



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Departamento de Química

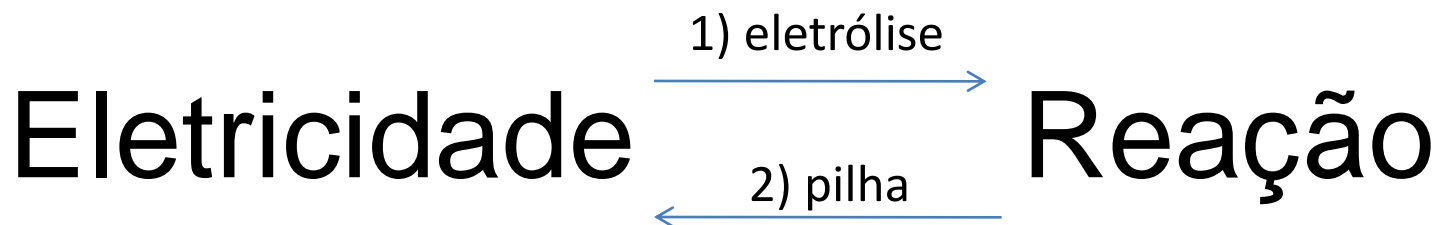


Eletroquímica

Professora: Melissa Soares Caetano

Disciplina QUI 217

Eletroquímica → estuda as relações entre energia elétrica e energia química.



- 1) Uso da eletricidade para fazer acontecer reações não espontâneas
- 2) Reações espontâneas para gerar eletricidade.

➔ **Célula galvânica:** célula eletroquímica na qual uma reação espontânea é usada para gerar corrente elétrica.

Pilhas

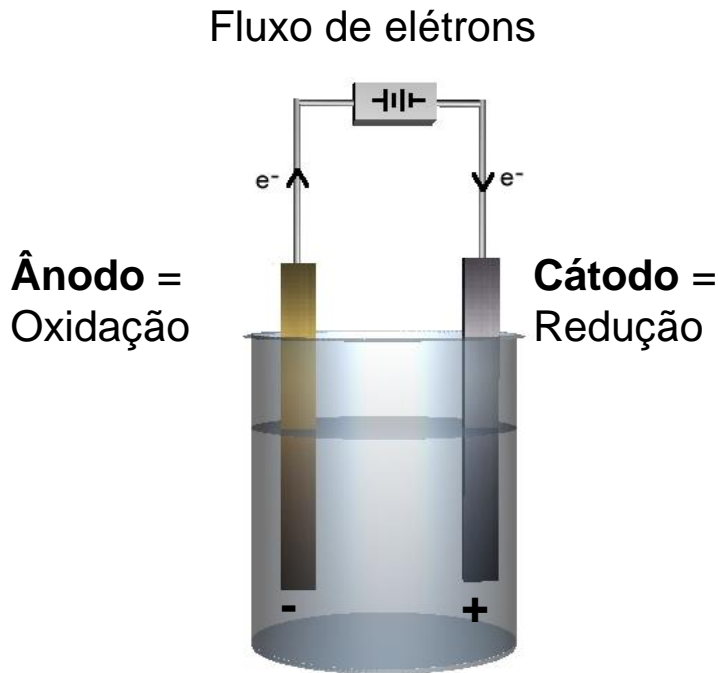


➔ **Célula eletrolítica:** célula eletroquímica na qual eletrólise tem lugar.

Células galvânicas

Consistem: **2 eletrodos** = 1 eletrodo da oxidação +
1 eletrodo da redução

1 eletrólito = solução aquosa de um composto
iônico = meio condutor



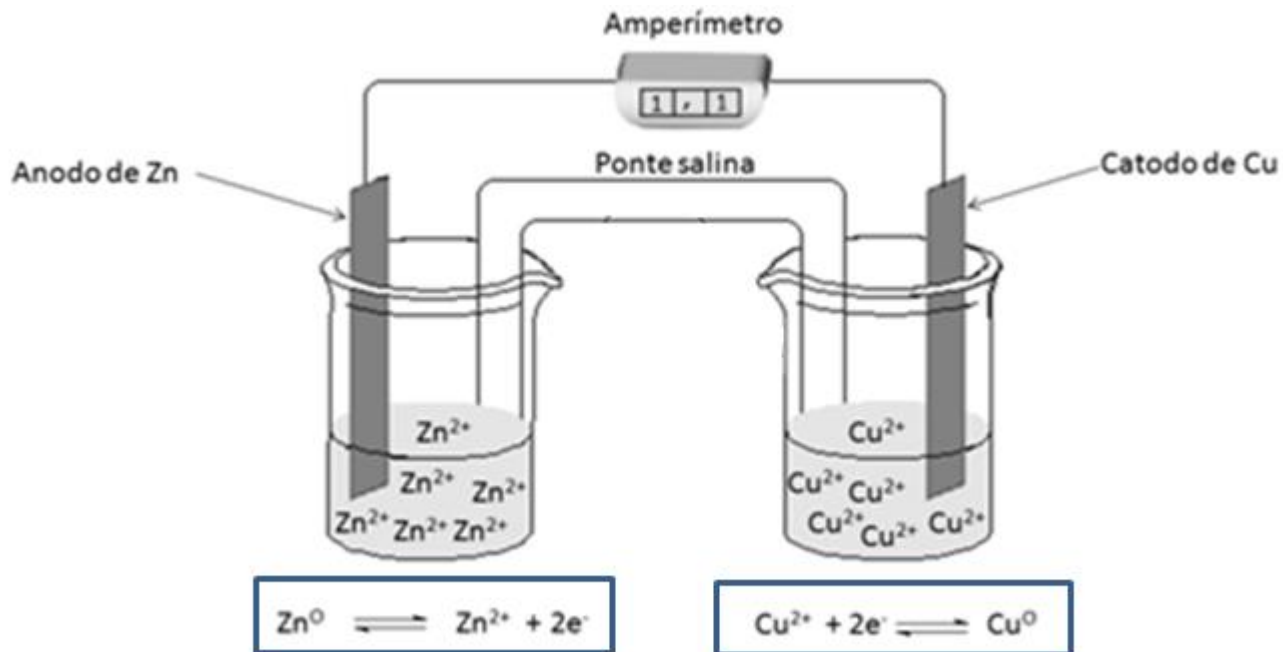
- Semi- reação de oxidação:
$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$$
- Semi-reação de redução:
$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$$

Pilha de Daniell

Daniell sabia que a reação redox é espontânea:



Metal Zinco + Solução Sulfato de Cobre (II) = Cobre metálico depositado na superfície do zinco

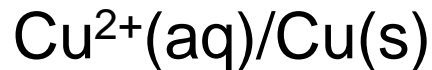


Notação para células

A semi-célula de oxidação (ânodo) é representada por:

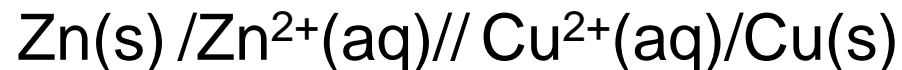


A semi-célula de redução é representada por:



Cada barra vertical representa uma interface entre as fases

Diagrama da célula, combinação dos dois eletrodos:

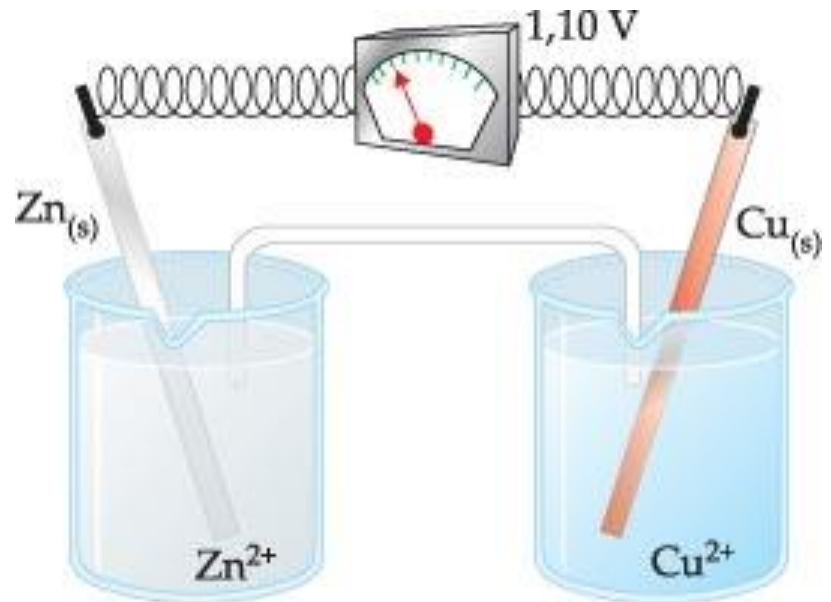


Ponte salina

Potencial da célula = força eletromotriz da pilha = *voltagem*

↪ Habilidade da célula de empurrar e puxar elétrons através do circuito.

Célula funciona → CuSO_4 ↓ → Potencial de célula ↓
Quando potencial da célula cai a zero, a pilha está em equilíbrio. $E=0$



Potencial de células e energia livre

Trabalho máximo que um elétron pode realizar = sua carga vezes diferença de potencial elétrico

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

Onde,

n = número de elétrons envolvidos,

F = constante de Faraday (quantidade de carga elétrica correspondente a 1 mol de elétrons) $9,6485 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$

Potencial padrão de eletrodo

Medida do potencial padrão de uma semi reação de redução em um único eletrodo

Célula galvânica = potencial padrão da célula é a diferença entre os potenciais padrão dos dois eletrodos

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

Exemplo

Considere as informações abaixo para determinar o potencial padrão da célula para



Exemplo

Considere os potenciais de eletrodo padrão para determinar ΔG°_{298} e K_{298} para




Potencial padrão de eletrodo

Pilha de Daniell trabalhamos com um eletrodo de Zn e um eletrodo de Cu.



Pode-se construir pilhas com outros pares de metais em contato.

Voltímetro acoplado ao sistema indicará uma diferença de potenciais e não valores individuais.

 Só se pode medir o potencial de um eletrodo qualquer por comparação com o de um elemento tomado arbitrariamente como padrão.

O padrão adotado foi o eletrodo de hidrogênio.

Atribuído o valor zero para E° , sendo a medição feita em condições-padrão:

temperatura de 25°C ,

pressão de $\text{H}_2 = 1\text{atm}$

concentração de $\text{H}^+ 1\text{M}$.

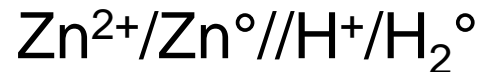
Potencial de eletrodo é a diferença de potencial elétrico entre um eletrodo e um eletrodo de hidrogênio.

Determinação do potencial padrão do eletrodo de Zn:

- Quando se mergulha uma tira de Zn numa solução ácida, há reação espontânea.



- O Zn é capaz de reduzir os íons H^+ , mas o H_2 não é capaz de reduzir os íons de Zn.



- Em tal pilha E° é de 0,76V.
- Eletrodo de hidrogênio contribui zero para potencial padrão da célula.

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

Quanto mais positivo o potencial maior será a tendência da redução ocorrer neste eletrodo



Maior tendência da espécie em adquirir elétrons

Tabela de Potenciais → previsão de reações espontâneas.

Nas reações espontâneas $\Delta E^\circ > 0$

- O potencial-padrão de oxidação é numericamente igual ao potencial-padrão de redução, com o sinal trocado.

ORDEM CRESCENTE DE AÇÃO OXIDANTE

Potencial de redução (E_{red}^0)	Estado reduzido	Estado oxidado	Potencial de oxidação (E_{oxid}^0)
-3,04	Li	\rightleftharpoons Li ⁺ + e ⁻	+3,04
-2,92	K	\rightleftharpoons K ⁺ + e ⁻	+2,92
-2,90	Ba	\rightleftharpoons Ba ²⁺ + 2 e ⁻	+2,90
-2,89	Sr	\rightleftharpoons Sr ²⁺ + 2 e ⁻	+2,89
-2,87	Ca	\rightleftharpoons Ca ²⁺ + 2 e ⁻	+2,87
-2,71	Na	\rightleftharpoons Na ⁺ + e ⁻	+2,71
-2,37	Mg	\rightleftharpoons Mg ²⁺ + 2 e ⁻	+2,37
-1,66	Al	\rightleftharpoons Al ³⁺ + 3 e ⁻	+1,66
-1,18	Mn	\rightleftharpoons Mn ²⁺ + 2 e ⁻	+1,18
-0,83	H ₂ + 2(OH) ⁻	\rightleftharpoons 2 H ₂ O + 2 e ⁻	+0,83
-0,76	Zn	\rightleftharpoons Zn ²⁺ + 2 e ⁻	+0,76
-0,74	Cr	\rightleftharpoons Cr ³⁺ + 3 e ⁻	+0,74
-0,48	S ²⁻	\rightleftharpoons S + 2 e ⁻	+0,48
-0,44	Fe	\rightleftharpoons Fe ²⁺ + 2 e ⁻	+0,44
-0,28	Co	\rightleftharpoons Co ²⁺ + 2 e ⁻	+0,28
-0,23	Ni	\rightleftharpoons Ni ²⁺ + 2 e ⁻	+0,23
-0,13	Pb	\rightleftharpoons Pb ²⁺ + 2 e ⁻	+0,13
0,00	H ₂	\rightleftharpoons 2H ⁺ + 2 e ⁻	0,00
+0,15	Cu ⁺	\rightleftharpoons Cu ²⁺ + e ⁻	-0,15
+0,34	Cu	\rightleftharpoons Cu ²⁺ + 2 e ⁻	-0,34
+0,40	2 (OH) ⁻	\rightleftharpoons H ₂ O + 1/2 O ₂ + 2 e ⁻	-0,40
+0,52	Cu	\rightleftharpoons Cu ⁺ + e ⁻	-0,52
+0,54	2I ⁻	\rightleftharpoons I ₂ + 2 e ⁻	-0,54
+0,77	Fe ²⁺	\rightleftharpoons Fe ³⁺ + e ⁻	-0,77
+0,80	Ag	\rightleftharpoons Ag ⁺ + e ⁻	-0,80
+0,85	Hg	\rightleftharpoons Hg ²⁺ + 2 e ⁻	-0,85
+1,09	2 Br ⁻	\rightleftharpoons Br ₂ + 2 e ⁻	-1,09
+1,23	H ₂ O	\rightleftharpoons 2H ⁺ + 1/2 O ₂ + 2 e ⁻	-1,23
+1,36	2 Cl ⁻	\rightleftharpoons Cl ₂ + 2 e ⁻	-1,36
+2,87	2 F ⁻	\rightleftharpoons F ₂ + 2 e ⁻	-2,87

ORDEM CRESCENTE DE AÇÃO REDUTORA

Equação de Nernst

- Quando o processo eletroquímico não se passa nas condições padrão.

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

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

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

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

$$Q = \frac{[\text{ion} - \text{reductor}]}{[\text{ion} - \text{oxidante}]}$$

Exemplo

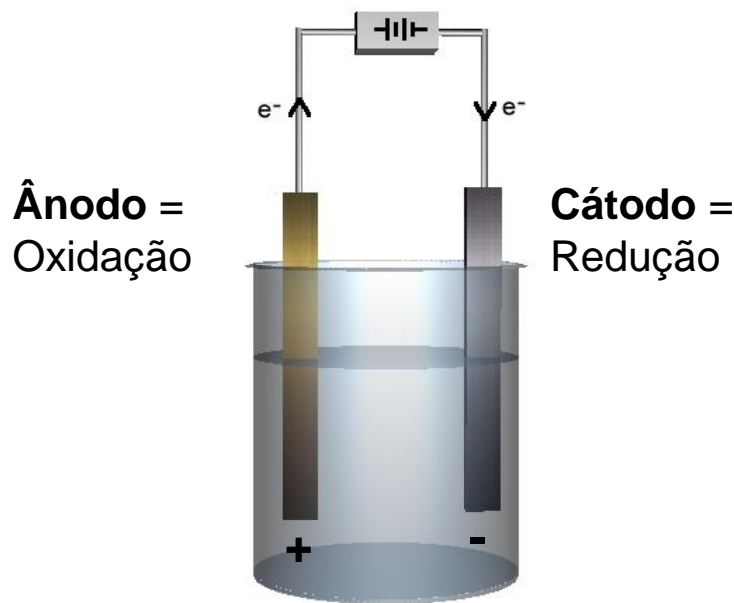
Determine potencial e potencial padrão da célula para



Considere a concentração de íons Cd^{2+} igual a 1 mol/L e íons Cl^{-} igual a $6,9 \times 10^{-3}$ mol/L

Eletrólise

- Forçar reações não espontâneas a ocorrer pelo uso de corrente elétrica.
- Concentrações e pressões distantes das condições padrões.



Corrente fornecida
movimenta os elétrons.



Forçar oxidação em um
eletrodo e redução no
outro

Exemplo:

1) O potencial padrão do eletrodo Fe^{2+}/Fe é $-0,44\text{V}$ e o potencial padrão da célula $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}//\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ é $0,31\text{V}$. Qual o potencial padrão do eletrodo Pb^{2+}/Pb ?

2) Dada a representação de uma célula $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}//\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ e os potenciais dos eletrodos



- Qual eletrodo cede elétrons?
- Em que sentido fluem os elétrons? Defina qual é o ânodo e qual o cátodo.
- Qual o potencial dessa célula? É uma pilha ou uma célula eletrolítica?
- Qual a constante de equilíbrio dessa célula a 298K ?

3) Numa célula galvânica de Zn e Pb as concentrações das soluções em cada semi-célula são 65g/L de íons Zn^{2+} e $20,7\text{g/L}$ de íons Pb^{2+} a 25°C .

- Escreva a reação que representa a célula
- Determine o potencial da pilha nessa situação
- Determine a variação da energia de Gibbs
- Identifique qual polo funciona como cátodo e qual funciona como ânodo.

Exemplo:

- 4) O potencial para a célula $\text{Ni(s)}/\text{Ni}^{2+}(\text{aq})//\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}$ é 0,66V a 25°C.
- Sendo a concentração de íons Cu^{2+} igual a 0,10mol/L, qual a concentração molar dos íons Ni^{2+} ?
 - Defina se a célula em questão trata-se de uma célula galvânica ou célula eletrolítica demonstrando pelo cálculo da energia de Gibbs.
 - Defina quem é o ânodo e quem é o cátodo. Justifique