



INSTITUTO FEDERAL FARROUPILHA
DISCIPLINA: QUÍMICA

Eletroquímica: células galvânicas

Vanize Caldeira da Costa

Pelotas, novembro de 2021

Eletrquímica

Estuda a interação entre a corrente elétrica e as reações químicas que envolvem a transferência de elétrons (reações de oxirredução)

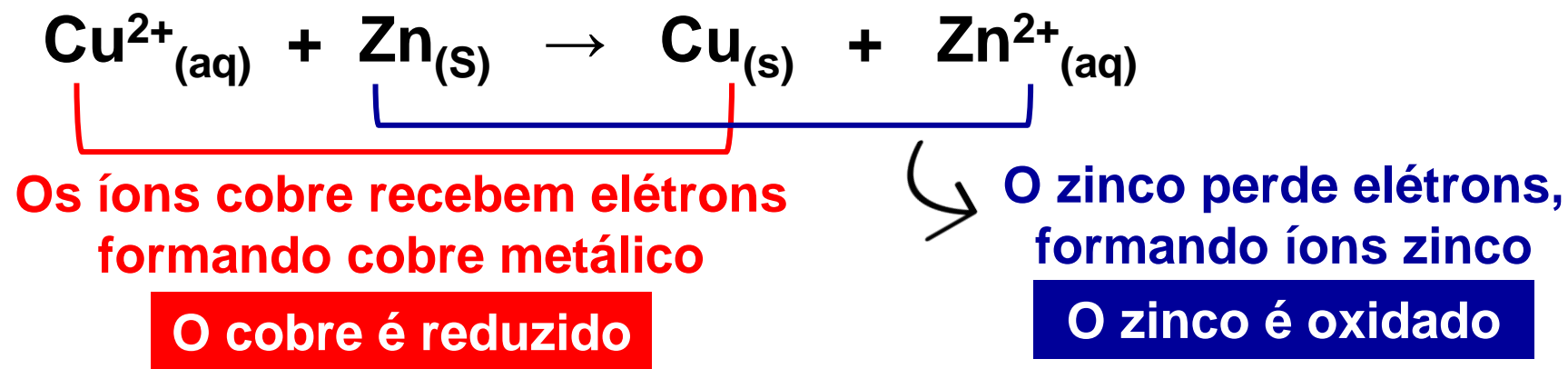
- O uso das reações químicas espontâneas para produzir eletricidade;
- O uso da eletricidade para forçar a ocorrência de reações de oxirredução que não ocorrem espontaneamente;
- A corrosão sofrida por certos metais, bem como os meios para tentar retardá-la ou evitá-la.



Eletroquímica

Reações de oxirredução – envolvem a transferência de elétrons

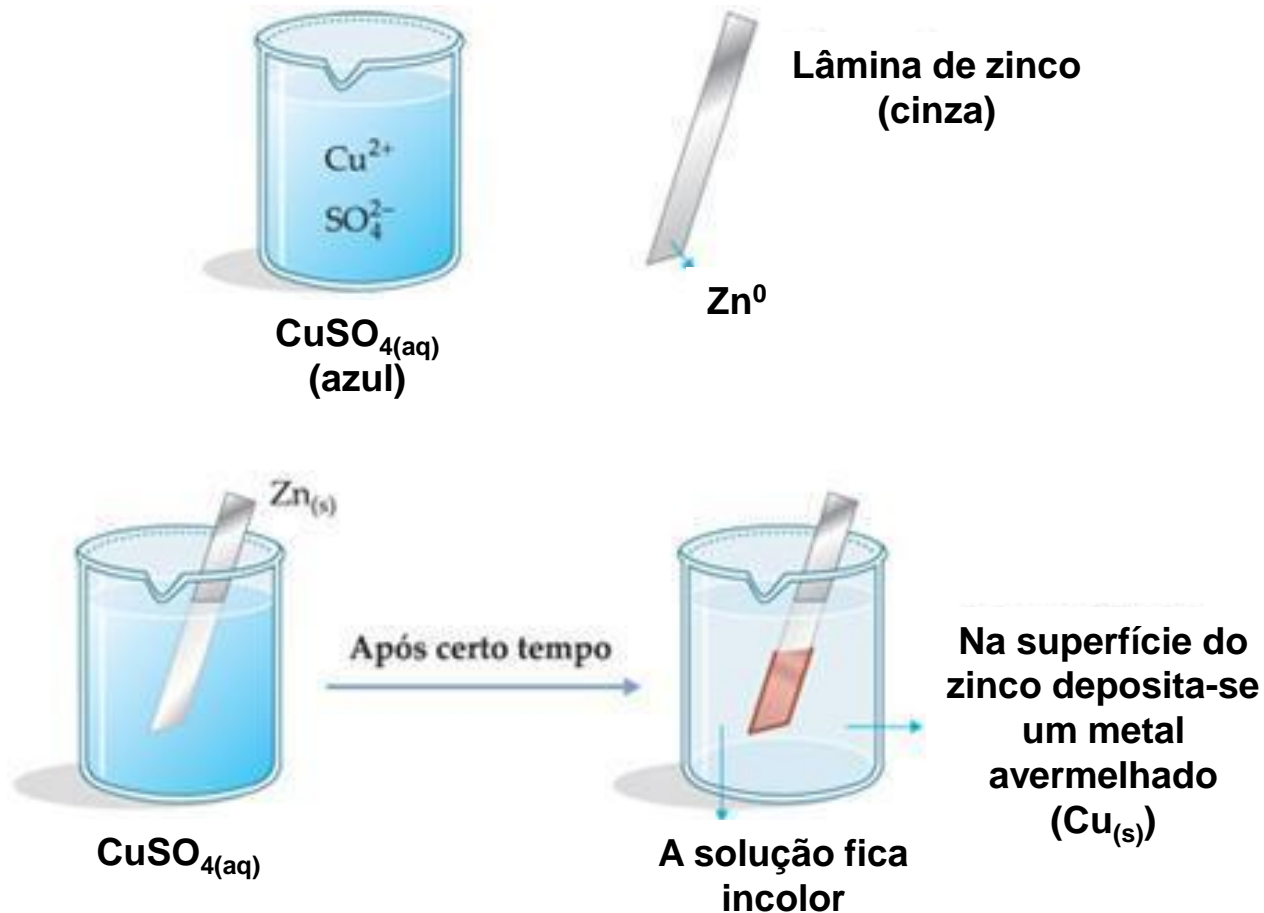
- A espécie que **recebe** elétrons é **reduzida**;
- A espécie que **perde** elétrons é **oxidada**.



Quando o processo é espontâneo, e a redução e a oxidação ocorrem em regiões fisicamente separadas, a reação pode produzir trabalho e forçar os elétrons a percorrerem um circuito externo, gerando corrente elétrica

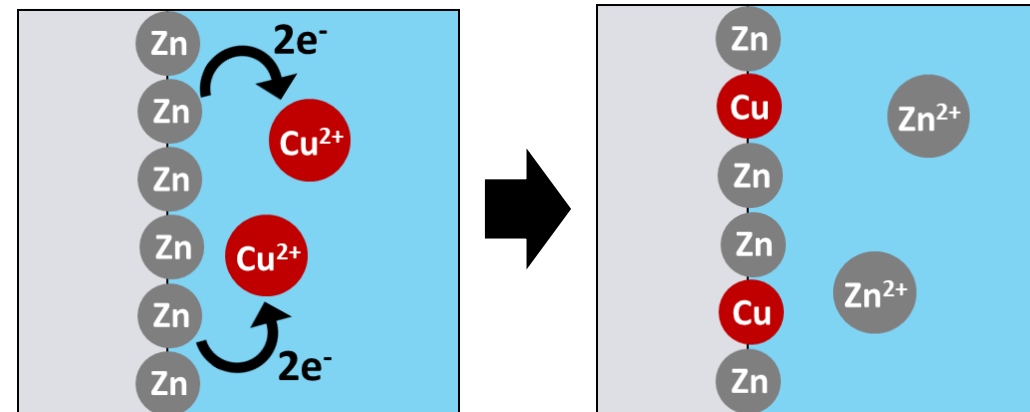
↪ **Célula galvânica**

Células galvânicas



Fonte: <http://moz-artigos.blogspot.com/2013/06/resumo-de-quimica-2-2-bimestre.html>

**Embora energia seja liberada como calor,
nenhum trabalho elétrico é feito**



- Elétrons são transferidos dos átomos de Zn para os íons Cu^{2+} , o que ocasiona a redução dos íons Cu^{2+} a átomos de Cu, os quais se depositam na superfície do zinco ou no fundo do béquer;
- A lâmina de zinco perde massa lentamente à medida que seus átomos doam elétrons para o cobre e são oxidados a íons Zn^{2+} , os quais passam para a solução.

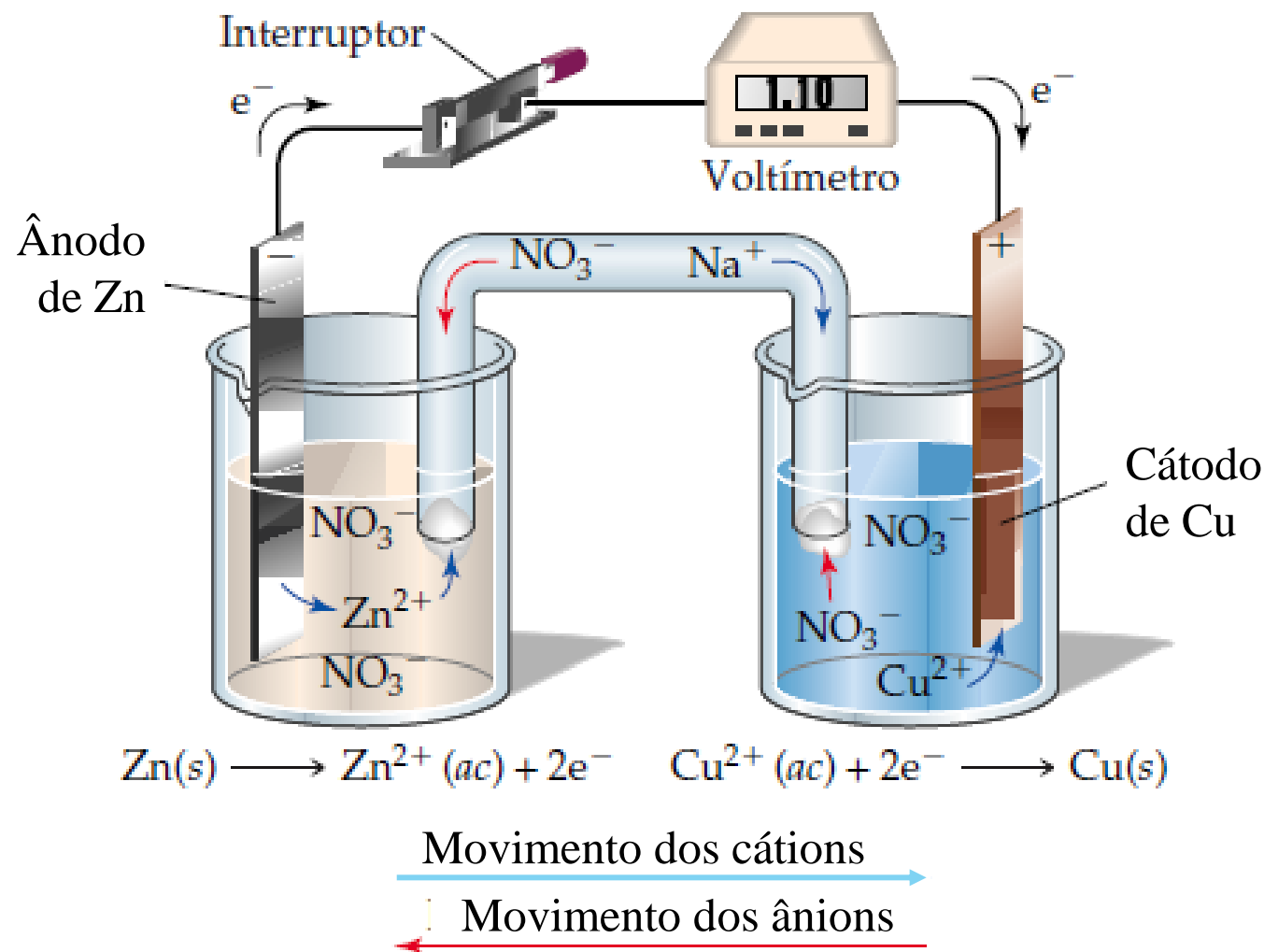
Estrutura das células galvânicas

Célula galvânica

A transferência de elétrons ocorre ao longo de um caminho externo, e não diretamente entre os reagentes, visto que estes não estão em contato direto

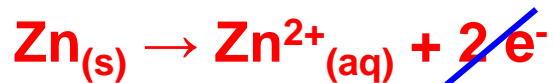
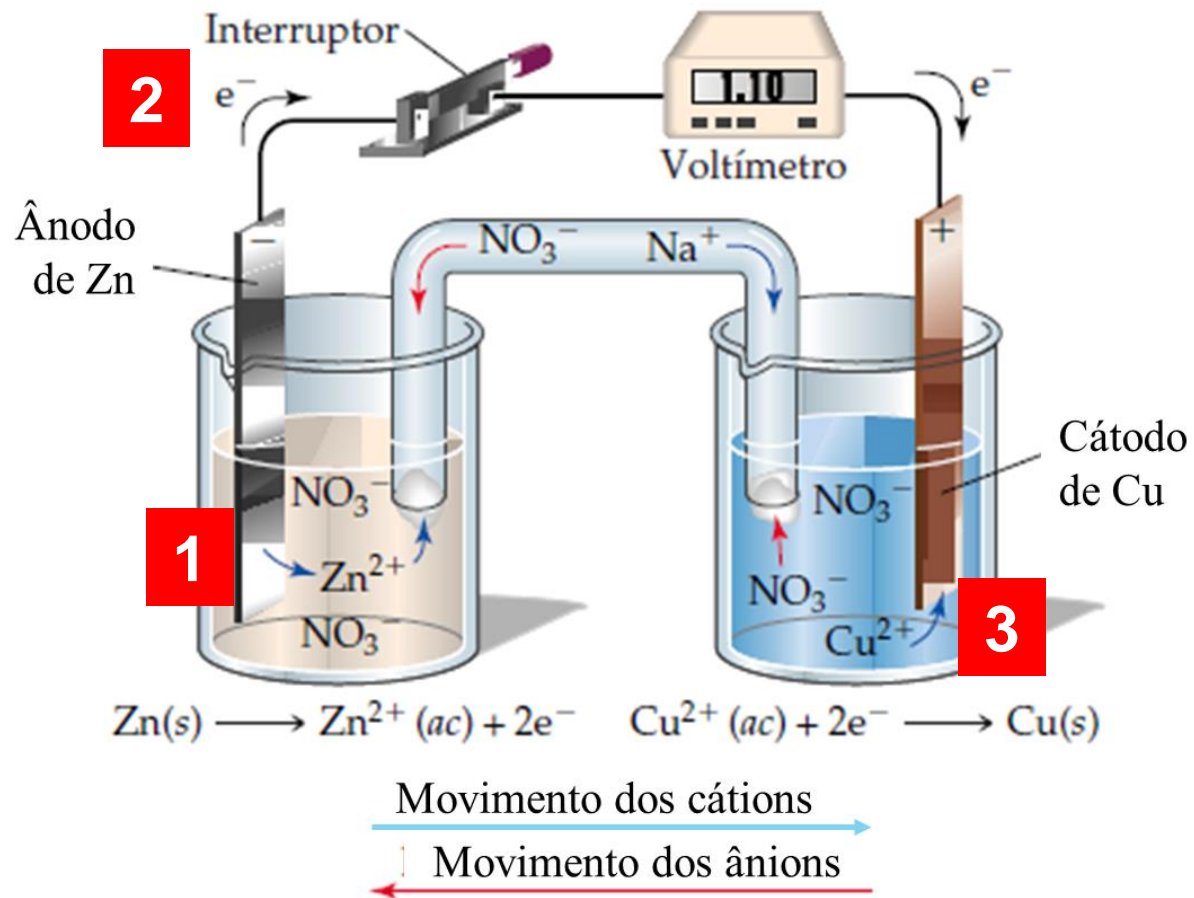
Os elétrons realizam trabalho

Energia química é convertida em energia elétrica



Fonte: BROWN et al., 2007.

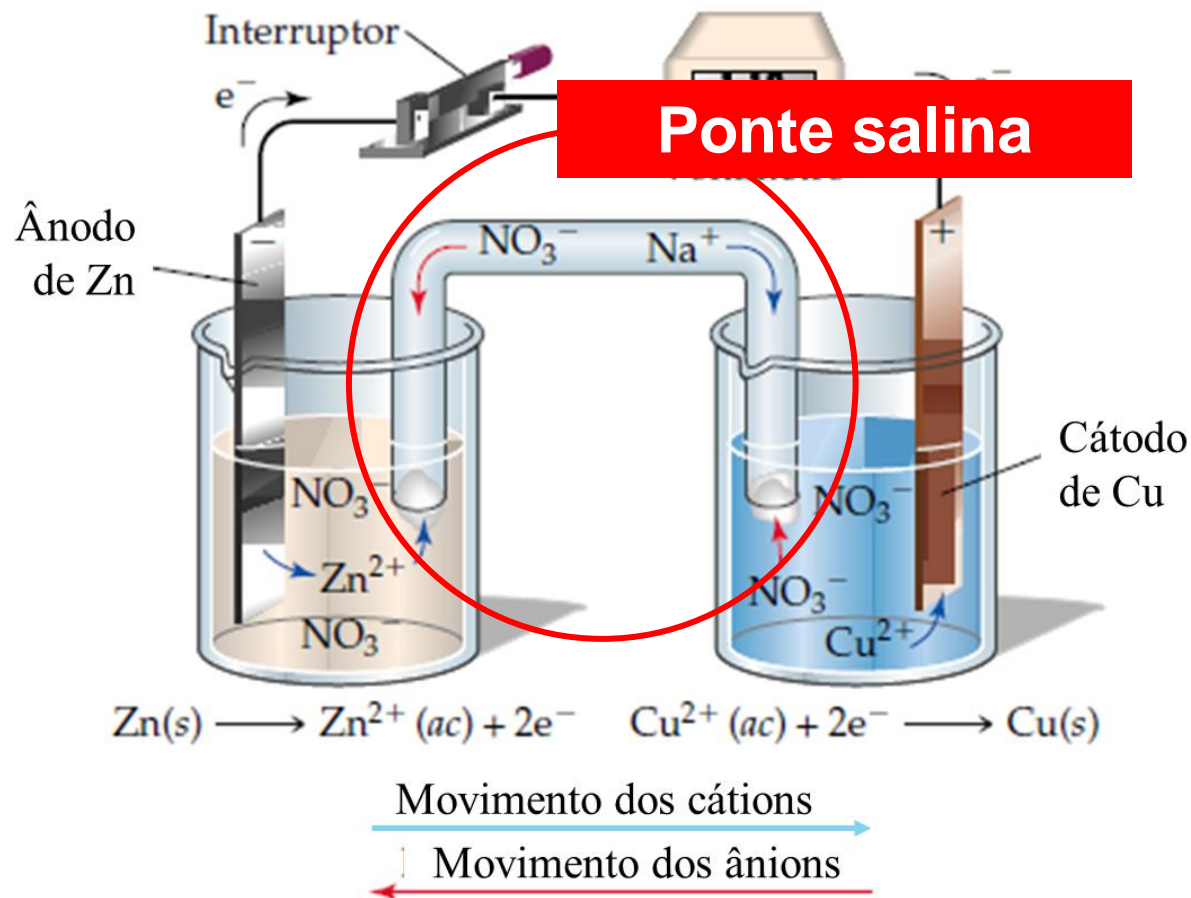
Estrutura das células galvânicas



1. Um átomo neutro de Zn^0 passa para a solução e deixa dois elétrons na placa de zinco;
2. Esses dois elétrons saem espontaneamente para o circuito externo e chegam até a placa de cobre;
3. Um íon Cu^{+2} dirige-se para a placa e captura os dois elétrons;
4. O átomo neutro de Cu^0 formado deposita-se no eletrodo.

Estrutura das células galvânicas

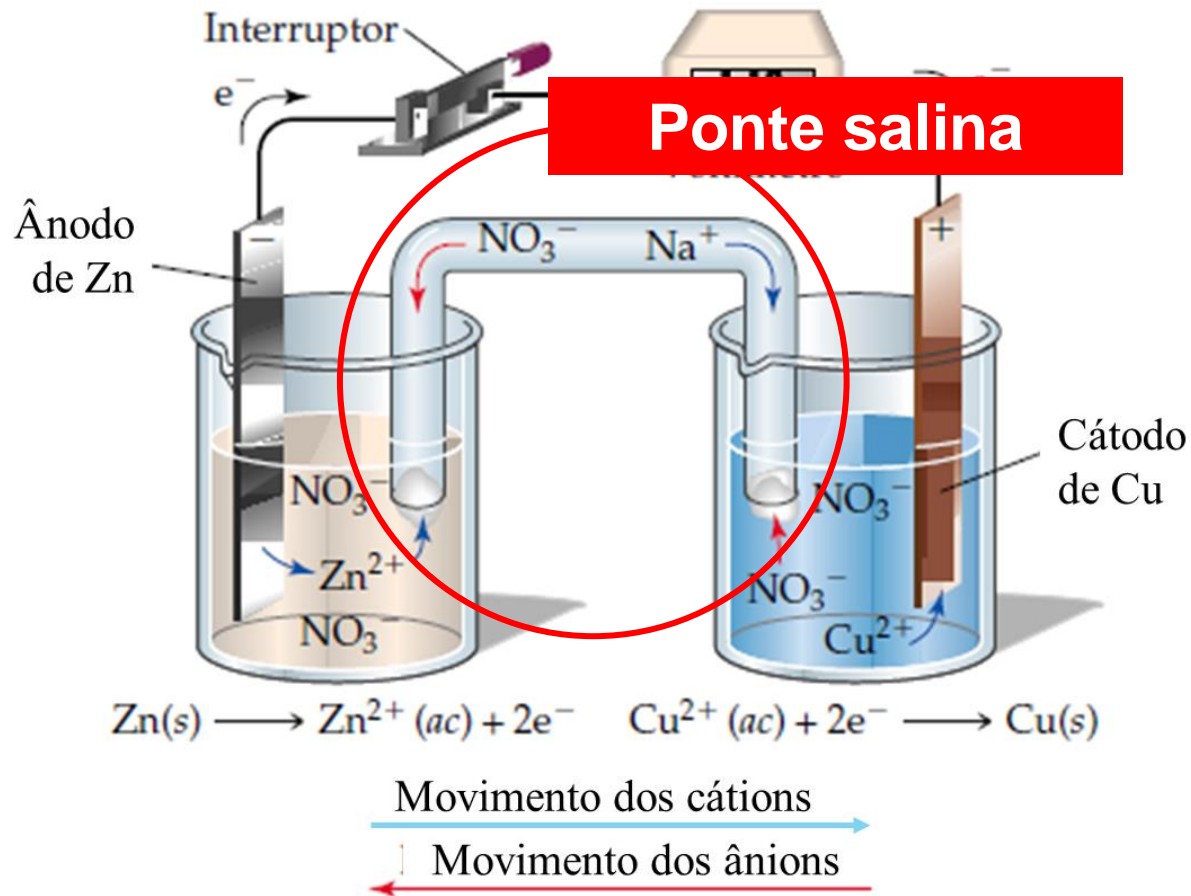
Como o Zn é oxidado, íons Zn^{2+} são incorporados na solução. Assim, deve haver algum meio para que os íons positivos migrem para fora do compartimento ou para que íons negativos entrem.



A redução do Cu^{2+} remove carga positiva da solução e deixa um excesso de carga negativa. Assim, íons positivos devem entrar no compartimento ou íons negativos devem sair.

Para que uma célula voltaica funcione, as soluções das duas semicelas devem permanecer eletricamente neutras

Estrutura das células galvânicas

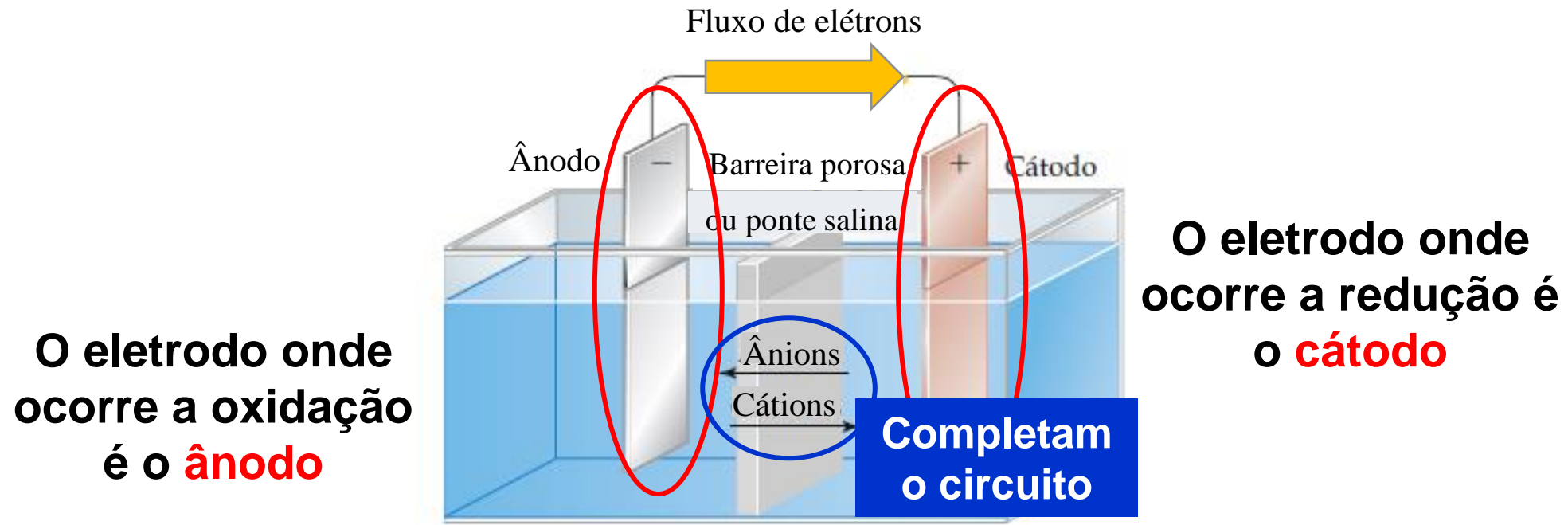


Permite a migração de íons, o que mantém a neutralidade elétrica das soluções das semicelas

Contém uma solução de um eletrólito incorporada em um gel

A medida que a oxidação e a redução ocorrem nos eletrodos, os íons da ponte salina se movem para neutralizar a carga gerada nos compartimentos da cela

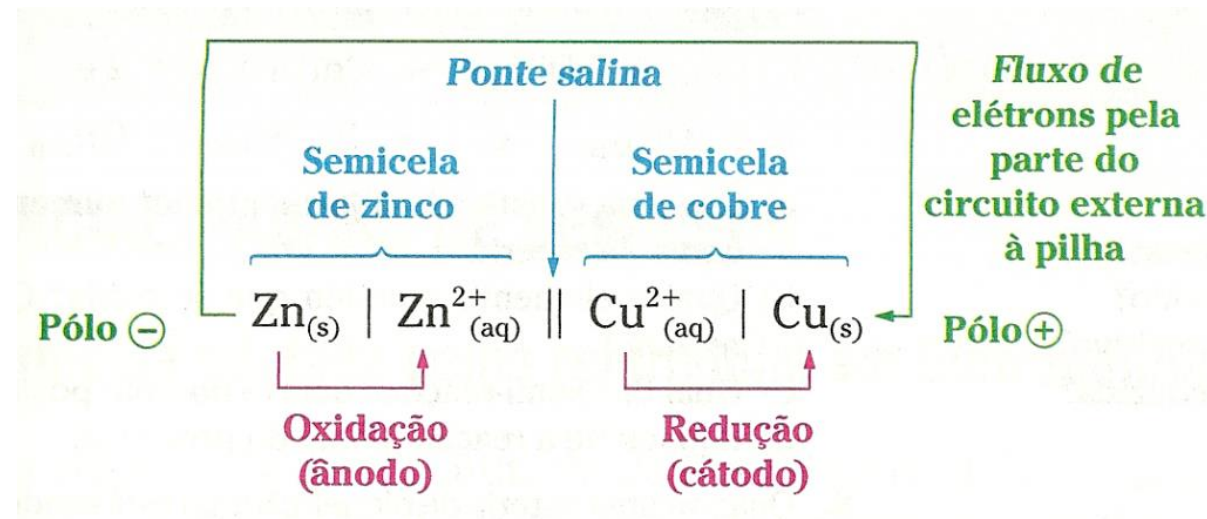
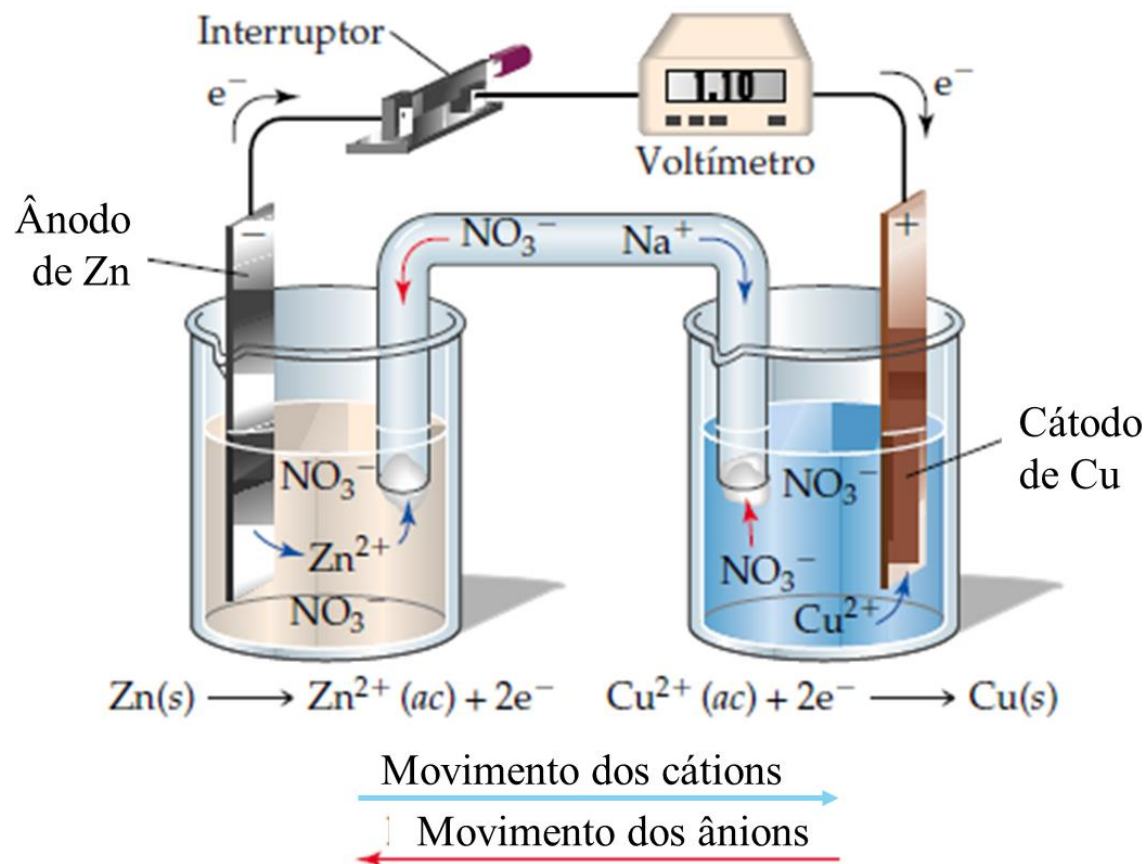
Estrutura das células galvânicas



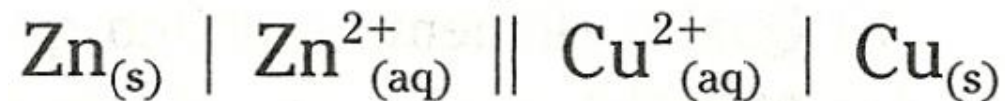
Adaptado de: BROWN et al., 2007.

- Os elétrons fluem do ânodo para o cátodo através do circuito externo;
- Como os elétrons carregados negativamente fluem do ânodo para o cátodo, o ânodo de uma célula voltaica é rotulado com um sinal negativo e o cátodo com um sinal positivo.

Representação das células galvânicas

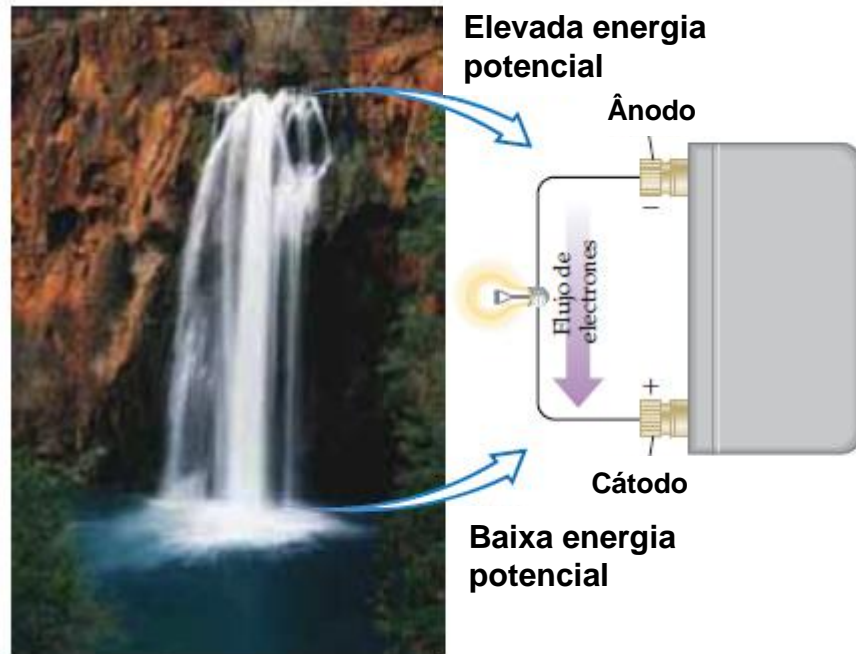


Do lado esquerdo é representada a semicela em que ocorre a oxidação (ânodo) e, do lado direito, a semicela em que ocorre a redução (cátodo)



Cada um dos dois compartimentos da célula voltaica é uma *semicela*

Força eletromotriz de uma cela



Adaptado de: BROWN et al., 2007.

A energia potencial dos elétrons no ânodo de uma cela galvânica é maior do que no cátodo, por isso, os elétrons fluem espontaneamente do ânodo para o cátodo ao longo de um circuito externo

A diferença na energia potencial por carga elétrica (a diferença de potencial) entre dois eletrodos é medida em unidades de volt (V)

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

Força eletromotriz, fem

Força eletromotriz de uma cela

A diferença de potencial associada à processos de oxirredução que ocorrem espontaneamente tem um valor positivo

fem

- Reações específicas realizadas no cátodo e no ânodo;
- Concentrações dos reagentes e produtos;
- Temperatura.

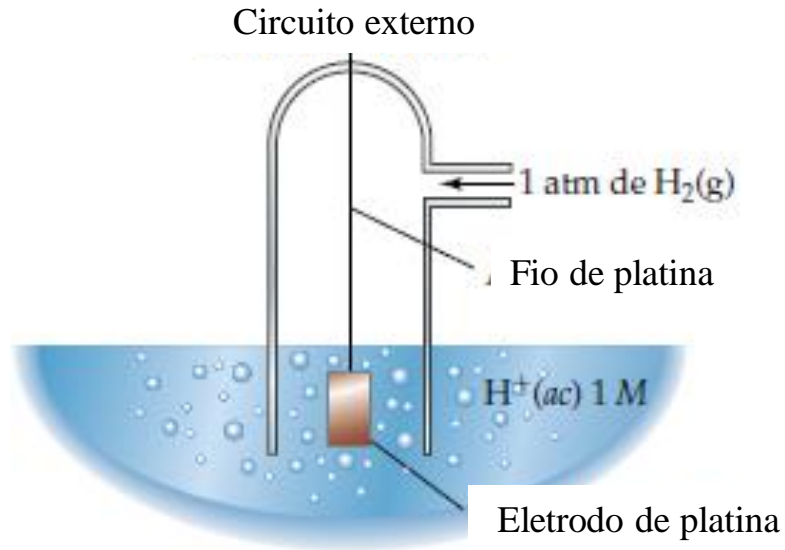
O potencial padrão de redução de cada semicela é obtido experimentalmente e, em seguida, o potencial padrão da cela é determinado com base nesses potenciais de semicela

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

Condições padrão:

- Concentração dos reagentes e produtos - 1 mol/L;
- Gases – 1 atm;
- Temperatura – 25°C.

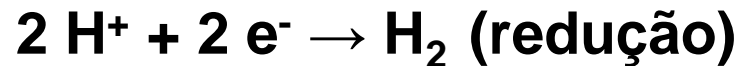
Potencial padrão de semicela



Adaptado de: BROWN et al., 2007.

Não é possível medir diretamente o potencial de redução padrão de uma semicela. Entretanto, se um potencial de redução padrão é atribuído a uma certa semirreação de referência, então os potenciais padrão de redução de outras semirreações podem ser determinados com relação àquela referência

Se essa semicela atuar como **cátodo**:

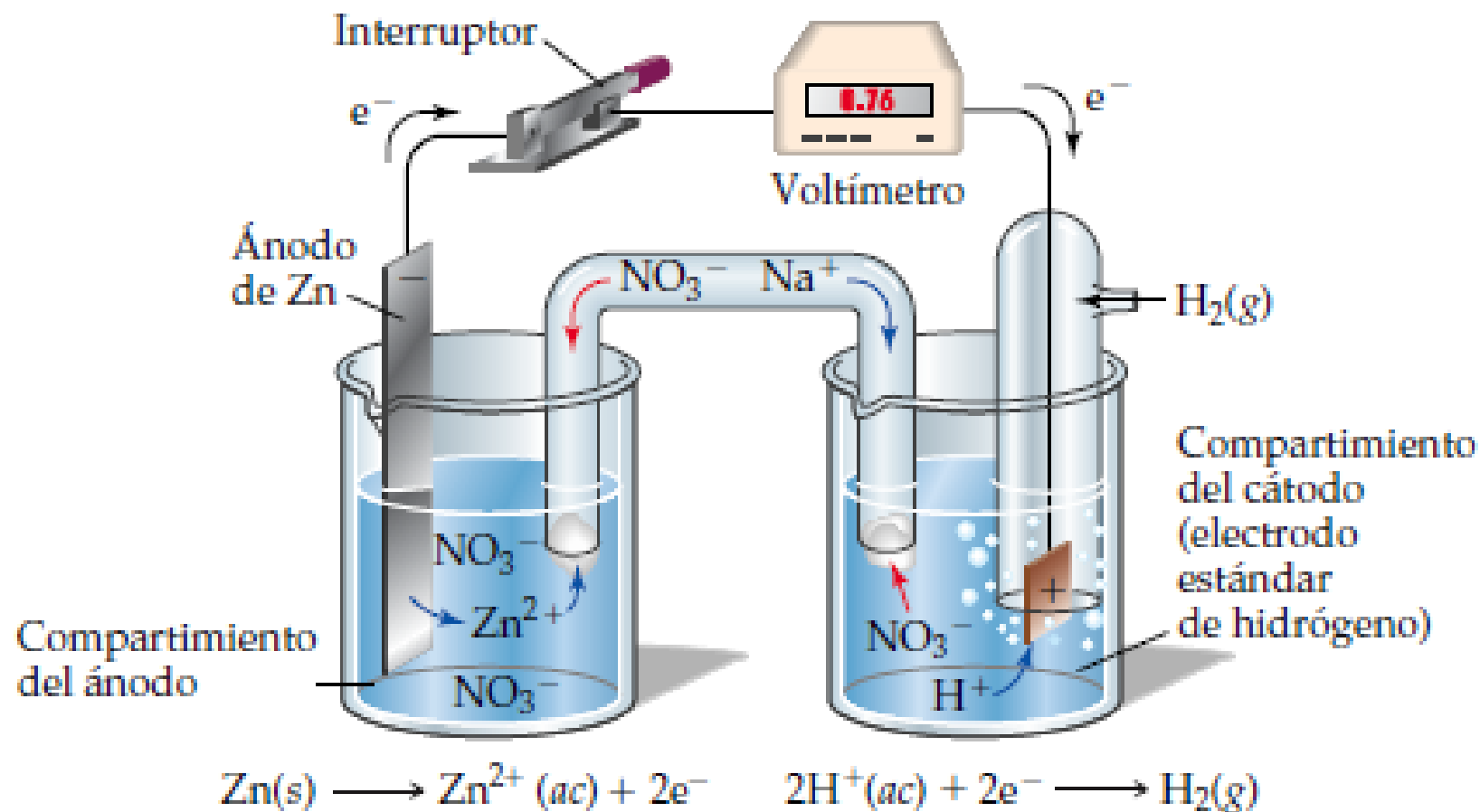


Se essa semicela atuar como **ânodo**:



**Potencial padrão de
redução do eletrodo de
hidrogênio: 0 V**

Potencial padrão de semicela



Fonte: BROWN et al., 2007.

Potencial padrão de semicela

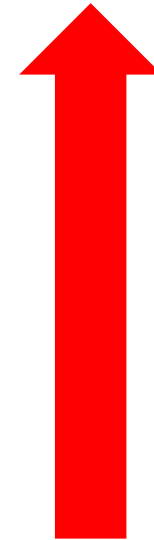
Potenciais padrão de redução em água a 25 °C

Cresce a
tendência de
sofrer oxidação
(cresce caráter
redutor)



Potencial (V)	Semirreação de redução
+2.87	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{ac})$
+1.51	$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac})$
+1.33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + 14\text{H}^+(\text{ac}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.23	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.06	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{ac})$
+0.96	$\text{NO}_3^-(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+0.80	$\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$
+0.77	$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$
+0.68	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$
+0.59	$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{ac})$
+0.54	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{ac})$
+0.40	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{ac})$
+0.34	$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0	$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0.83	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$
-2.71	$\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$
-3.05	$\text{Li}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$

Cresce a
tendência de
sofrer redução
(cresce caráter
oxidante)



Esponaneidade das reações de oxirredução

Em uma reação de oxirredução que ocorre espontaneamente, os elétrons são transferidos de uma espécie com menor potencial de redução para outra com maior potencial de redução. Assim, a diferença de potencial para esse processo terá um valor positivo

Reação espontânea:

$$E^{\circ}_{\text{espécie que recebe eletrón(s)}} - E^{\circ}_{\text{espécie que perde elétron(s)}} > 0$$

Reação não-espontânea:

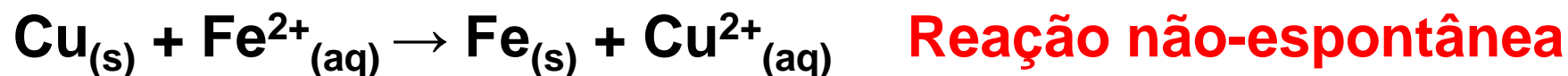
$$E^{\circ}_{\text{espécie que recebe eletrón(s)}} - E^{\circ}_{\text{espécie que perde elétron(s)}} < 0$$

Esponaneidade das reações de oxirredução

Exemplos



$E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ} (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = + 0,34 - (- 0,44) = \boxed{+ 0,78 \text{ V}}$



$E^{\circ} (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = - 0,44 - (+ 0,34) = \boxed{- 0,78 \text{ V}}$



**Espécie que
recebe
elétrons**



**Espécie que
perde
elétrons**