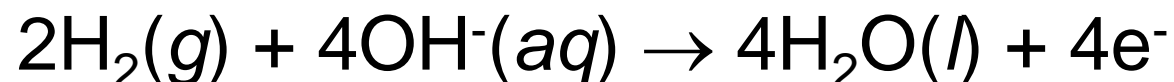
Baterias ou pilhas

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:

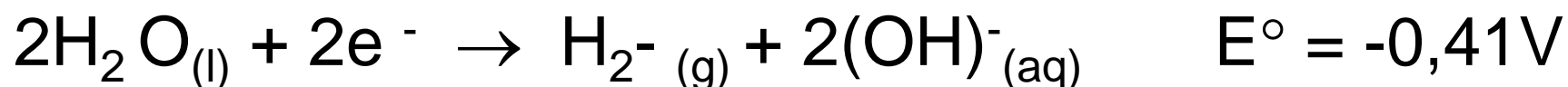


- Anodo:



Corrosão

- A corrosão é a oxidação de um metal.
⇒ Conseqüentemente diminui sua vida útil do produto. É um processo eletroquímico.



$E^\circ = -0,41\text{V}$ e $\text{pH} = 7 \Rightarrow$ qualquer metal com potencial padrão mais negativo, pode reduzir a água.



Nestas condições o ferro tem uma pequena tendência a ser oxidado pela água ($\text{pH}=7$).

Corrosão do Ferro

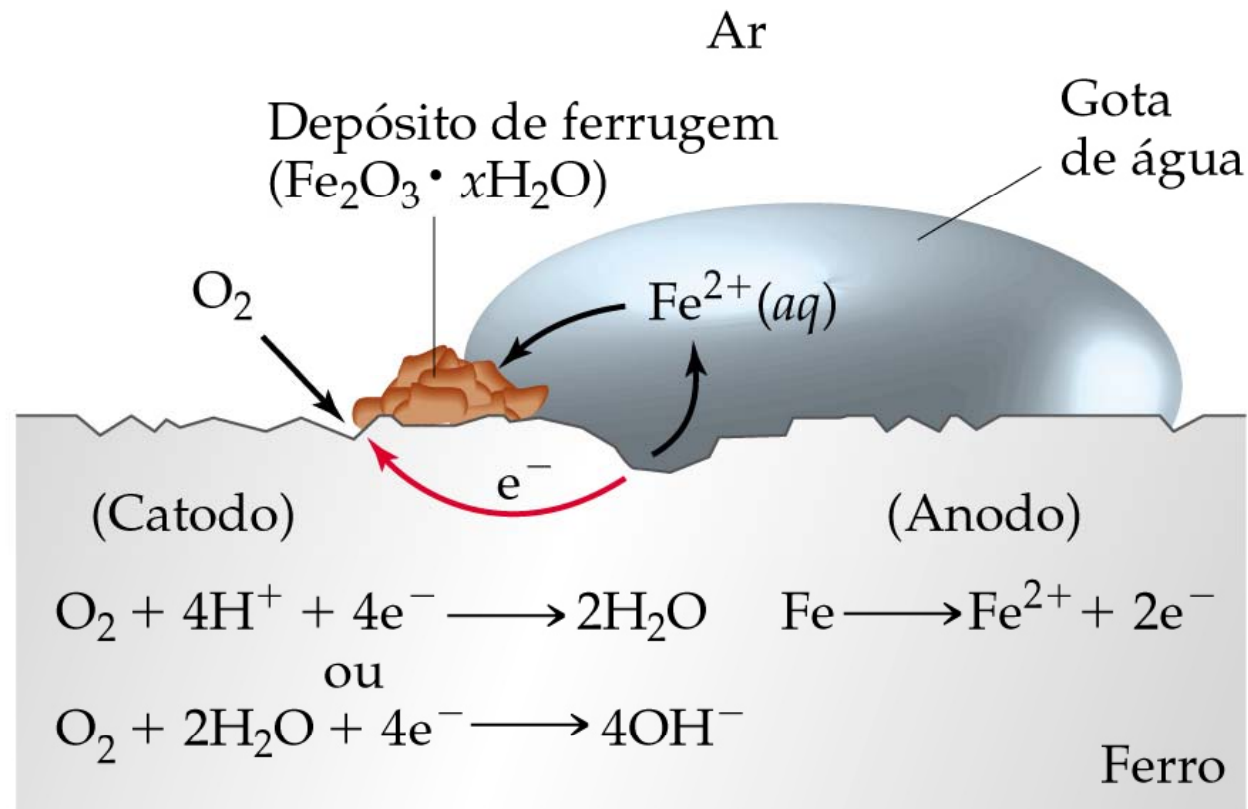
No entanto quando o ferro é exposto ao ar úmido (O_2 da água e do ar)

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

Corrosão do Ferro

- A oxidação ocorre no local com a maior concentração de O_2 .
- Se o ambiente for úmido e salino \Rightarrow solução mais condutora \Rightarrow mais agressiva \Rightarrow corrosão mais agressiva.

Corrosão do Ferro



Proteção

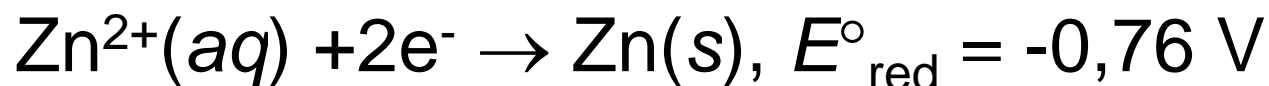
⇒ Forma mais simples ⇒ eletroquímica

⇒ Pintura ⇒ protege a superfície do metal à exposição do ar e água.

⇒ Galvanização ⇒ cobrir com um filme de zinco.

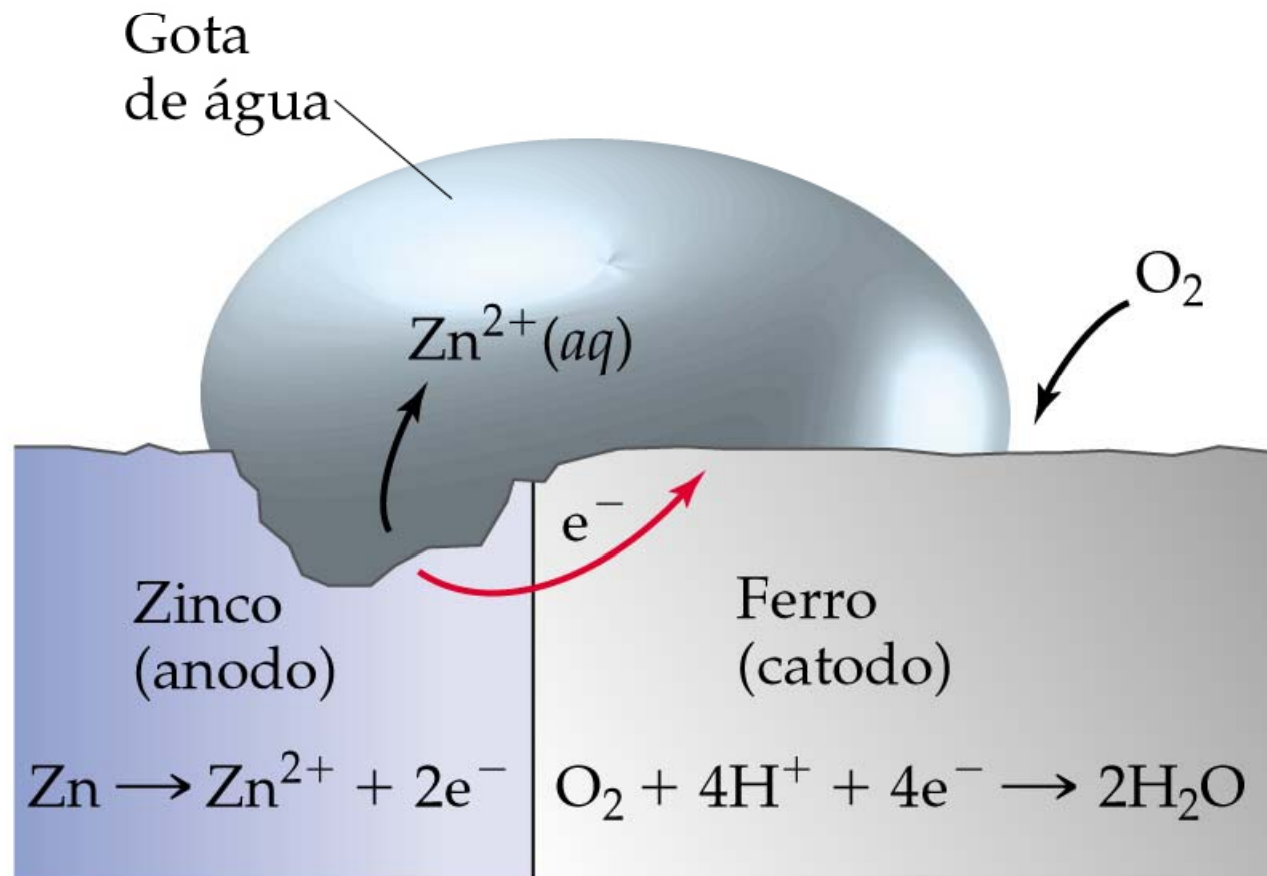
Prevenindo a corrosão do ferro

- 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.
- É fortemente redutor, logo com uma exposição da superfície do ferro (risco) o Zn libera e^{-} e é oxidado em detrimento do ferro. O zinco sobrevive num ambiente com ar e água pela formação do óxido protetor. (Como o alumínio citado anteriormente).

Corrosão

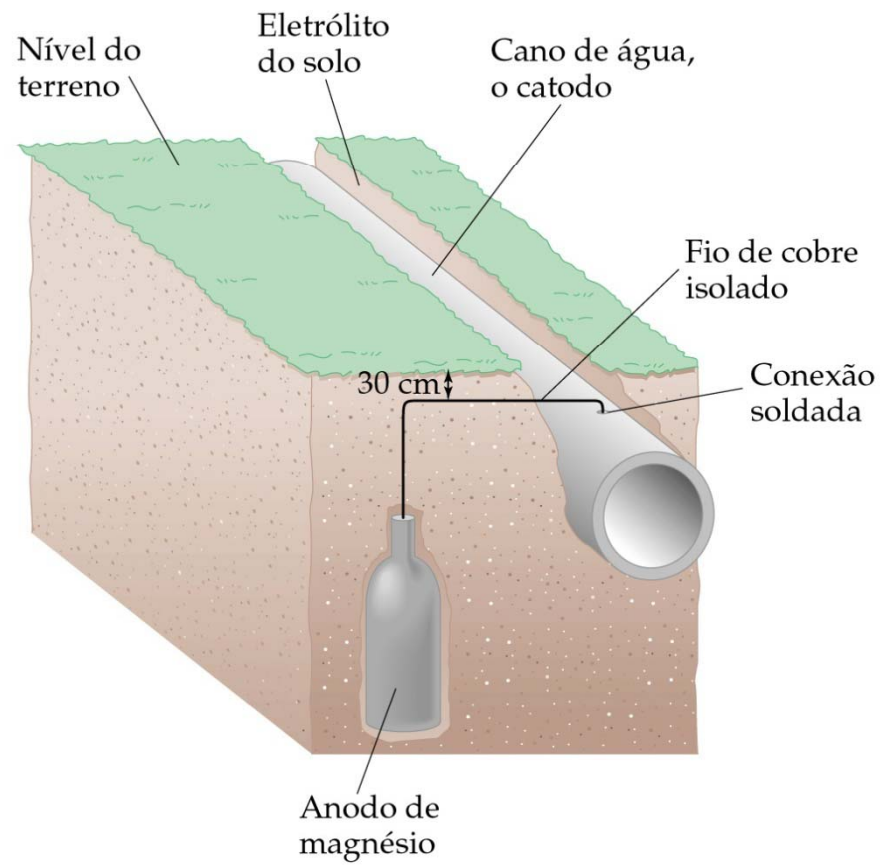


Prevenindo a Corrosão do Ferro

- \Rightarrow Proteção catódica \Rightarrow é utilizada em tubulações e pontes. (tubulações enterradas)
- 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.
- Frequentemente, o Mg é usado como o anodo de sacrifício:



Corrosão



Eletrólise

Eletrólise de soluções aquosas

- 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.

Células galvânicas

- A energia liberada em uma reação de oxi-redução espontânea é usada para executar trabalho elétrico.
- Células voltaicas ou galvânicas são aparelhos nos quais a transferência de elétrons ocorre através de um circuito externo.
- As células voltaicas são espontâneas.
- Se uma fita de Zn é colocada em uma solução de CuSO_4 , o Cu é depositado no Zn e o Zn dissolve-se formando Zn^{2+} .