

2020 - 2022



ELETRORQUÍMICA





ELETROQUÍMICA

Você sabia que dentro de uma pilha existem vários produtos químicos? Venha estudar mais sobre esses constituintes e seus fenômenos elétricos.

Esta subárea é composta pelos módulos:

- 1. Pilhas e Potencial de Redução**
- 2. Pilhas: Dispositivos cotidianos de obtenção de energia**
- 3. Eletrólise e Lei de Faraday**



PILHAS E POTENCIAL DE REDUÇÃO

As baterias e pilhas são dispositivos muito importantes em nosso cotidiano devido a sua capacidade de fornecer energia elétrica. É possível citar como exemplo a bateria do carro, do celular, as pilhas usadas em controles remotos, e entre outras aplicações. Para todos os exemplos, temos a **conversão** de **energia química** em **energia elétrica**, sendo o fenômeno explicado pela transferência de elétrons.



Nas pilhas e baterias ocorre a conversão de energia química em energia elétrica

A **Eletroquímica** é o ramo da química que estuda os fenômenos que envolvem as transferências de elétrons e a interconversão de energia química em energia elétrica.

No caso das **pilhas**, esse processo é **espontâneo**, ou seja, é espontâneo o fluxo de elétrons de um ponto da pilha para o outro. Quando o processo não é espontâneo chamaremos de eletrólise.

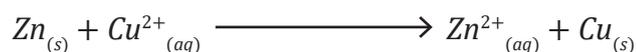
Na química, a transferência de elétrons é possível devido às reações de oxirredução. Faz sentido, não acha? Afinal, uma reação de oxirredução trata de uma espécie que irá doar elétrons (oxidar) e outra que irá receber esses elétrons (reduzir), ou seja, tudo não passa de transferências de elétrons!

A reação de **oxirredução** que ocorre nas **pilhas** é um processo **espontâneo**.

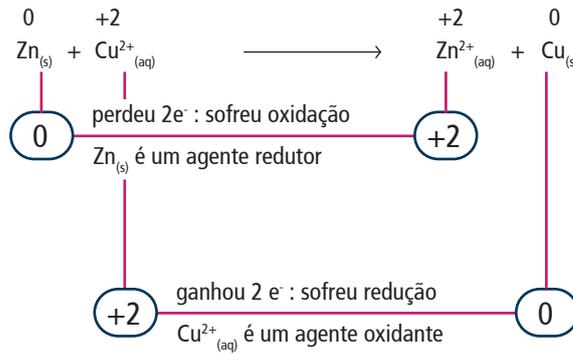
Para compreender os conceitos da Eletroquímica você precisa dominar os conceitos de NOX e Reações de Oxirredução.

REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

Para lembrar sobre as reações de oxirredução, observe a equação abaixo entre zinco metálico e o íon Cu^{2+} .

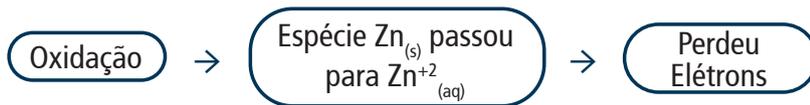


Para entender melhor o que está ocorrendo por trás dessa equação, podemos fazer um esquema que mostre o NOX de cada espécie, conforme feito a seguir.

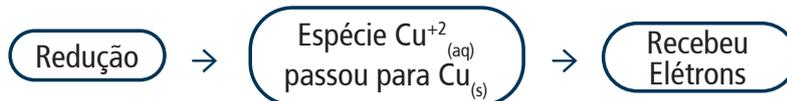


Analisando os números de oxidação de cada espécie nos reagentes e produtos conseguimos ver que o zinco metálico teve que perder 2 elétrons para ir para sua forma iônica, e que o íon de cobre teve que ganhar 2 elétrons para se transformar em cobre metálico.

Oxidação: Ocorre com as espécies que **perdem (doam)** elétrons, resultando em um aumento do seu NOX. Também levam o nome de **agente redutor**, pois são responsáveis por provocar o ganho de elétrons da outra espécie química participante da reação.



Redução: Ocorre com as espécies que **recebem** elétrons, resultando em uma diminuição no NOX. Também levam o nome de **agente oxidante**, pois são responsáveis por provocar a perda dos elétrons da outra espécie química participante da reação.



Atenção: Nas reações de oxirredução há a conservação de cargas, ou seja, a quantidade total de elétrons recebidos deve ser a mesma de elétrons doados.

O QUE É NOX?

NOX é o **número de oxidação de uma espécie**. A tabela a seguir traz algumas regras para calcular o nox de uma espécie.

Espécie Química	Situação	NOX	Exemplos
Substância simples	Qualquer caso	Zero (0)	$\text{H}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$, $\text{Zn}_{(s)}$, $\text{Cu}_{(s)}$
Íon	Qualquer caso	Carga do íon	Na^+ , NOX +1; Al^{3+} , NOX +3 F^- , NOX -1; S^{2-} , NOX -2
Metais alcalinos e Ag	Em todos os compostos	+1	NaCl , KOH , AgCl , Ag_2SO_4 +1 +1 +1 +1



Espécie Química	Situação	NOX	Exemplos
Metais alcalinos terrosos e zinco	Em todos os compostos	+2	CaCl ₂ , MgO, ZnCl ₂ , ZnSO ₄ +2 +2 +2 +2
Alumínio	Em todos os compostos	+3	AlCl ₃ , Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃ +3 +3 +3
Flúor	Em todos os compostos	-1	HF, CF ₄ , NF ₃ , OF ₂ -1 -1 -1 -1
Cloro, Bromo, Iodo	Ligado a elemento menos eletronegativo	-1	CaF ₂ , HCl, NaBr, AgI -1 -1 -1 -1
	Ligado a elemento mais eletronegativo	+1	HClO, ClF +1 +1
		+3	HClO ₂ , ClF ₃ +3 +3
		+5	HClO ₃ , BrF ₅ , BrF ₆ ⁻ , IF ₅ +5 +5 +5 +5
		+7	HClO ₄ , BrF ₆ ⁺ , IF ₇ +7 +7 +7
Hidrogênio	Ligado a ametais	+1	HCl, H ₂ S, CH ₄ , NH ₃ , H ₂ SO ₄ +1 +1 +1 +1 +1
	Ligado à família 1A e 2A	-1	NaH, LiH, CaH ₂ , BaH ₂ -1 -1 -1 -1
Oxigênio	Na maioria de seus compostos	-2	CO ₂ , H ₂ SO ₄ , Al ₂ O ₃ , KOH, MgO -2 -2 -2 -2 -2
	Peróxidos	-1	H ₂ O ₂ , Na ₂ O ₂ , CaO ₂ -1 -1 -1
	Superóxidos	-1/2	K ₂ O ₄ , Na ₂ O ₄ -1/2 -1/2
	Com flúor	+2	OF ₂ +2
Composto neutro	Qualquer	A soma dos NOX de suas espécies deve ser zero	
Composto carregado	Qualquer	A soma dos NOX de suas espécies deve ser igual a sua carga total	



Existe uma fila de **eletronegatividade** que contribui para encontrar o NOX, veja:

F O N C I B r I S C H

← Ordem crescente de Eletronegatividade

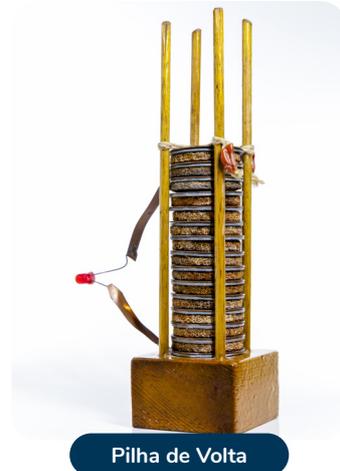
Lembre-se, alguns metais podem ter NOX variados. Exemplos:

Elemento Químico	NOX variáveis
Cu	+1, +2
Au	+1, +3
Fe, Co, Ni	+2, +3
Pb, Sn	+2, +4

ESTUDO DAS PILHAS

A Pilha de Volta

A história da eletroquímica começa com Alessandro Volta, que em 1800 desenvolve a primeira pilha, utilizando discos de cobre (ou prata) e zinco. Em seus estudos, Volta determinou que o par mais eficaz de metais para produzir eletricidade era o **zinco** e o **cobre**. Mas foi John Frederick Daniell que aprimorou a utilização desse par de metais.

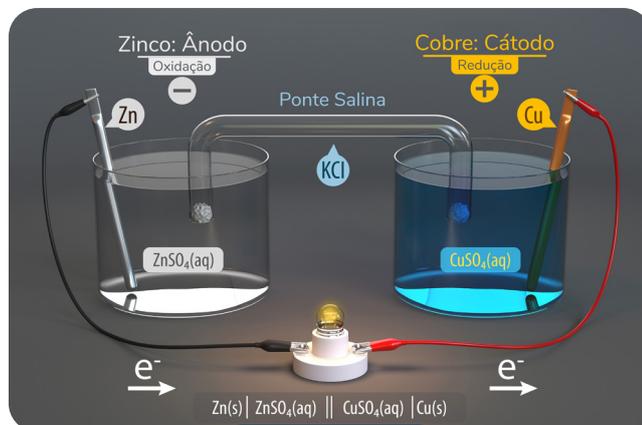


Pilha de Volta

A Pilha de Daniell

Em 1836, o químico John Frederick Daniell aperfeiçoou a pilha de Volta, tornando-a mais duradoura. A modificação que Daniell fez foi criar duas soluções separadas, mas que ainda estariam conectadas por uma espécie de “ponte”, sendo esta responsável por promover o equilíbrio de cargas na pilha.

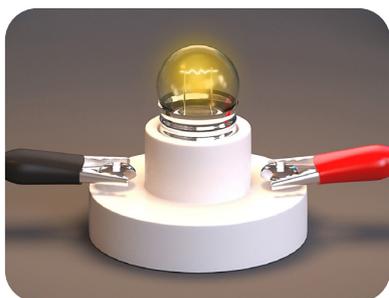
A pilha de Daniell (também nomeada como célula de Daniell) é constituída por duas extremidades, cada uma com um **metal** numa **solução aquosa** de um **sal** formado pelos seus **cátions**. De um lado temos uma placa de zinco mergulhada em uma solução de sulfato de zinco, enquanto do outro uma placa de cobre mergulhada em uma solução de sulfato de cobre. Essas duas placas eram **interligadas** por um **fio** de cobre condutor.



Pilha de Daniell



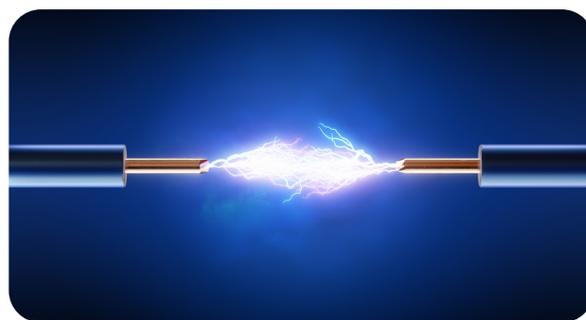
Por que essa célula é capaz de gerar energia elétrica?



Vamos relembrar que **corrente elétrica** é o fluxo de elétrons devido a uma **diferença de potencial**. A lâmpada presente na imagem da pilha de Daniell só acende devido a existência de um fluxo ordenado de elétrons, que resulta em corrente elétrica. Esse fluxo de elétrons só ocorre devido ao desprendimento de elétrons de uma das placas metálicas, resultando em uma **migração de elétrons**.

Por que os elétrons migram de um metal para outro?

Como foi dito, o fluxo de elétrons só ocorre na presença de uma diferença de potencial. No caso de reações de oxirredução, normalmente se trabalha com a **diferença entre os potenciais de redução** das espécies envolvidas.



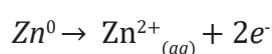
O fluxo de elétrons, no caso da pilha de Daniell, é do zinco para o cobre. Isso nos leva a concluir que o potencial de redução do cobre é maior que o do zinco. Portanto, há um desprendimento de elétrons da placa metálica de zinco, os quais irão em direção da solução que contém os íons cobres que desejam ser reduzidos. A partir de agora, chamaremos essas placas metálicas de **eletrodos**.

Chegou a hora de entendermos a respeito das reações químicas que ocorrem na superfície de cada eletrodo:

Na pilha de Daniell...

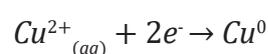
Eletrodo de Zinco: Ânodo

O **eletrodo de zinco** é uma placa de zinco metálico ($Zn^0_{(s)}$) imersa em uma solução aquosa de sulfato de zinco ($ZnSO_{4(aq)}$). O eletrodo de zinco doa elétrons, ou seja, se oxida. O eletrodo que sofre oxidação é o **polo negativo**, e chamamos de **ânodo**. A semi reação que descreve esse processo é a seguinte:



Eletrodo de Cobre: Cátodo

O **eletrodo de cobre** é uma placa de cobre metálico ($Cu^0_{(s)}$) imersa em uma solução aquosa de sulfato de cobre ($CuSO_{4(aq)}$). O eletrodo de cobre recebe elétrons, ou seja, reduz os íons Cu^{2+} presentes em solução. O eletrodo que sofre redução é o **polo positivo**, e chamamos de **cátodo**. A semi reação que descreve esse processo é a seguinte:



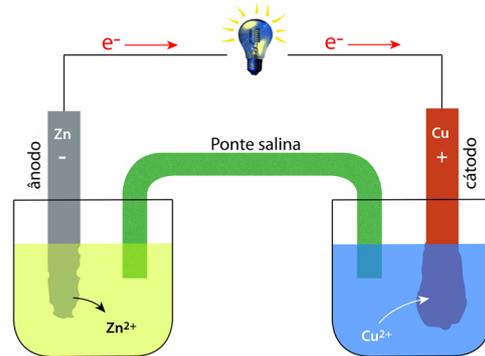


O zinco metálico perde elétrons, os quais seguem pelo fio condutor em direção ao **eletrodo de cobre**. A consequência disso é a perda de massa do eletrodo de zinco e aumento da concentração de íons Zn^{2+} em solução.



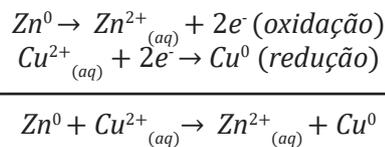
A redução de íons Cu^{2+} resulta em uma deposição de Cu^0 na superfície do eletrodo de cobre, e a consequência disso é o ganho de massa do eletrodo e diminuição da concentração de íons Cu^{2+} em solução.

A imagem representa o fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo, que resulta na perda de massa do eletrodo de zinco, e consequentemente aumento de íons Zn^{2+} em solução, e ganho de massa no eletrodo de cobre, que consequentemente diminui a quantidade de íons Cu^{2+} em solução.



EQUAÇÃO GLOBAL

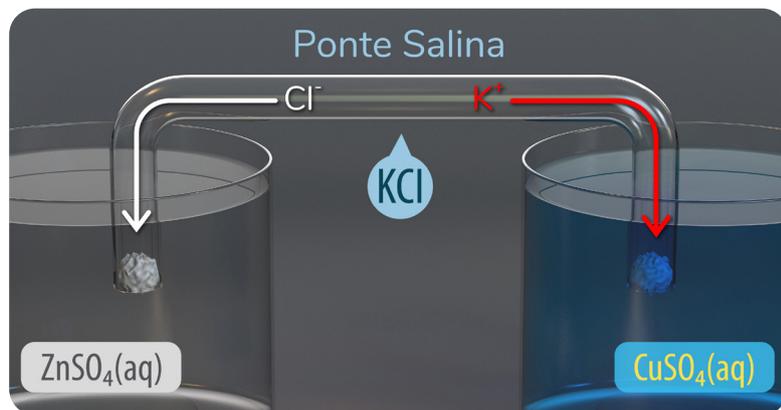
A equação global dessa pilha é obtida pela soma das duas semi reações (oxidação e redução).



Atenção: Nesse caso não foi necessário multiplicar nenhuma das semi reações por algum fator. Mas lembre-se que o balanço de cargas deve ser igual, ou seja, a quantidade de elétrons perdidos deve ser igual a quantidade de elétrons ganho.

PONTE SALINA

As soluções de cada extremidades são conectadas pela **ponte salina**, um tubo de vidro no formato de **U** que contém uma solução de um sal solúvel em água (cloreto de potássio (KCl) ou nitrato de amônio (NH_4NO_3)). As extremidades do tubo são fechadas por um material poroso (algodão ou ágar-ágar), possibilitando assim a **migração de íons** da ponte salina para as soluções. Essa migração de íons serve para que haja o equilíbrio de íons positivos e negativos em solução.





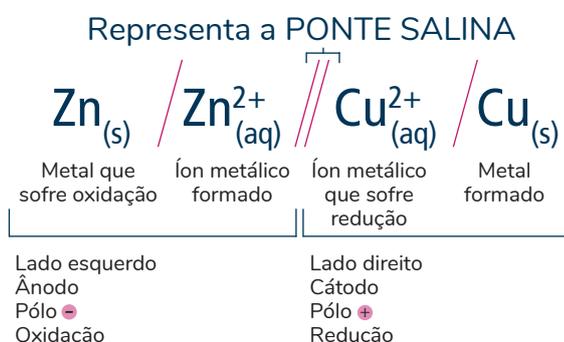
Para a pilha de zinco e cobre temos que:

Caso a solução na ponte salina seja de cloreto de potássio:

- ▶ Os íons negativos (Cl^-) migram no sentido do ânodo, pois a solução aquosa do ânodo tende a ter uma maior concentração de íons positivos (Zn^{2+}).
- ▶ Os íons positivos (K^+) migram para o cátodo, pois a solução aquosa do cátodo tende a ter uma menor concentração de íons positivos (Cu^{2+}).

REPRESENTAÇÃO DA PILHA

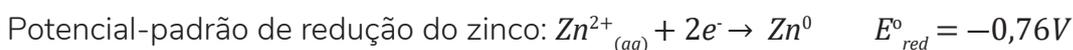
Podemos resumir as reações envolvidas em uma pilha de maneira resumida. A seguir está a representação da pilha de Daniell:



- ▶ No lado **esquerdo** temos as informações do que acontece no **ânodo**, ou seja, o lado do metal que sofre **oxidação**. Devemos escrever a espécie reduzida (metal) e seu respectiva espécie oxidada (cátion), e o que separa essas duas informações é apenas **uma barra**;
- ▶ No lado **direito** temos as informações do que acontece no **cátodo**, ou seja, o lado do metal que sofre **redução**. Devemos escrever a espécie reduzida (metal) e seu respectiva espécie oxidada (cátion), e o que separa essas duas informações é apenas **uma barra**;
- ▶ O que **separa** o lado esquerdo do direito são **duas barras**, as quais representam a **ponte salina**.

POTENCIAL-PADRÃO DE REDUÇÃO

O **potencial-padrão de redução** é a capacidade que o eletrodo apresenta de sofrer o fenômeno da **redução**. Quando comparamos as duas espécies passíveis de oxirredução de uma pilhas, sabemos que aquela que tem o maior potencial-padrão de redução irá reduzir, e a que tem o menor irá oxidar. O valor do potencial-padrão é medido em **volts** (V) e é **tabelado**. Da mesma maneira que existe potencial-padrão de redução, existe o de oxidação. O valor deles é o mesmo, mas com **sinais opostos**. Segue o exemplo abaixo:





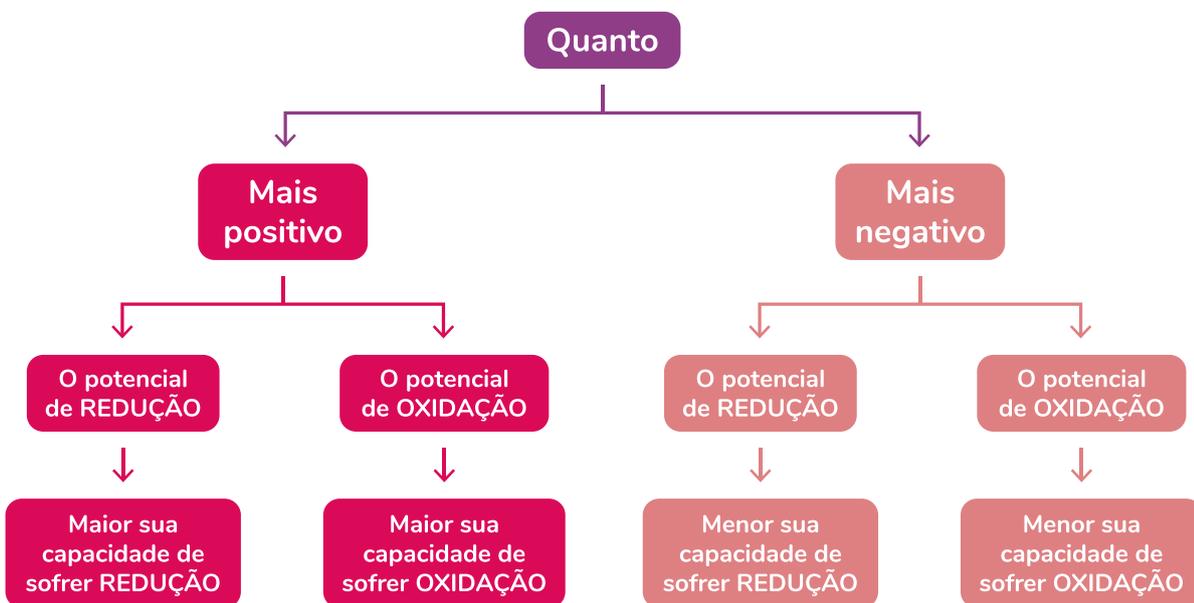
O **potencial-padrão de redução** é a capacidade que o eletrodo apresenta de sofrer o fenômeno da **redução**, e esses valores são **tabelados**.

Atenção: Ao você ler, por exemplo, “potencial-padrão de redução de zinco”, não confunda achando que é uma semi reação onde o zinco metálico ganha elétron, **isso não existe!** Devemos interpretar que é o **cátion** desse metal (nesse caso, Zn^{2+}) que tem o potencial de reduzir.

Se tenho os valores de potenciais-padrões, consigo premeditar qual eletrodo será o cátodo e qual será o ânodo?

Sim! No final desta apostila tem uma tabela com vários valores de potencial-padrão de redução e oxidação. Tendo esses valores, somos capazes de verificar as semi reações que irão ocorrer na pilha e premeditar quem será o cátodo e o ânodo.

Atenção! Sobre o potencial-padrão da espécie:



Força Eletromotriz: A diferença de potencial de uma pilha

Falamos de potencial de redução das espécies, mas como isso é colocado em prática quando existe um sistema com dois eletrodos, como numa pilha?

A diferença de potencial (ddp) em uma pilha é a diferença existente entre os potenciais de cada eletrodo. **O maior valor dessa ddp será no início do seu funcionamento**, e podemos chamá-la de **força eletromotriz (fem)**.

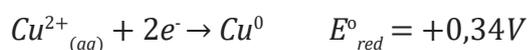
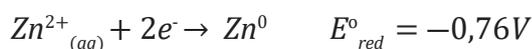
Importante frisar que quanto maior for a diferença de potencial dos eletrodos de uma pilha, maior será a intensidade da corrente elétrica produzida, logo maior força eletromotriz.

A força eletromotriz é proporcional a intensidade da corrente elétrica produzida pela pilha.

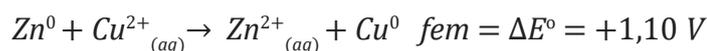
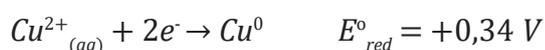


Cálculo da força eletromotriz

Podemos calcular esse valor através dos valores tabelados de potenciais. Vamos considerar o par zinco e cobre. Pela tabela, temos as seguintes semi reações de redução:



Em comparação com o zinco, o cobre tem um valor de potencial de redução maior. Logo, se o cobre que irá reduzir, o zinco precisará oxidar. Sabendo disso, a semi reação do zinco deve ser invertida. Ao inverter a semi reação, o seu potencial terá o sinal invertido, virando um potencial de oxidação. Somando esses dois valores teremos a força eletromotriz (ou ddp) dessa pilha:



Uma **força eletromotriz** de valor **positivo** indica um processo **espontâneo**.

O raciocínio desenvolvido pode ser visto como a seguinte equação: $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{ox} + E^{\circ}_{red}$.

Existem outras, que trabalham somente com um tipo de potencial e requerem a subtração dos termos:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{red} \text{ MAIOR} - E^{\circ}_{red} \text{ MENOR} \quad \text{ou} \quad E^{\circ} = E^{\circ}_{oxi} \text{ MAIOR} - E^{\circ}_{oxi} \text{ MENOR}$$

No caso do par zinco e cobre, ficaria:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{red} \text{ COBRE} - E^{\circ}_{red} \text{ ZINCO}$$

$$E^{\circ} = +0,34 - (-0,76)$$

$$E^{\circ} = +1,10V$$

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{oxi} \text{ ZINCO} - E^{\circ}_{oxi} \text{ COBRE}$$

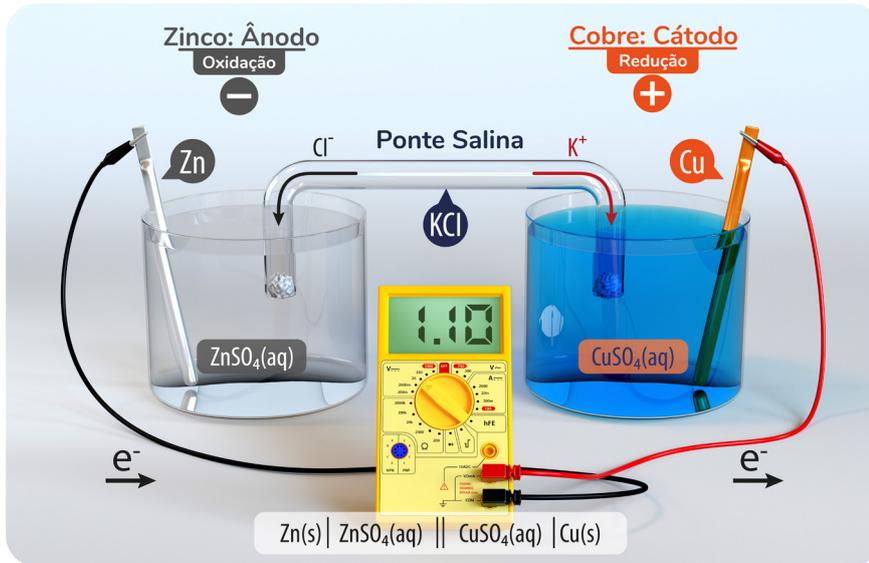
$$E^{\circ} = +0,76 + (-0,34)$$

$$E^{\circ} = +1,10V$$

Mas lembre-se que se você entender o conceito por trás, não será necessário decorar equações!

Medindo a força eletromotriz experimentalmente

O valor da força eletromotriz pode ser medido experimentalmente, colocando um voltímetro entre os dois eletrodos da pilha. Podemos ver que a imagem a seguir trata-se da mesma célula apresentada anteriormente, a única diferença é que temos um voltímetro no lugar da lâmpada. O valor medido é de +1,10 V.



Como a pilha é formada por apenas reações espontâneas, a **ddp** da **pilha** deve ser **sempre** um número **positivo**, ou seja, maior que zero. Caso o valor encontrado seja negativo, a conclusão é que não se tem uma pilha entre os eletrodos escolhidos

Por que o Potencial do Eletrodo é padrão?

A força eletromotriz de uma pilha depende de vários fatores, tais como concentração e temperatura.

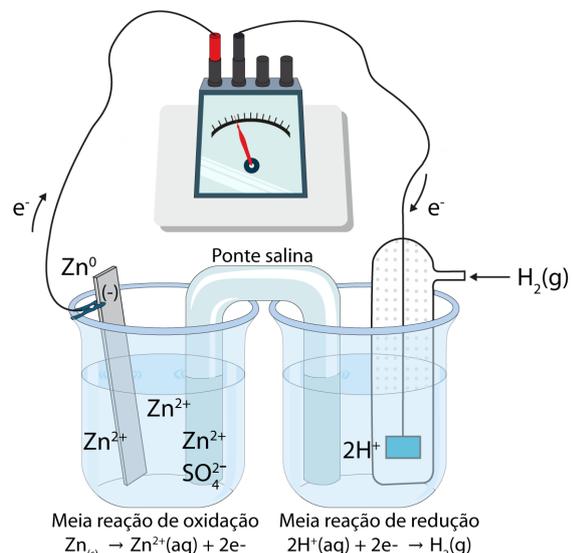
Concentração da solução: Pense na pilha de zinco e cobre. Quanto maior for a concentração de sulfato de cobre no cátodo, e mais diluída a solução de sulfato de zinco no ânodo, maior será a ddp da pilha. Isso ocorre por uma questão de deslocamento de equilíbrio. Nas pilhas, os eletrodos e seus respectivos sais atuam de maneira a atingir um equilíbrio químico. É por esse motivo que passado certo tempo, a pilha para de funcionar. Isso significa que o equilíbrio químico foi atingido.

Temperatura: A temperatura altera a velocidade das reações redox, logo, causa a variação na ddp da pilha.

Assim, para ter um valor padrão de cada eletrodo (E°), convencionou-se medir o potencial de cada eletrodo sempre comparando com um eletrodo padrão e em condições padrão.

Essas condições são:

- ▶ Eletrodo metálico mergulhado em uma solução de concentração 1 mol/L do sal de seu cátion;
- ▶ Temperatura de 25°C ou 298 K;
- ▶ Pressão de 1 atm.





A diferença de potencial de uma pilha nessas condições é representada por ΔE° .

O eletrodo padrão de referência é de hidrogênio adsorvido em platina, em meio a uma solução de ácido sulfúrico que forneça uma concentração exata de íons $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ igual a 1 mol/L. Por convenção o potencial normal do hidrogênio, medido nas condições-padrão, tem valor zero. Interligando com um metal, é possível medir o seu potencial.

TABELA DE POTENCIAIS-PADRÕES

Potencial de redução (E°_{red})	Estado reduzido		Estado oxidado	Potencial de oxidação (E°_{oxid})
-3,04	Li	\Leftrightarrow	$\text{Li}^+ + e^-$	+3,04
-2,92	K	\Leftrightarrow	$\text{K}^+ + e^-$	+2,92
-2,90	Ba	\Leftrightarrow	$\text{Ba}^{2+} + 2 e^-$	+2,90
-2,89	Sr	\Leftrightarrow	$\text{Sr}^{2+} + 2 e^-$	+2,89
-2,87	Ca	\Leftrightarrow	$\text{Ca}^{2+} + 2 e^-$	+2,87
-2,71	Na	\Leftrightarrow	$\text{Na}^+ + e^-$	+2,71
-2,37	Mg	\Leftrightarrow	$\text{Mg}^{2+} + 2 e^-$	+2,37
-1,66	Al	\Leftrightarrow	$\text{Al}^{3+} + 3 e^-$	+1,66
-1,18	Mn	\Leftrightarrow	$\text{Mn}^{2+} + 2 e^-$	+1,18
-0,83	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^-$	\Leftrightarrow	$2\text{H}_2\text{O} + 2 e^-$	+0,83
-0,76	Zn	\Leftrightarrow	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^-$	+0,76
-0,74	Cr	\Leftrightarrow	$\text{Cr}^{3+} + 3 e^-$	+0,74
-0,48	S^{2-}	\Leftrightarrow	$\text{S} + 2 e^-$	+0,48
-0,44	Fe	\Leftrightarrow	$\text{Fe}^{2+} + 2 e^-$	+0,44
-0,28	Co	\Leftrightarrow	$\text{Co}^{2+} + 2 e^-$	+0,28
-0,23	Ni	\Leftrightarrow	$\text{Ni}^{2+} + 2 e^-$	+0,23
-0,13	Pb	\Leftrightarrow	$\text{Pb}^{2+} + 2 e^-$	+0,13
0,00	H_2	\Leftrightarrow	$2\text{H}^+ + 2 e^-$	0,00
+0,15	Cu^+	\Leftrightarrow	$\text{Cu}^{2+} + e^-$	-0,15
+0,34	Cu	\Leftrightarrow	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^-$	-0,34
+0,40	$2(\text{OH})^-$	\Leftrightarrow	$\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2 e^-$	-0,40
+0,52	Cu	\Leftrightarrow	$\text{Cu}^+ + e^-$	-0,52
+0,54	2I^-	\Leftrightarrow	$\text{I}_2 + 2 e^-$	-0,54
+0,77	Fe^{2+}	\Leftrightarrow	$\text{Fe}^{3+} + e^-$	-0,77
+0,80	Ag	\Leftrightarrow	$\text{Ag}^+ + e^-$	-0,80
+0,85	Hg	\Leftrightarrow	$\text{Hg}^{2+} + 2 e^-$	-0,85
+1,09	2Br^-	\Leftrightarrow	$\text{Br}_2 + 2 e^-$	-1,09
+1,23	H_2O	\Leftrightarrow	$2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2 e^-$	-1,23
+1,36	2Cl^-	\Leftrightarrow	$\text{Cl}_2 + 2 e^-$	-1,36
+2,87	2F^-	\Leftrightarrow	$\text{F}_2 + 2 e^-$	-2,87

ORDEM CRESCENTE DE AÇÃO OXIDANTE

ORDEM CRESCENTE DE AÇÃO REDUTORA