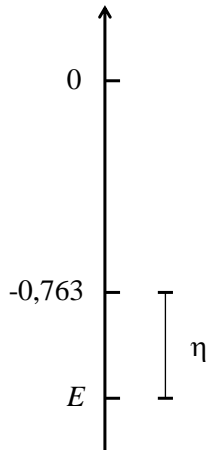
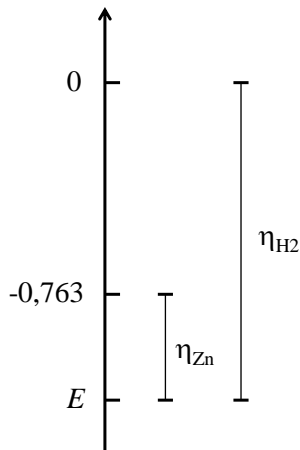


• Eletrólise



Em uma célula eletroquímica com um eletrodo de platina mergulhado em solução de  $\text{Zn}^{2+}$  de atividade unitária,  $E_{\text{cn}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^{\theta}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V} \rightarrow$  abaixando-se o potencial do eletrodo  $E$  através de uma fonte externa abaixo de  $-0,763 \text{ V}$ , cria-se uma sobretensão negativa para a redução do zinco.

➤ Reações concorrentes



Em uma célula eletroquímica com um eletrodo de platina mergulhado em solução de  $\text{H}^+$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , ambos com atividade unitária,  $E_{\text{cn}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$  e  $E_{\text{cn}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V} \rightarrow$  abaixando-se o potencial do eletrodo através de uma fonte externa, cria-se uma sobretensão primeiro para a redução de hidrogênio.

Mesmo com uma sobretensão suficiente para redução do zinco, a evolução do  $\text{H}_2$  pode impedir a sua deposição no eletrodo. A grosso modo, se  $|j_{\text{H}_2}| > 1 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $\sim 1 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2$  por  $\text{cm}^2$  por hora) a deposição do metal fica impedida.

Valor de  $j_{H_2}$  para uma sobretensão de -0,763 V:

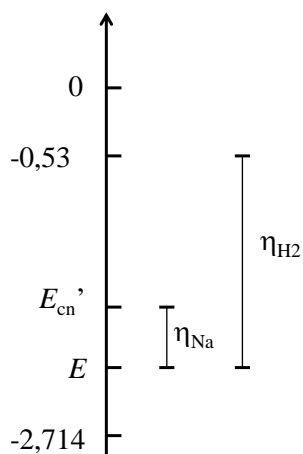
$$\begin{aligned} j_{H_2} &= -j_0 e^{-\alpha f \eta} = -7,9 \times 10^{-4} e^{(-0,5 \cdot (-763) / 25,7)} \\ &= -2,21 \times 10^3 \text{ mA cm}^{-2} \end{aligned}$$

→ O zinco não vai poder se depositar.

Em eletrodo de chumbo,  $j_0$  ( $5,0 \times 10^{-12} \text{ mA cm}^{-2}$ ) é muito pequena para a redução de  $H^+$  e alta para a redução de  $Zn^{2+}$ . Neste caso seria possível a deposição do Zn.

Critério alternativo: Em platina mergulhada em água neutra (pH = 7,0), para que  $j_{H_2} = -1 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $E \sim -0,60 \text{ V}$  (segundo o Atkins,  $\eta_{H_2} \sim -0,60 \text{ V}$ ) → Se o metal a depositar tiver  $E_{cn}$  mais baixo que -0,60 V, ele não se depositará (caso do Zn, com  $a_{Zn^{2+}} = 1$ ).

Exemplo: Produção de Na por eletrólise de solução de NaOH em eletrodo de mercúrio ( $E^0(Na^+/Na) = -2,714 \text{ V}$ ).

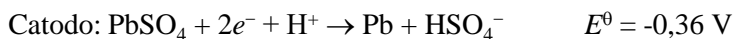


➤ Uso do NaOH → baixa-se  $E_{cn}(H_2/H^+)$  (Ex: pH = 9 →  $E_{cn}(H_2/H^+) = -0,53 \text{ V}$ ) → diminui-se a sobretensão para a evolução de  $H_2$  até o início da deposição do Na.

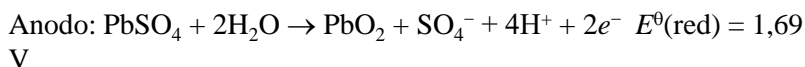
➤ Formação do amálgama Na/Hg impede a reação do Na com a água, elevando o potencial de redução do  $Na^+$  ( $E_{cn}'$  na figura).

➤ Deposição em Hg → o menor  $j_0$  para evolução de  $H_2$  → realiza-se deposição do Na com menos evolução de  $H_2$ .

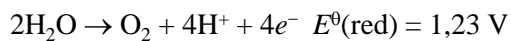
Exemplo: carga da bateria de chumbo.



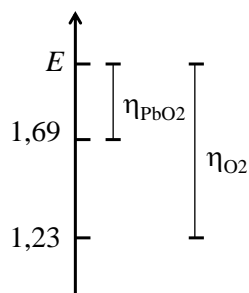
Placa de Pb:  $j_0(\text{H}_2/\text{H}^+)$  muito baixa  $\rightarrow$  alta eficiência na deposição de Pb



Reação concorrente:



$\rightarrow$  Evolução de  $\text{O}_2$  começa primeiro mas  $j_0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  é muito baixa  $\rightarrow$   $\text{PbO}_2$  pode se formar com alta eficiência.



Atkins e de Paula, 7a edição, exercício 29.15(a):

**29.13 (a)** Uma solução de  $\text{CdSO}_4(\text{aq})$  0,10 M é eletrolisada entre um catodo de cádmio e um ânodo de platina, com uma densidade de corrente igual a  $1,00 \text{ mA cm}^{-2}$ . A sobretensão de hidrogênio é de 0,60 V. Qual será a concentração dos ions  $\text{Cd}^{2+}$  quando começa o desprendimento de  $\text{H}_2$  no catodo? Admita que os coeficientes de atividade são unitários.

### • Células galvânicas em operação

Célula funcionando galvanicamente opera irreversivelmente → trabalho máximo ( $= \Delta G_{\text{reação}}$ ) não pode ser obtido →  $E'$  menor que o potencial de corrente nula.

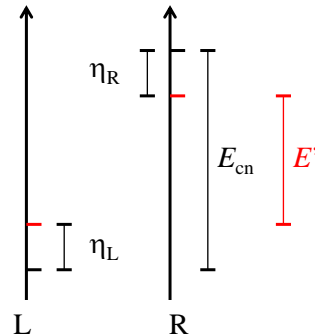
Considerando uma pilha  $M | M^+(aq) || M'^+(aq) | M'$ , o seu potencial de operação é

$$E' = E'_R - E'_L$$

Para um eletrodo,  $E'_X = E_{\text{cn},X} + \eta_X$  e portanto

$$E' = E_{\text{cn}} + \eta_R - \eta_L$$

$E_{\text{cn}}$  é o potencial da pilha a corrente nula (vamos chamá-lo simplesmente de  $E$ ) e  $\eta_R$  é negativa e  $\eta_L$  é positiva.



Se a pilha tem uma resistência interna, seu potencial diminui por uma queda ôhmica  $IR_s$ , em que  $R_s$  é a resistência interna.

$$\rightarrow E' = E + \eta_R - \eta_L - IR_s$$

Sobretensões  $\eta_R$  e  $\eta_L$  em função de  $I$  (Butler-Volmer no limite de sobretensão alta), considerando áreas  $A$  iguais para os eletrodos e também o mesmo  $\alpha = 0,50$ :

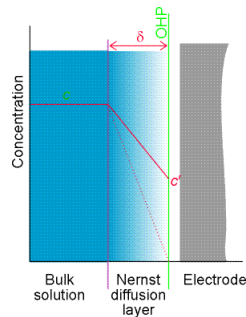
$$\eta_R = \frac{\ln(-j / j_{0,R})}{-\alpha f} = -\frac{2}{f} \ln \left( \frac{I}{A j_{0,R}} \right)$$

$$\eta_L = \frac{\ln(j / j_{0,L})}{(1-\alpha)f} = \frac{2}{f} \ln \left( \frac{I}{A j_{0,L}} \right)$$

$$E' = E - IR_s - \frac{4RT}{F} \ln \left( \frac{I}{A \bar{j}} \right) \quad \bar{j} = (j_{0L} j_{0R})^{1/2}$$

onde  $j_{0L}$  e  $j_{0R}$  são as densidades de corrente de troca dos dois eletrodos.

Sobretensão de concentração: com o consumo de material próximo à superfície do eletrodo, cria-se um gradiente de concentração que provoca um abaixamento do potencial do eletrodo, proporcional à densidade de corrente no eletrodo.



Segundo o modelo da camada de difusão de Nernst, as sobretensões de concentração dos dois eletrodos combinadas diminuem o potencial da célula segundo a equação

$$E' = E + \frac{RT}{zF} \ln \left\{ \left( 1 - \frac{I}{Aj_{\text{lim,L}}} \right) \left( 1 - \frac{I}{Aj_{\text{lim,R}}} \right) \right\}$$

onde  $j_{\text{lim}}$  é a densidade de corrente máxima correspondente a um máximo gradiente de concentração (concentração  $c' = 0$  na superfície do eletrodo)

Acrescentando a diminuição de potencial devido às sobretensões de concentração,

$$E' = E - IR_s - \frac{2RT}{zF} \ln g(I)$$

onde

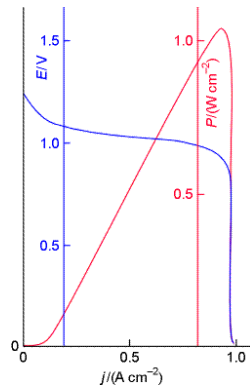
$$g(I) = \left( \frac{I}{Aj} \right)^{2z} \left\{ \left( 1 - \frac{I}{Aj_{\text{lim,L}}} \right) \left( 1 - \frac{I}{Aj_{\text{lim,R}}} \right) \right\}^{-1/2}$$

A potência de uma pilha é dada por  $IE'$ . Usando a equação acima para  $E'$ ,

$$P = IE - I^2 R_s - \frac{2IRT}{zF} \ln g(I)$$

Parcelas do segundo membro da equação:

- 1ª: potência da pilha operando no potencial de corrente nula
- 2ª: potência dissipada como calor por causa da resistência do eletrólito
- 3ª: diminuição do potencial provocada pela geração de corrente.



→ Potencial de operação varia pouco até se exigir uma densidade de corrente próxima à densidade limite de um dos eletrodos.

→ Potência máxima é obtida pouco antes da polarização de concentração obstar a operação da pilha.