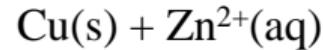
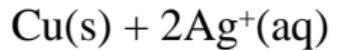


Potencial de Eletrodos

Fábio Lima

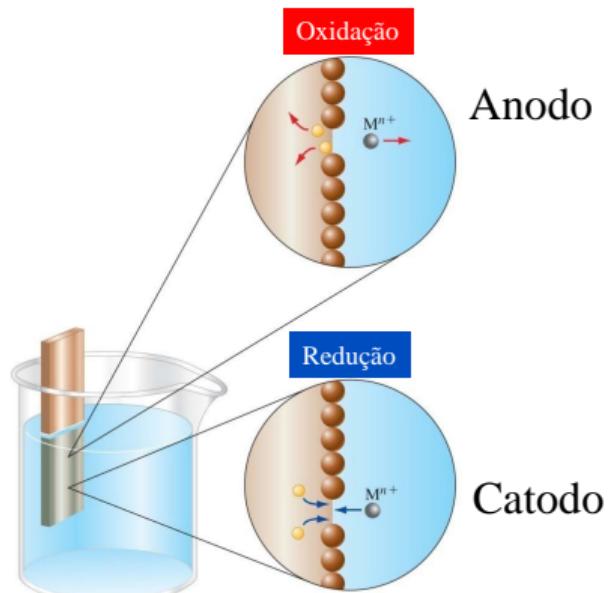
Potenciais de Eletrodo e Sua Determinação



(a) (b)

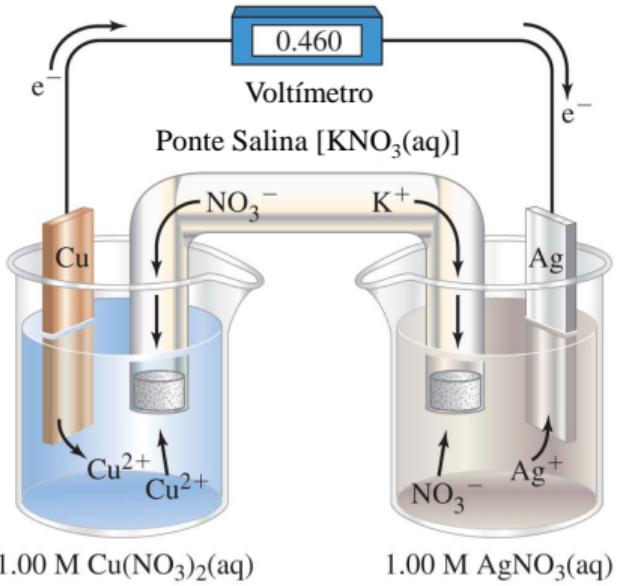
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Uma Meia-Célula Eletroquímica



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Uma Célula Eletroquímica

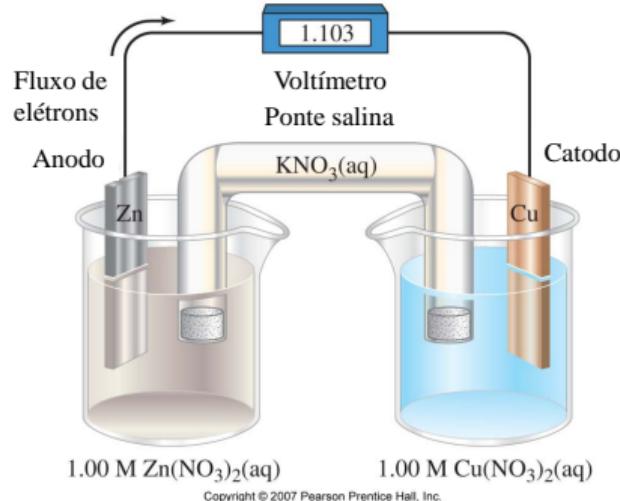


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

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

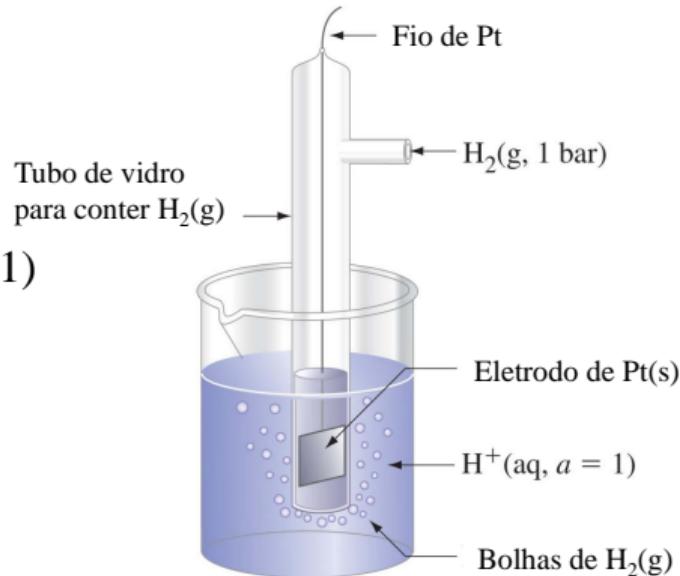
- ◆ A “voltagem” de células, ou seja, as *diferenças* de potencial entre eletrodos, estão entre as medidas científicas mais precisas.
- ◆ Porém, é difícil determinar o potencial de um eletrodo individual.
- ◆ Escolhe-se, portanto, um zero arbitrário.

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

Eletrodo Padrão de Hidrogênio



Pt|H₂(g, 1 bar)|H⁺(a = 1)

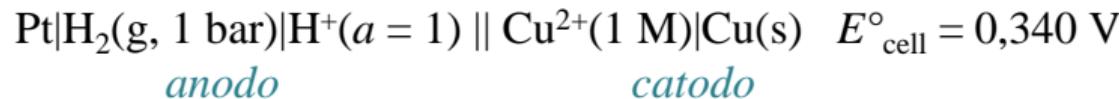


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

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).

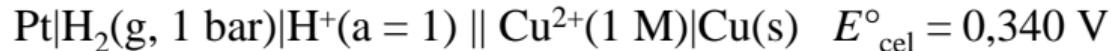
Pares de Redução



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

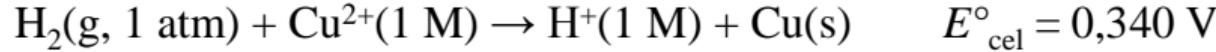


$$E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}}$$

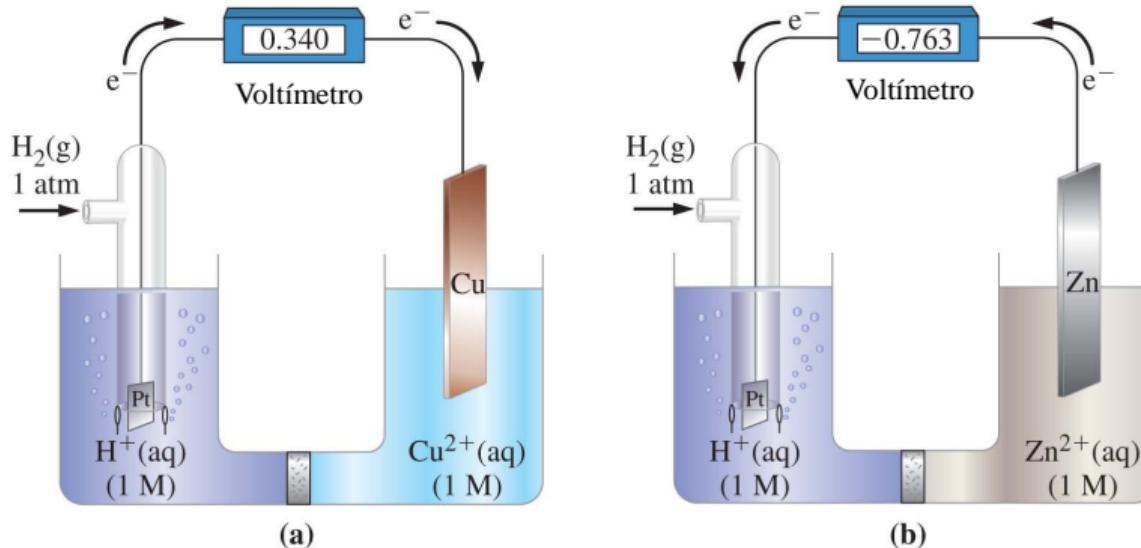
$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

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

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



Determinação do Potencial de Redução Padrão



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) |
|--|---------------|
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ | +0,34 |
| $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ | 0,00 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ | -0,76 |

↑ Poder oxidante do íon ↓ Poder redutor do elemento

Alguns potenciais padrão de eletrodo (redução) a 25ºC

| 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 |

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

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

| Semi-reação de redução | E°, V |
|--|---------------------|
| $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO(g)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$ | +0.956 |
| $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag(s)}$ | +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 |
| $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu(s)}$ | +0.340 |
| $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O(l)} + \text{SO}_2(\text{g})$ | +0.17 |
| $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ | +0.154 |
| $\text{S(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S(g)}$ | +0.14 |
| $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$ | 0 |
| $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb(s)}$ | -0.125 |
| $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn(s)}$ | -0.137 |
| $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe(s)}$ | -0.440 |

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

| Semi-reação de redução | E°, V |
|--|---------------------|
| $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn(s)}$ | -0.763 |
| $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al(s)}$ | -1.676 |
| $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg(s)}$ | -2.356 |
| $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na(s)}$ | -2.713 |
| $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ca(s)}$ | -2.84 |
| $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K(s)}$ | -2.924 |
| $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li(s)}$ | -3.040 |
| Solução básica | |
| $\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ | +1.246 |
| $\text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ | +0.890 |
| $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)} + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$ | +0.401 |
| $2 \text{H}_2\text{O(l)} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$ | -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^o

| | |
|--|-------|
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ | +0,34 |
| $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ | 0,00 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ | -0,76 |

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) |
|--|--------|
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ | +0.34 |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ | 0.00 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ | -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 Cu²⁺.
- ◆ H₂ pode reduzir Cu²⁺ mas
não Zn²⁺
- ◆ Cu não pode reduzir H⁺ ou
Zn²⁺.

E_{cel} , ΔG , e K_{eq}

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

$$\Delta G = -nFE$$

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



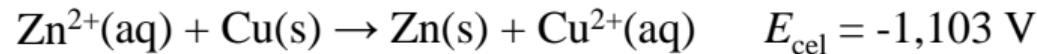
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Eletrólise: Fazendo com Que Reações Não-Espontâneas Ocorram

Célula Galvânica:



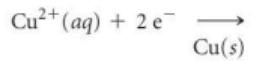
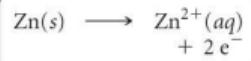
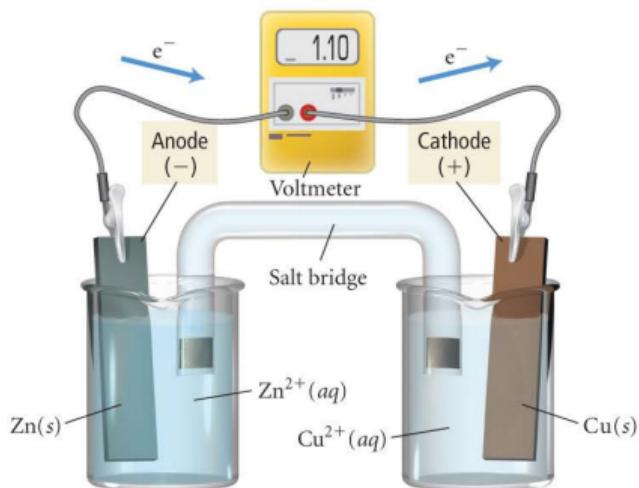
Célula Eletrolítica:



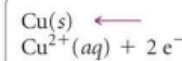
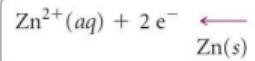
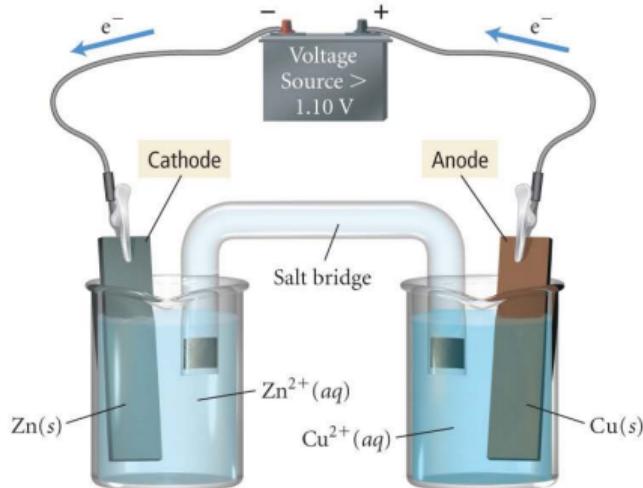
Células Eletroquímicas

- 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

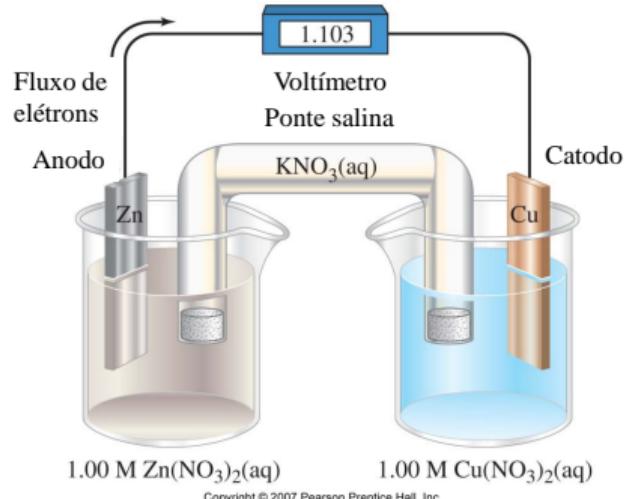


Célula eletrolítica



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

Célula Voltaica



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

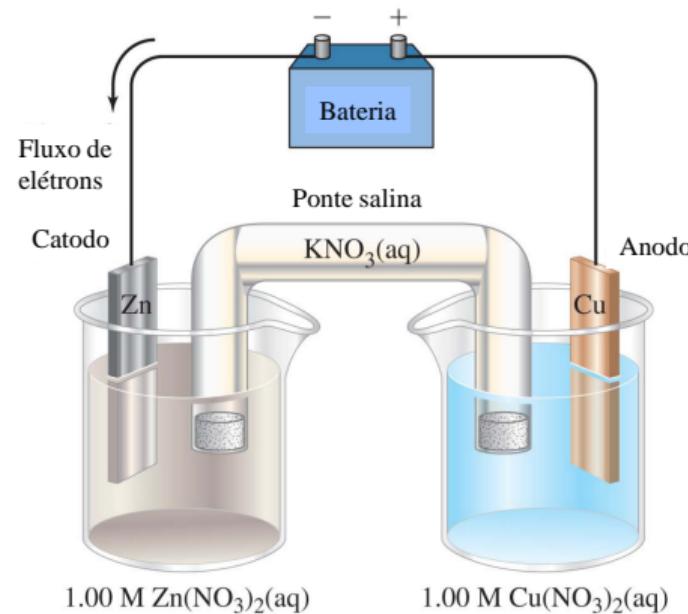


$$E_{\text{cel}} = 1,103 \text{ V}$$

Prevendo 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*.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

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.

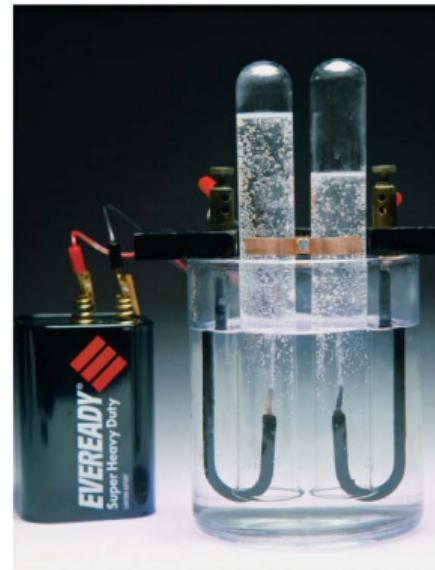
- ◆ Estados fora do padrão.

- ◆ Natureza dos eletrodos.

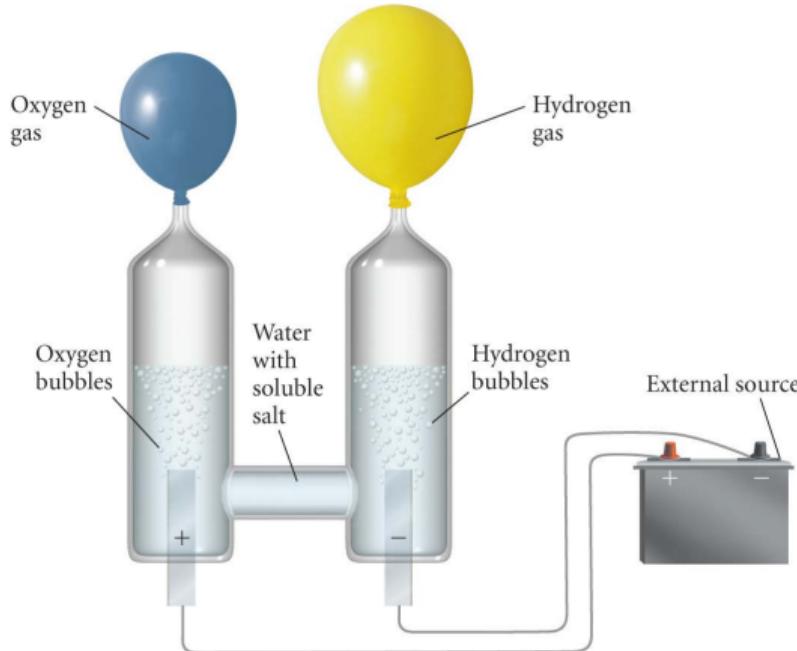
- Inerte ou não?

Eletrólise

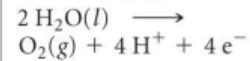
- ◆ A eletrólise é o processo que usa eletricidade para “quebrar” um composto.
- ◆ É feita em uma célula eletrolítica
- ◆ Células eletrolíticas podem ser usadas para separar substâncias elementares de seus compostos
 - Gerar H₂ a partir da água para células a combustível
 - Recuperar metais presentes em minérios.



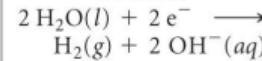
Eletrólise da Água



Anode



Cathode



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

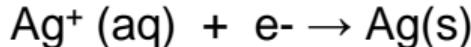
$$1 \text{ mol } e^- = 96485 \text{ C} = F$$

Carga (C) = corrente (C/s) × 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^- ?

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

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

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

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

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

Mas como a corrente se relaciona com mols de elétrons?

$$\begin{aligned}\text{Carga em } 1 \text{ mol e}^- &= \\ \left(1,60 \times 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{e}^-}\right) &\left(6,02 \times 10^{23} \frac{\text{e}^-}{\text{mol}}\right)\end{aligned}$$

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

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 mol

c) Carga = 423.000 C

d) **Calcule o tempo**

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

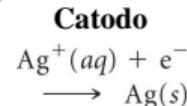
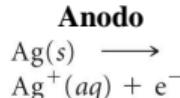
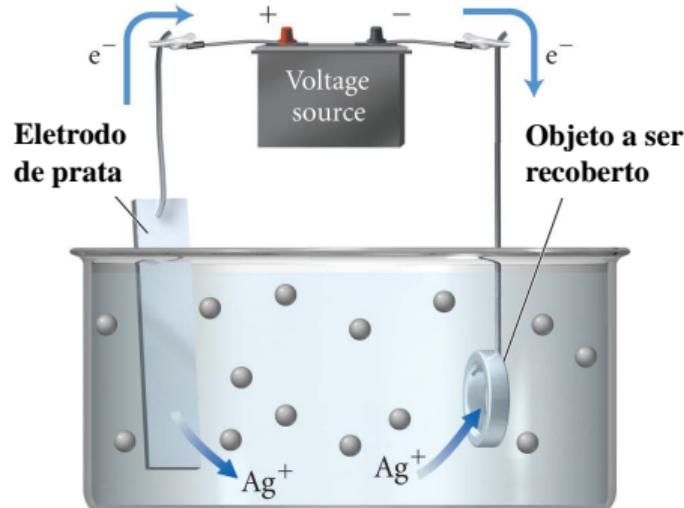
$$Tempo (s) = \frac{423.000 \text{ C}}{1,50 \text{ amp}} = 282.000 \text{ s}$$

Aproximadamente 78 horas

Galvanoplastia ou Eletrodeposição

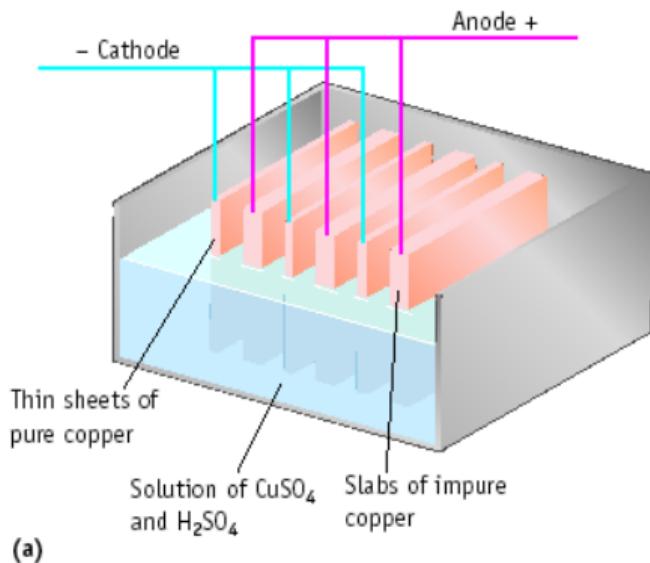
- Na galvanoplastia, a peça de trabalho é o catodo.
- Cátions são reduzidos no catodo e recobrem a superfície da peça de trabalho.
- O anodo é feito do material de recobrimento. Ele oxida e substitui os cátions metálicos da solução.

Célula eletrolítica para eletrodeposição de prata



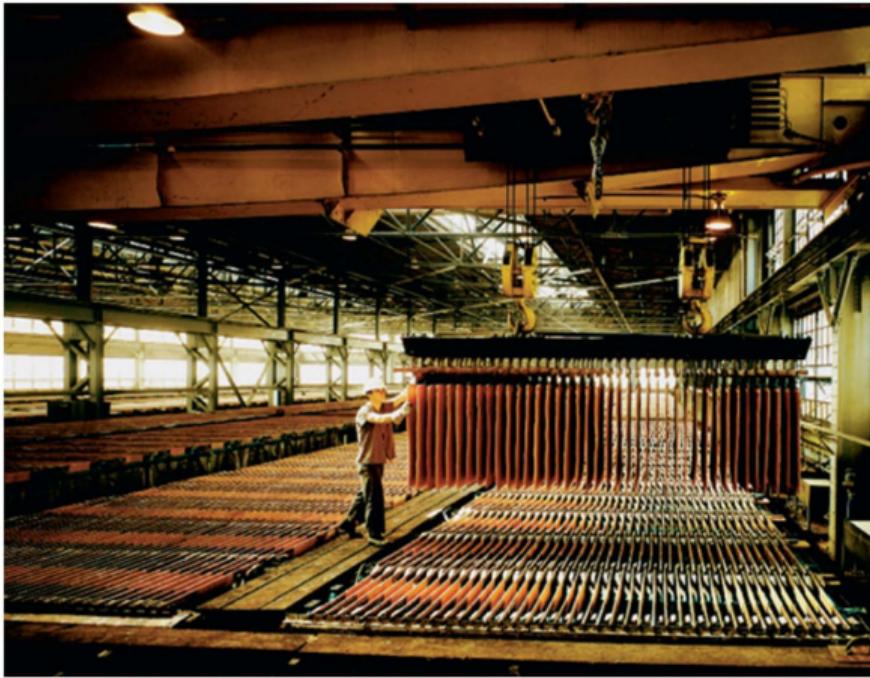
Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

Refinamento Eletrolítico do Cobre



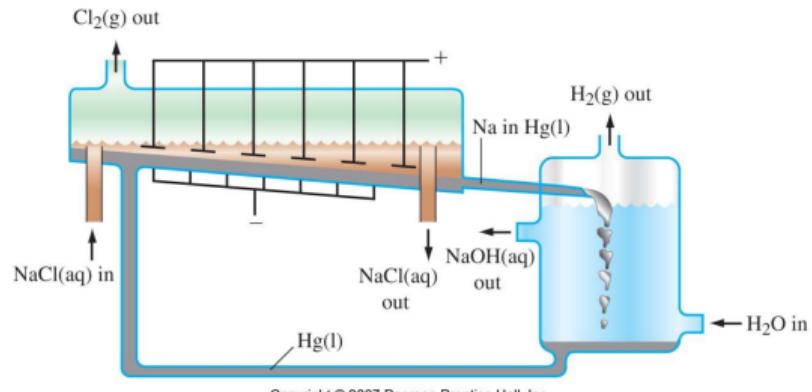
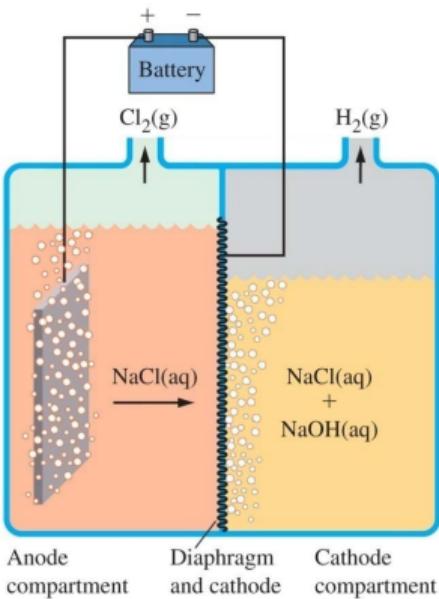
O cobre impuro é oxidado a Cu²⁺ no anodo. Os íons Cu²⁺ aquosos são reduzidos a Cu metálico no catodo.

Processos Industriais de Eletrólise

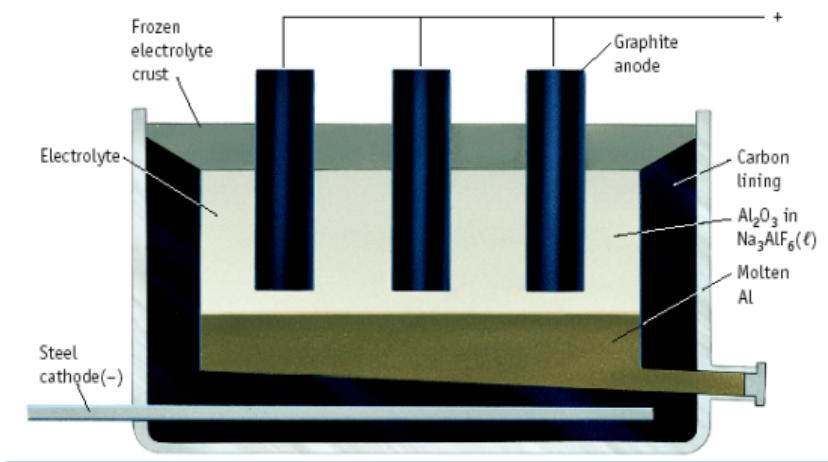
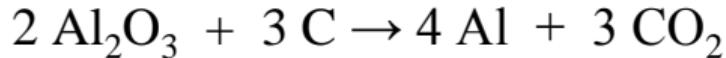


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

O Processo Cloro-Álcalis



Produção de Alumínio: Processo Hall



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

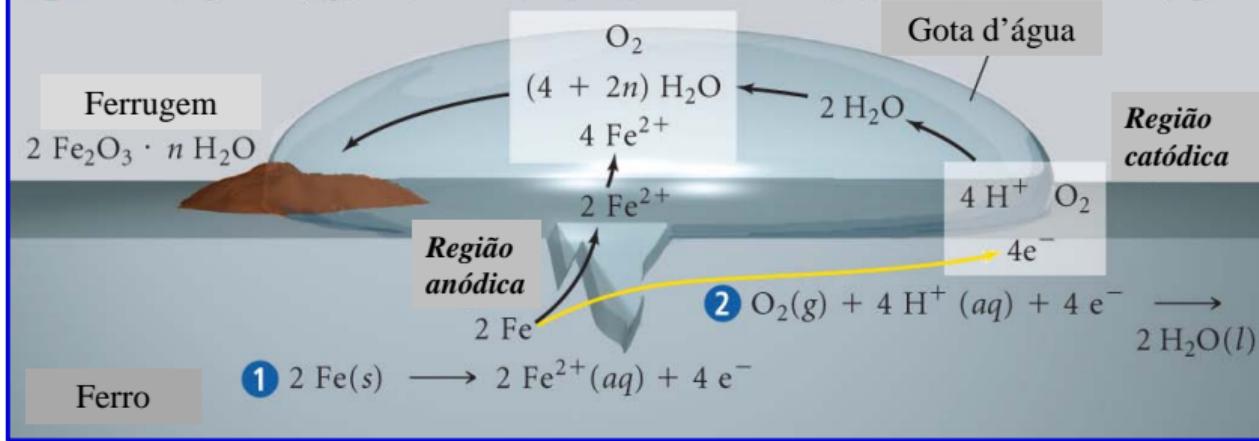
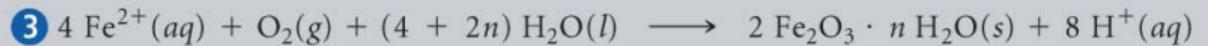
Corrosão

- ◆ **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

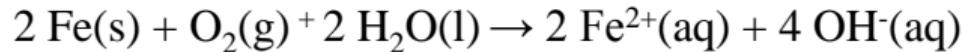
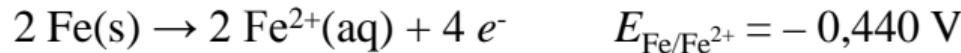
- ◆ A ferrugem é o óxido de ferro(III) hidratado.
- ◆ Deve haver umidade presente
 - A água é um reagente
 - É necessária para que haja fluxo entre catodo e anodo
- ◆ Eletrólitos favorecem a formação de ferrugem
 - Aumentam o fluxo de corrente
- ◆ Ácidos favorecem a formação de ferrugem
 - menor pH =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

Ferrugem



Ferrugem

Em solução neutra:



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

Em solução ácida:

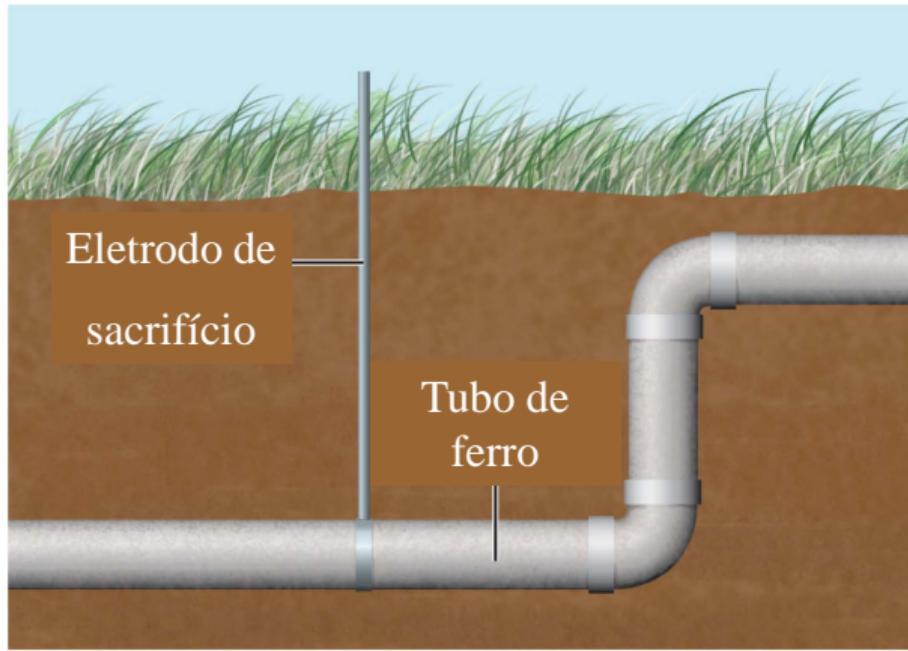


$$E_{\text{cel}} = 1,229 - (-0,440) = 1,669 \text{ V}$$

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

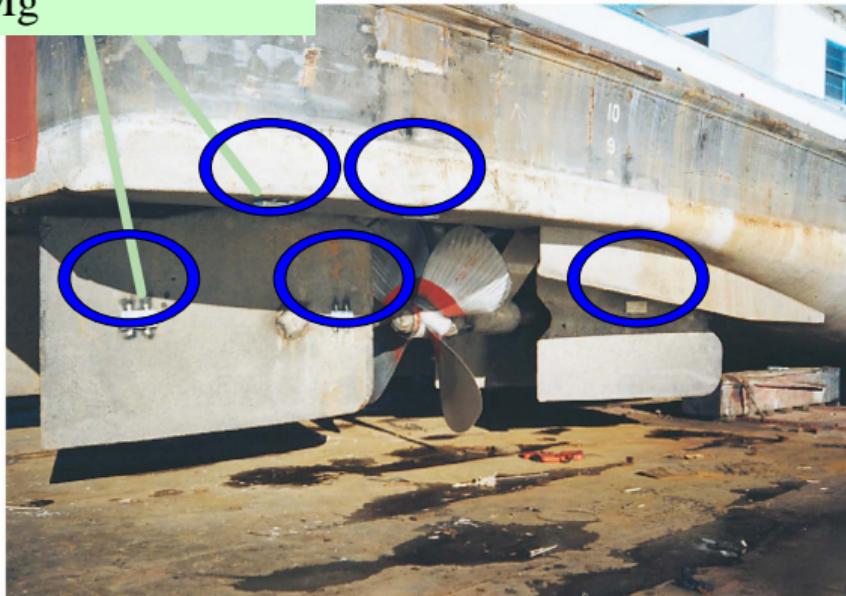
Anodo de Sacrifício



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

Proteção Contra Corrosão

Anodos de sacrifício
de Mg



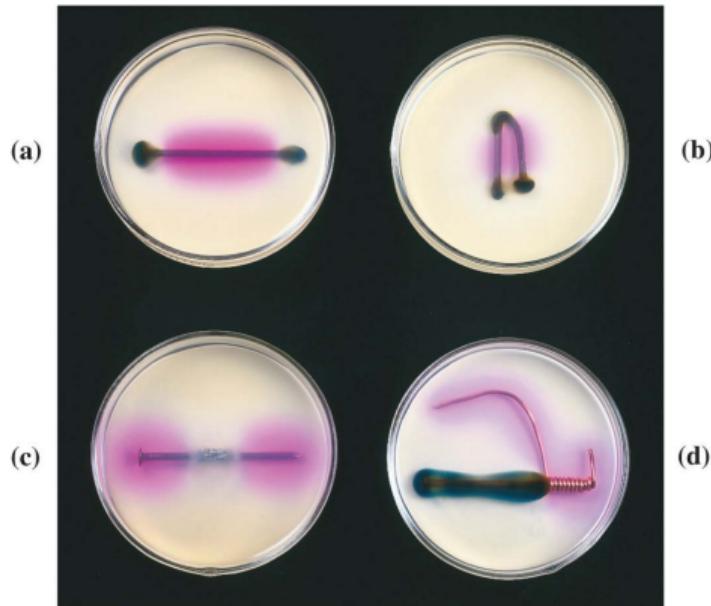
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Corrosão

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

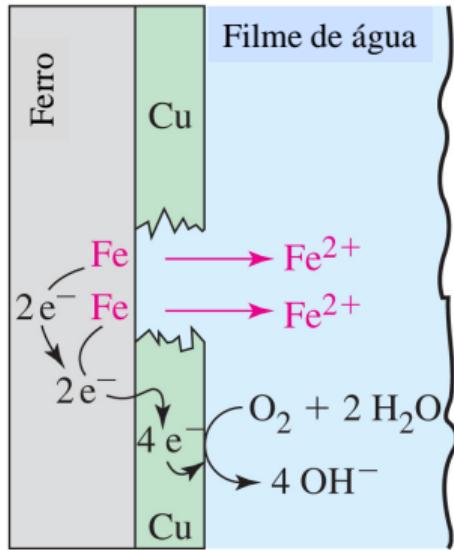
(c): proteção com Zn

(d): Cobre não protege o Fe

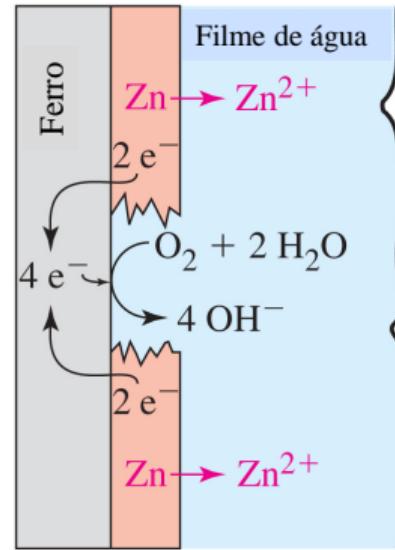


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Proteção Contra Corrosão



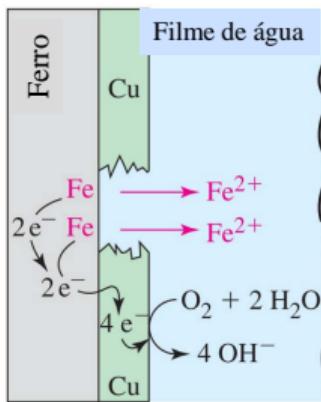
(a) Ferro recoberto com cobre



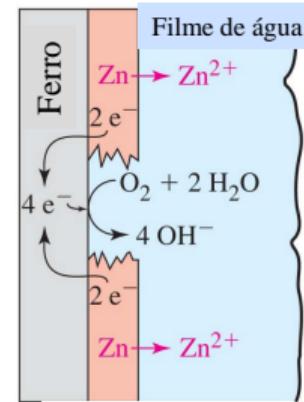
(b) Ferro galvanizado

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Proteção Contra Corrosão



Ferro recoberto com cobre

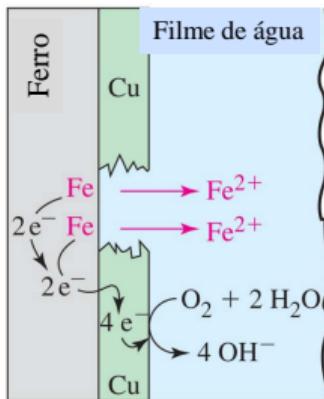


Ferro galvanizado

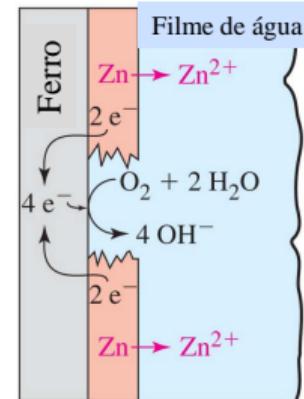
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Proteção Contra Corrosão



Ferro recoberto com cobre

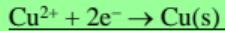


Ferro galvanizado

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



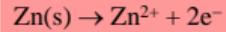
$$E^\circ = +0,44 \text{ V}$$



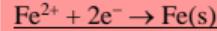
$$E^\circ = +0,34 \text{ V}$$



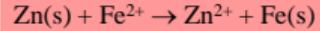
$$E^\circ = +0,78 \text{ V}$$



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

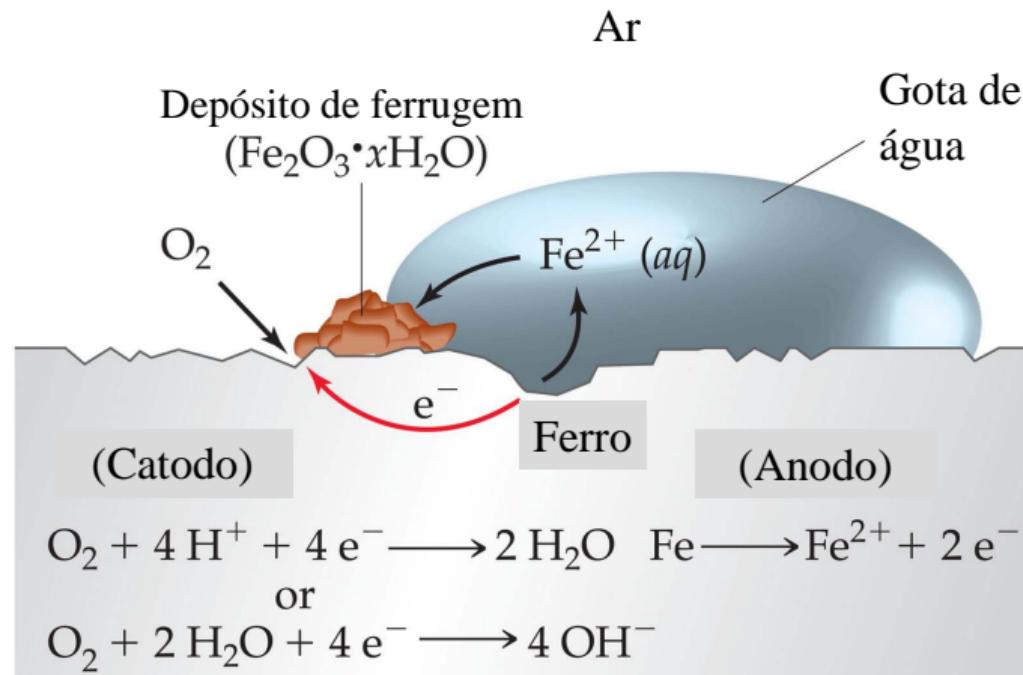


$$E^\circ = -0,44 \text{ V}$$



$$E^\circ = +0,32 \text{ V}$$

Corrosão e...



...Prevenção Contra Corrosão

