

Petrucci • Harwood • Herring • Madura

Ninth
Edition **GENERAL
CHEMISTRY**

Principles and Modern Applications



Eletroquímica

Philip Dutton

University of Windsor, Canada

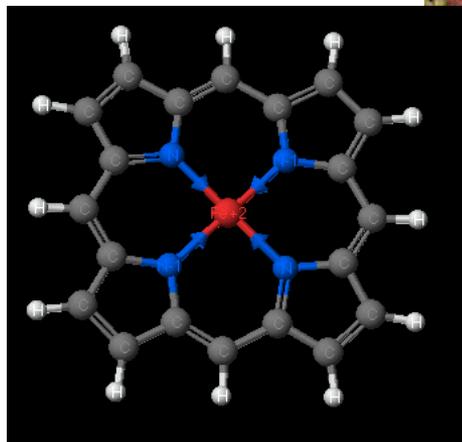
Prentice-Hall © 2007

Conteúdo

- Reações eletroquímicas
- Potenciais de Eletrodo e Sua Determinação
- Potenciais Padrão de Eletrodo
- E_{cel} , ΔG , e K_{eq}
- E_{cel} em Função da Concentração
- Baterias: Produção de Eletricidade Através de Reações Químicas
- Corrosão: Células Voltaicas Indesejadas
- Eletrólise: Fazendo com Que Reações Não-Espontâneas Ocorram
- Processos Industriais de Eletrólise

Por quê Estudar Eletroquímica?

- ◆ Baterias
- ◆ Corrosão
- ◆ Produção industrial de insumos como Cl_2 , NaOH , F_2 e Al
- ◆ Reações redox biológicas



O grupo HEME

Reações Eletroquímicas

Nas reações eletroquímicas, ocorre transferência de elétrons de uma espécie para outra.

Números de Oxidação



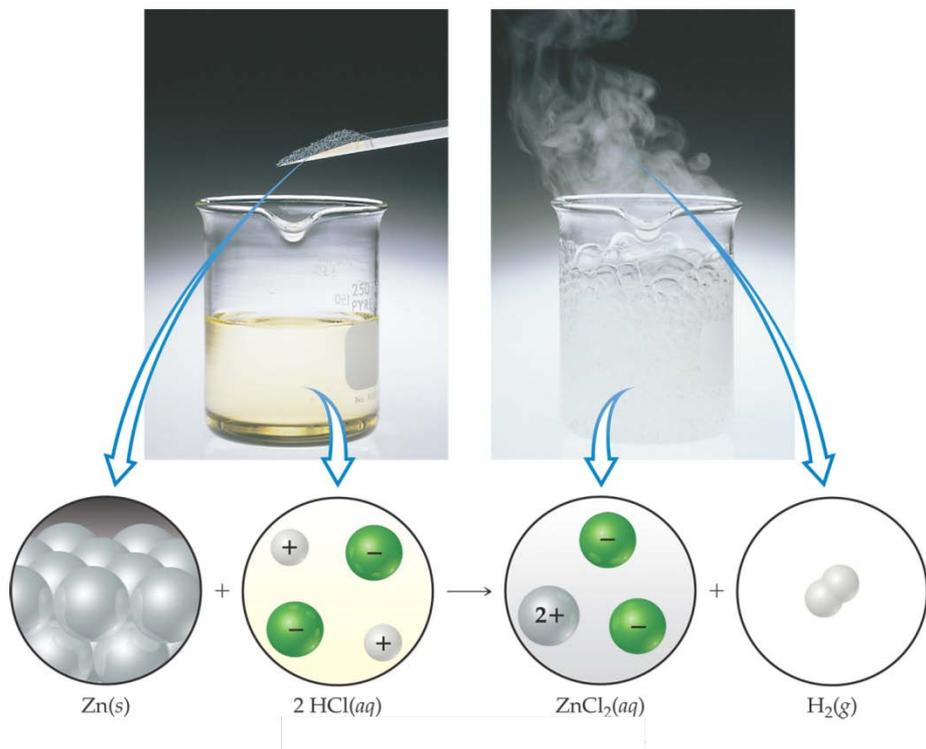
0

+1

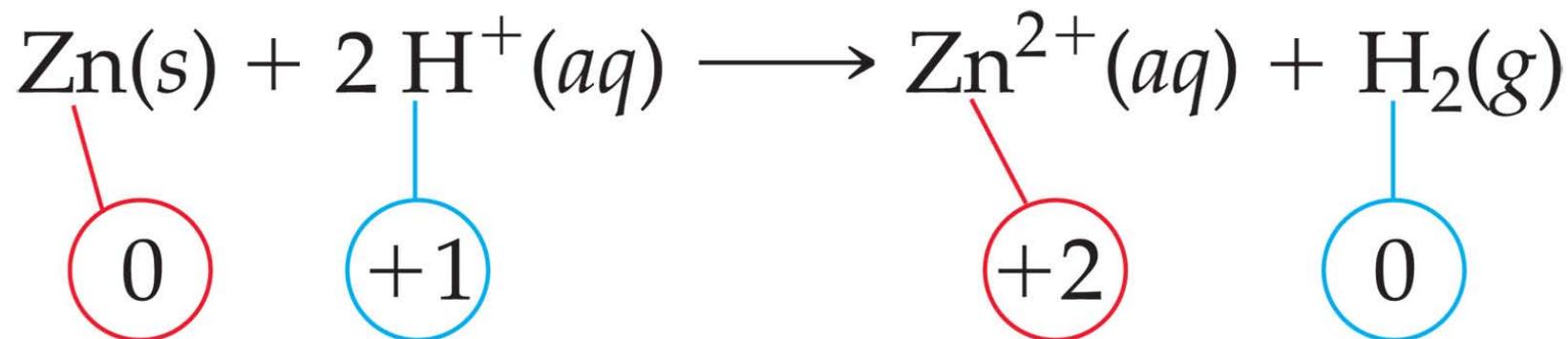
+2

0

Para saber quem perde elétrons e quem ganha, atribui-se **números de oxidação**.

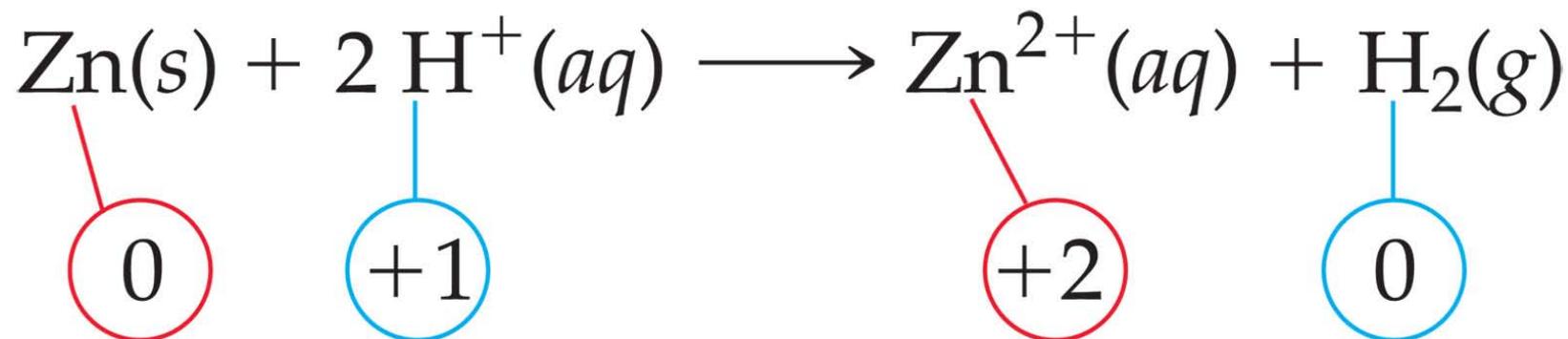


Oxidação e Redução



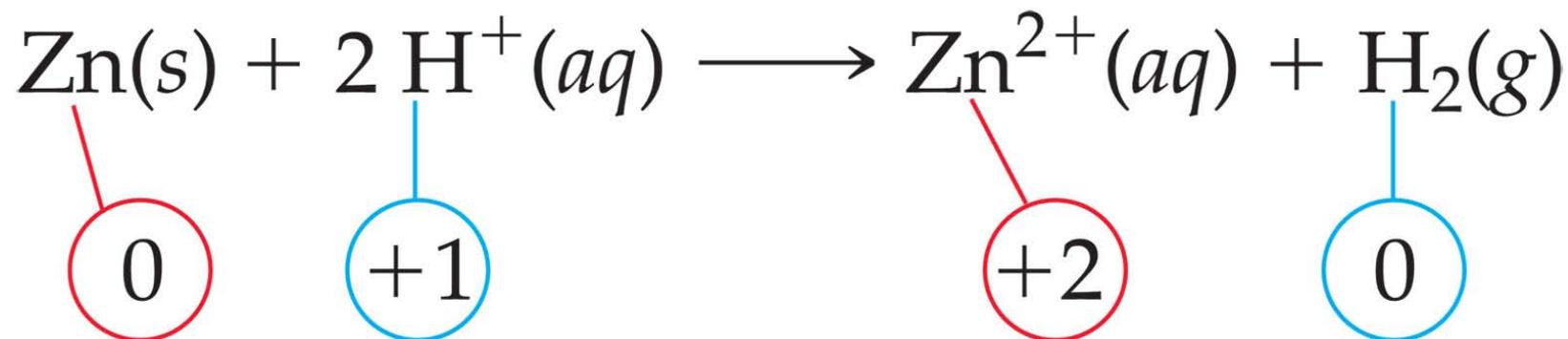
- ◆ Uma espécie é **oxidada** quando perde elétrons.
 - Aqui, o zinco perde dois elétrons, passando de zinco neutro (metálico) ao íon Zn^{2+} .

Oxidação e Redução



- ◆ Uma espécie é **reduzida** quando ganha elétrons.
 - Aqui, cada íon H^+ ganha um elétron, e eles se combinam para formar H_2 .

Oxidação e Redução



- ◆ A espécie reduzida é o **agente oxidante**.
 - H^+ oxida Zn retirando-lhe elétrons.
- ◆ A espécie oxidada é o **agente redutor**.
 - Zn reduz H^+ dando-lhe elétrons.

Atribuição de Números de Oxidação

1. Nas substâncias elementares, o número de oxidação de cada elemento é 0.
 - H_2 , O_2 , $\text{C}_{(\text{grafite})}$, He, Xe, etc.
2. O número de oxidação de um íon monoatômico é igual à sua carga.
 - Ag^+ , Au^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cl^- , S^{2-} , O^{2-} , etc.

Atribuição de Números de Oxidação

3. Os não metais tendem a ter números de oxidação negativos, embora alguns sejam positivos em certos compostos ou íons.
- O oxigênio tem número de oxidação -2 , exceto no íon peróxido, que tem um número de oxidação -1 .
 - O hidrogênio tem $\text{nox} = -1$ quando ligado a um metal e $+1$ quando ligado a um não metal.

Atribuição de Números de Oxidação

3. Os não metais tendem a ter números de oxidação negativos, embora alguns sejam positivos em certos compostos ou íons.
- O flúor sempre tem $\text{nox} = -1$.
 - Os outros halogênios têm $\text{nox} = -1$ quando são negativos; porém, podem ter números de oxidação positivos, especialmente em oxiânions.
 - ClO_4^- : O = -2 ; Cl = $+7$
 - BrO_3^- : O = -2 ; Br = $+5$

Atribuição de Números de Oxidação

4. A soma dos números de oxidação em um composto neutro é 0.
5. A soma dos números de oxidação em um íon poliatômico é igual à carga do íon.

Balanceamento de Reações Redox

- ◆ Algumas podem ser balanceadas por simples inspeção, tentativa e erro.
- ◆ Mas a maioria é complicada. O melhor método de se balancear uma reação redox é através do **método das semirreações**.

Balanceamento de Reações Redox

- ◆ Isto envolve considerar (apenas no papel) que a redução e a oxidação são dois processos separados.
- ◆ Balanceia-se as reações para estes processos, combinando-as no final para se obter a equação balanceada da reação global.

O Método das Semirreações

1. Atribua os números de oxidação para verificar o que é oxidado e o que é reduzido.
2. Escreva as semirreações de oxidação e de redução.

O Método das Semirreações

3. Balanceie cada semirreação.
 - a. Balanceie os elementos diferentes de H e O.
 - b. Balanceie O adicionando H_2O .
 - c. Balanceie H adicionando H^+ .
 - d. Balanceie a carga adicionando elétrons.
4. Multiplique as semirreações por números inteiros de modo que o número de elétrons ganhos seja igual ao número de elétrons perdidos.

O Método das Semirreações

5. Some as semirreações, subtraindo as espécies que aparecem dos dois lados.
6. Certifique-se de que a equação está balanceada em massa.
7. Certifique-se de que a equação está balanceada em carga.

O Método das Semirreações

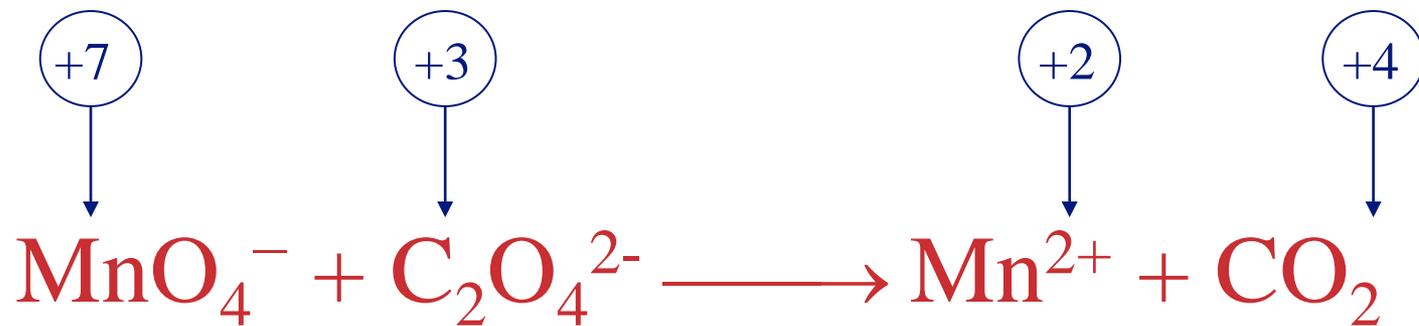


Considere a reação entre MnO_4^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:



O Método das Semirreações

Primeiro atribui-se os números de oxidação.



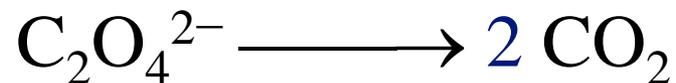
Como o manganês passa de +7 a +2, ele é reduzido.

Como o carbono passa de +3 a +4, ele é oxidado.

Semirreação de Oxidação



Para balancear o carbono, coloca-se um coeficiente estequiométrico = 2 à direita:



Semirreação de Oxidação



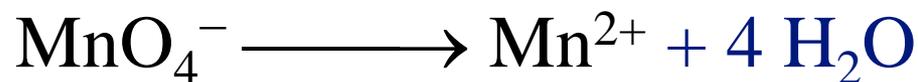
O oxigênio também está balanceado. Para balancear a carga, devemos adicionar dois elétrons à direita:



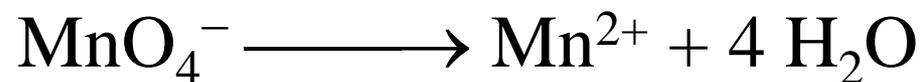
Semirreação de Redução



O manganês está balanceado; para balancear o oxigênio, devemos adicionar 4 águas ao lado direito:



Semirreação de Redução



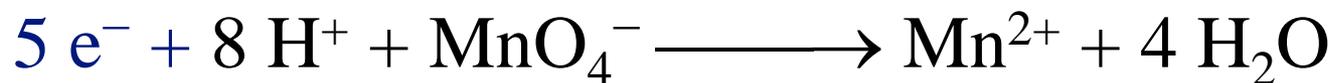
Para balancear o hidrogênio, adicionamos 8 H⁺ ao lado esquerdo.



Semirreação de Redução

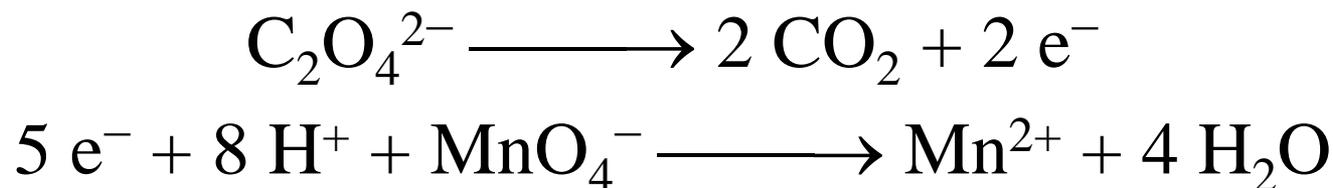


Para balancear a carga, adiciona-se 5 e⁻ ao lado esquerdo.



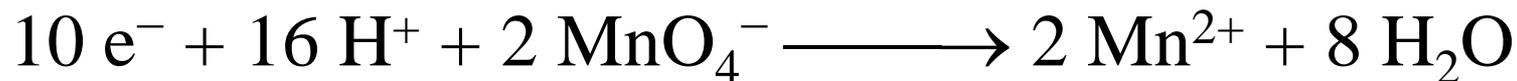
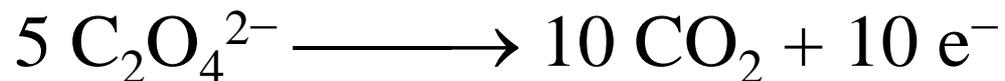
Combinando as Semirreações

Agora, observamos as duas semirreações juntas:

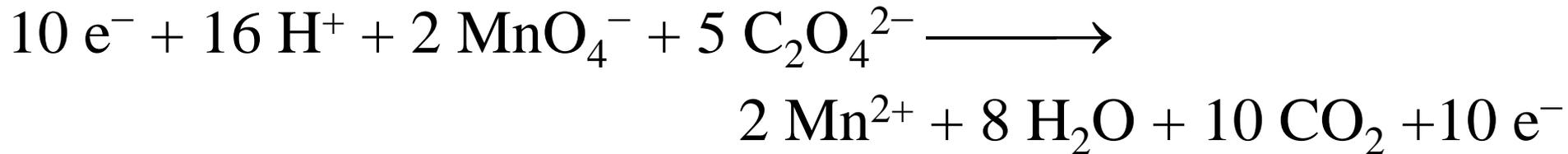


Para que se tenha o mesmo número de elétrons de cada lado, multiplicamos a primeira reação por 5 e a segunda por 2:

Combinando as Semirreações



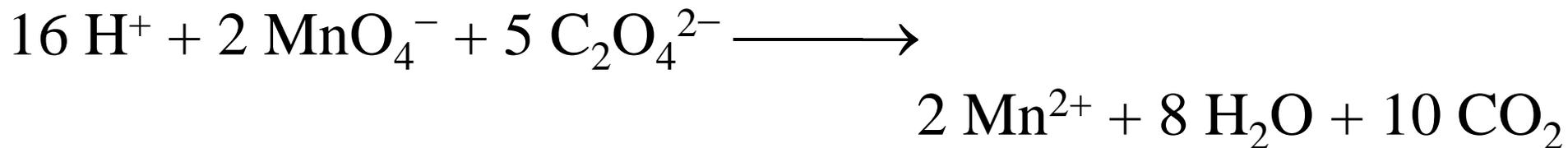
Somando as semirreações, chegamos a:



Combinando as Semirreações



Somente os elétrons aparecem dos dois lados da equação e são cancelados, levando a:



Balanceamento em Solução Alcalina

- ◆ Se uma reação ocorre em meio alcalino, podemos fazer seu balanceamento como se o meio fosse ácido.
- ◆ Uma vez balanceada, adiciona-se OH^- a cada lado para “neutralizar” o H^+ , criando água em seu lugar.
- ◆ Se isso levar à presença de água dos dois lados da equação, deve-se fazer o cancelamento.

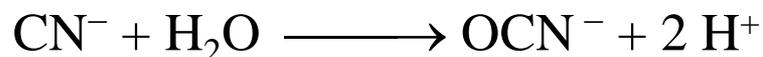
Balanceamento em Solução Alcalina



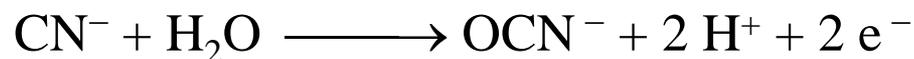
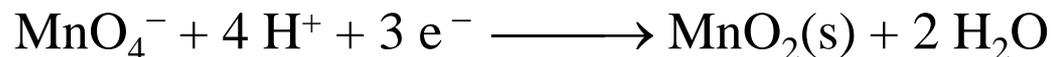
1. Escrever as semirreações de oxidação e redução:



2. Balancear para O e H:

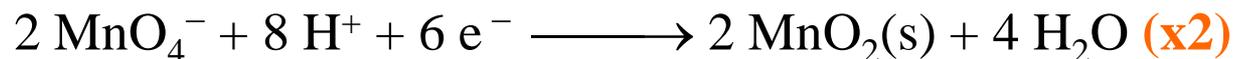


3. Balancear as cargas:

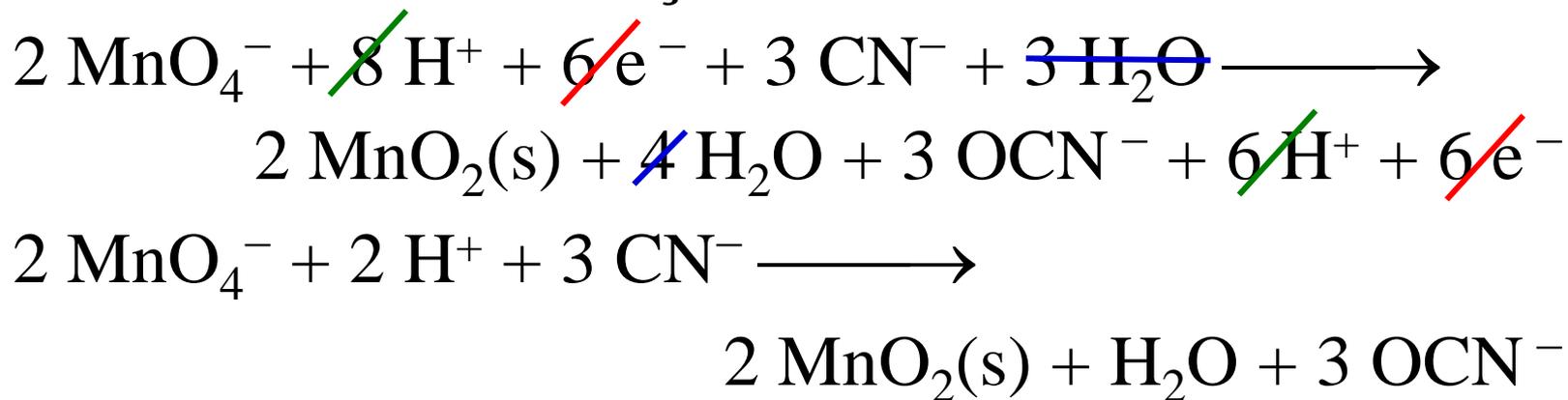


Balanceamento em Solução Alcalina

4. Acertar o número de elétrons

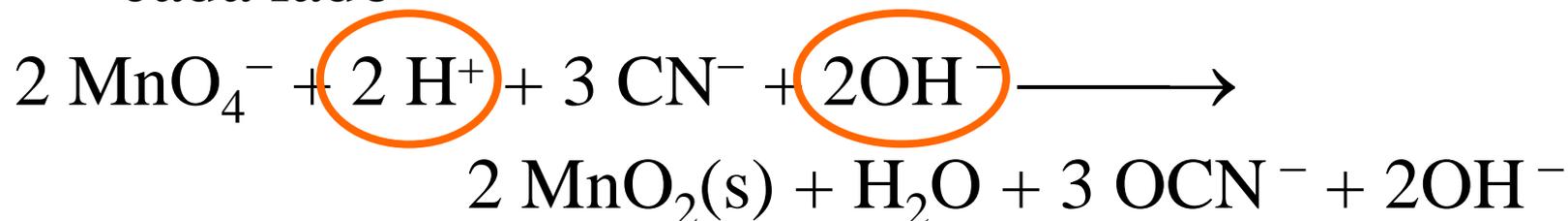


5. Somar as semirreações:

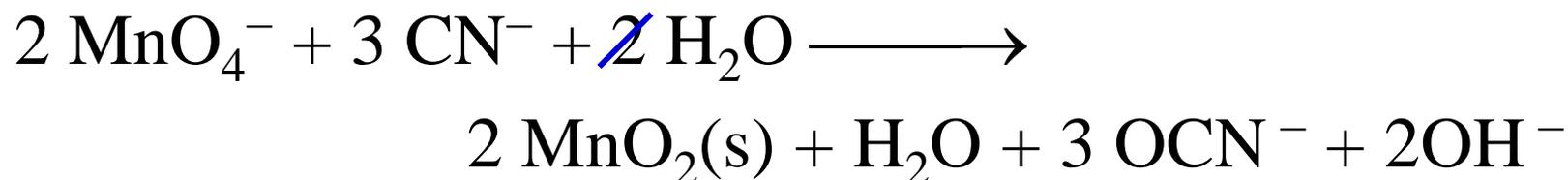


Balanceamento em Solução Alcalina

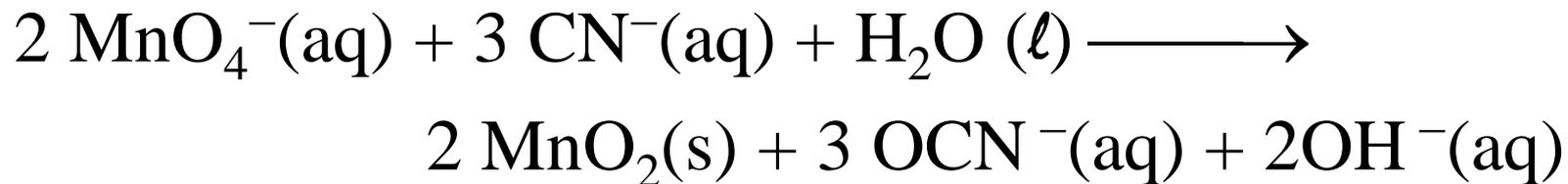
6. Mudar para meio alcalino adicionando 2OH^- de cada lado



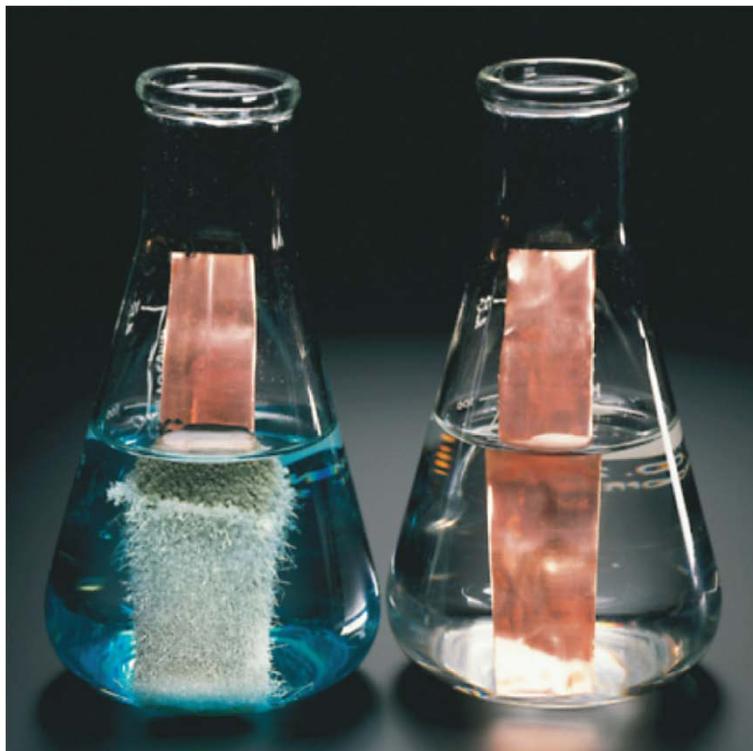
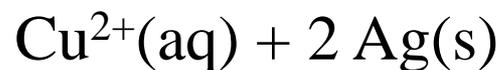
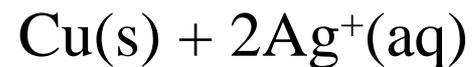
7. Neutralizar:



8. Cancelar as águas



Potenciais de Eletrodo e Sua Determinação



(a)

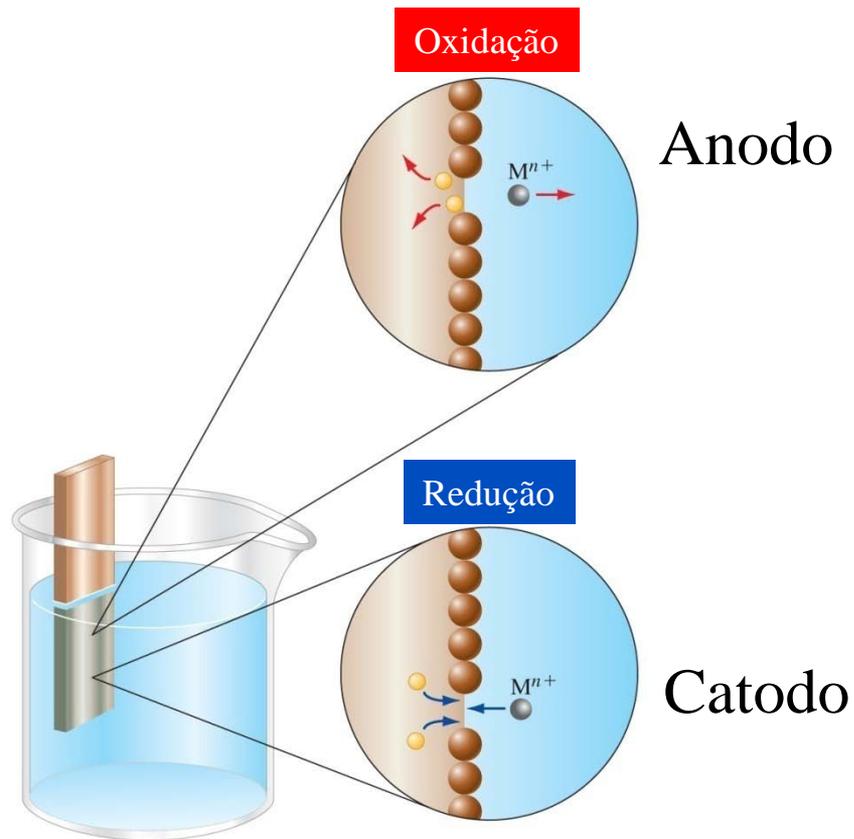
(b)

copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

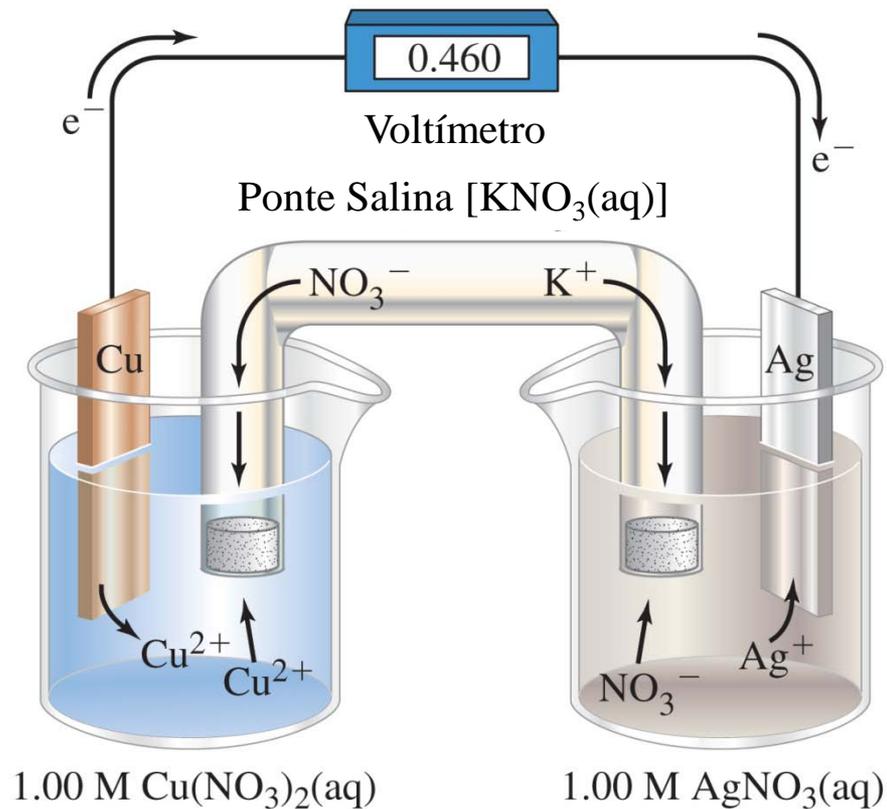


Não há reação

Uma Meia-Célula Eletroquímica



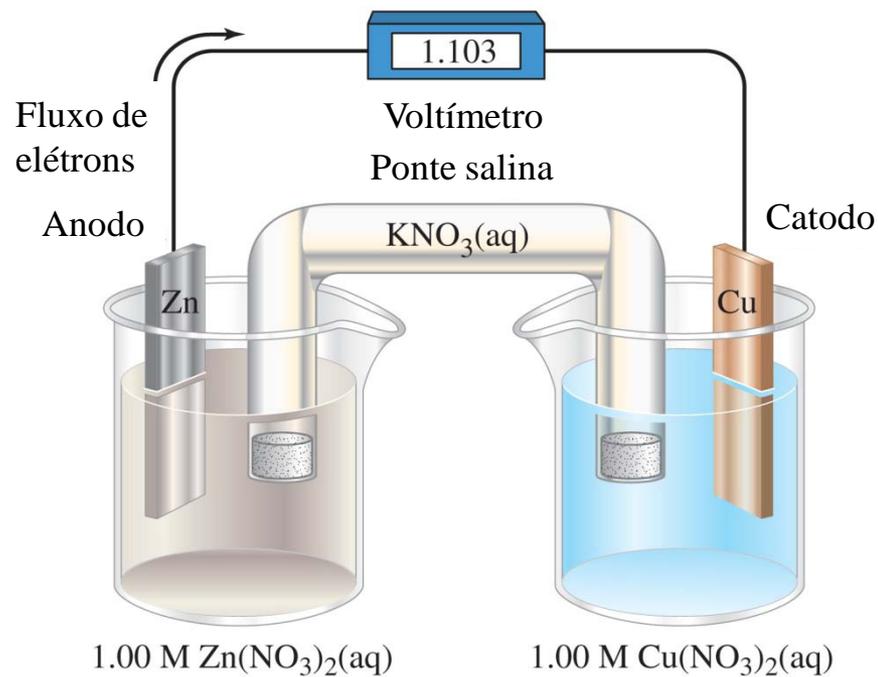
Uma Célula Eletroquímica



Terminologia

- ◆ Força eletromotriz, E_{cel} .
 - A voltagem da célula ou o potencial da célula.
- ◆ Diagrama da célula.
 - Mostra os componentes da célula de maneira simbólica.
 - **Anodo** (onde ocorre a oxidação) na *esquerda*.
 - **Catodo** (onde ocorre a redução) na *direita*.
 - Fronteira entre fases representada por |.
 - Fronteira entre meias-células (geralmente a ponte salina) representada por ||.

Terminologia



$$E_{\text{cel}} = 1,103 \text{ V}$$

Terminologia

◆ Células Galvânicas.

- Produzem eletricidade como resultado de reações espontâneas.

◆ Células Eletrolíticas.

- Mudança química não-espontânea movida por eletricidade.

◆ Par, $M|M^{n+}$

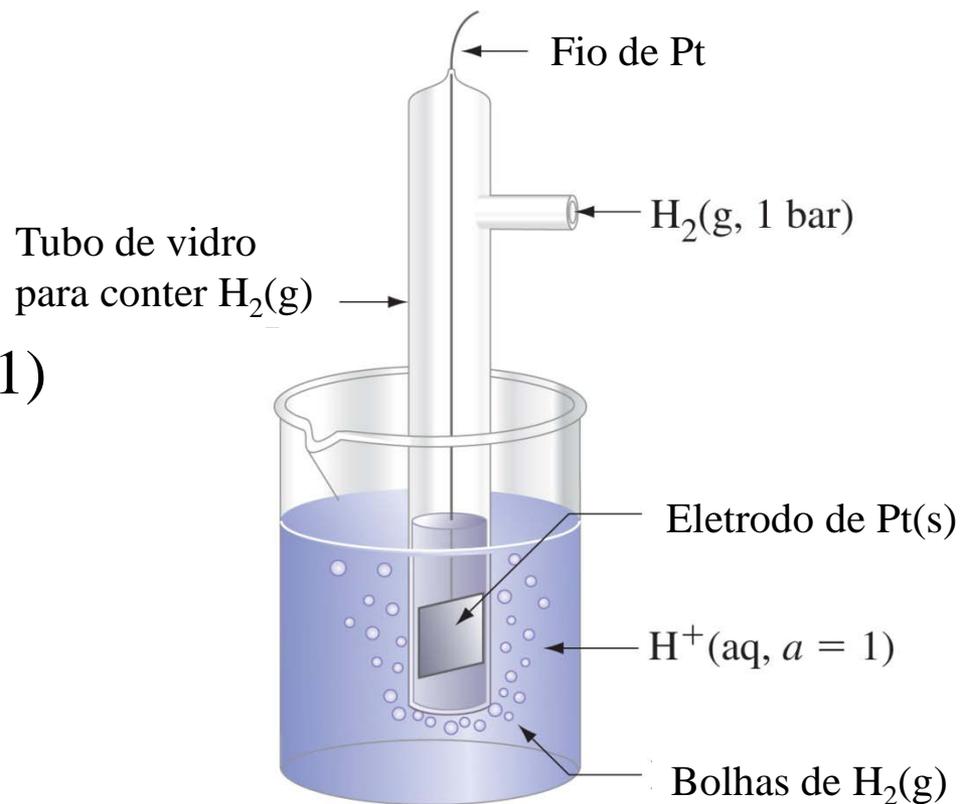
- Um par de espécies relacionadas por uma variação no número de elétrons, também chamado de “par redox”.

Potenciais Padrão de Eletrodo

- ◆ A “voltagem” de células, ou seja, as *diferenças* de potencial entre eletrodos, estão entre as medidas científicas mais precisas.
- ◆ Porém, é difícil determinar o potencial de um eletrodo individual.
- ◆ Escolhe-se, portanto, um zero arbitrário.

O Eletrodo Padrão de Hidrogênio, (EPH), ou Standard Hydrogen Electrode (SHE)

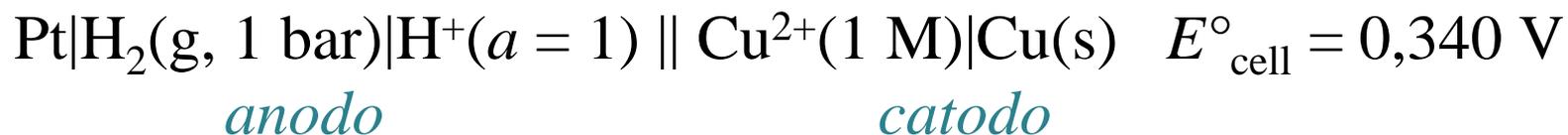
Eletrodo Padrão de Hidrogênio



Potencial de Eletrodo Padrão, E°

- ◆ E° é definido por acordo internacional.
- ◆ É a tendência de um processo de *redução* ocorrer em um eletrodo.
 - Todas as espécies iônicas presentes com $a = 1$ (aproximadamente 1 mol/L).
 - Todos os gases com pressão de 1 bar (aproximadamente 1 atm).
 - Quando não houver indicação de substância metálica, o potencial é estabelecido sobre um eletrodo metálico inerte (Pt, por exemplo).

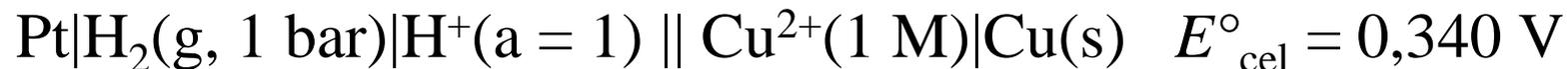
Pares de Redução



Potencial padrão de célula: a diferença de potencial de uma célula construída com dois eletrodos *padrão*.

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

Potencial Padrão de Célula

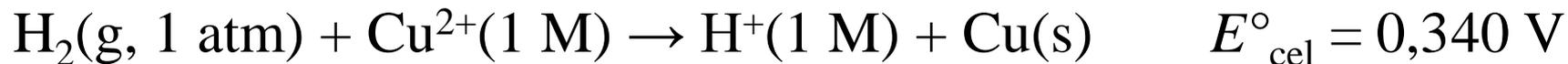


$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$$

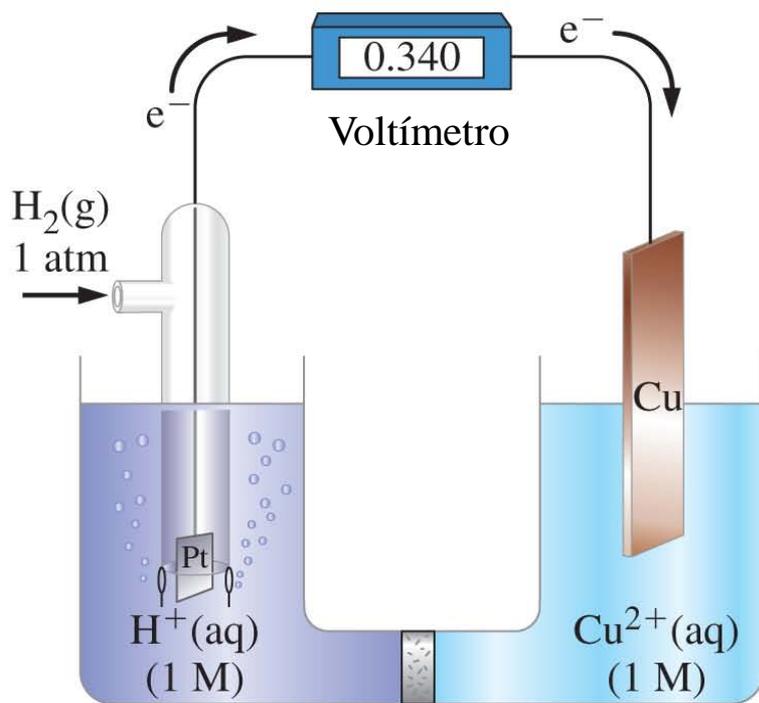
$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$0,340 \text{ V} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0 \text{ V}$$

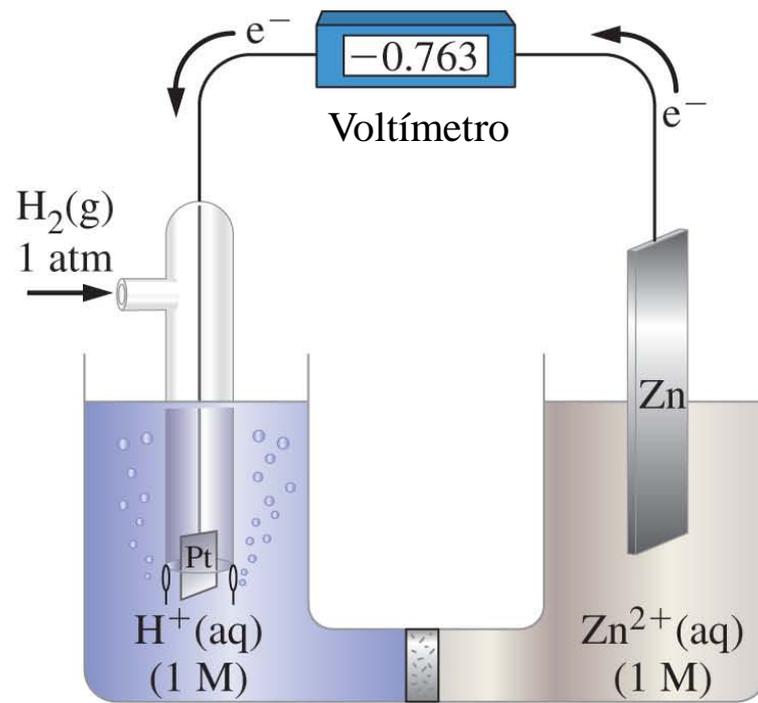
$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,340 \text{ V}$$



Determinação do Potencial de Redução Padrão



(a)



(b)

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

anodo

catodo

catodo

anodo

Numa célula galvânica, o anodo é sempre o eletrodo do qual os elétrons partem.

TABELA DE POTENCIAIS PADRÃO DE REDUÇÃO

 Poder oxidante do íon		E° (V)
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
	$2 \text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$	0,00
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0,76

 Poder redutor
do elemento

Alguns potenciais padrão de eletrodo (redução) a 25°C

Semi-reação de redução	E°, V
Solução ácida	
$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	+2.866
$O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2.075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-}(aq)$	+2.01
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.763
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1.51
$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1.455
$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1.358
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	+1.33
$MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1.23
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.229
$2 IO_3^-(aq) + 12 H^+(aq) + 10 e^- \longrightarrow I_2(s) + 6 H_2O(l)$	+1.20
$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	+1.065

Alguns potenciais padrão de eletrodo (redução) a 25°C (cont.)

Semi-reação de redução

E°, V

$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.956
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.800
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.771
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.695
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$	+0.17
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.154
$\text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.14
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.125
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.137
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440

Alguns potenciais padrão de eletrodo (redução) a 25°C (cont.)

Semi-reação de redução	E°, V
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.763
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.676
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.356
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.713
$Ca^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2.84
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2.924
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.040

Solução básica

$O_3(g) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + 2 OH^-(aq)$	+1.246
$OCl^-(aq) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2 OH^-(aq)$	+0.890
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	+0.401
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.828

Usando Potenciais Padrão, E°

- ◆ Qual é o melhor agente oxidante:

O_2 , H_2O_2 , ou Cl_2 ?



- ◆ Qual é o melhor agente redutor:

Al ou Sn?



Potenciais Redox Padrão, E°



Qualquer substância à direita irá reduzir uma substância mais alta do que ela à esquerda.

Regra noroeste-sudeste: reações produto-favorecidas ocorrem entre um agente redutor no canto sudeste (anodo) e um agente oxidante no canto noroeste (catodo).

Potenciais Redox Padrão, E°

Poder oxidante do íon		E° (V)
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34
	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
	Poder redutor do metal	

Qualquer substância à direita irá reduzir qualquer substância mais alta do que ela à esquerda.

- ◆ Zn pode reduzir H^+ e Cu^{2+} .
- ◆ H_2 pode reduzir Cu^{2+} mas não Zn^{2+}
- ◆ Cu não pode reduzir H^+ ou Zn^{2+} .

E_{cel} , ΔG , e K_{eq}

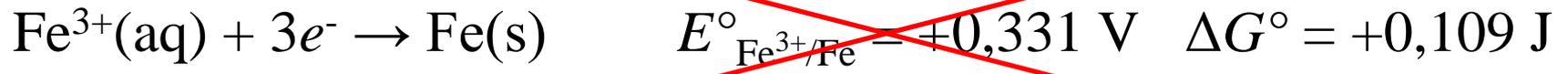
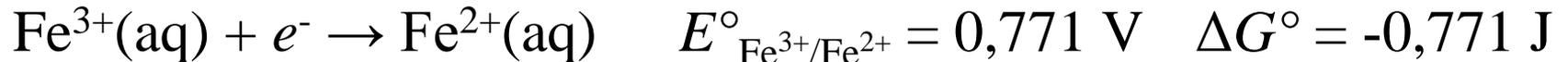
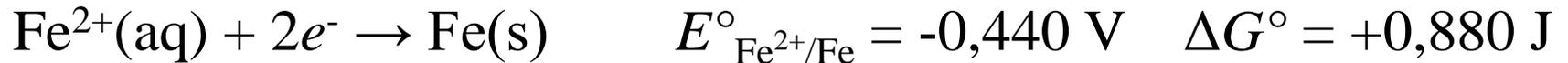
- ◆ Células realizam trabalho elétrico. $w_{\text{elet}} = -nFE$
 - Movimento de cargas elétricas.
- ◆ Constante de Faraday,
 $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$

$$\Delta G = -nFE$$

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



Combinando Semi-reações



$$\Delta G^{\circ} = +0,109 \text{ J} = -nFE^{\circ}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = +0,109 \text{ V} / (-3F) = -0,0363 \text{ V}$$

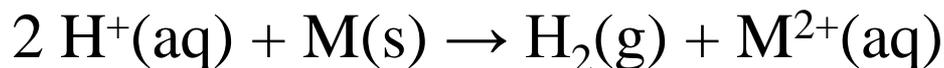
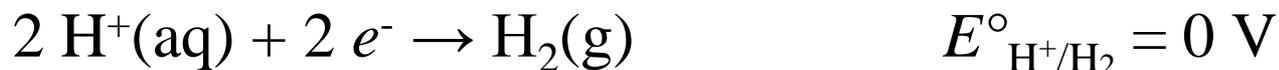
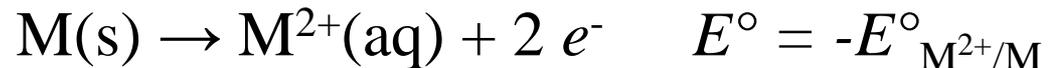
Por que Usar ΔG° em Vez dos Potenciais?

- ◆ Os potenciais padrão são medidos sob condições específicas de concentração, que não se mantêm ao longo do tempo. Assim que a reação se inicia, as concentrações começam a variar.
- ◆ Além disso, não são valores absolutos, em sim valores relativos ao eletrodo padrão de hidrogênio.
- ◆ Portanto, não são funções de estado, e dependem do caminho percorrido.
- ◆ Por outro lado, ΔG° é uma função de estado, de modo que quaisquer equações pode ser combinadas, desde que levem à equação final desejada.

Mudanças Espontâneas

- ◆ $\Delta G < 0$ para uma mudança espontânea.
- ◆ Portanto, $E^\circ_{\text{cel}} > 0$ porque $\Delta G_{\text{cel}} = -nFE^\circ_{\text{cel}}$
- ◆ $E^\circ_{\text{cel}} > 0$
 - A reação é espontânea da forma como é escrita.
- ◆ $E^\circ_{\text{cel}} = 0$
 - A reação está em equilíbrio.
- ◆ $E^\circ_{\text{cel}} < 0$
 - A reação ocorre espontaneamente na direção *inversa*.

O Comportamento de Metais em Relação a Ácidos



$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} - E^{\circ}_{\text{M}^{2+}/\text{M}} = -E^{\circ}_{\text{M}^{2+}/\text{M}}$$

Quando $E^{\circ}_{\text{M}^{2+}/\text{M}} < 0$, $E^{\circ}_{\text{cel}} > 0$. Portanto $\Delta G^{\circ} < 0$.

Metais com potenciais de redução negativos reagem com ácidos.

Relação Entre E°_{cel} e K_{eq}

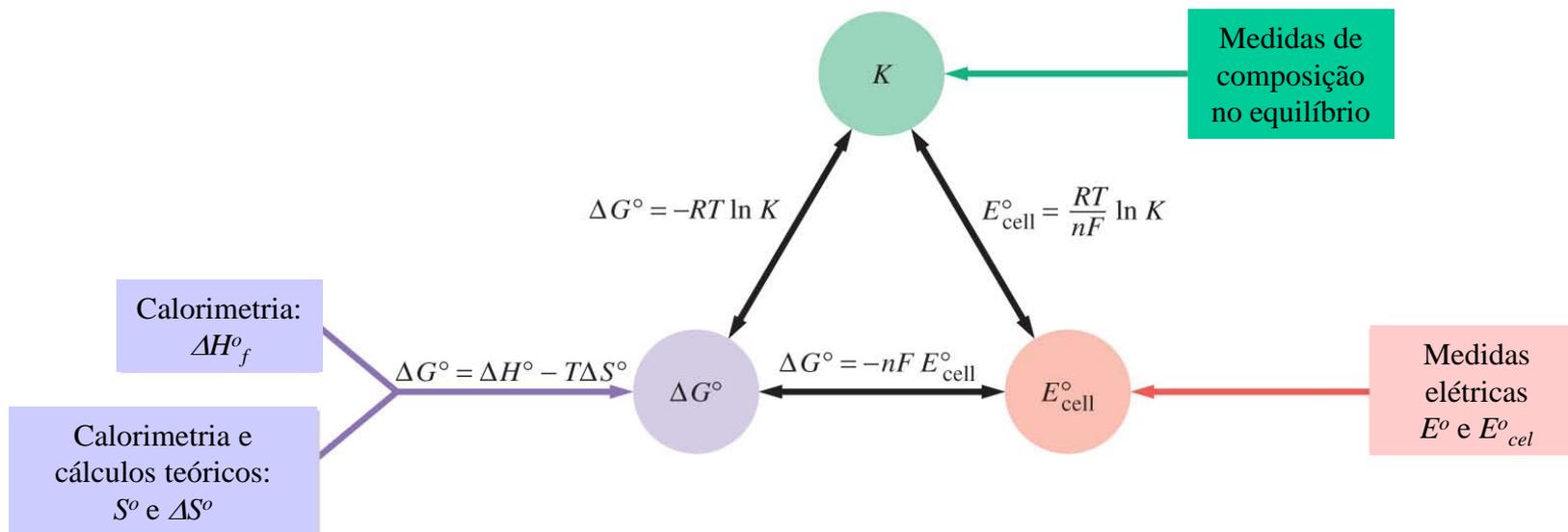
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cell}}$$

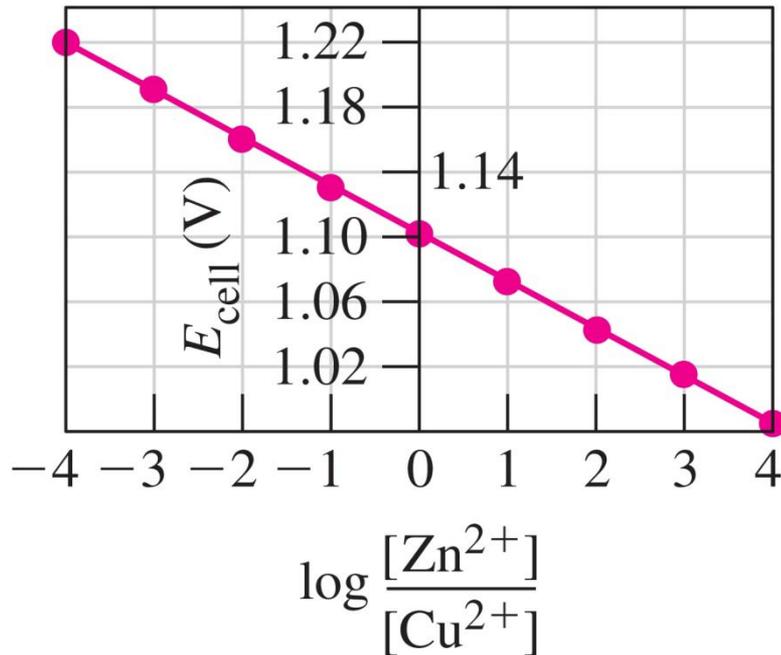
$$RT \ln K_{\text{eq}} = nFE^\circ_{\text{cell}}$$

$$E^\circ_{\text{cell}} = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}}$$

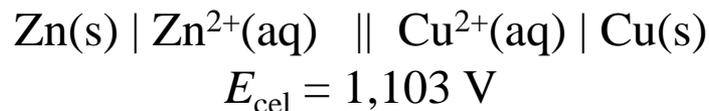
Sumário das Relações Entre Termodinâmica, Equilíbrio e Eletroquímica



E_{cel} Em Função da Concentração



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



A equação de Nernst:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln Q$$

$$-nFE_{\text{cell}} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ} - RT \ln Q$$

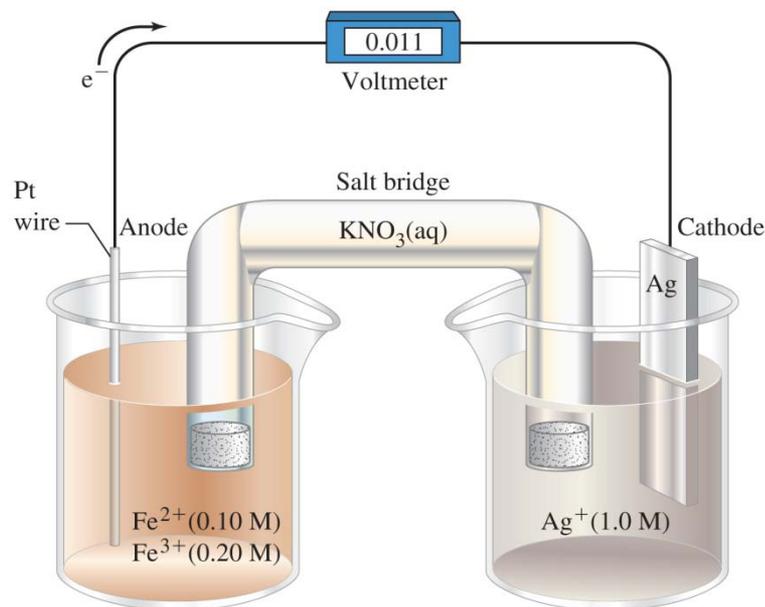
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Converta a \log_{10} e calcule as constantes.

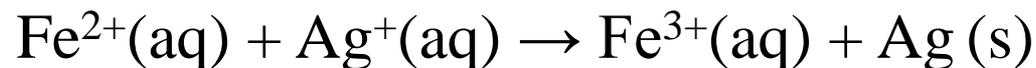
EXEMPLO 1

Usando a Equação de Nernst Para Determinar E_{cel} .

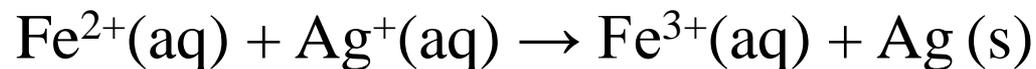
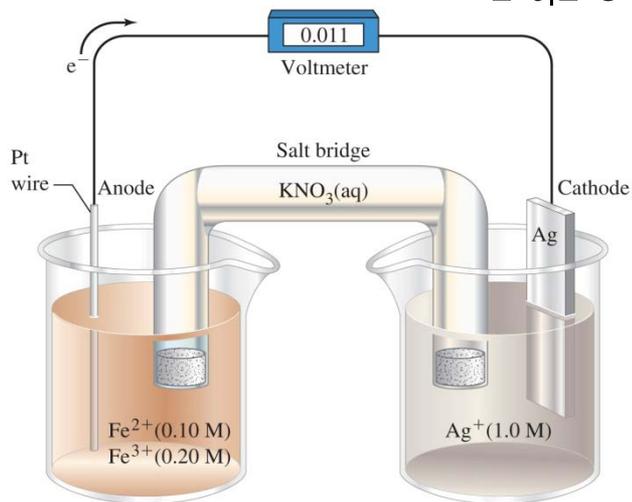
Qual é o valor de E_{cel} para a célula voltaica mostrada abaixo e representada a seguir?



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



EXEMPLO 1



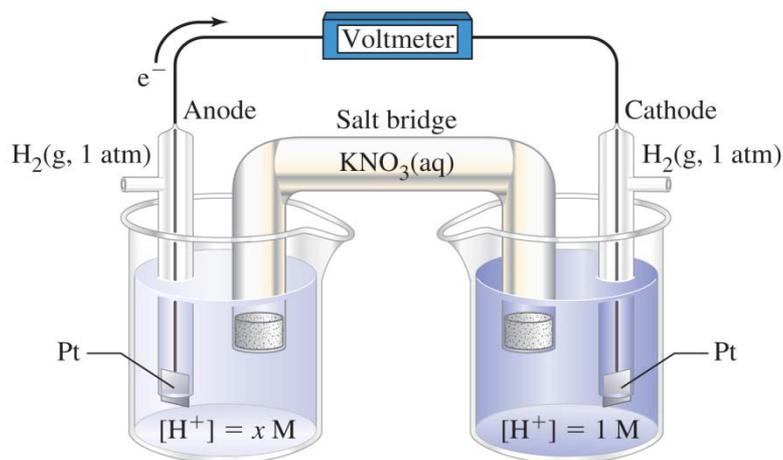
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Ag}^{+}]}$$

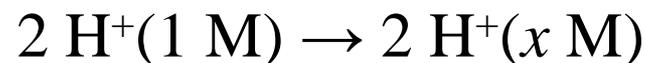
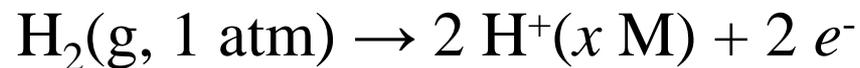
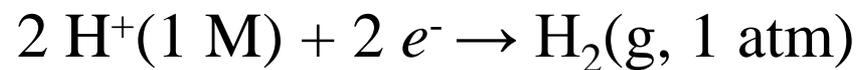
$$E_{\text{cell}} = 0,029 \text{ V} - 0,018 \text{ V} = 0,011 \text{ V}$$

Células de Concentração

Duas meias-células com eletrodos idênticos,
mas com concentrações de íons diferentes.

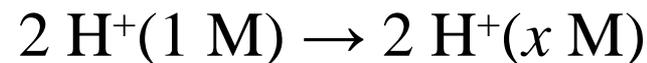


right © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Células de Concentração

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

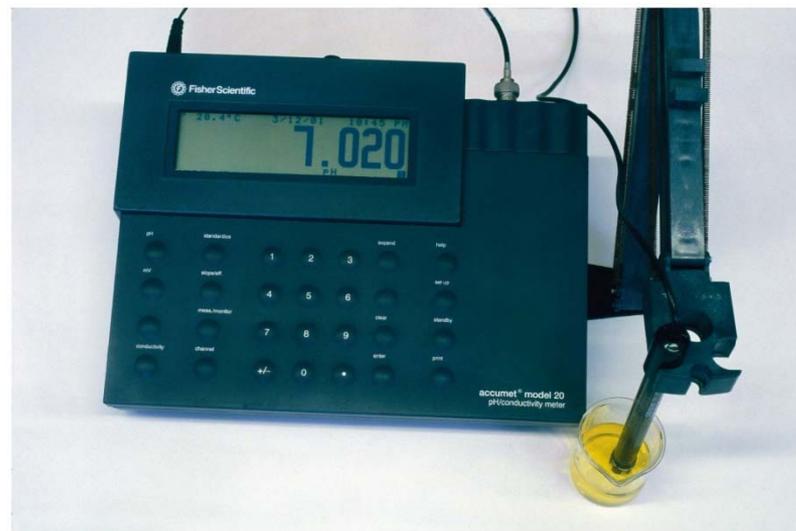


$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{x^2}{1^2}$$

$$E_{\text{cell}} = 0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \log \frac{x^2}{1}$$

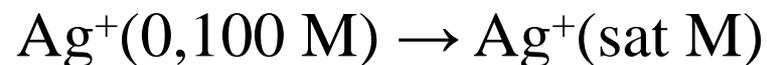
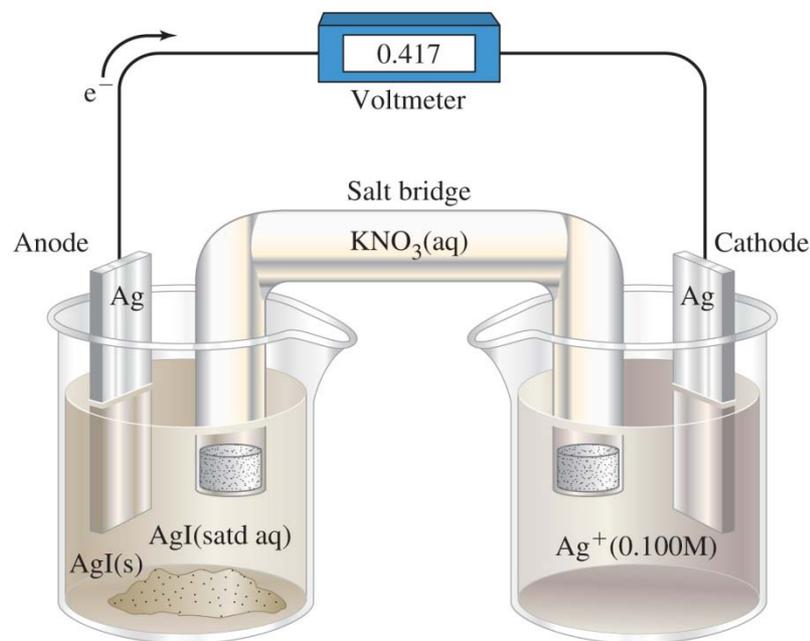
$$E_{\text{cell}} = - 0,0592 \text{ V} \log x$$

$$E_{\text{cell}} = (0,0592 \text{ V}) \text{ pH}$$



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Determinação de K_{ps}

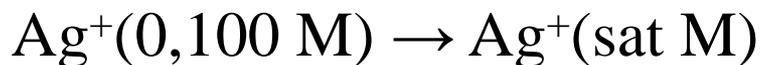


EXEMPLO 2

Usando uma Célula Voltaica Para Determinar a K_{ps} de um Sal Pouco Solúvel. Com os dados das reação do slide anterior, calcule a K_{ps} para AgI.



Seja $x = [\text{Ag}^+]$ em uma solução saturada de Ag^+ :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{AgI sat}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{sol. } 0,10 \text{ M}}}$$

EXEMPLO 2

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{AgI sat}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{sol. 0,10 M}}}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{x}{0,100}$$

$$0,417 = 0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{1} (\log x - \log 0,100)$$

$$\log x = \log 0,100 - \frac{0,417}{0,0592} = -1 - 7,04 = -8,04$$

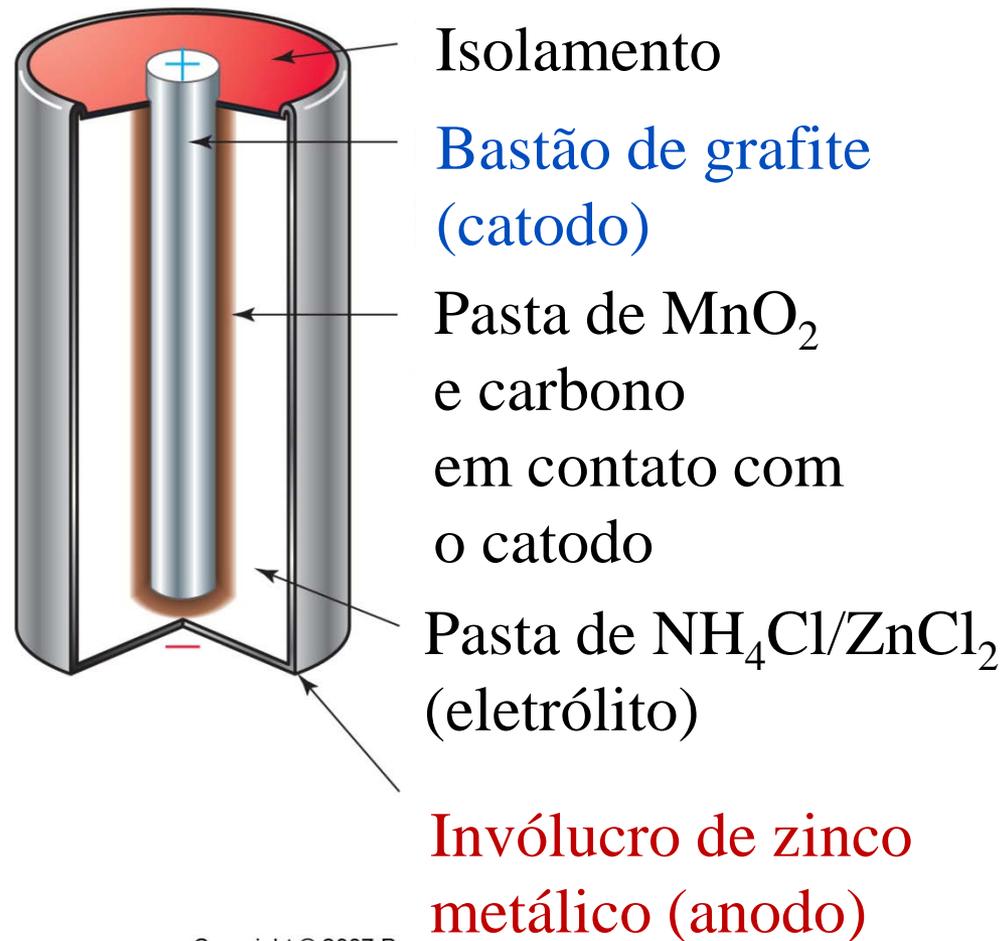
$$x = 10^{-8,04} = 9,1 \times 10^{-9}$$

$$K_{\text{ps}} = x^2 = 8,3 \times 10^{-17}$$

Baterias: Gerando Eletricidade Através de Reações Químicas

- ◆ Células Primárias (ou baterias).
 - A reação na célula não é reversível.
- ◆ Células Secundárias.
 - A reação da célula pode ser revertida passando-se uma corrente elétrica pela célula (recarga).
- ◆ Baterias de Fluxo e Células a Combustível.
 - Materiais atravessam a bateria, que converte energia química em eletricidade.

A Célula de Leclanché (Seca)



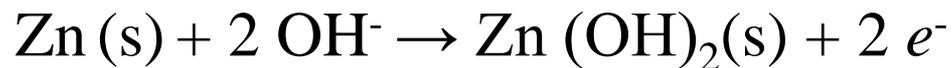
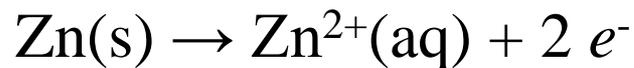
A Célula de Leclanché (Seca)



Célula Alcalina Seca



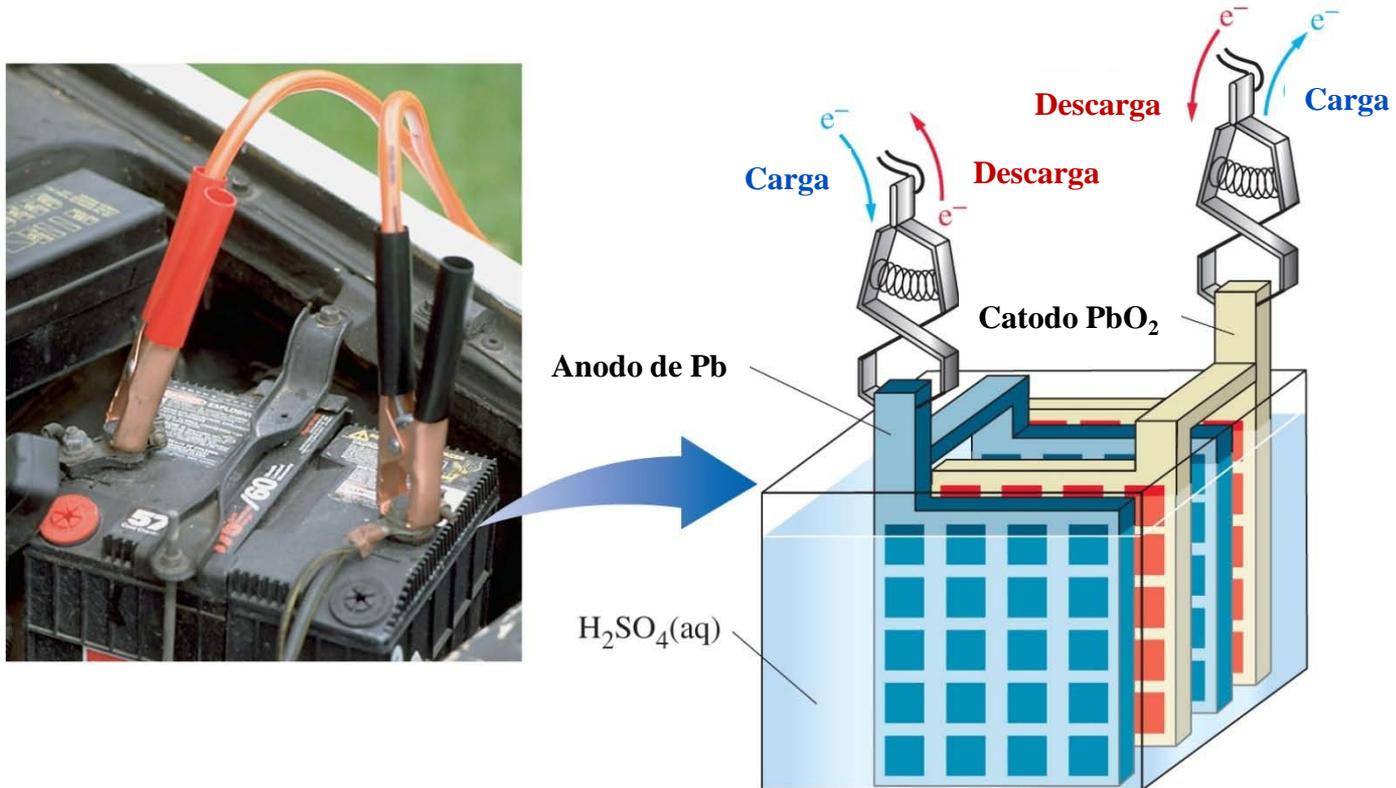
Pode-se pensar na reação de oxidação em duas etapas:



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

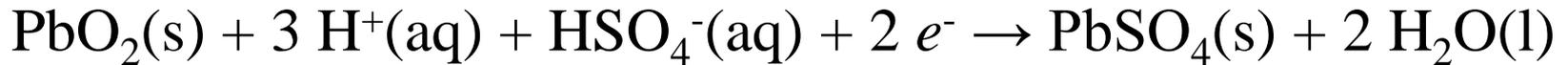
Bateria de Chumbo e Ácido

- ◆ A bateria secundária mais comum.



Bateria de Chumbo e Ácido

Redução:

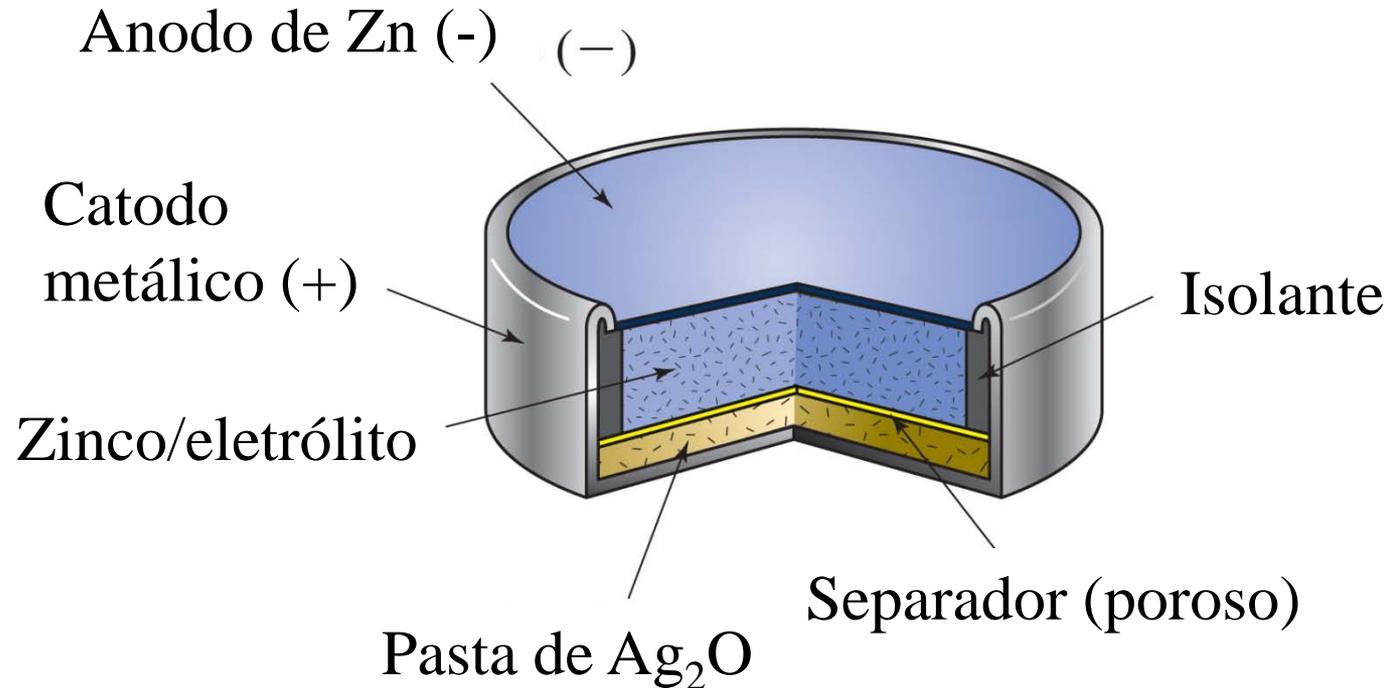


Oxidação:



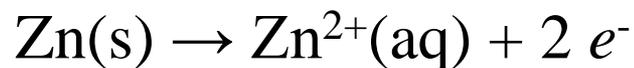
$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = 1,74 \text{ V} - (-0,28 \text{ V}) = 2,02 \text{ V}$$

A Célula de Zinco-Prata:



A Célula de Mercúrio-Zinco:

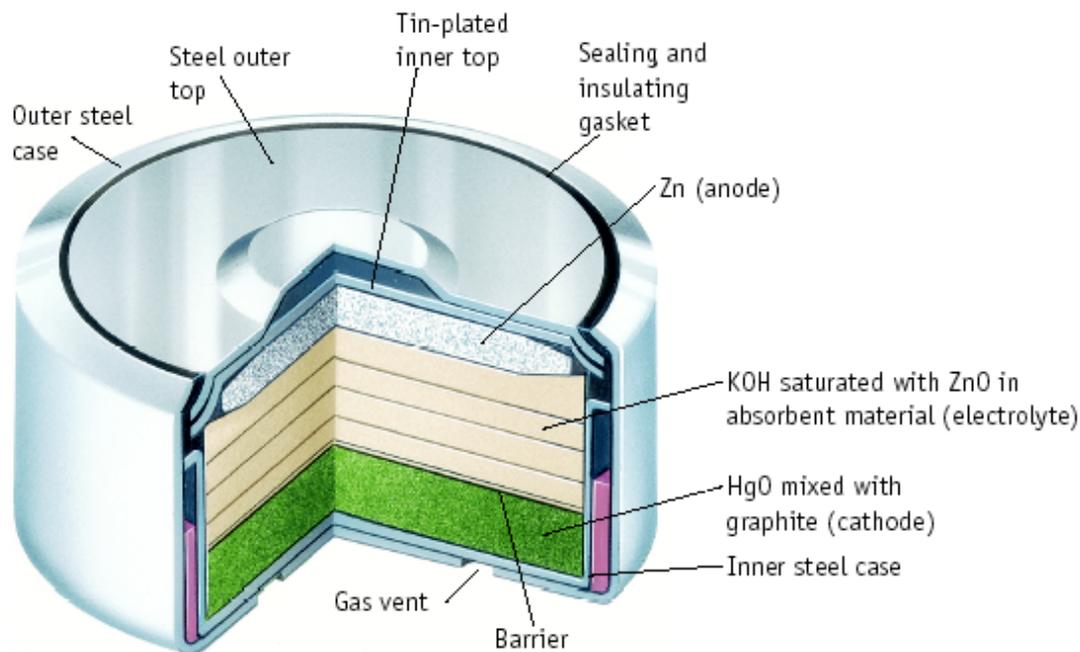
Anodo:



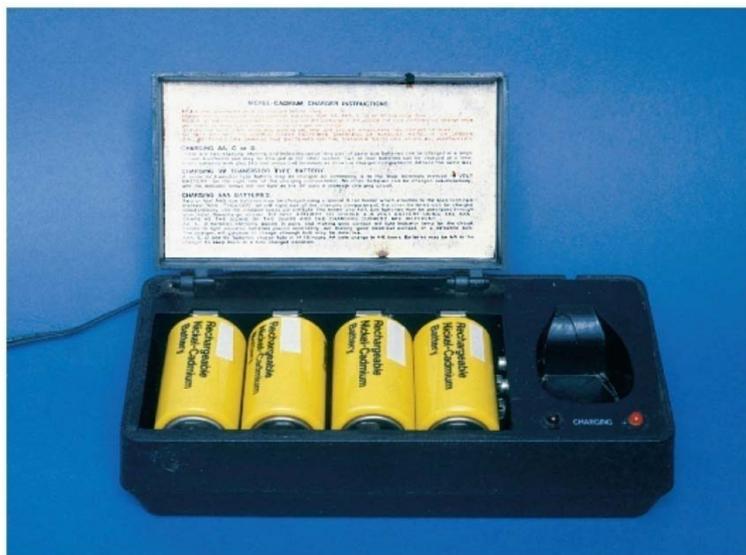
Global:



Catodo:



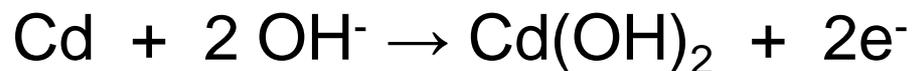
A Célula de Níquel-Cádmio



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Anodo (-)



Catodo (+)



Global:



Células a Combustível

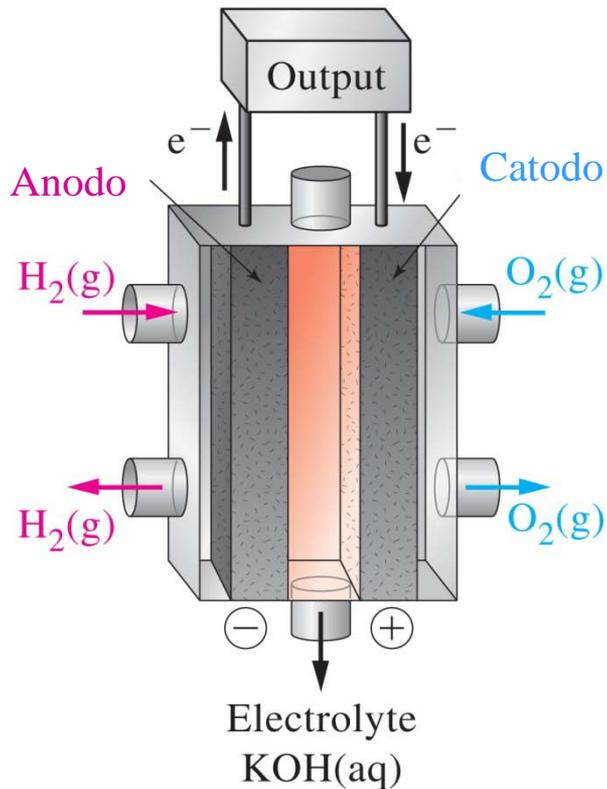
- ◆ Convertem diretamente a energia química de um combustível e um oxidante em energia elétrica.
- ◆ Energia limpa: Não há emissão de CO_2 , CO , NO_x e SO_2 .
- ◆ Processo de alta eficiência (até 90%).
- ◆ Baixo consumo e eliminação de água.



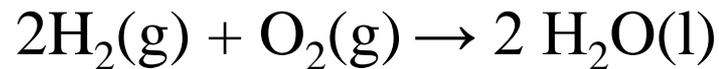
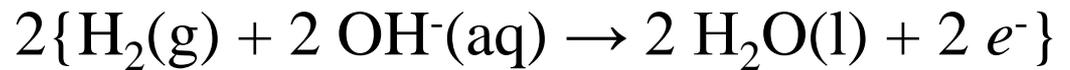
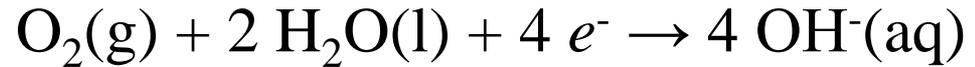
Células a Combustível

Célula a Combustível	Temp. Operação (°C)	Eletrólito	Aplicação
Alcalina (AFC)	60-90	KOH 35-50%	Tração/Espaço
Troca Protônica (PEFC)	50-100	Membrana Polimérica (Nafion, Dow)	Tração, Espaço, Portáteis
Ácido Fosfórico (PAFC)	160-220	H₃PO₄ Concentrado	Geração Estacionária
Carbonato Fundido (MCFC)	620-660	Carbonatos Fundidos	Geração Estacionária
Óxido Sólido (SOFC)	800-1000	ZrO₂ estabilizado com ítria	Geração Estacionária
Metanol/Etanol Direto (DMFC/DEFC)	50-90	Membrana Polimérica (Nafion, Dow)	Portáteis
Zinco/Ar (ZAFC)	Ambiente - 700	NaOH em matriz cerâmica	Tração
Cerâmica Protônica (PCFC)	700	Condutores protônicos de alta temperatura	Geração Estacionária
Microbial ou Biológica (MFC/BFC)	25-40	Soluções “biológicas”	Portáteis

Células a Combustível - AFC



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

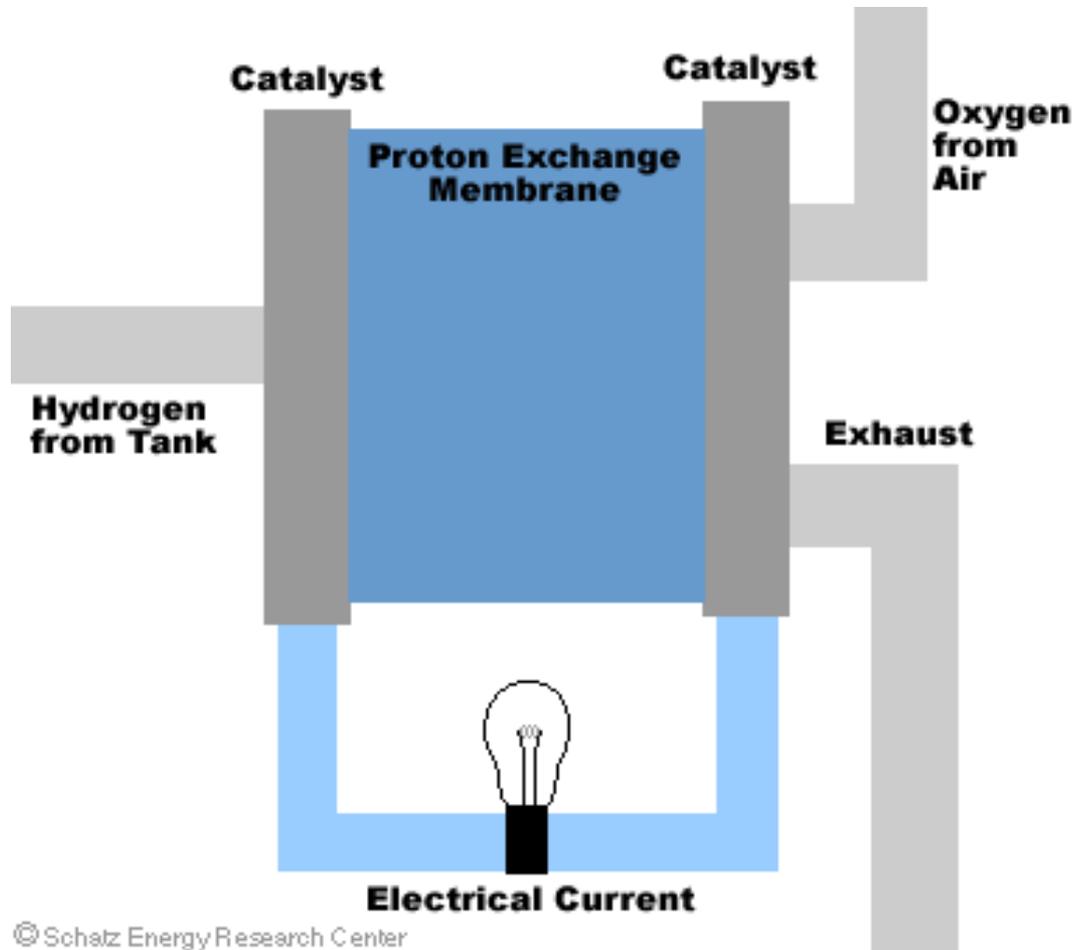


$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{O_2/OH^-} - E^\circ_{H_2O/H_2}$$

$$= 0,401 \text{ V} - (-0,828 \text{ V}) = 1,229 \text{ V}$$

$$\varepsilon = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ = 0,83$$

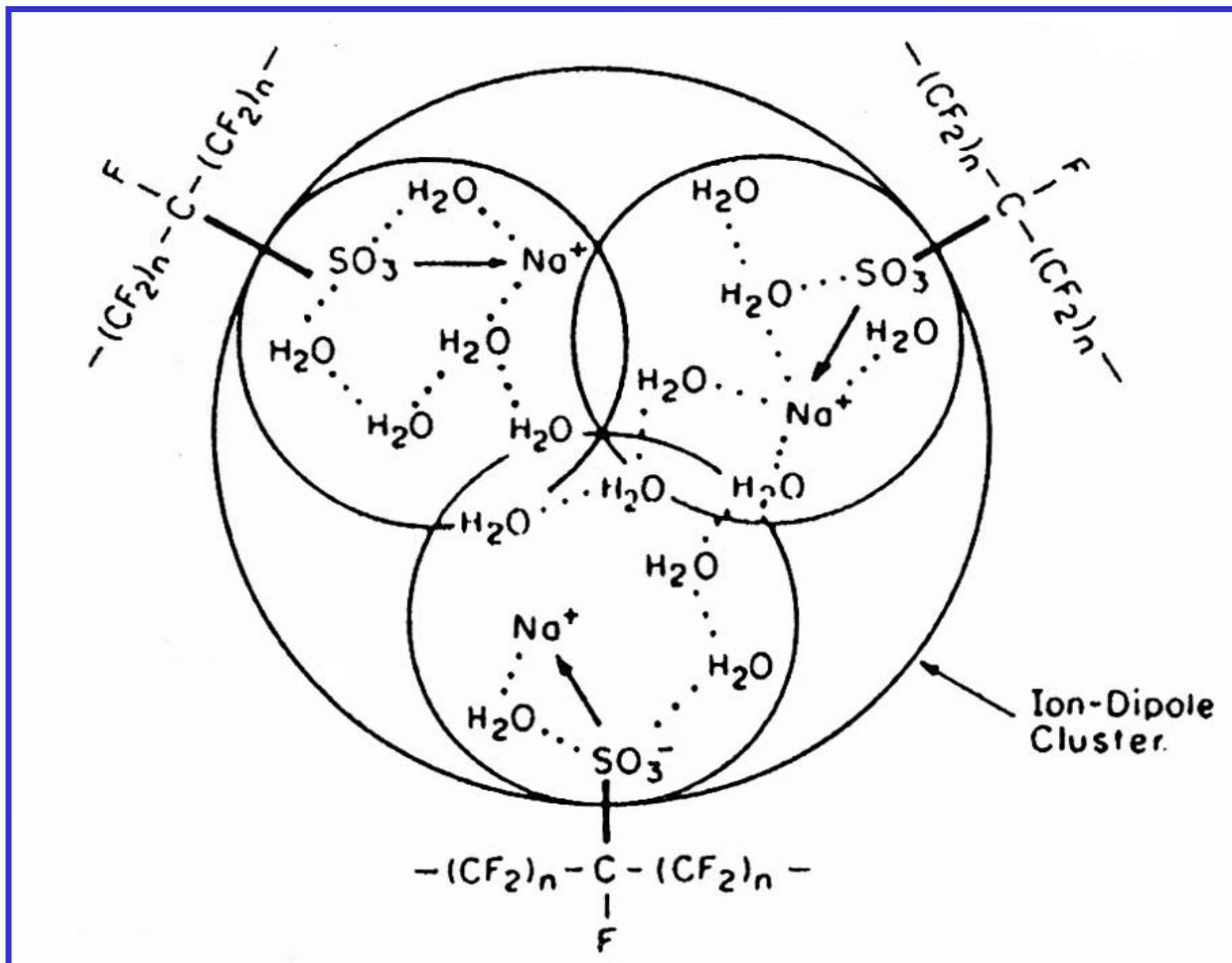
Célula a Combustível PEM



Fonte: <http://www.humboldt.edu/~serc/animation.html>

Membranas Poliméricas

Perfluorosulfônicas: Nafion® , Dow®



Alguns Exemplos - Transporte

Fonte: <http://www.fuelcells.org>, <http://www.fuelcelltoday.com>



Alguns Exemplos - Transporte

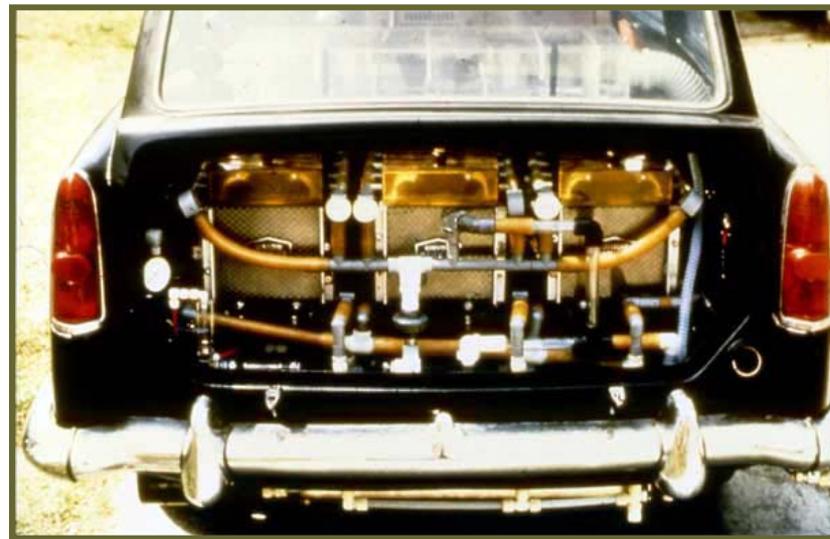


Projeto Vega II: LH2 – Unicamp, MME, NIPE-Unicamp

Alguns Exemplos - Transporte



1959



1970



2004



?

Só Carros “Populares”?

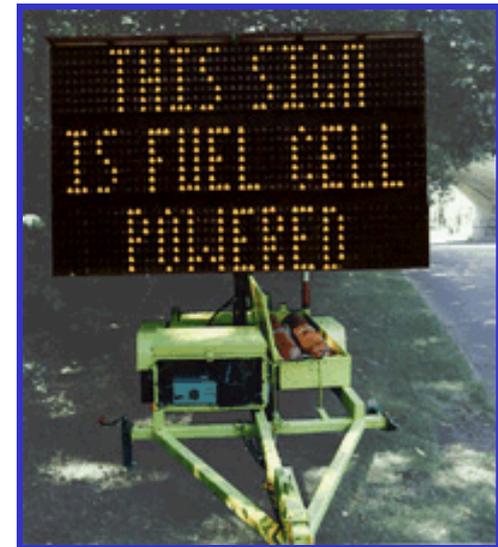


Transportes



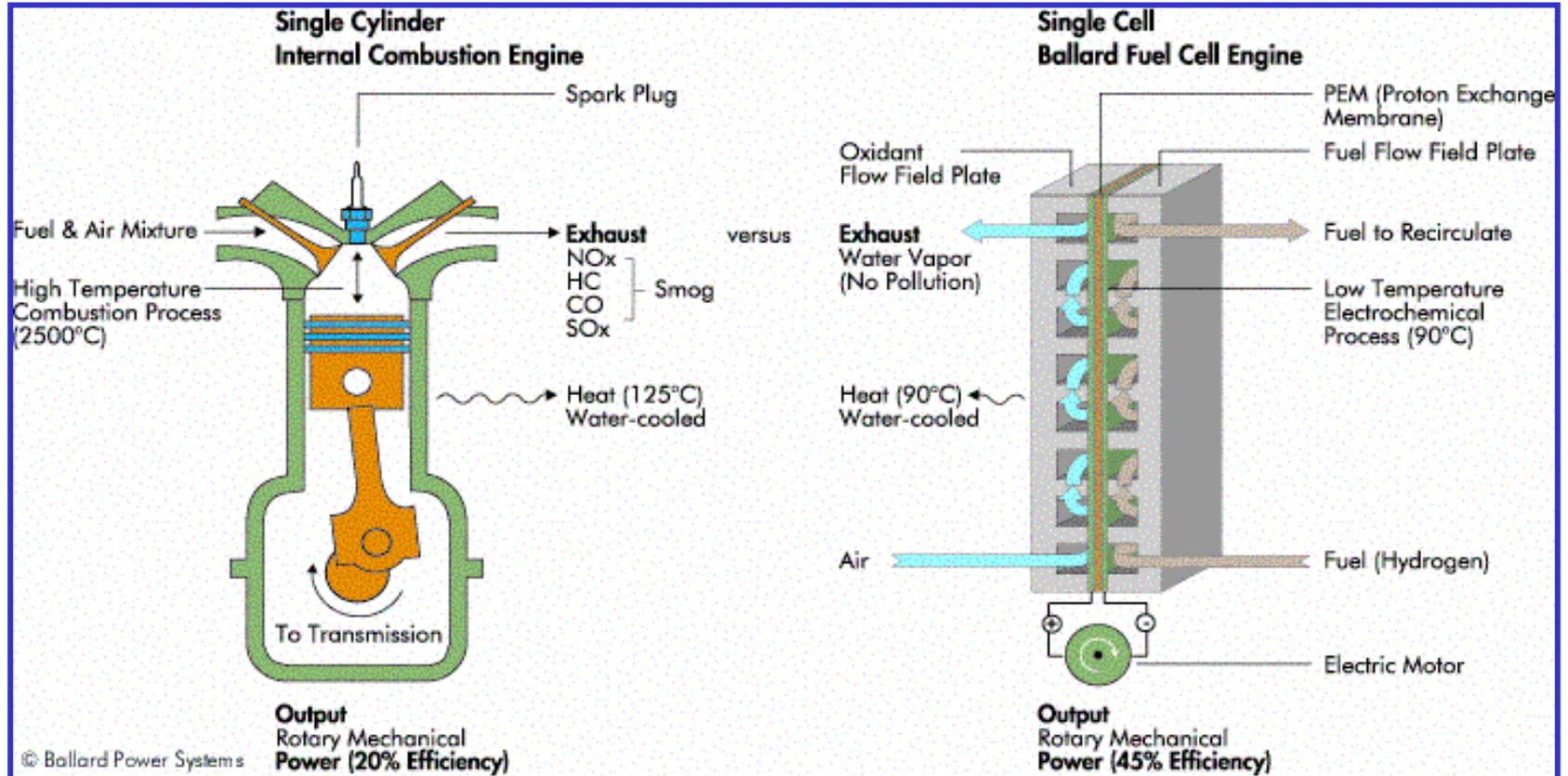
http://www.boeing.com/news/releases/2007/q1/070327e_nr.html

Alguns Exemplos: Portáteis



Fonte: [http:// www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org) : Fuel Cells 2000

MCI e CaC: Uma Comparação



Como Funciona uma CaC

- Sites:

- <http://www.ballard.com/tD.asp?pgid=20&dbid=0#>

- <http://www.fueleconomy.gov/feg/animfuelcell.htm>

- <http://www.humboldt.edu/~serc/animation.html>

- http://www.sglcarbon.com/sgl_t/fuelcell/

Um exemplo interessante

◆ Na construção original da Estátua da Liberdade, uma estrutura de ferro foi recoberta por uma camada de cobre de 2,5 mm de espessura, sendo esses metais separados entre si por uma camada de amianto. Com o tempo, essa camada de amianto sofreu desgaste e a estrutura de ferro passou a sofrer corrosão. Nos 100 anos transcorridos antes da restauração da estátua, a estrutura de ferro perdeu mais da metade de sua massa, ao passo que a cobertura de cobre perdeu apenas 4% de sua espessura. Explique essas observações com base em princípios eletroquímicos.

◆ Potencial Padrão de Redução

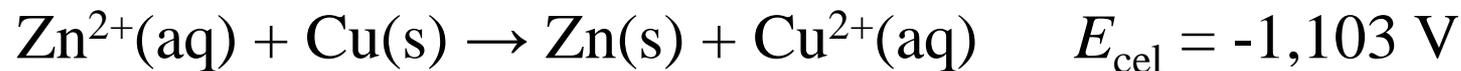


Eletrólise: Fazendo com Que Reações Não-Espontâneas Ocorram

Célula Galvânica:



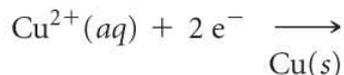
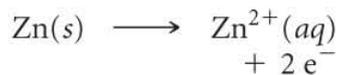
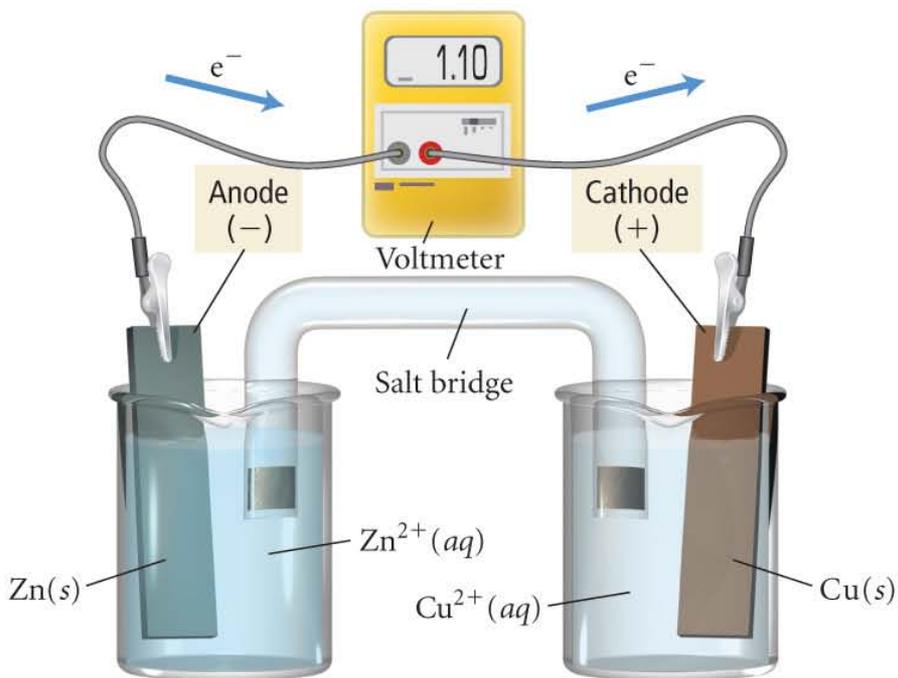
Célula Eletrolítica:



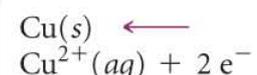
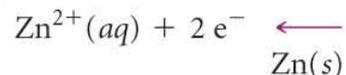
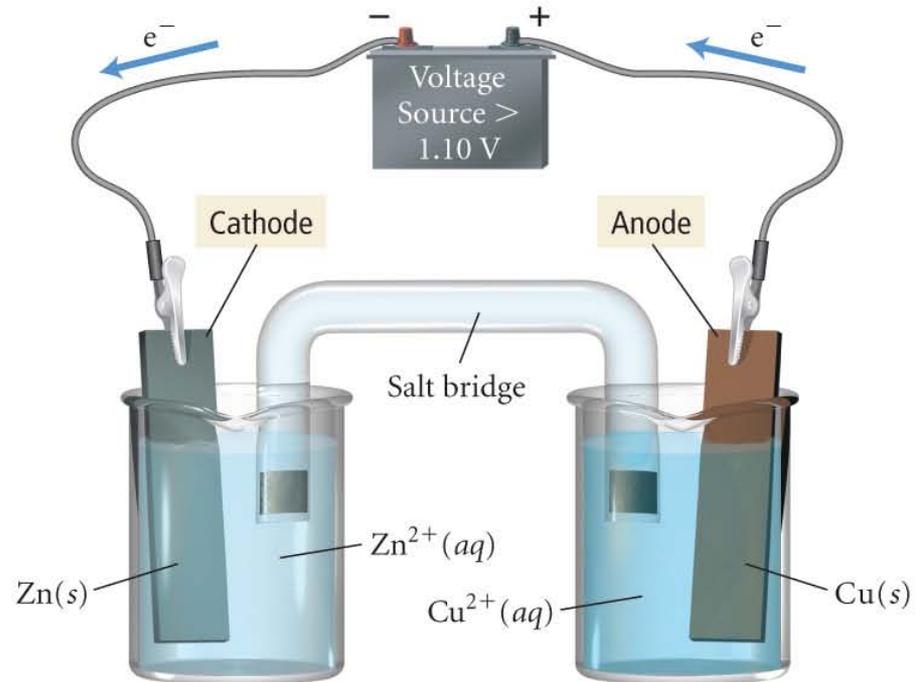
Células Eletroquímicas

- Em todas as células eletroquímicas, a oxidação ocorre no anodo e a redução ocorre no catodo.
- Nas células voltaicas,
 - ✓ O anodo é a fonte de elétrons e tem uma carga (-)
 - ✓ O catodo atrai elétrons e tem uma carga (+)
- Nas células eletrolíticas
 - ✓ O anodo fornece elétrons e é ligado ao pólo (+) da bateria
 - ✓ O catodo recebe elétrons e é ligado ao pólo (-) da bateria
- Os elétrons sempre saem do anodo e vão em direção ao catodo.

Célula voltaica

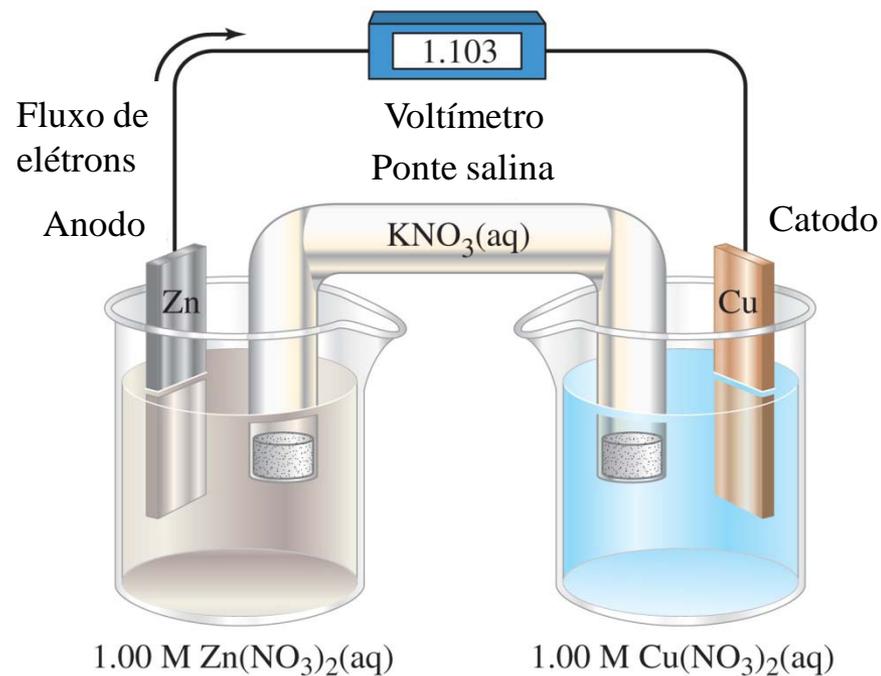


Célula eletrolítica



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

Célula Voltaica



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

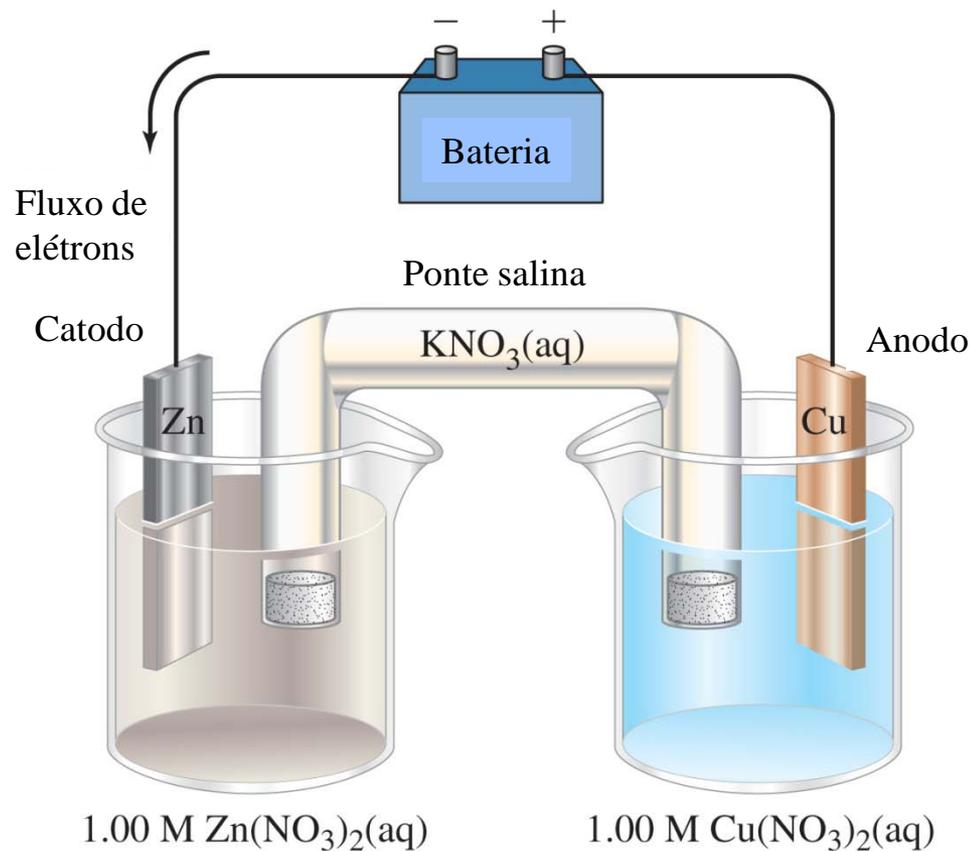


$$E_{\text{cel}} = 1,103 \text{ V}$$

Previendo Uma Reação de Eletrólise

◆ Célula eletrolítica

- e^- é o reverso de uma célula voltaica.
- A bateria deve ter uma voltagem *superior* a 1,103 V de modo a forçar a reação *não-espontânea*.



Complicações em Células Eletrolíticas

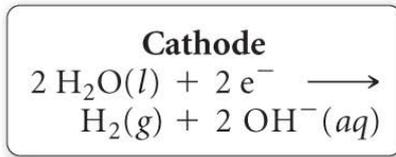
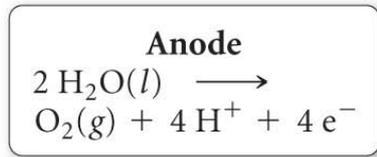
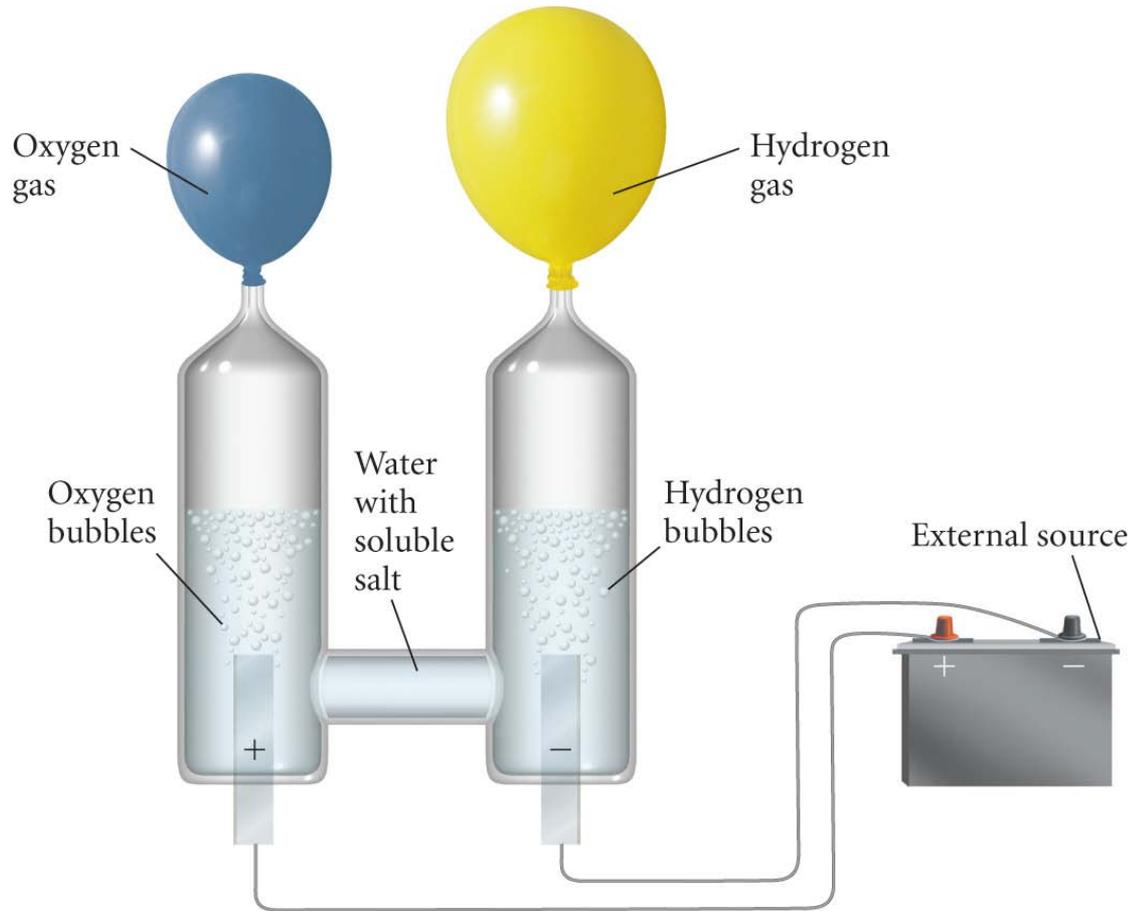
- ◆ Sobrepotencial.
 - Potencial acima do calculado, devido a interações na superfície dos eletrodos, especialmente quando gases são envolvidos.
- ◆ Competição entre reações.
 - Quando há reações possíveis, com potenciais próximos.
- ◆ Estados fora do padrão.
- ◆ Natureza dos eletrodos.
 - Inerte ou não?

Eletrólise

- ◆ **A eletrólise** é o processo que usa eletricidade para “quebrar” um composto.
- ◆ É feita em uma célula eletrolítica
- ◆ Células eletrolíticas podem ser usadas para separar substância elementares de seus compostos
 - Gerar H_2 a partir da água para células a combustível
 - Recuperar metais presentes em minérios.



Eletrólise da Água



Aspectos Quantitativos da Eletrólise: A Lei de Faraday

- ◆ A quantidade de metal depositado durante a eletrólise é diretamente proporcional à carga do cátion, à corrente aplicada e ao tempo de operação da célula.
 - Carga que flui através da célula = corrente \times tempo

Aspectos Quantitativos da Eletrólise

$$1 \text{ mol } e^- = 96485 \text{ C} = F$$

$$\text{Carga (C)} = \text{corrente (C/s)} \times \text{tempo (s)}$$

$$n_{e^-} = \frac{I \times t}{F}$$

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

Considere a eletrólise do íon prata aquoso.



Se pudéssemos medir os mols de e^- , poderíamos saber a quantidade de Ag formada.

Mas como medir mols de e^- ?

$$\textit{Corrente} = \frac{\text{carga em movimento}}{\text{tempo}}$$

$$I \text{ (amps)} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundos}}$$

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

$$I \text{ (amps)} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundos}}$$

$$\textit{Corrente} = \frac{\text{carga em movimento}}{\text{tempo}}$$

Mas como a corrente se relaciona com mols de elétrons?

Carga em 1 mol e^- =

$$\left(1,60 \times 10^{-19} \frac{\text{C}}{e^-} \right) \left(6,02 \times 10^{23} \frac{e^-}{\text{mol}} \right)$$

$$= \mathbf{96.485 \text{ C/mol } e^-} = \mathbf{1 \text{ Faraday}}$$

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

$$I \text{ (amps)} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundos}}$$

1,50 A atravessam uma solução de $\text{Ag}^+(\text{aq})$ durante 15,0 min. Que massa de Ag metálica é depositada?

Solução

(a) Calcule a carga

$$\begin{aligned} \text{Carga (C)} &= \text{corrente (A)} \times \text{tempo (t)} \\ &= (1,5 \text{ A})(15,0 \text{ min})(60 \text{ s/min}) = 1350 \text{ C} \end{aligned}$$

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

$$I \text{ (amps)} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundos}}$$

Solução

(a) Carga = 1350 C

(b) Calcule os mols de e⁻ usados

$$1350 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96500 \text{ C}} = 0,0140 \text{ mol e}^-$$

(c) **Calcule a quantia de Ag**

$$0,0140 \text{ mol e}^- \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol e}^-} = 0,0140 \text{ mol Ag ou } 1,51 \text{ g Ag}$$

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

A reação no anodo de uma bateria de chumbo é



Se a bateria tem capacidade de 1,50 ampere, e você tem 454 g de Pb, por quanto tempo a bateria vai durar?

Solução

a) $454 \text{ g Pb} = 2,19 \text{ mol Pb}$

b) Calcule mols de e^-

$$2,19 \text{ mol Pb} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Pb}} = 4,38 \text{ mol e}^-$$

c) **Calcule a carga**

$$4,38 \text{ mol e}^- \cdot 96.485 \text{ C/mol e}^- = 423.000 \text{ C}$$

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

Solução

a) $454 \text{ g Pb} = 2,19 \text{ mol Pb}$

b) Mol de $e^- = 4,38 \text{ mol}$

c) Carga = 423.000 C

d) **Calcule o tempo**

$$\textit{Tempo (s)} = \frac{\text{Carga (C)}}{I \text{ (amps)}}$$

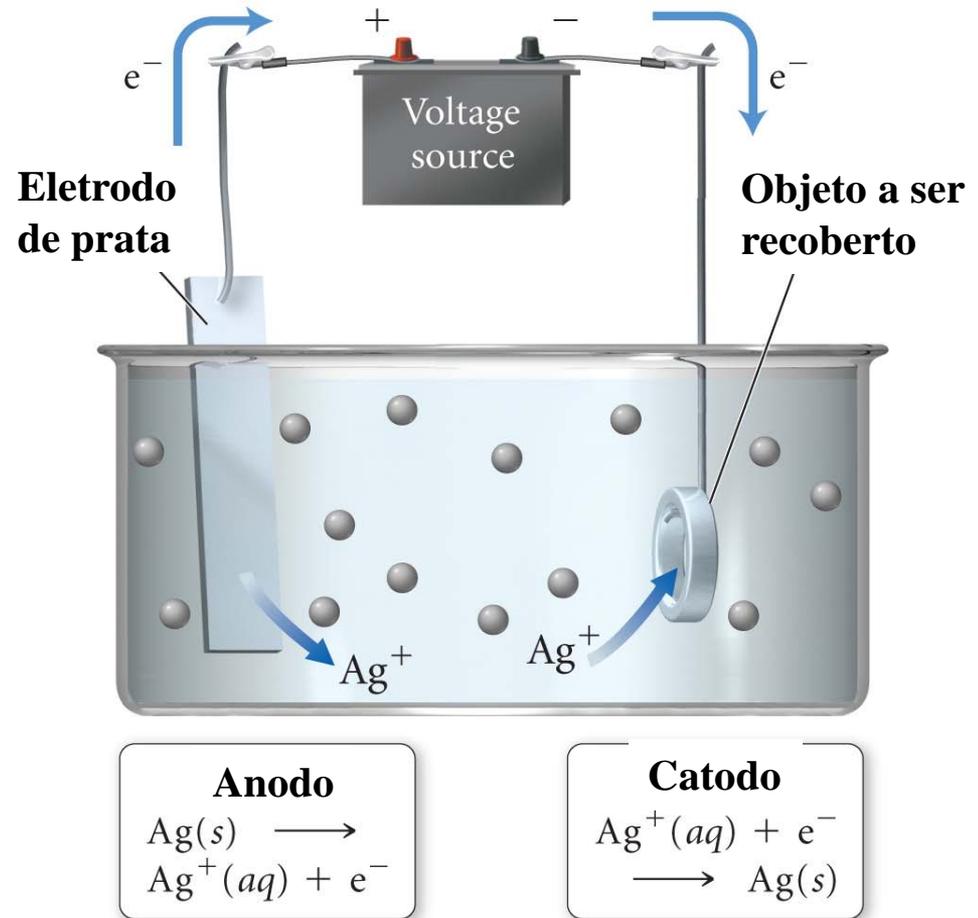
$$\textit{Tempo (s)} = \frac{423.000 \text{ C}}{1,50 \text{ amp}} = 282.000 \text{ s}$$

Aproximadamente 78 horas

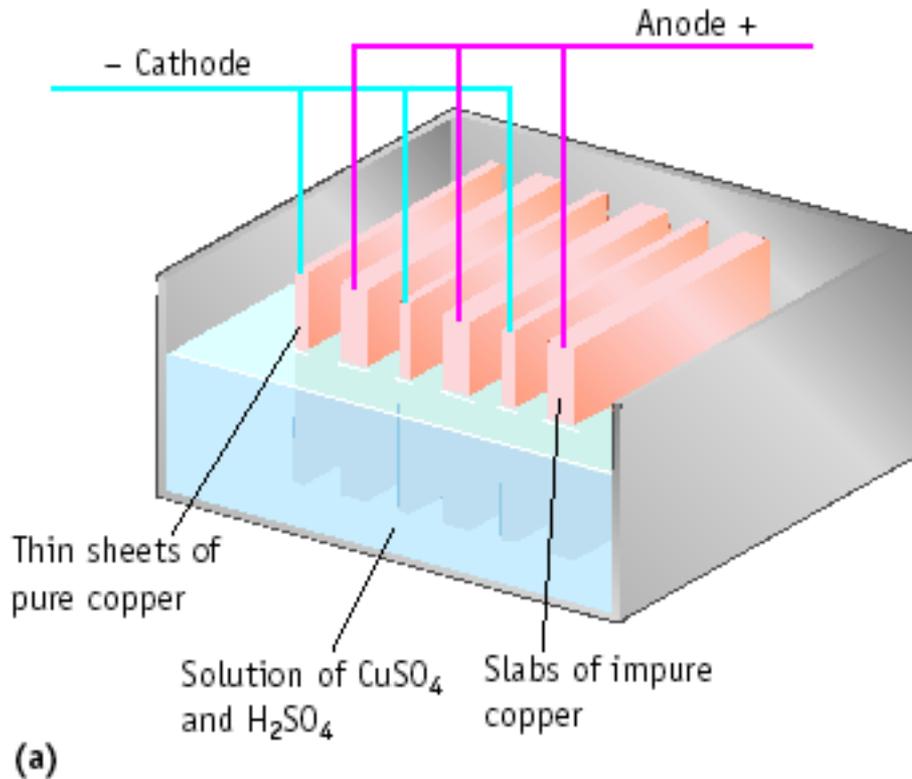
Galvanoplastia ou Eletrodeposição

- Na galvanoplastia, a peça de trabalho é o catodo.
- Cátions são reduzidos no catodo e recobrem a superfície da peça de trabalho.
- O anodo é feito do material de recobrimento. Ele oxida e substitui os cátions metálicos da solução.

Célula eletrolítica para eletrodeposição de prata

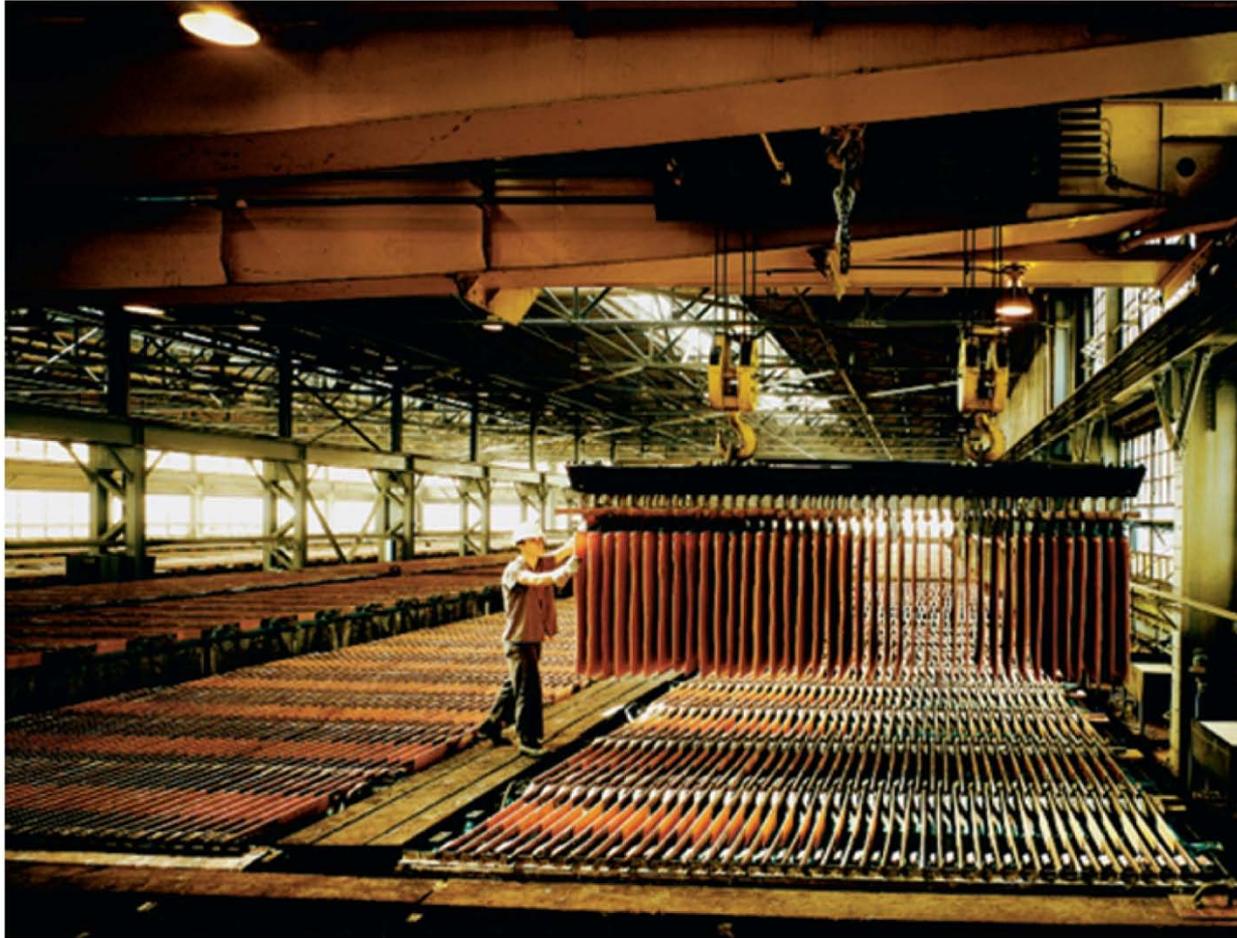


Refinamento Eletrolítico do Cobre



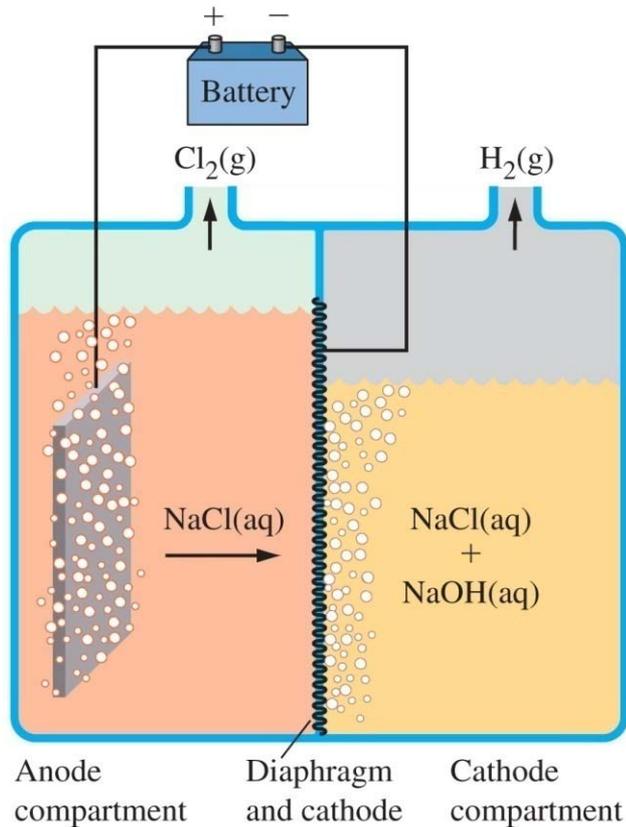
O cobre impuro é oxidado a Cu^{2+} no anodo. Os íons Cu^{2+} aquosos são reduzidos a Cu metálico no catodo.

Processos Industriais de Eletrólise

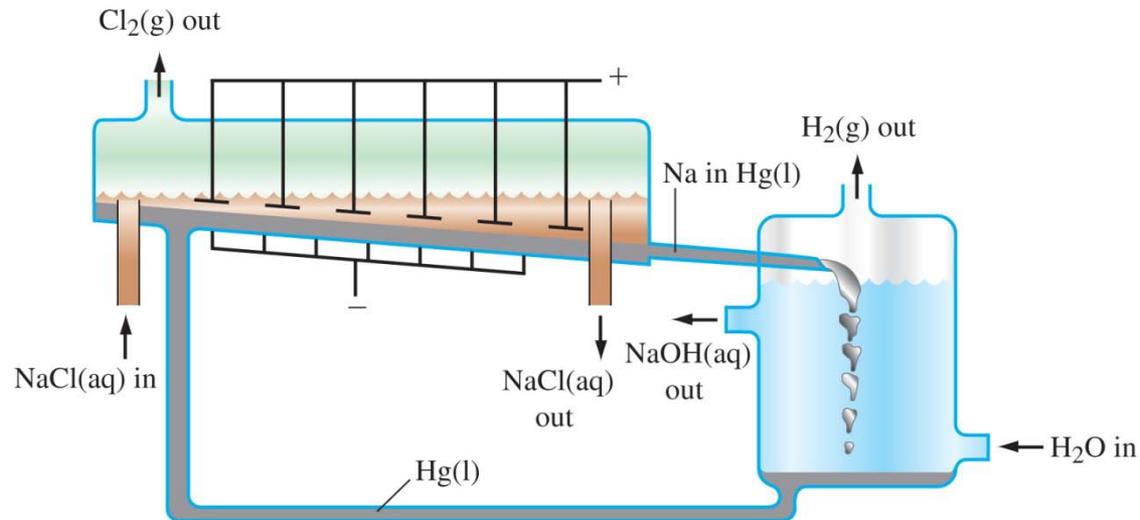


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

O Processo Cloro-Álcali

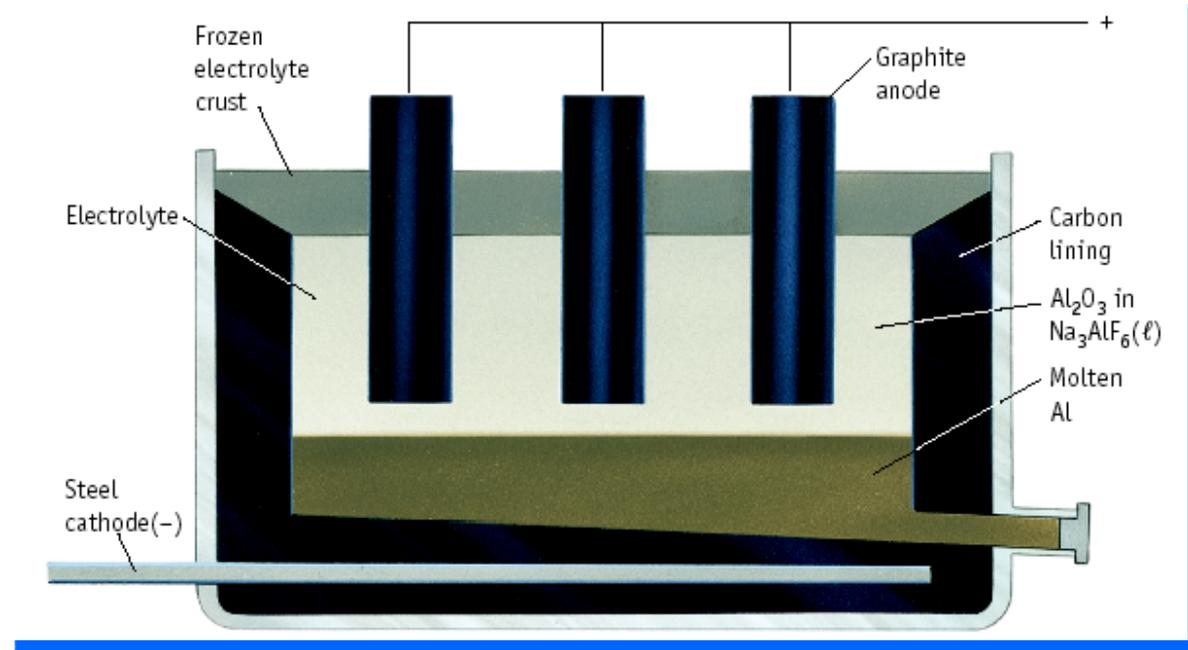
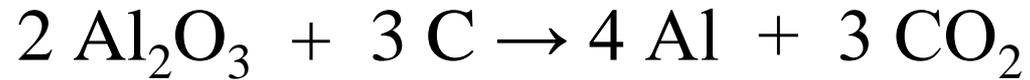


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Produção de Alumínio: Processo Hall



Charles Hall (1863-1914) desenvolveu o processo de eletrólise.
Fundador da Alcoa.

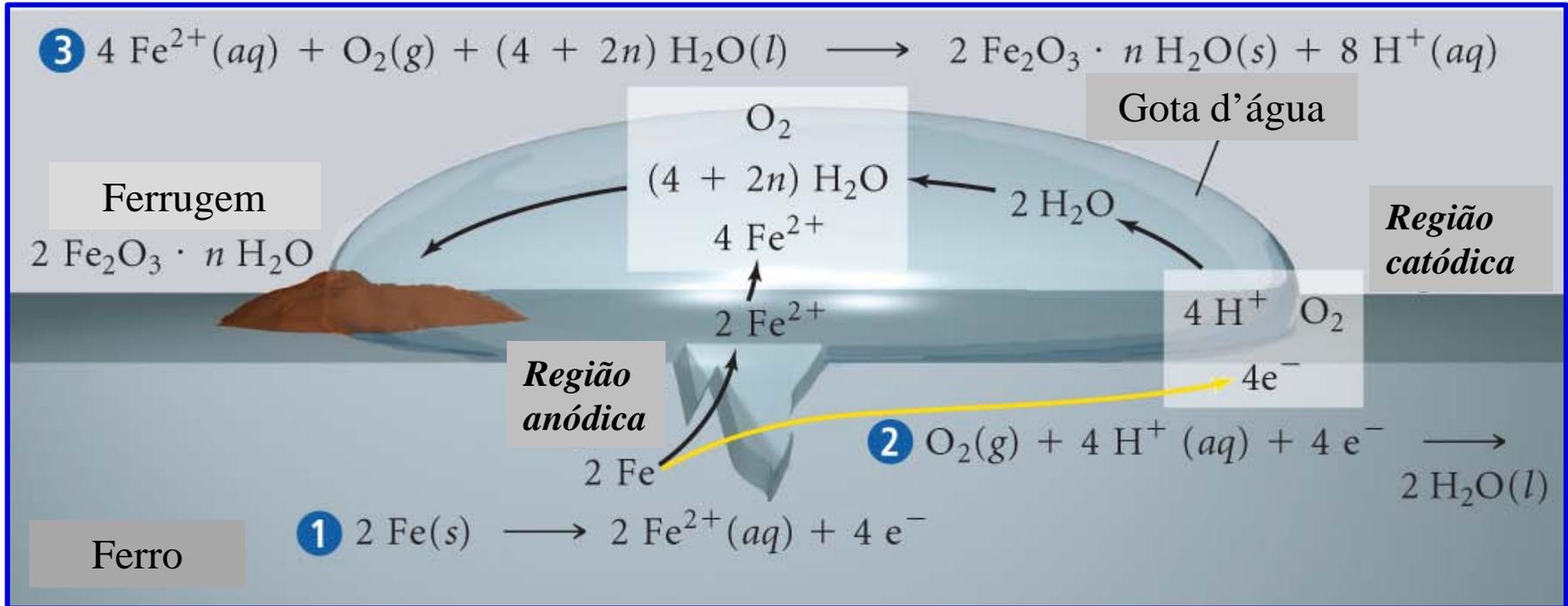
Corrosão

- ◆ **corrosão** é a oxidação espontânea de um metal por produtos químicos presentes no ambiente.
- ◆ Já que muitos dos materiais que usamos são metais ativos, a corrosão pode ser um problema seríssimo

Ferrugem

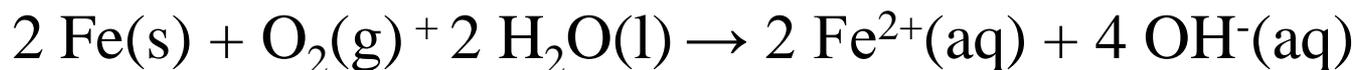
- ◆ A ferrugem é o óxido de ferro(III) hidratado.
- ◆ Deve haver umidade presente
 - A água é um reagente
 - É necessária para que haja fluxo entre catodo e anodo
- ◆ Eletrólitos favorecem a formação de ferrugem
 - Aumentam o fluxo de corrente
- ◆ Ácidos favorecem a formação de ferrugem
 - menor pH = menor E°_{red}

Ferrugem



Ferrugem

Em solução neutra:



$$E_{\text{cel}} = 0,841 \text{ V}$$

Em solução ácida:

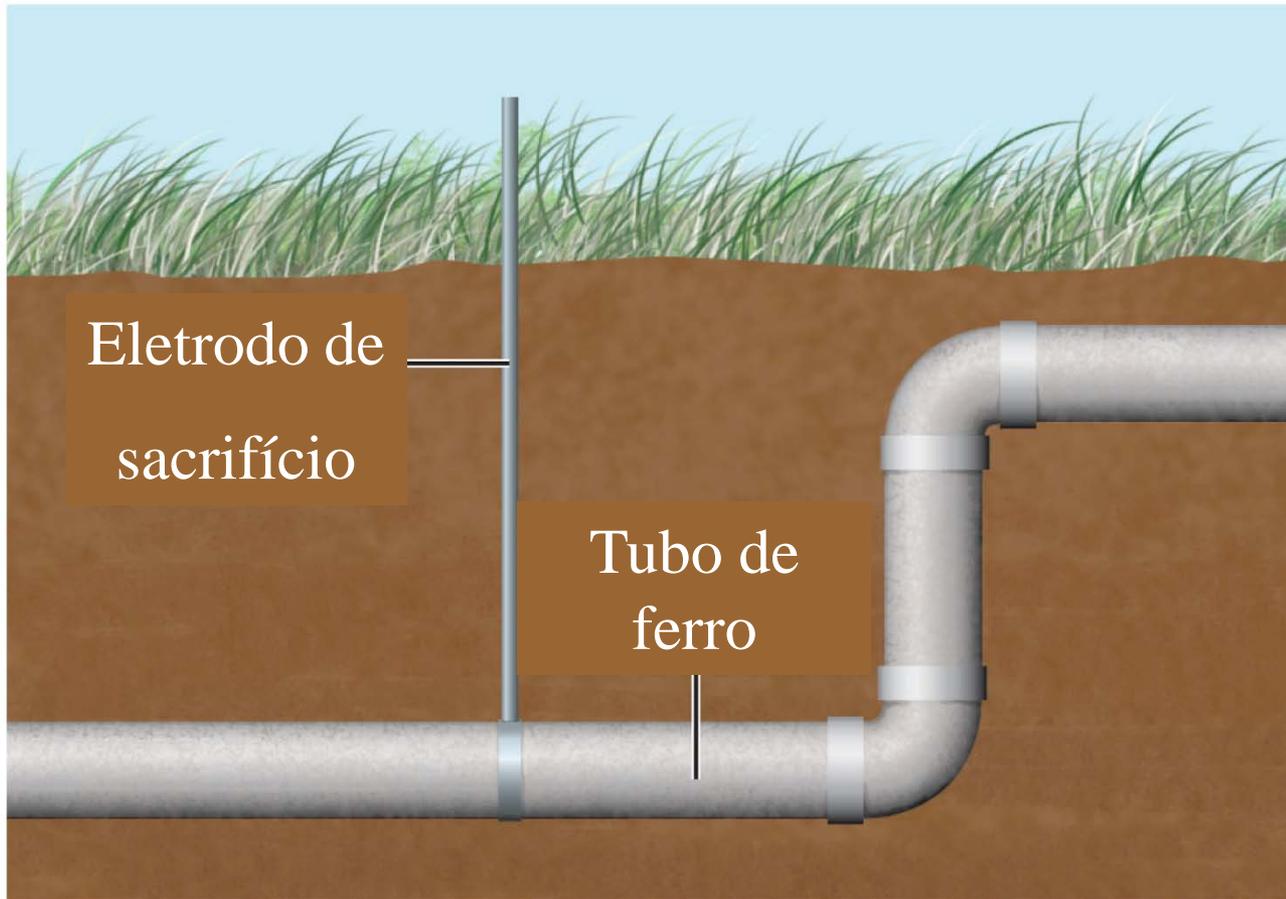


$$E_{\text{cel}} = 1,229 - (-0,440) = 1,669 \text{ V}$$

Evitando a corrosão

- ◆ Uma maneira de diminuir a corrosão ou torná-la mais lenta é recobrir a superfície do metal para impedir o contato com substâncias corrosivas do ambiente
 - Pintura, recobrimento com polímero, etc.
 - Alguns metais, como o Al, formam um óxido que adere fortemente à superfície, “passivando-a”.
- ◆ Outro meio de proteger um metal é ligá-lo a outro metal que seja mais reativo e mais barato
 - Eletrodos de sacrifício
 - Pregos galvanizados

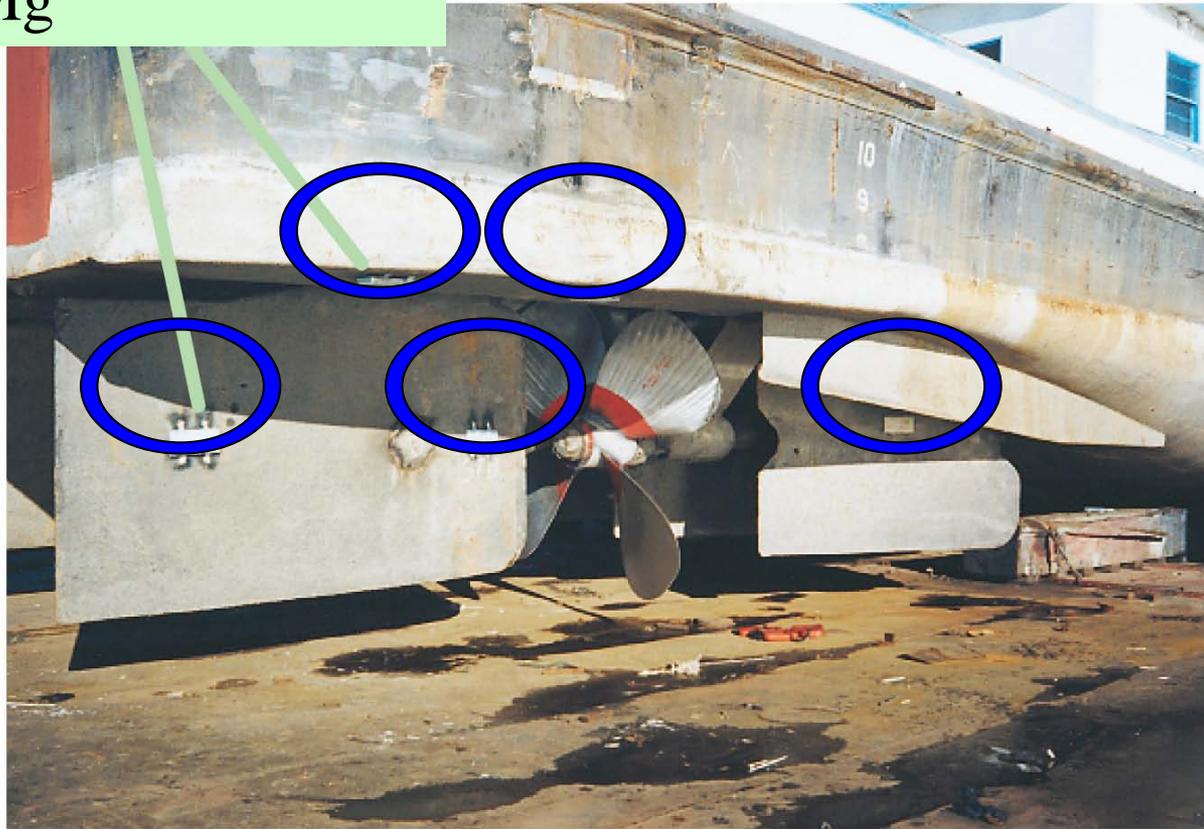
Anodo de Sacrificio



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

Proteção Contra Corrosão

Anodos de sacrifício
de Mg

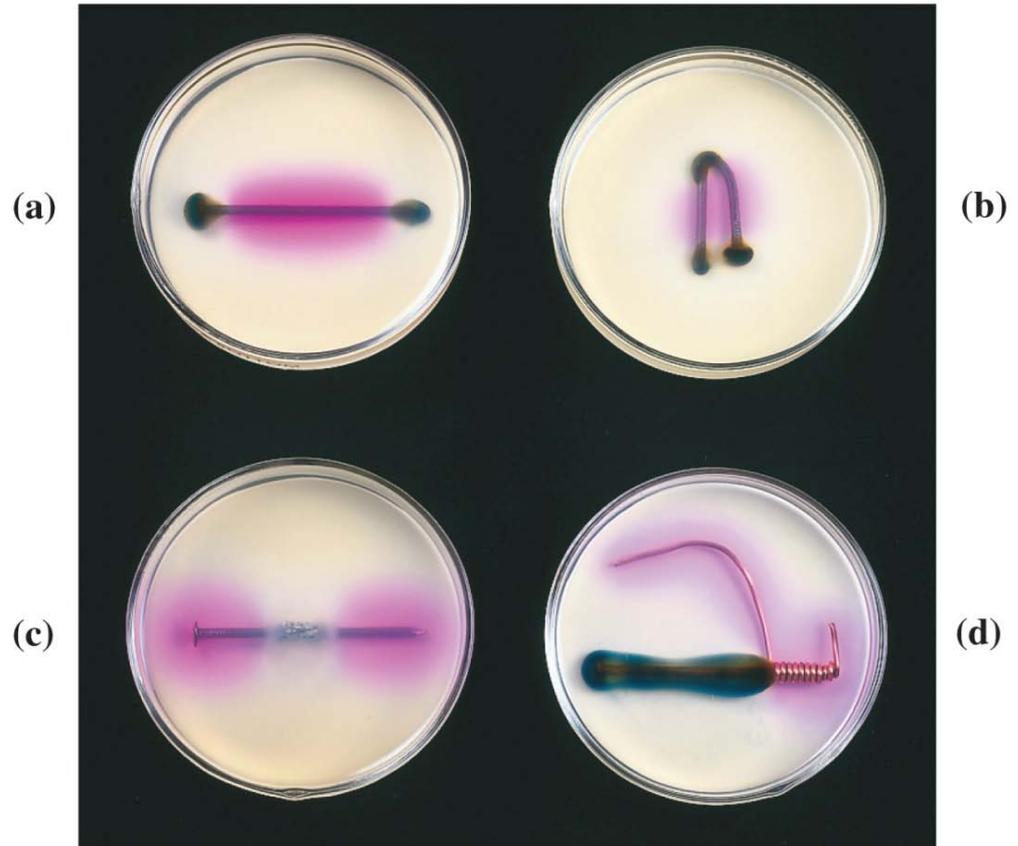


Corrosão

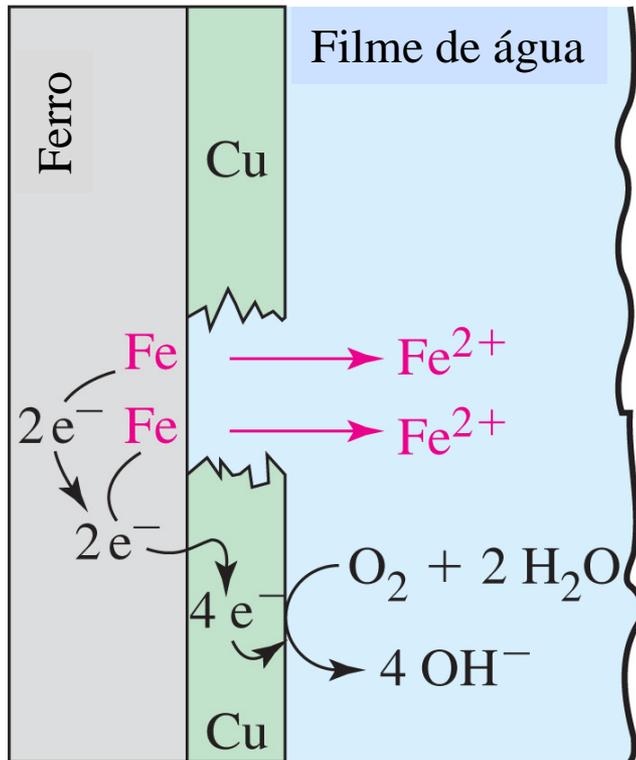
(a) e (b): corrosão preferencial nas extremidades.

(c): proteção com Zn

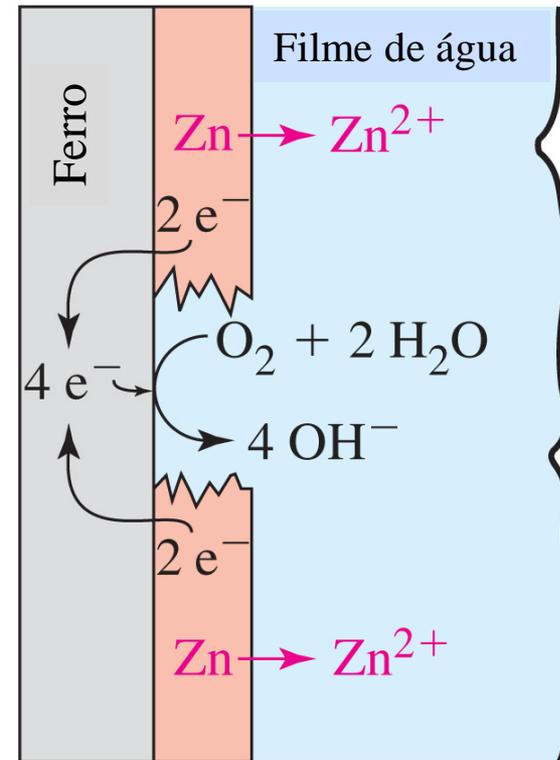
(d): Cobre não protege o Fe



Proteção Contra Corrosão

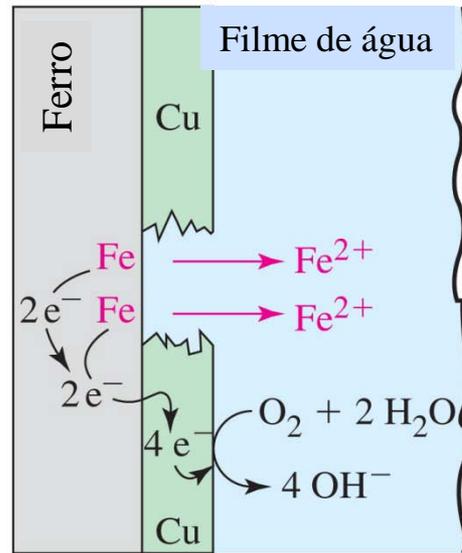


(a) Ferro recoberto com cobre

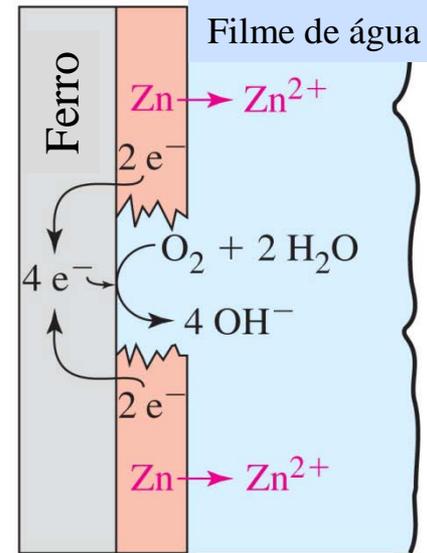


(b) Ferro galvanizado

Proteção Contra Corrosão



Ferro recoberto com cobre



Ferro galvanizado

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



$$E^{\circ} = -0,76 \text{ V}$$

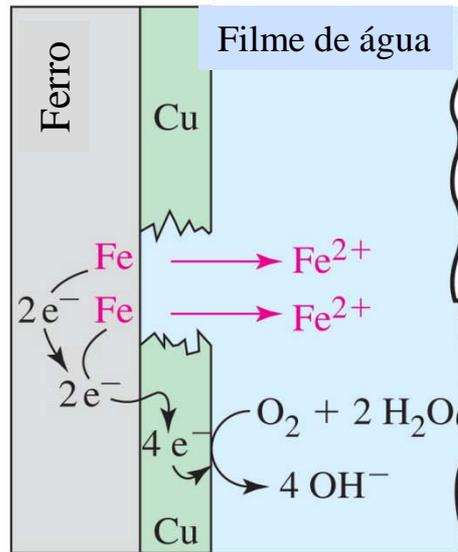


$$E^{\circ} = -0,44 \text{ V}$$

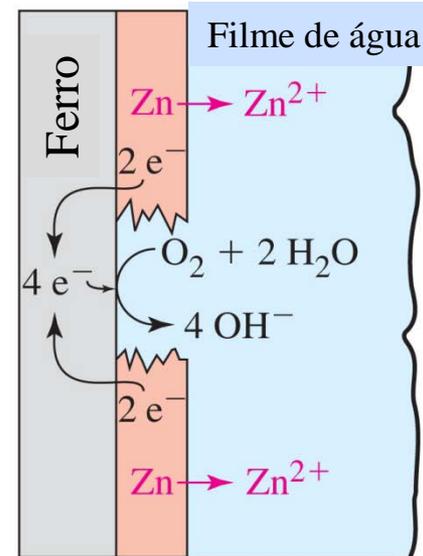


$$E^{\circ} = +0,34 \text{ V}$$

Proteção Contra Corrosão

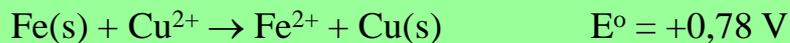


Ferro recoberto com cobre

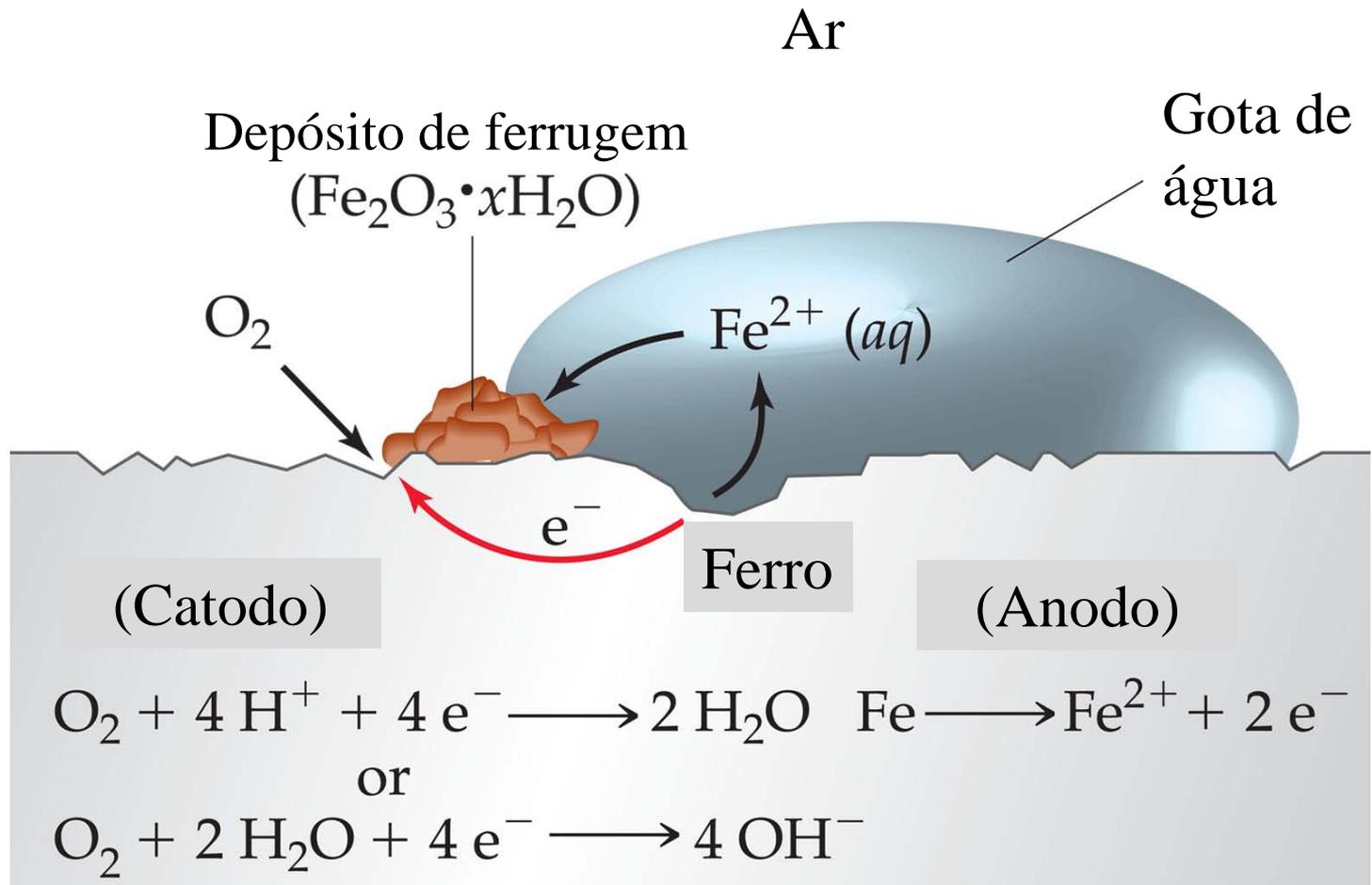


Ferro galvanizado

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Corrosão e...



...Prevenção Contra Corrosão

