

Eletroquímica

Gabriel Brasileiro



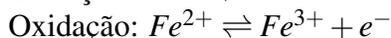
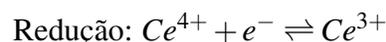
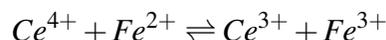
1 Conceitos importantes

1.1 Oxi-redução e semi-reações

Em reações de oxi-redução, os elétrons são transferidos de um reagente para outro. O reagente que sofre redução é chamado de agente oxidante, por ocasionar a oxidação de outra espécie e o reagente que sofre oxidação é chamado de agente redutor por promover a redução de outro reagente.

As equações de reações de oxi-redução podem ser divididas em duas semi-reações (de oxidação e de redução).

Exemplo:



1.2 Célula eletroquímica

Consiste em dois condutores chamados eletrodos, ligados por um condutor (normalmente, um fio metálico), cada um deles imerso em uma solução eletrolítica. Quando as soluções nas quais os eletrodos estão imersos são diferentes, utiliza-se uma ponte salina (costuma ser uma solução concentrada de sal, normalmente KCl, imobilizada em gel de agarose), que evita o contato direto entre as duas soluções, além de manter o equilíbrio de cargas elétricas, prolongando a duração da pilha.

1.3 Cátodos e ânodos

Em uma célula eletroquímica, o cátodo é o eletrodo onde ocorre a redução e o ânodo é o eletrodo onde ocorre a oxidação.

Dica: "Vogal-vogal, consoante-consoante": Cátodo-Redução e Ânodo-Oxidação.

1.4 Tipos de células eletroquímicas

Célula galvânica/Célula voltaica: as reações ocorridas nos eletrodos tendem a ser espontâneas e produzem um fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo através de um condutor externo (pode ser um fio metálico).

Célula eletrolítica: requer uma fonte externa de energia elétrica para sua operação (reações não tendem a ser espontâneas), o fluxo de elétrons também ocorre do cátodo para o ânodo, porém a direção da corrente é inversa àquela da célula galvânica e as reações nos eletrodos são "invertidas".

2 Pilhas

2.1 Diferença de potencial

Uma pilha que ainda não atingiu o equilíbrio químico pode efetuar trabalho e impelir elétrons através de um circuito. A força com que esses elétrons são impelidos é chamada de força eletromotriz (também chamada de DDP ou de ΔE).

O ΔE^o pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\Delta E^o = E^o_{catodo} - E^o_{anodo}$$

2.2 Energia livre de Gibbs

A variação da energia livre de Gibbs representa o trabalho máximo não-expansivo que um sistema pode realizar. Então, através de alguns cálculos podemos obter que:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

Onde F é a constante de Faraday e n é o número de elétrons trocados pelos reagentes.

E que:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln(Q)$$

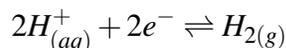
Onde Q é o quociente reacional, R é a constante universal dos gases ideais e T é a temperatura na escala absoluta. No equilíbrio, $\Delta G = 0$, então:

$$\Delta G^o = -RT\ln(K)$$

Onde K é a constante de equilíbrio da reação.

2.3 Eletrodo padrão de Hidrogênio

Para que os dados de potencial relativo de um eletrodo sejam amplamente utilizados, é necessário um eletrodo de referência contra os quais todos os outros possam ser comparados. Por muitos anos, o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) foi utilizado como eletrodo de referencial universal, sendo ele um eletrodo gasoso típico. A semi-reação desse eletrodo é:

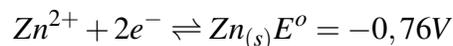


Para uma pressão de H_2 igual a 1 bar e uma concentração de H^+ igual a 1 mol/L, temos que:

$$E^o = 0$$

2.4 Observação

O potencial é uma propriedade intensiva, não dependendo dos coeficientes das semi-reações, e sim, das proporções estequiométricas dos reagentes. Exemplo:



3 Equação de Nernst

Um potencial de eletrodo difere do potencial padrão se as concentrações forem diferentes dos valores no equilíbrio químico (diferentes temperaturas também afetam o potencial, já que ao alterar-se a temperatura o equilíbrio também é alterado). Sendo assim, devemos analisar a relação quantitativa entre a concentração e o potencial do eletrodo, que é dada pela chamada **Equação de Nernst**:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

Onde R é a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura na escala absoluta, n é o número de elétrons trocados, F é a constante de Faraday, Q é o quociente reacional e ln é o logaritmo natural (também chamado de logaritmo neperiano). Substituindo as constantes pelos seus respectivos valores numéricos, convertendo o logaritmo neperiano para um logaritmo na base 10, através da aproximação: $\ln = 2,303 \log$ e especificando a temperatura de 25°C, temos que:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log(Q)$$

4 Cálculo de potenciais a partir de outras equações eletroquímicas

Em determinados problemas, é necessário calcular o potencial de uma semireação a partir de duas semi-reações anteriormente fornecidas. Essa operação deve ser

feita utilizando-se os valores de ΔG das equações, pois este é uma propriedade extensiva, dependente do número de elétrons de cada semi-reação.

Ex: Tomemos duas semi-reações, A e B, onde em cada uma delas há a transferência de um número de elétrons n_A e n_B , respectivamente, e queremos obter o potencial de uma semi-reação C, na qual estão envolvidos n_C elétrons. Expressemos a soma dos valores de ΔG :

$$\begin{aligned} -n_A F E_A^o - n_B F E_B^o &= -n_C F E_C^o \\ \rightarrow n_A E_A^o + n_B E_B^o &= n_C E_C^o \end{aligned}$$

5 Eletrólise

Na eletrólise, as reações tendem a ser não-espontâneas ($\Delta G > 0$) e a diferença de potencial é negativa ($\Delta E^o < 0$). No cátodo, ocorrem as semi-reações de redução e no ânodo ocorrem as semi-reações de oxidação. Porém, para que uma eletrólise ocorra é necessário o fornecimento de energia, já que as reações não ocorrem espontaneamente.

5.1 Tipos de eletrólise

Eletrólise ígnea: feita utilizando-se eletrólitos fundidos e eletrodos inertes, sem a presença de água. Devido à elevada temperatura de fusão dos eletrólitos costumam ser utilizados fundentes, que diminuem a temperatura de fusão, como é o caso da criolita, que diminui o ponto de fusão do óxido de alumínio.

Eletrólise aquosa: feita utilizando-se eletrólitos em solução aquosa, podendo ser utilizados tanto eletrodos inertes como eletrodos não inertes. As reações ocorrem seguindo as chamadas prioridades de descarga, que analisaremos no próximo tópico.

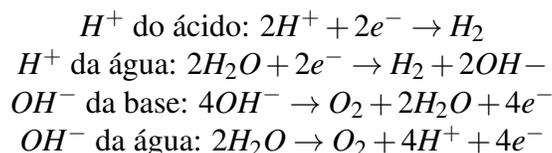
5.2 Prioridades de descarga

Determinados elementos e substâncias possuem maior tendência de sofrer redução ou oxidação em solução aquosa, por isso foi montado um esquema denominado prioridade de descarga, para determinar qual reagente tem maior tendência a sofrer oxidação ou redução:

Prioridade de descarga de cátions: Metais nobres > H^+ do ácido > Metais comuns > H^+ da água > Elementos das famílias 1A e 2A e o Alumínio

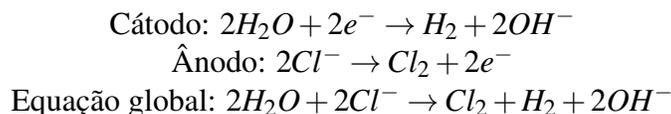
Prioridade de descarga de ânions: Ânions não oxigenados, Bissulfato e Carboxilato > OH^- da base > OH^- da água > Ânions oxigenados > Ânion Fluoreto

5.3 Exemplos de descargas

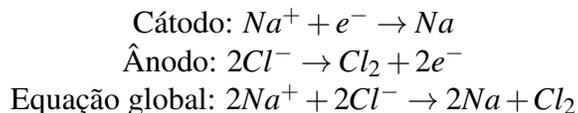


5.4 Exemplo de eletrólise

Façamos a eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio(NaCl), um método conhecido como processo Cloro-álcali. Devemos analisar as prioridades de descarga dos cátions e ânions envolvidos. Dessa forma, chegaremos a conclusão de que o ânion com maior tendência a sofrer oxidação é o cloreto e o cátion com maior tendência a sofrer redução é o H^+ da água. Então, escrevamos as reações de descarga:



Se a eletrólise fosse ígnea, a reação anódica seria semelhante, mas a reação catódica seria diferente, ocorrendo a redução do cátion sódio:



5.5 Análise quantitativa

A quantidade de produto formado em um processo eletrolítico é proporcional ao número de elétrons envolvidos no processo, que pode ser calculado com auxílio

da corrente elétrica utilizada e o tempo de realização do processo a partir da seguinte equação:

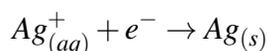
$$n = \frac{it}{F}$$

Onde n é o número de elétrons que foram utilizados no processo, i é a corrente elétrica (em ampère), t é o tempo (em segundos) e F é a constante de Faraday.

5.6 Exemplo

Calcule a massa de metal obtida na eletrólise de uma solução de nitrato de prata, onde utilizou-se uma corrente de 21,4 A durante 30 minutos. Dados: Massa Molar: $Ag=108g \times mol^{-1}$

Resolução: Escrevamos a semi-reação catódica:



Com isso, percebemos que há precipitação de prata metálica no cátodo e que a proporção estequiométrica entre a quantidade de elétrons e a quantidade de prata (em mol) é de 1:1. Calculemos, então, o número de mols de elétrons que participaram do processo:

$$n = \frac{it}{F} \Rightarrow n = \frac{21,4A \times (30 \times 60)s}{96485C \times mol^{-1}} \Rightarrow n \approx 0,4mol$$

Calculemos, agora, a massa do metal obtida no cátodo:

$$m_{Ag} = \frac{108gAg}{1molAg} \times \frac{1molAg}{1mole^-} \times 0,4mole^- = 43,2gAg$$

Logo, a massa de prata obtida foi de aproximadamente 43,2 g.