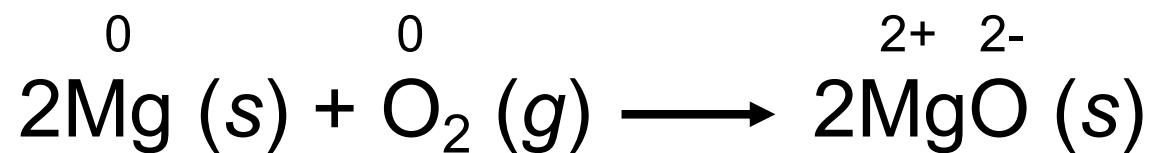


Eletroquímica

Processos Eletroquímicos

Processos **eletroquímicos** são reações de oxidação-redução em que:

- A energia libertada por uma reação espontânea é convertida em eletricidade ou
- Energia elétrica é utilizada para provocar a ocorrência de uma reação não espontânea



Eletroquímica

Número de oxidação

A carga que um átomo teria numa molécula (ou num composto iônico) se os eletrões fossem completamente transferidos.

1. Elementos livres (não combinados) têm um número de oxidação igual a zero.



2. Em iões monoatómicos, o número de oxidação é igual à carga do ião.



3. O número de oxidação do oxigénio é **normalmente -2**. Em H_2O_2 e O_2^{2-} é **-1**.

Eletroquímica

Número de oxidação

4. O número de oxidação do hidrogénio é **+1** excepto quando ligado a metais em compostos binários. Nestes casos o seu número de oxidação é **-1**.
5. Metais do Grupo IA são **+1**, do grupo IIA **+2** e o fluor é sempre **-1**.
6. A soma dos números de oxidação de todos os átomos numa molécula ou ião é igual à carga da molécula ou ião.

Quais os nºs de oxidação de todos os átomos em HCO_3^- ?



$$\text{O} = -2 \qquad \text{H} = +1$$

$$3 \times (-2) + 1 + ? = -1$$

$$\text{C} = +4$$

Eletroquímica

Acerto de equações redox

A oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} pelo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em solução ácida ?

1. Escrever a equação por acertar para a reacção na forma iónica.



2. Separar a equação em duas semi-reacções.



3. Acertar os átomos com excepção de O e H em cada semi-reacção.



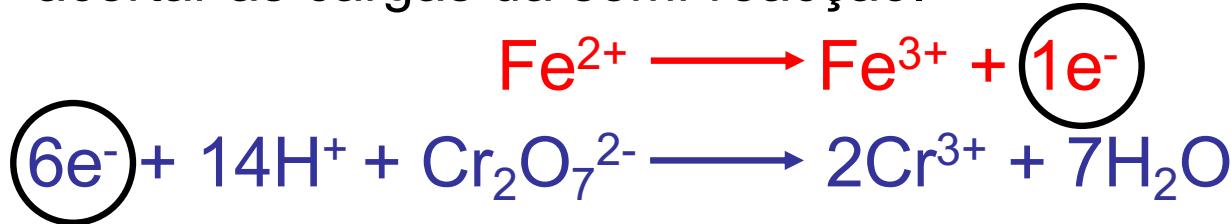
Eletroquímica

Acerto de equações redox

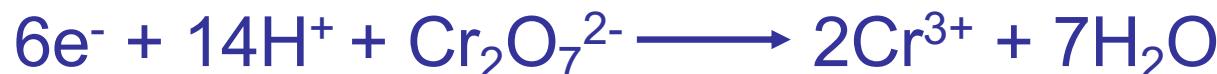
4. Para reacções em meio ácido, adicionar H₂O para acertar os átomos de O e H⁺ para acertar os átomos de H.



5. Adicionar electrões de um dos lados de cada semi-reacção para acertar as cargas da semi-reacção.



6. Se necessário, acertar o nº de electrões nas duas semi-reacções, multiplicando cada semi-reacção pelo coeficiente apropriado.

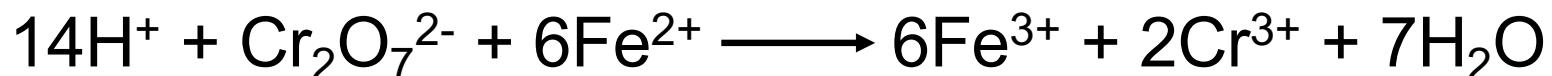
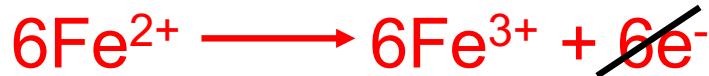


Eletroquímica

Acerto de equações redox

7. Adicionar as duas semi-reacções e acertar a equação final por inspecção visual. **O nº de electrões nos dois lados devem cancelar-se.**

Oxidação:



8. Verificar se o nº de átomos e as cargas estão平衡ados.

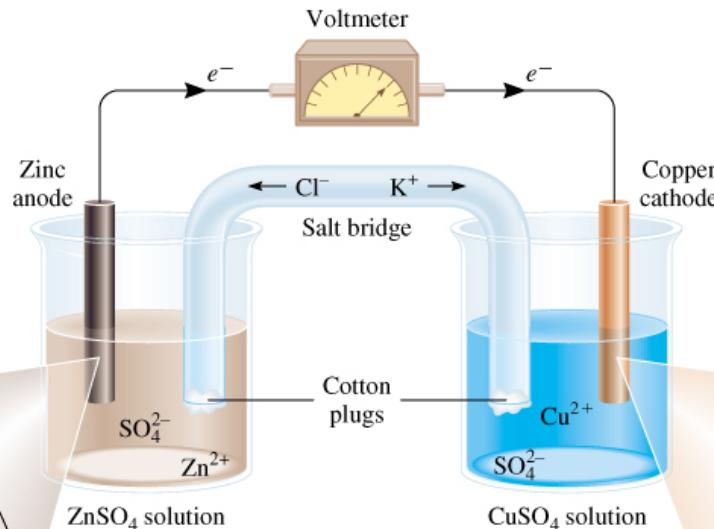
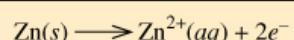
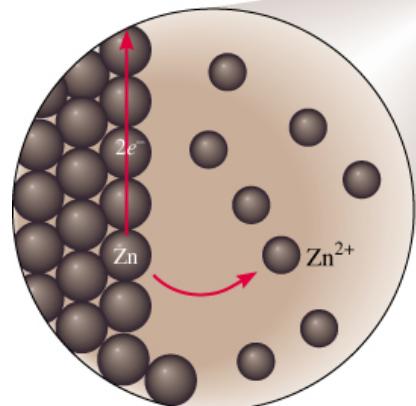
$$14 \times 1 - 2 + 6 \times 2 = 24 = 6 \times 3 + 2 \times 3$$

9. Para reacções em solução básica, adicionar OH^- aos **dois lados** da equação para cada H^+ que aparece na equação final.

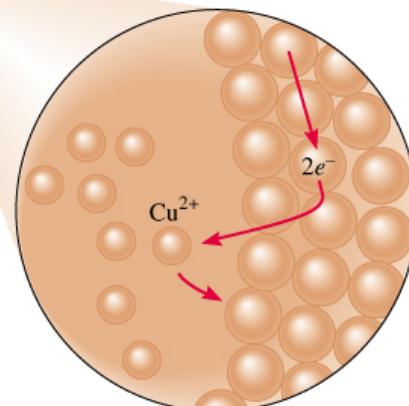
Eletroquímica

Células Galvânicas

ânodo
oxidação



cátodo
redução



Reacção redox
espontânea

Net reaction



Eletroquímica

Células Galvânicas

A diferença de potencial elétrico entre o ânodo e o cátodo é chamada:

- **força eletromotriz (fem)**
- **potencial da célula**

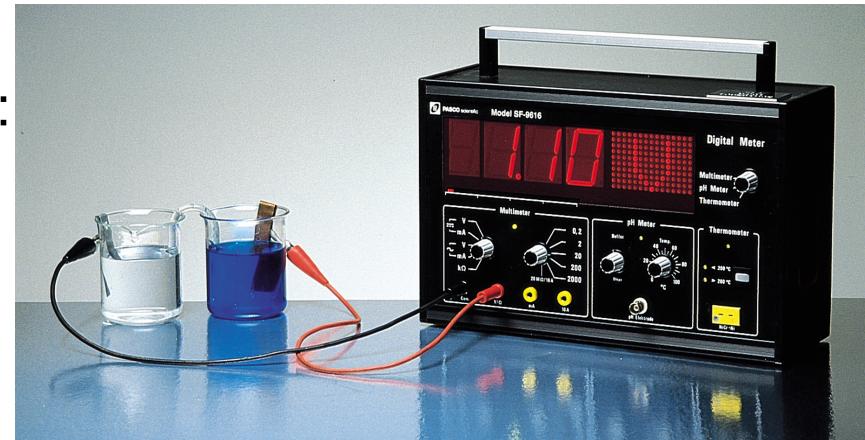


Diagrama da Célula



$$[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M} \text{ & } [\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}$$

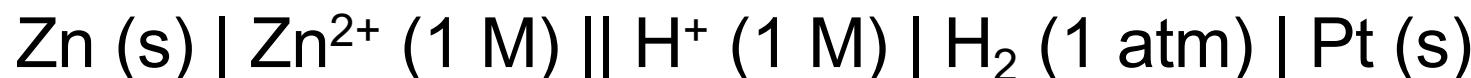
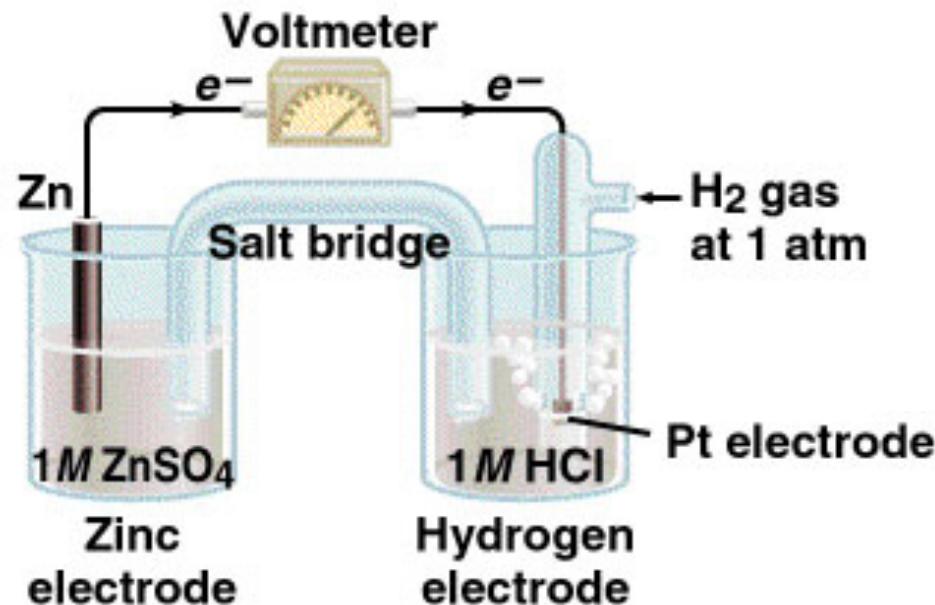


ânodo

cátodo

Eletroquímica

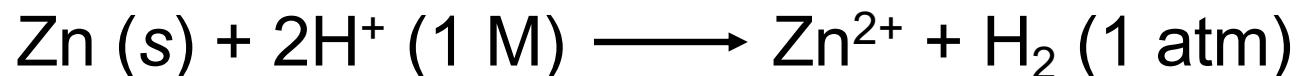
Potenciais de elétrodo padrão



Ânodo (oxidação):



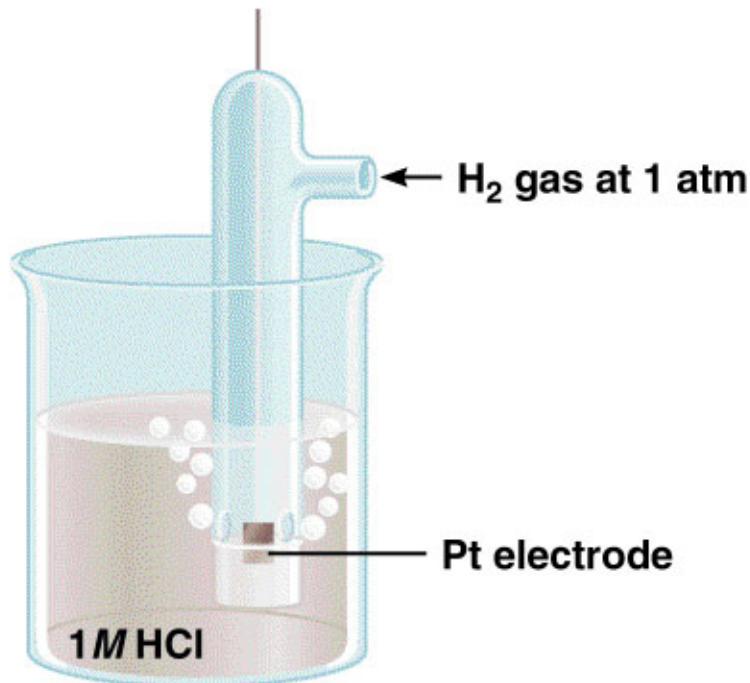
Cátodo (redução):



Eletroquímica

Potenciais de eléktrodo padrão

O potencial de redução padrão (E^0) é a voltagem associada a uma reação de redução num eléctrodo quando todos os solutos estão a 1 M e todos os gases a 1 atm.



Reação de redução

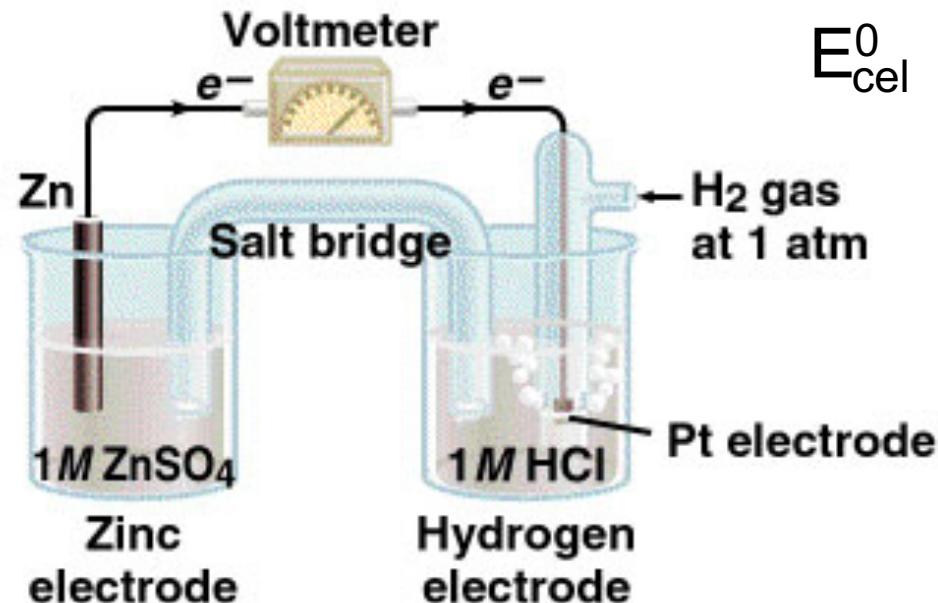


$$E^0 = 0 \text{ V}$$

Eléctrodo de hidrogénio padrão (EHP)

Eletroquímica

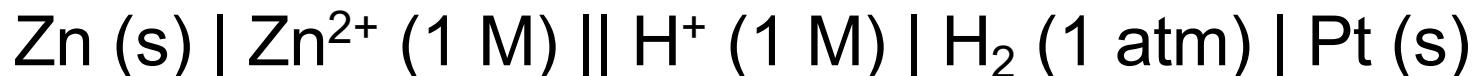
Potenciais de elétrodo padrão



$$E_{\text{cel}}^0 = 0.76 \text{ V}$$

fem padrão (E_{cell}^0)

$$E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ânodo}}^0$$



$$E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{H}^+\text{H}_2}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

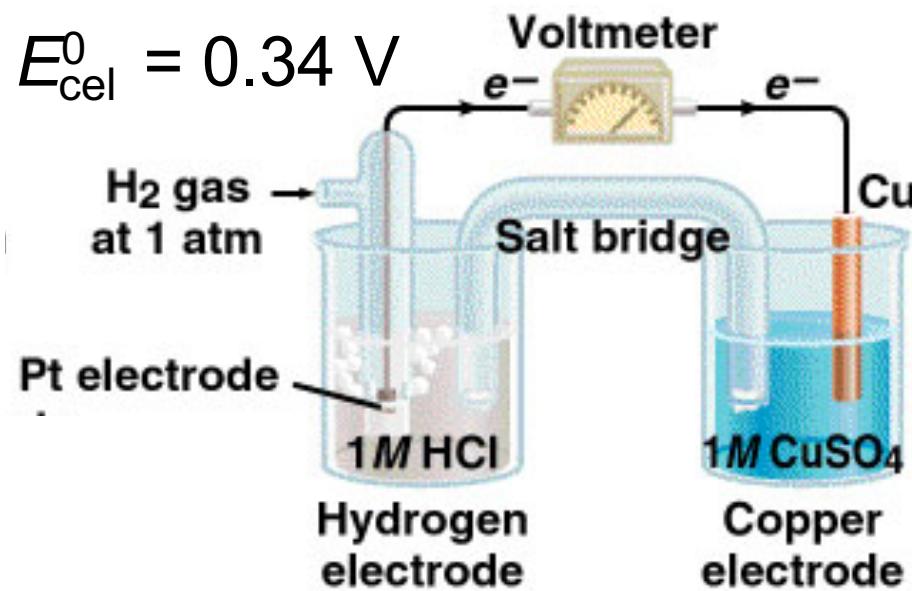
$$0.76 \text{ V} = 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$$



Eletroquímica

Potenciais de elétrodo padrão



$$E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ânodo}}^0$$

$$E_{\text{cel}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^0$$

$$0.34 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - 0$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ V}$$

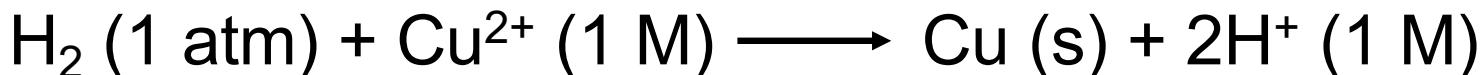
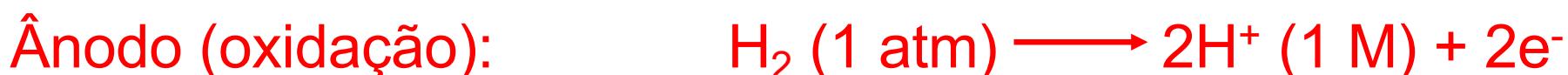


TABLE 19.1

Standard Reduction Potentials at 25°C*

Half-Reaction	E° (V)
$\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+2.87
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	+1.82
$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$	+1.61
$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Au}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(s)$	+1.50
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	+1.07
$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$2\text{Hg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$	+0.92
$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}(l)$	+0.85
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	+0.77
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+0.68
$\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$	+0.59
$\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+0.53
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+0.40
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0.34
$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+0.22
$\text{SO}_3^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{Cu}^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(aq)$	+0.15
$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+0.13
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0.00
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13
$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0.14
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0.25
$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0.28
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	-0.31
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.44
$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0.74
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0.83
$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1.66
$\text{Be}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Be}(s)$	-1.85
$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37
$\text{Na}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2.71
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2.87
$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(s)$	-2.89
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2.90
$\text{K}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	-2.93
$\text{Li}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3.05

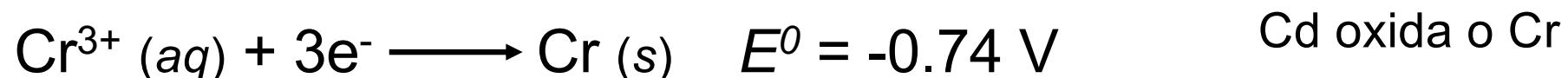
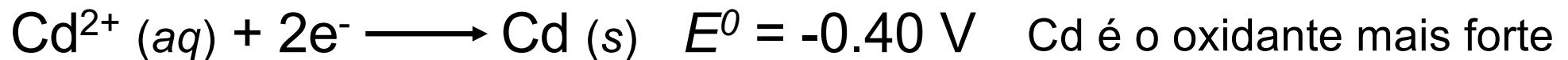
Increasing strength as oxidizing agent

Increasing strength as reducing agent

- E° é válido para a reação tal como está escrita
- Quanto mais positivo E° maior a tendência da substância para ser reduzida
- As semi-reações são reversíveis
- O sinal de E° troca quando a reação é invertida
- A alteração dos coeficientes estequiométricos da semi-reação **não altera** o valor de E°

*For all half-reactions the concentration is 1 M for dissolved species and the pressure is 1 atm for gases. These are the standard-state values.

Qual a **fem** padrão de uma célula eletroquímica produzida a partir de um elétrodo de Cd numa solução 1.0 M de Cd(NO₃)₂ e um elétrodo de Cr numa solução 1.0 M de Cr(NO₃)₃ ?



$$E_{cel}^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ânodo}^0$$

$$E_{cel}^0 = -0.40 - (-0.74)$$

$$E_{cel}^0 = 0.34 \text{ V}$$

Eletroquímica

Es spontaneidade das reações redox

$$\Delta G = -nFE_{\text{cel}} \quad n = \text{nº de moles de eletrões na reação}$$

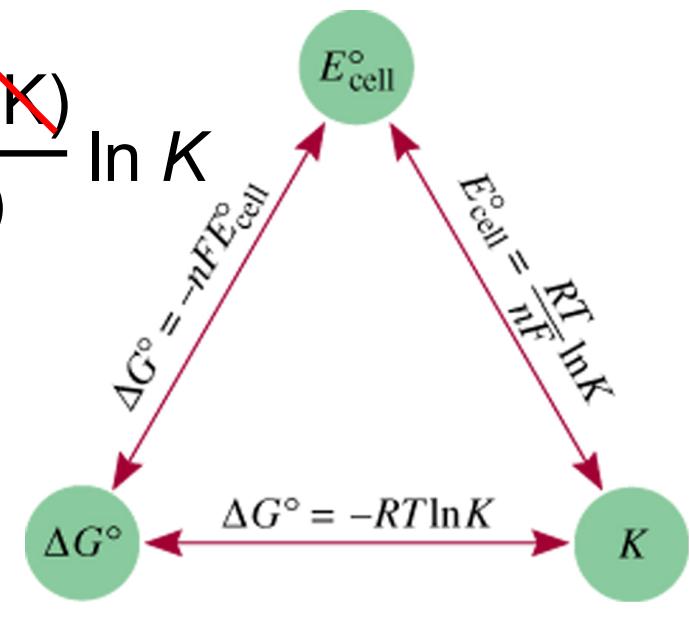
$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cel}}^{\circ} \quad F = 96\,500 \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \text{mol}} = 96\,500 \text{ C/mol}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -nFE_{\text{cel}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n (96\,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K$$



Eletroquímica

Es spontaneidade das reações redox

TABLE 19.2

Relationships among ΔG° , K , and E_{cell}°

ΔG°	K	E_{cell}°	Reaction under Standard-State Conditions
Negative	>1	Positive	Favors formation of products.
0	$=1$	0	Reactants and products are equally favored.
Positive	<1	Negative	Favors formation of reactants.

Qual a constante de equilíbrio para a seguinte reação a 25°C?



$$E_{\text{cel}}^0 = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$

Oxidação:



n = 2



$$E^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$$

$$E^0 = -0.44 - (0.80)$$

$$E^0 = -1.24 \text{ V}$$

$$K = \exp \left[\frac{E_{\text{cel}}^0 \times n}{0.0257 \text{ V}} \right] = \exp \left[\frac{-1.24 \text{ V} \times 2}{0.0257 \text{ V}} \right]$$

$$K = 1.23 \times 10^{-42}$$

Eletroquímica

O efeito da concentração na *fem* da célula

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad \Delta G = -nFE \quad \Delta G^0 = -nFE^0$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q$$

Equação de Nernst

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

a 298 K

$$E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

A seguinte reação ocorrerá espontaneamente a 25°C se $[Fe^{2+}] = 0.60\text{ M}$ e $[Cd^{2+}] = 0.010\text{ M}$?



Oxidação:



$$n = 2$$

Redução: $2e^- + Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe$

$$E^0 = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - E_{Cd^{2+}/Cd}^0$$

$$E^0 = -0.44 - (-0.40)$$

$$E^0 = -0.04\text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0257\text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = -0.04\text{ V} - \frac{0.0257\text{ V}}{2} \ln \frac{0.010}{0.60}$$

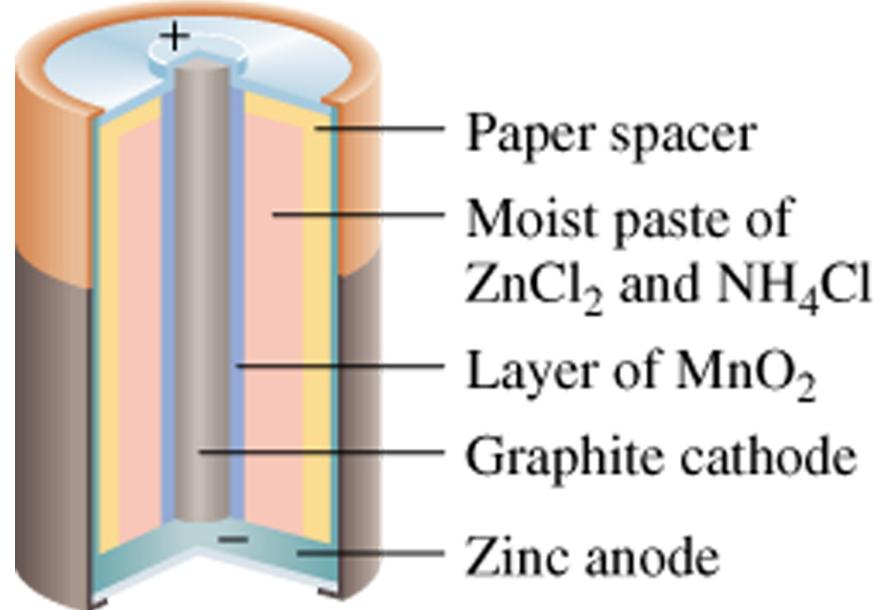
$$E = 0.013$$

$E > 0$ **Espontâneo**

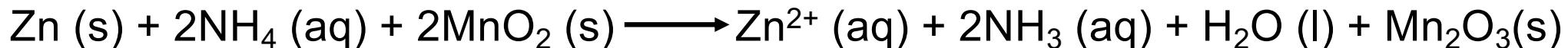
Eletroquímica

Pilhas e baterias

célula seca
Célula de Leclanché



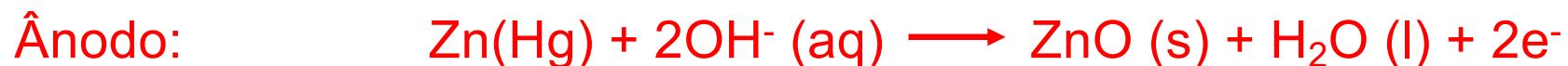
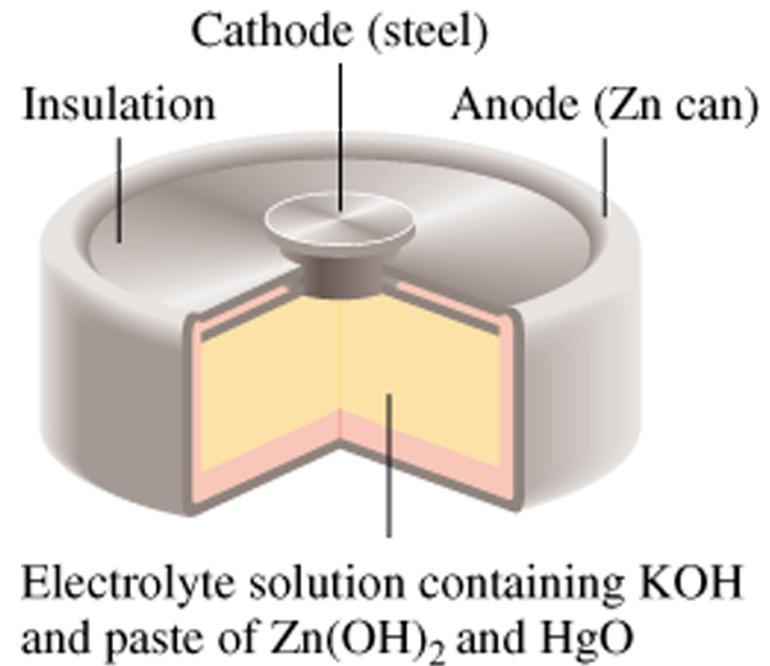
Ânodo:



Eletroquímica

Pilhas e baterias

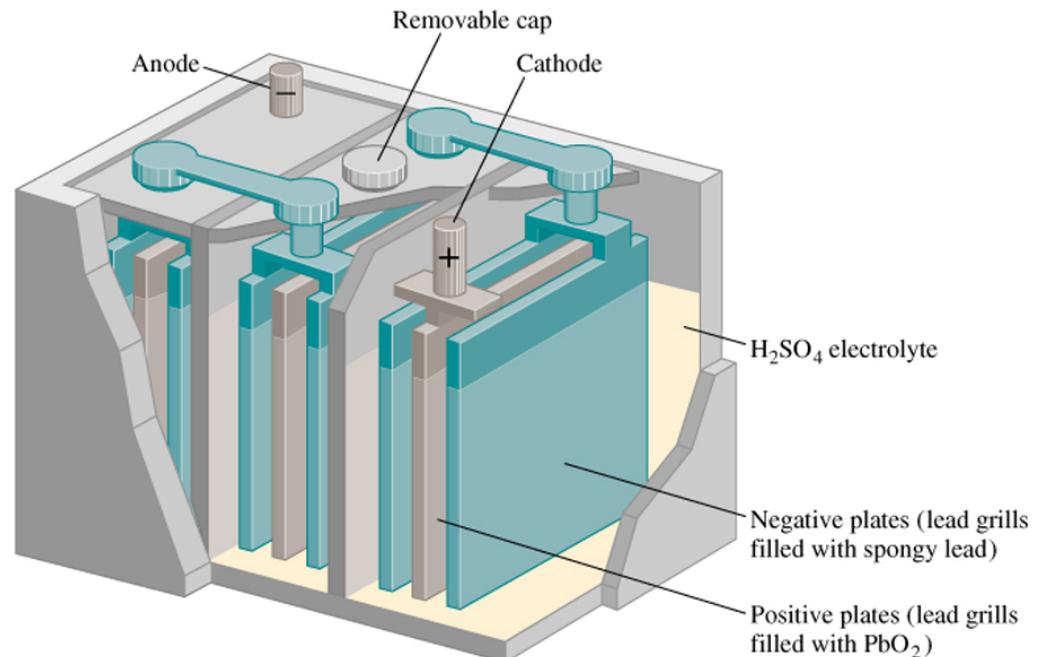
Bateria de Mercúrio



Eletroquímica

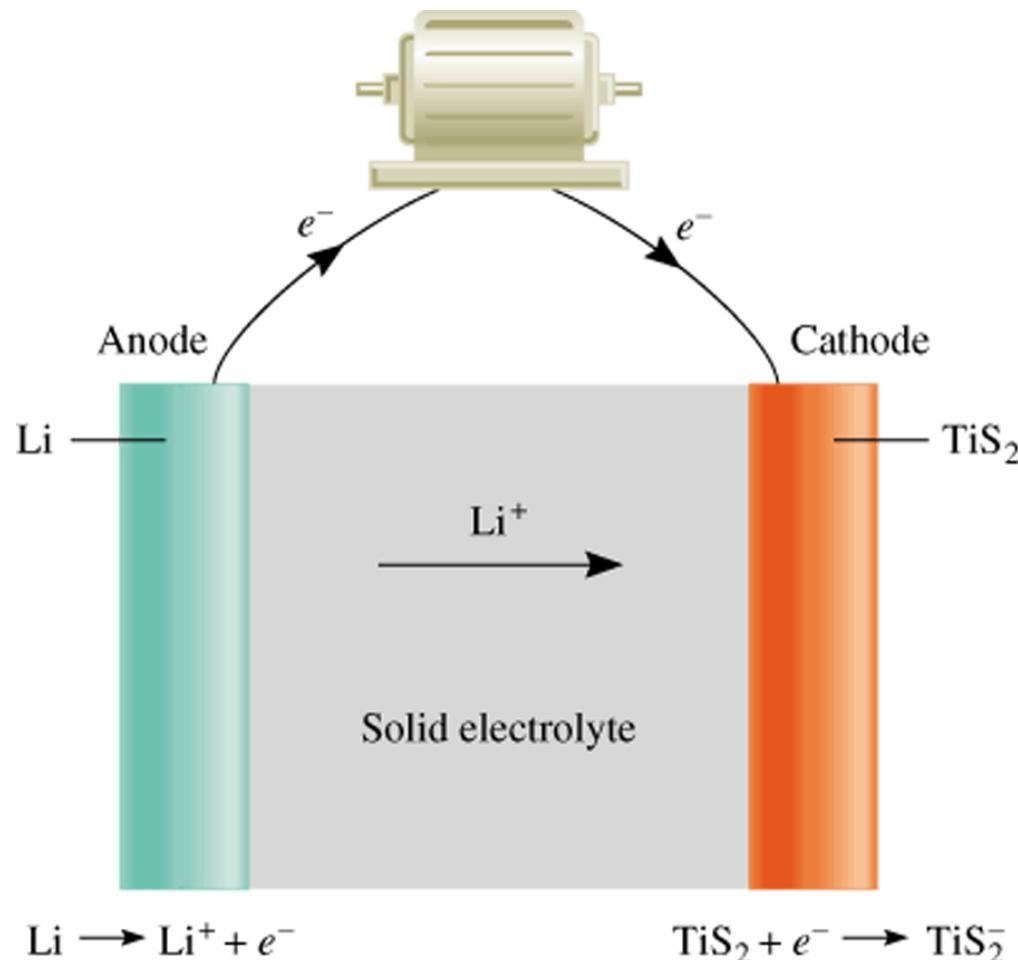
Pilhas e baterias

Acumulador de Chumbo



Eletroquímica

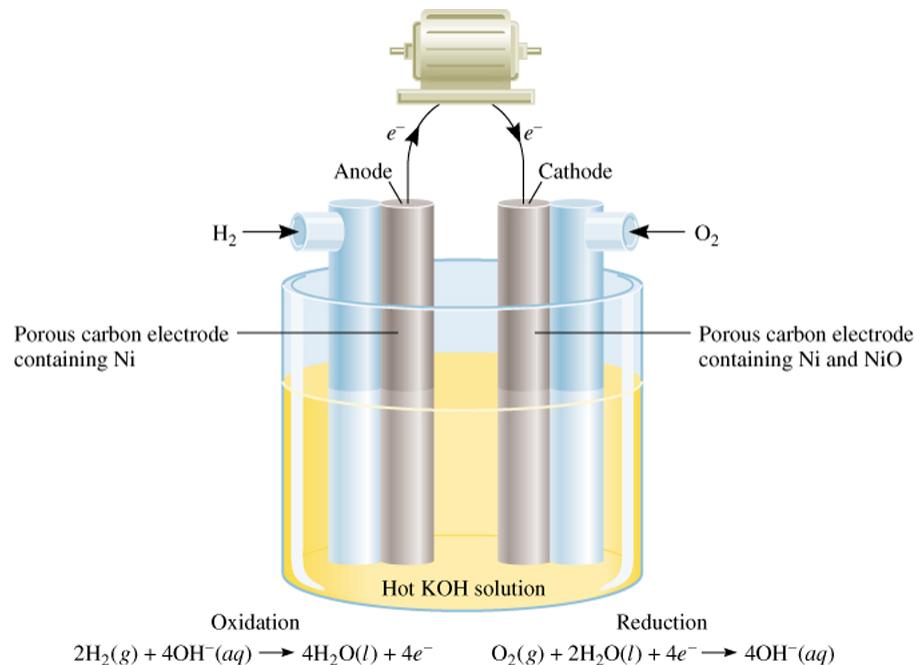
Pilhas e baterias



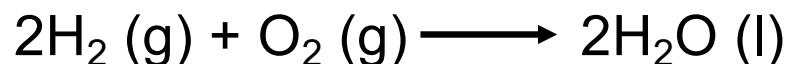
Bateria de Lítio sólido

Eletroquímica

Pilhas e baterias

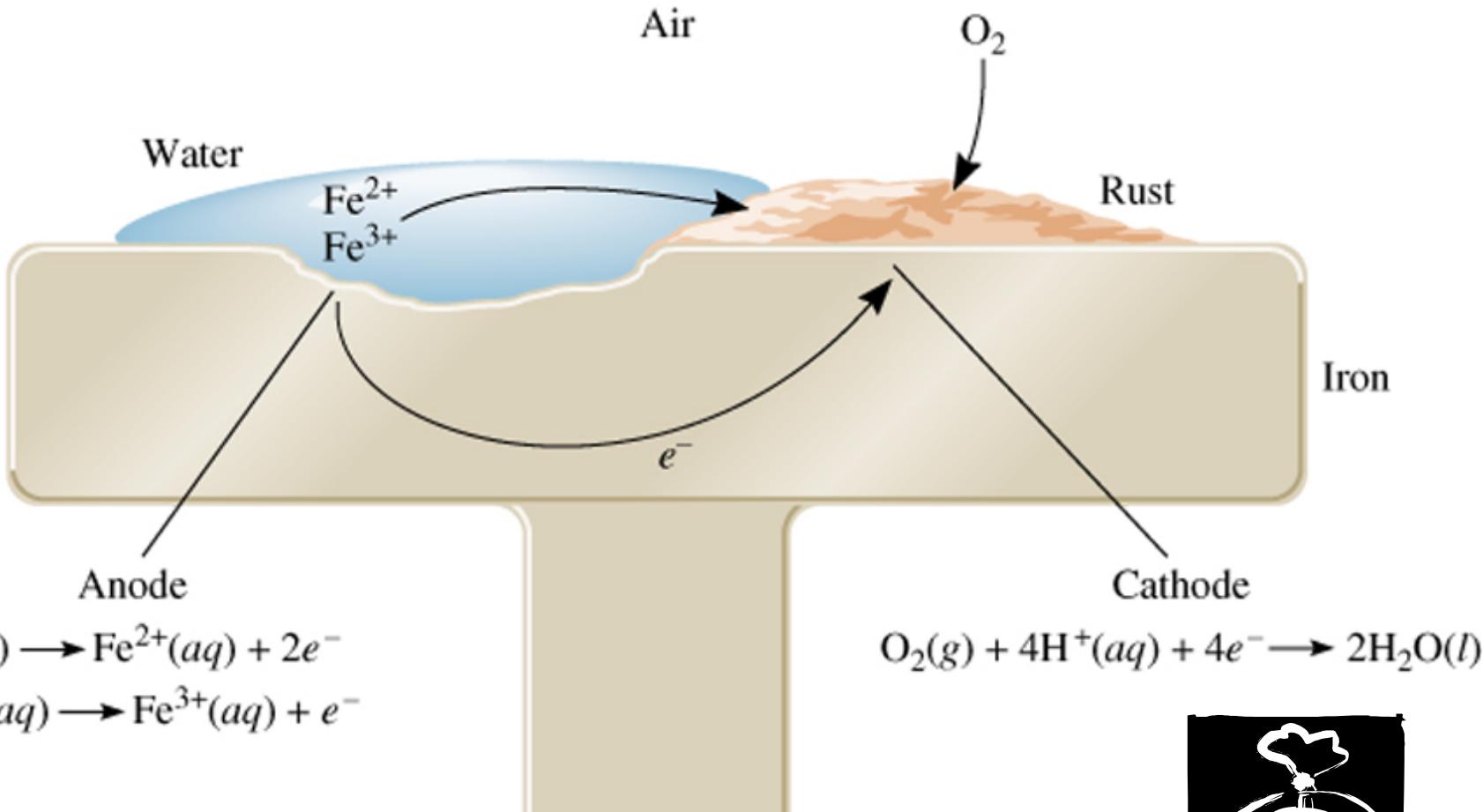


Uma célula de combustível é uma célula electroquímica que require um fornecimento constante de reagentes para continuar a funcionar



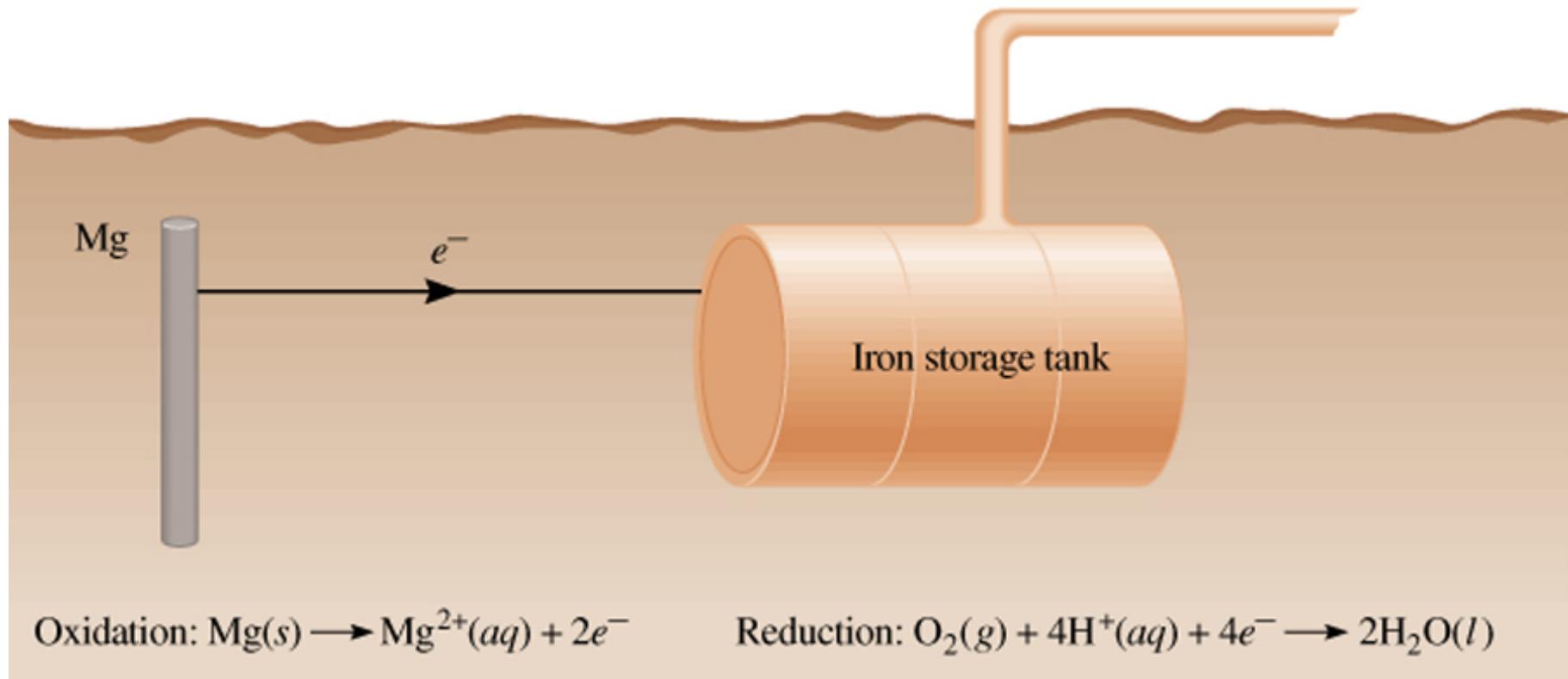
Eletroquímica

Corrosão



Electroquímica

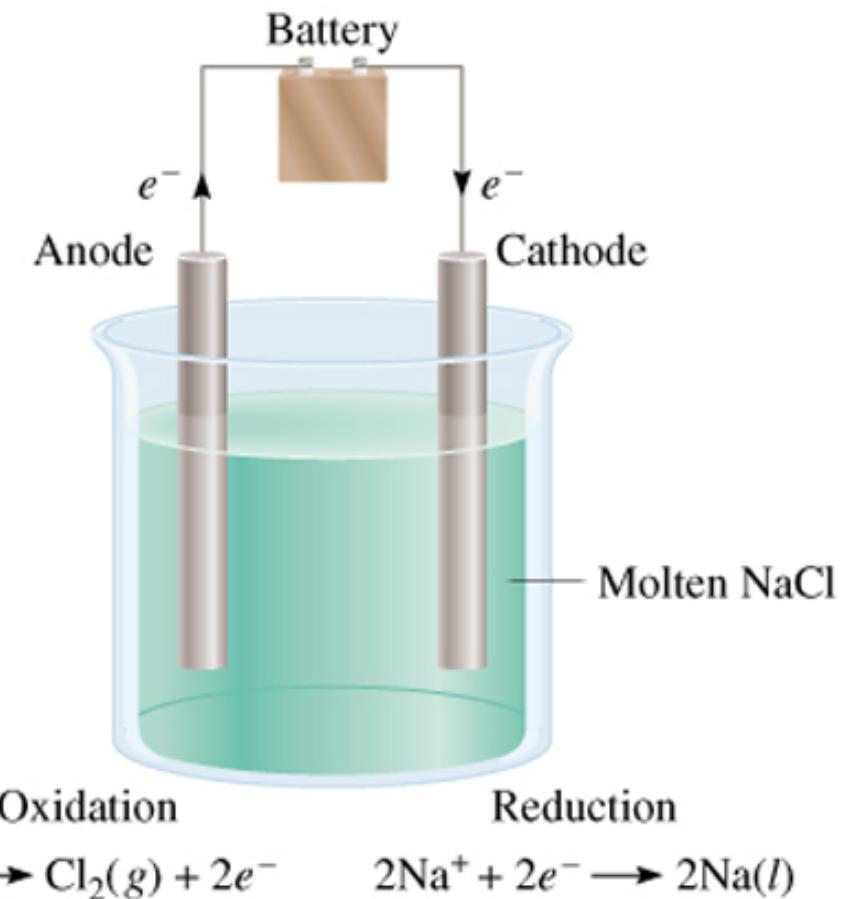
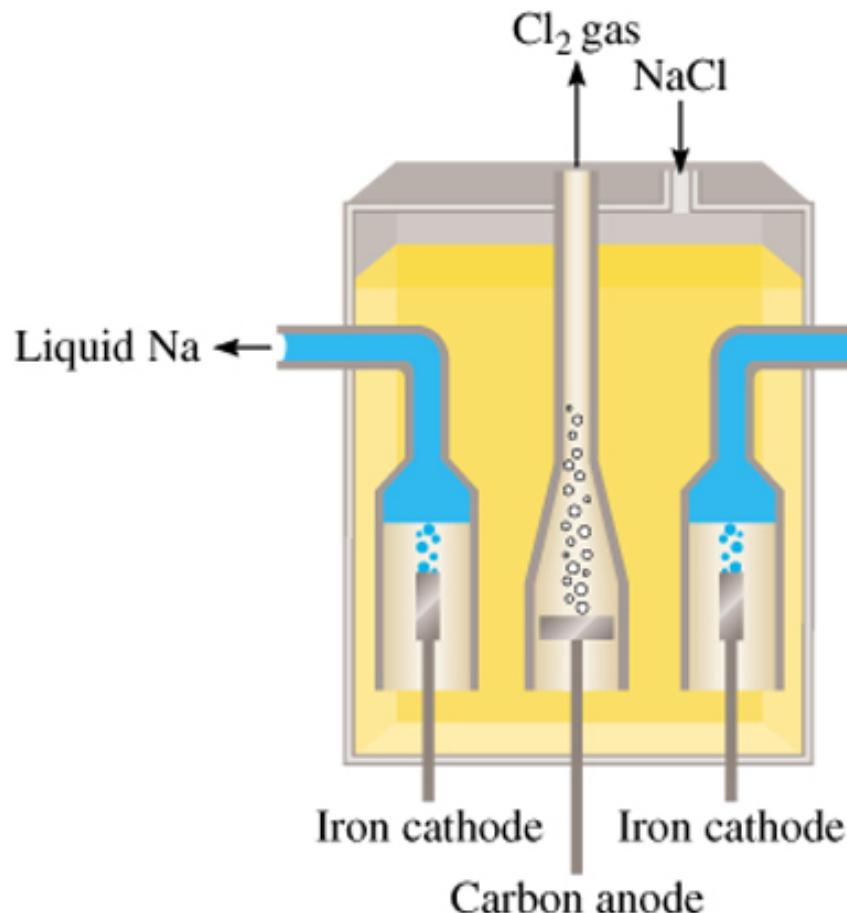
Protecção catódica de um tanque de ferro



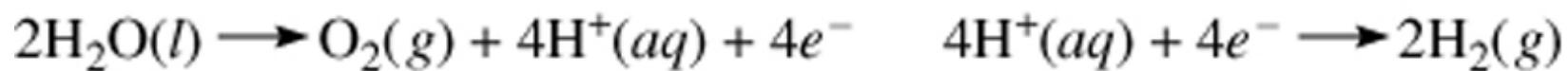
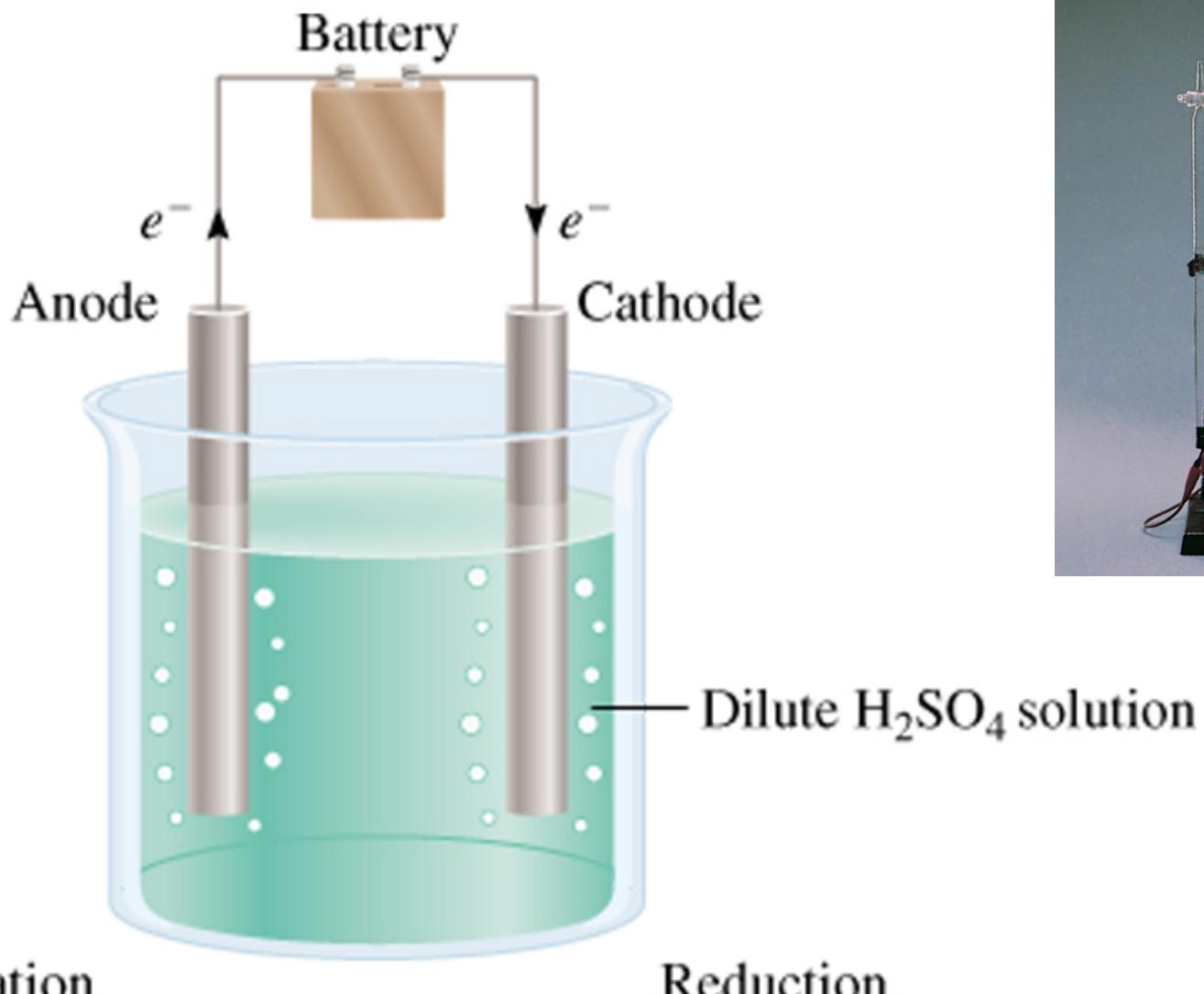
Electroquímica

Electrólise

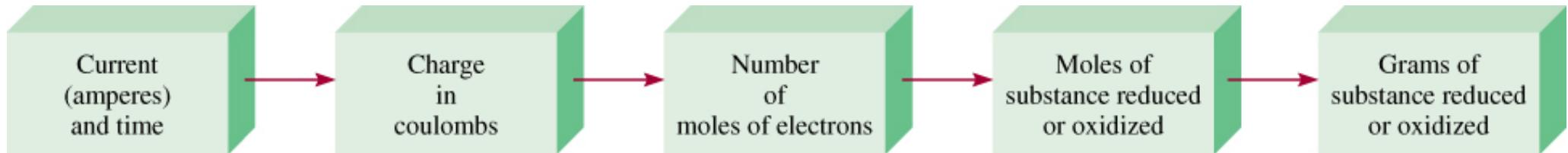
Electrólise é um processo no qual energia eléctrica é utilizada para causar uma reacção química não **espontânea**.



Electrólise da água



Electrólise e variações de massa



$$\text{carga (C)} = \text{corrente (A)} \times \text{tempo (s)}$$

$$1 \text{ mole } e^- = 96\ 500 \text{ C}$$

Quanto Ca será produzido numa célula electrolítica de CaCl_2 se se passar uma corrente de 0.452 A pela célula durante 1.5 horas?

Ânodo:



Cátodo:



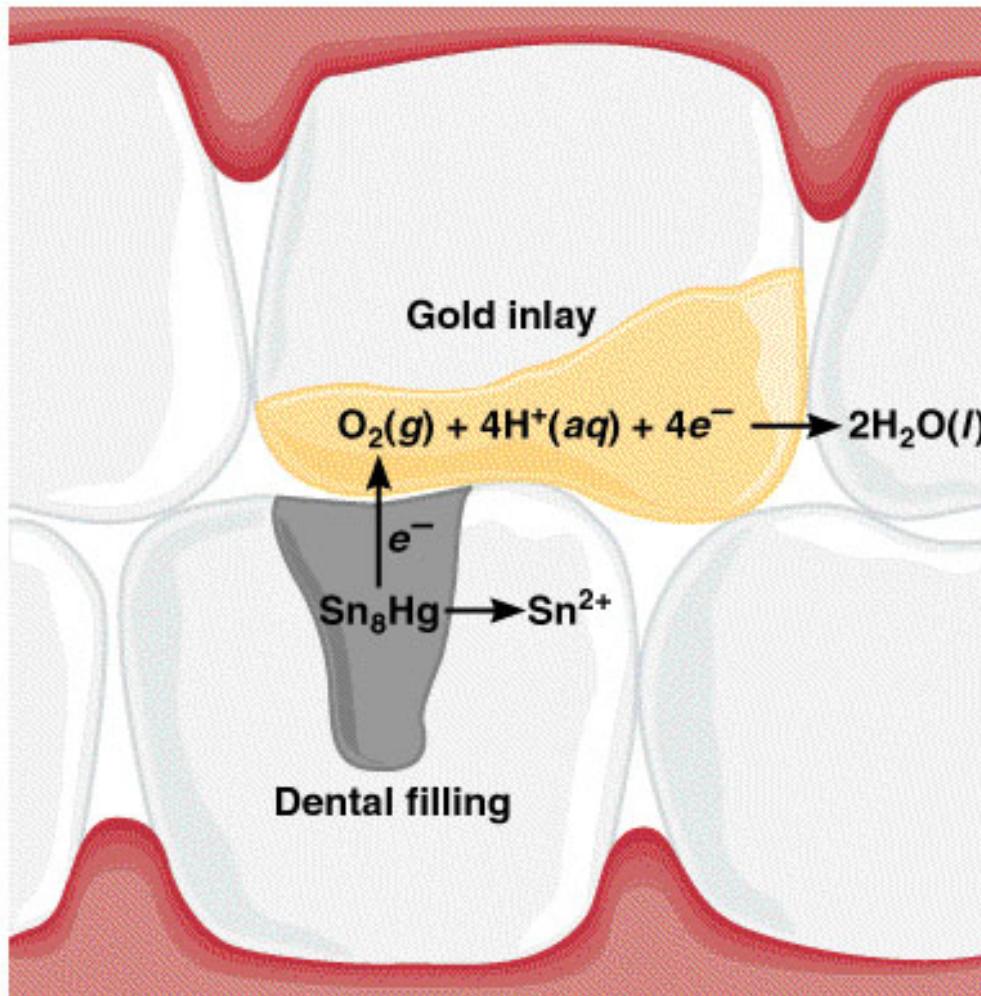
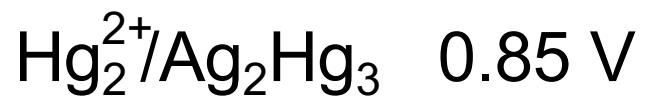
$$2 \text{ mole e}^- = 1 \text{ mole Ca}$$

$$\begin{aligned}\text{mol Ca} &= 0.452 \frac{\cancel{\text{C}}}{\cancel{\text{s}}} \times 1.5 \cancel{\text{hr}} \times 3600 \frac{\cancel{\text{s}}}{\cancel{\text{hr}}} \times \frac{1 \text{ mole e}^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ mol e}^-} \\ &= 0.0126 \text{ mol Ca}\end{aligned}$$

$$= 0.50 \text{ g Ca}$$

Chemistry In Action: Dental Filling Discomfort

Corrosion of a Dental Filling



Electroquímica

Problemas

Reacções Redox

1. Suponha que numa determinada pilha ocorre a reacção $N^{2+} + M \rightleftharpoons N + M^{2+}$, em que M designa um metal e a que corresponde uma variação de energia de Gibbs padrão de $\Delta G^{\circ} = -69233 \text{ J mol}^{-1}$, a 25°C . Calcule o valor do potencial padrão desta pilha.
2. É de 1.00 V o potencial de uma pilha constituída por um eléctrodo de grafite imerso numa solução de concentração $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ em iões Fe^{3+} e $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ em iões Fe^{2+} , e um eléctrodo de chumbo imerso numa solução de concentração 0.022 M em iões Pb^{2+} , a 25°C . A oxidação dá-se no eléctrodo de chumbo. Calcule $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$.
 $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77 \text{ V}$
3. Calcule o potencial de uma pilha constituída por um eléctrodo de cádmio mergulhado numa solução 0.20 M em iões Cd^{2+} e um eléctrodo inerte mergulhado numa solução 0.15 M em iões Fe^{2+} e 0.30 M em iões Fe^{3+} .
 $E^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})=-0.40 \text{ V}, E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77 \text{ V}$

Electroquímica

Problemas

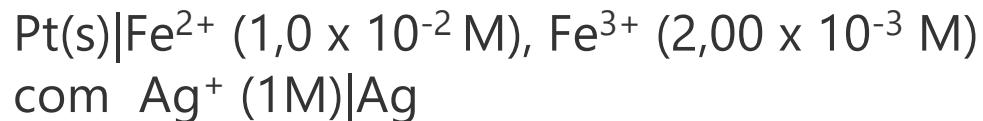
— VOLTAGE — VOLTAGE — VOLTAGE — VOLTAGE —

4. Sabendo que é de 0.955 V o potencial de uma pilha constituída por um eléctrodo de um metal X mergulhado numa solução de concentração 0.009 M em iões X^+ e um eléctrodo de níquel mergulhado numa solução de concentração 0.13 M em iões Ni^{2+} , à temperatura de 25 °C, calcule o valor da constante de equilíbrio da reacção que ocorre na pilha. O metal X comporta-se como agente redutor.
5. Calcule o potencial de uma pilha constituída por um eléctrodo de prata imerso numa solução saturada em Ag_2CrO_4 e um eléctrodo de zinco imerso numa solução de concentração 0.1 M em iões Zn^{2+} , a 25 °C.
 $E^{\circ}(Ag^+/Ag)=0.80\text{ V}$, $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn)=-0.76\text{ V}$
 $K_{ps}(Ag_2CrO_4)=1.9 \times 10^{-12}$

Responda às seguintes questões com base nas constantes do produto de solubilidade e nos dados de potencial de redução padrão fornecidos

$$K_{ps}(\text{AgBr}) = 5,2 \times 10^{-13} \quad E^0 \text{ Ag}^+/\text{Ag} = + 0,80 \text{ V} \quad E^0 \text{ Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = + 0,77 \text{ V}$$

Considere a pilha constituída pelo acoplamento das semi-células



A 25 °C o valor do potencial padrão de redução da pilha assim formada será. $E^0 =$

Calcule o quociente da reacção que ocorre na pilha, Q

A pilha apresenta uma diferença de potencial $E =$

Considere agora uma nova pilha onde se utilizou uma solução saturada de AgBr no eléctrodo de prata mantendo todas as outras condições constantes.

A nova pilha assim formada tem uma força electromotriz de $E =$

No cátodo desta nova pilha ocorre a seguinte semi-reacção de redução

Enquanto no ânodo a semi-reacção de oxidação é