

The background of the slide features a blurred image of laboratory glassware. On the left, there is a large Erlenmeyer flask containing a yellow liquid, with a glass rod resting inside it. To the right, a smaller flask contains a pink liquid. The overall scene is set against a light, neutral background, creating a clean and professional aesthetic.

# INTRODUÇÃO À ELETROQUÍMICA

Prof. Dr. Patricio R. Impinnisi | Departamento de engenharia elétrica | UFPR

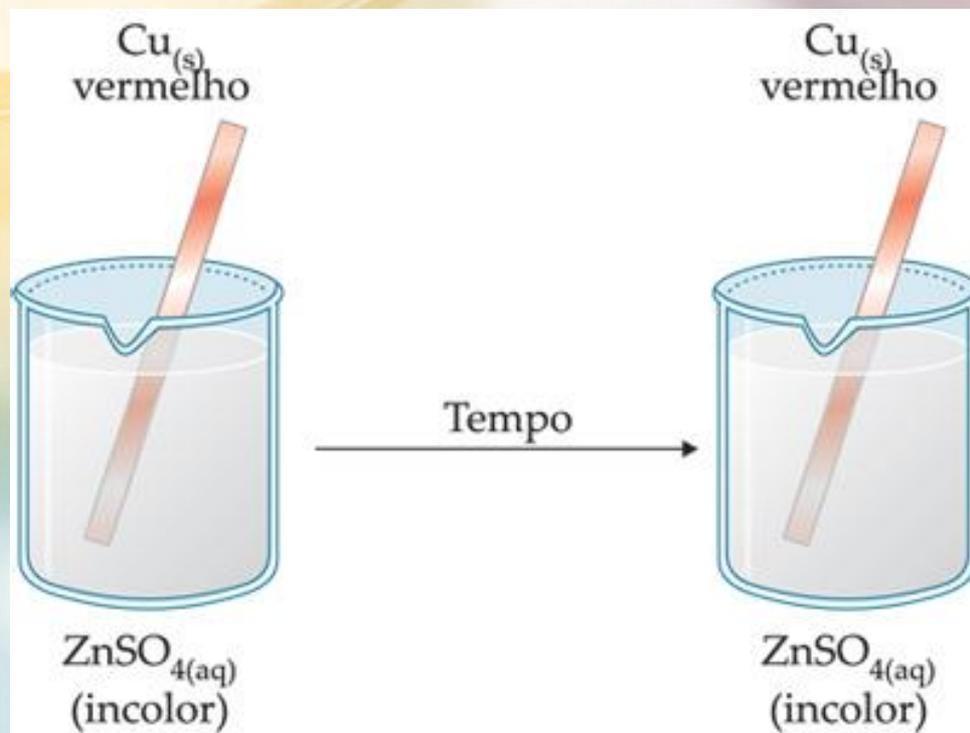
# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Vamos inicialmente estudar estes sistemas para identificar os princípios fundamentais das reações eletroquímicas



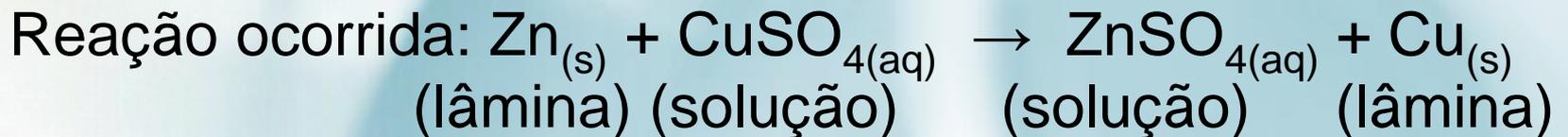
# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Se mergulhamos a lamina de cobre no sulfato de zinco....  
nada ocorre

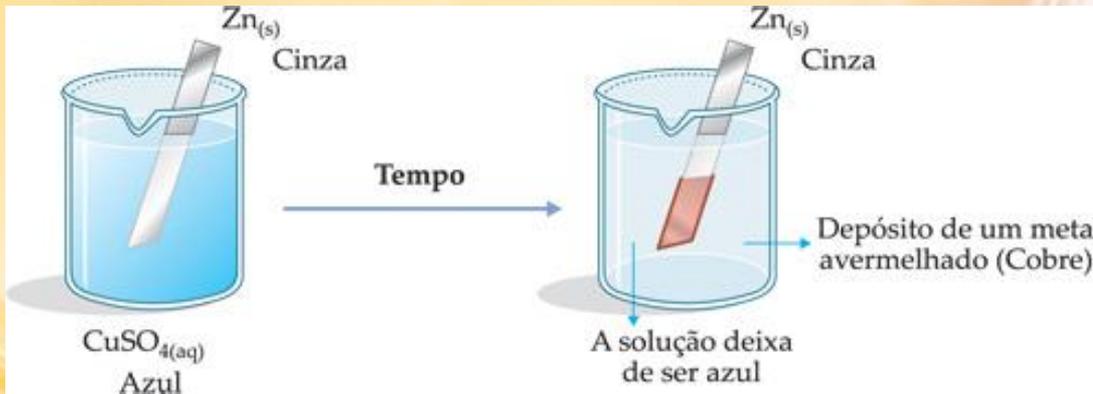


# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

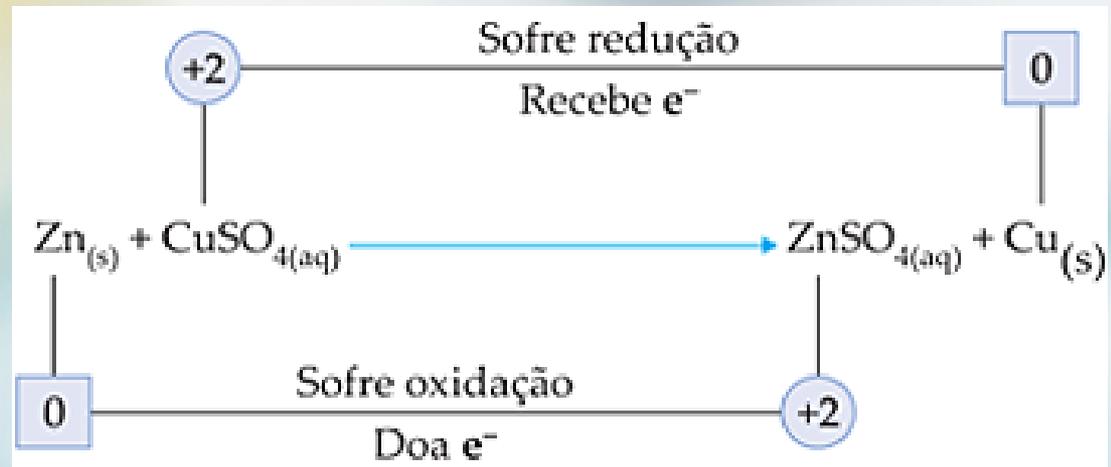
Se mergulharmos a lamina de zinco no sulfato de cobre....  
temos mudanças...



# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS



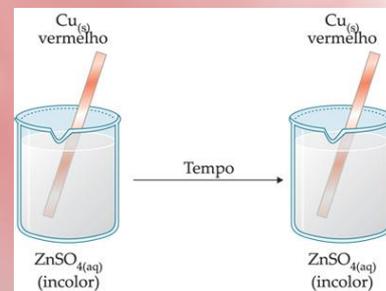
O íon  $Cu_{(aq)}^{+2}$  “arranca”  $e^-$  do  $Zn_{(s)}$ , causando sua oxidação;



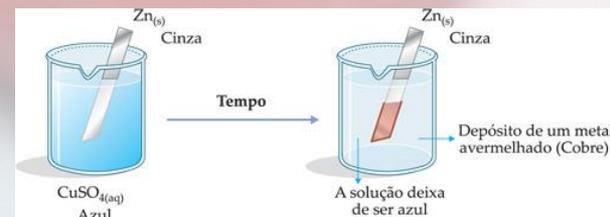
O íon  $Cu_{(aq)}^{+2}$  apresenta capacidade de arrancar  $e^-$  do  $Zn_{(s)}$ .

# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

O íon  $Zn_{(aq)}^{+2}$  não consegue arrancar elétrons do  $Cu_{(s)}$



O íon  $Cu_{(aq)}^{+2}$  consegue arrancar elétrons do  $Zn_{(s)}$



O íon  $Cu_{(aq)}^{+2}$  apresenta maior capacidade de atrair  $e^-$  do que o íon  $Zn_{(aq)}^{+2}$

O  $Zn_{(s)}$  possui maior capacidade de doar  $e^-$  do que o  $Cu_{(s)}$

Cada íon metálico em solução apresenta uma capacidade diferente de atrair  $e^-$ , e esta capacidade é denominada **potencial**, que em este caso é de redução ( $E_{red}$ ).



# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Um **eletrodo** (que em grego significa "caminho para a eletricidade") é formado por um metal, mergulhado numa solução contendo cátions desse metal, assim os eletrodos de Cu e Zn satisfazem a relação:

$$E_{red_{Cu^{2+}/Cu}} > E_{red_{Zn^{2+}/Zn}}$$

**A diferença entre os potenciais de redução permite obter uma ddp - diferença de potencial** entre o Cu mergulhado numa solução de sulfato de Cu e o Zn mergulhado numa solução de sulfato de zinco.

Temos uma ddp, agora só falta ligar eles por um caminho condutor!

# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

A experiência pode ser repetida com um óxido de prata e zinco mergulhados em hidróxido de potássio.

**Os elétrons tem uma preferência química pela prata em detrimento do zinco.**

Esta preferência se manifesta na forma de uma **diferença de potencial** que produz uma corrente.

$$E_{red_{Ag^+/Ag}} > E_{red_{Zn^{2+}/Zn}}$$

# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Vários **fenômenos** acontecem durante uma reação eletroquímica:

1. As ddp (fem) são determinadas a partir das **propriedades termodinâmicas** dos materiais
2. A velocidade da reação na interface (que é a resposta à fem) depende de **parâmetros cinéticos**
3. Finalmente, **massa deve ser transportada** através do eletrólito mantendo o subministro de reagentes e **elétrons devem circular** pelo circuito externo.

A **resistência total** é causada pela cinética e pelos transportes de massa e elétrons.

**Termodinâmica**

**Cinética**

**Transporte**

# DEFINIÇÕES

Sistema eletroquímico: 2 **eletrodos** conectados por um condutor eletrônico separados por um **eletrólito**

A diferença entre uma **reação química e uma eletroquímica** é que na eletroquímica as reações de oxidação e redução estão separadas espacialmente (na química acontecem no mesmo lugar).

Por isso na eletroquímica estudamos duas reações separadas, mas estão **acopladas** pela **eletroneutralidade** e pela **lei da conservação da carga**.

**Eletroneutralidade**

$$\sum_{i=0}^n z_i c_i = 0 \quad \textcircled{1}$$

**Lei de Faraday**

$$m_i = - \frac{s_i M_i I t}{n F} \quad \textcircled{2}$$

$c_i$  - concentração

$z_i$  - número de oxidação (carga)

$s_i$  - coef. estequiométrico

$M_i$  - massa molar

$m_i$  - massa depositada ou dissolvida

$n$  - número de elétrons transferidos

$F$  - Constante de Faraday

$I$  - Corrente

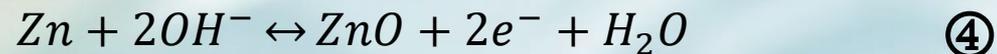
$t$  - tempo

# DEFINIÇÕES

Por convenção o sinal dos coeficientes estequiométricos é definido de forma a poder escrever uma reação de forma resumida:



Por exemplo:



# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

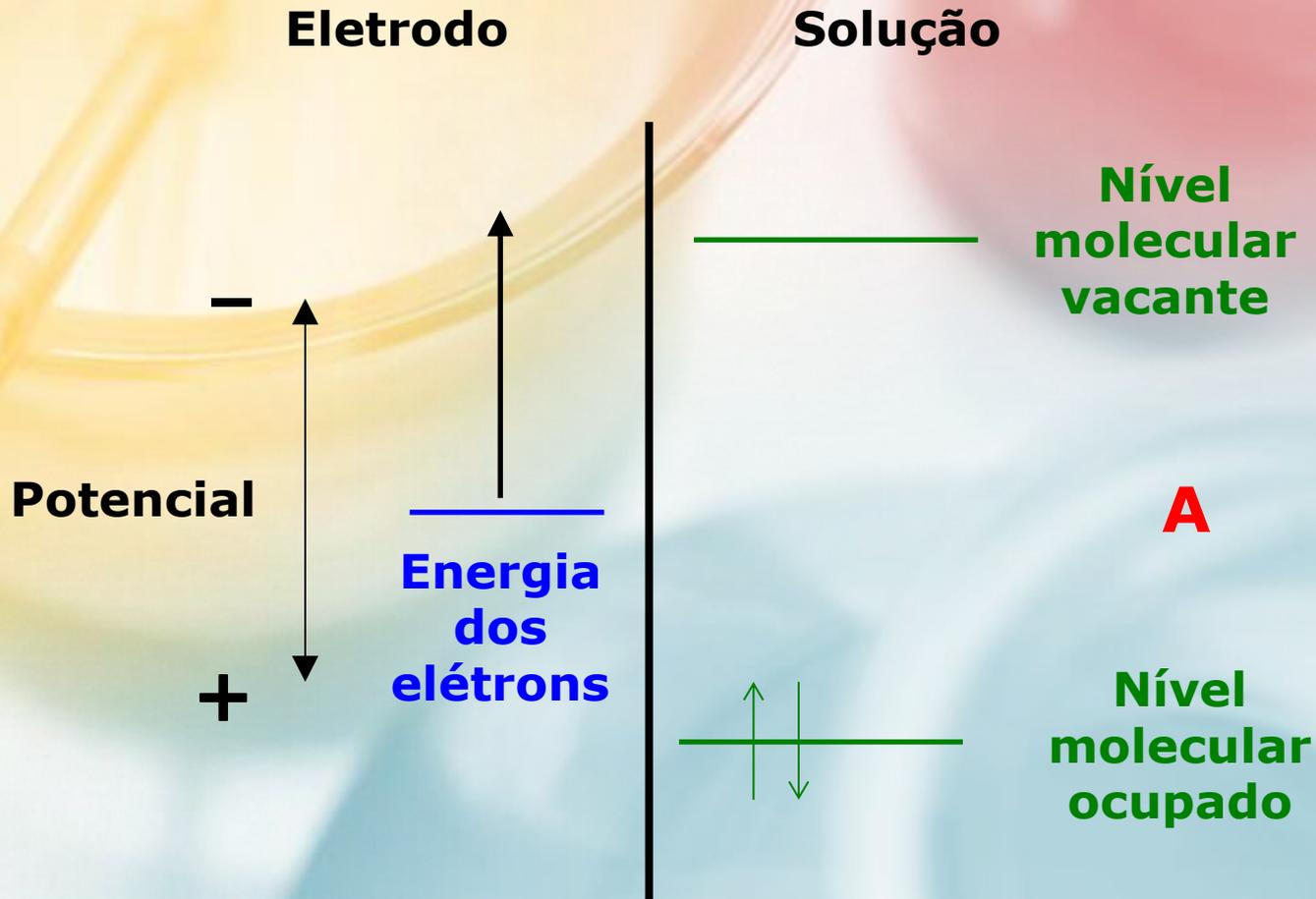
---

## Potencial eletroquímico

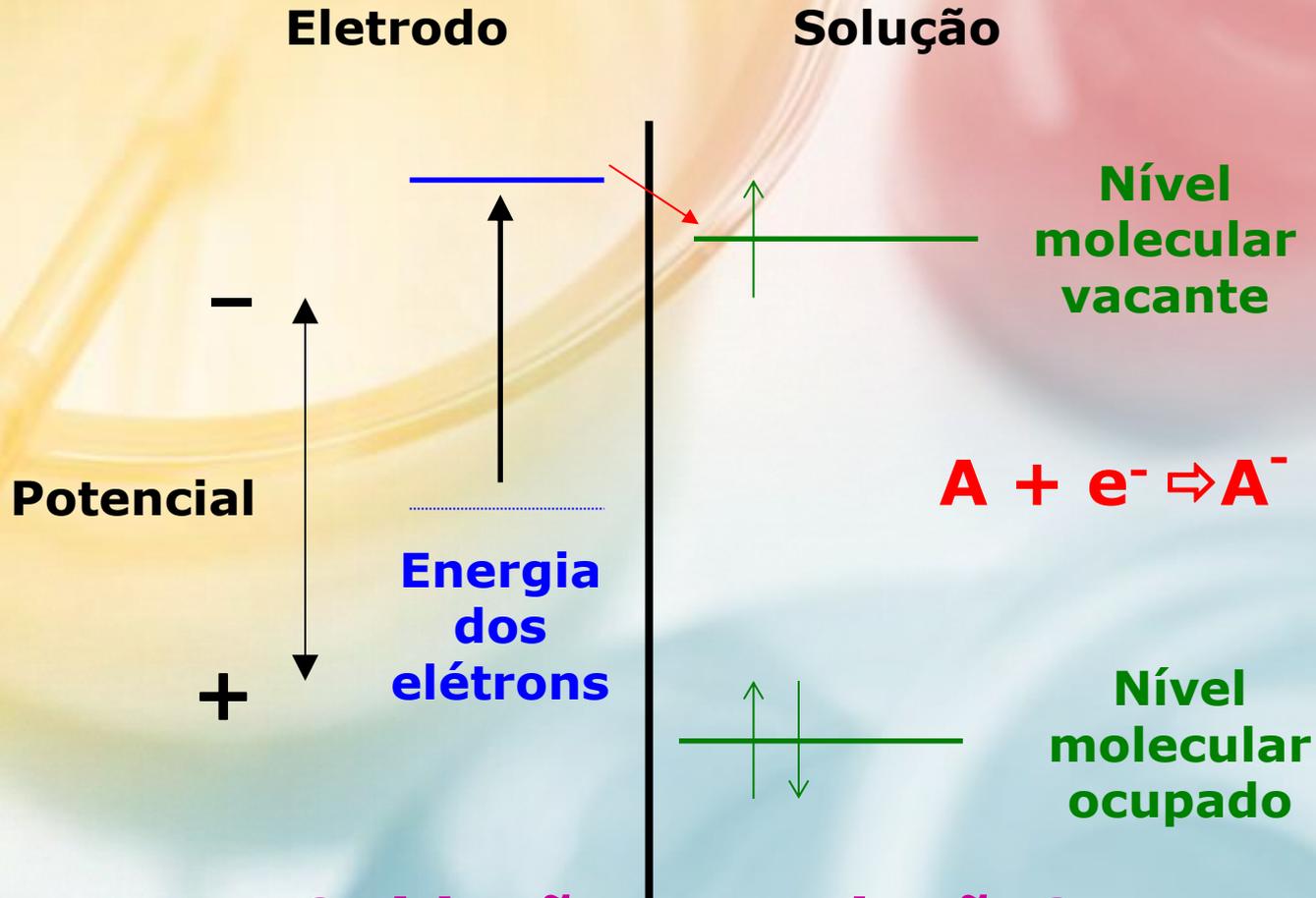
Conectando o eletrodo a uma fonte externa podemos controlar o potencial eletroquímico dos elétrons no eletrodo, perturbando o equilíbrio e forçando uma reação.

Que acontece se aplicamos um potencial negativo a um eletrodo?

# TERMODINÂMICA E POTENCIAL



# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

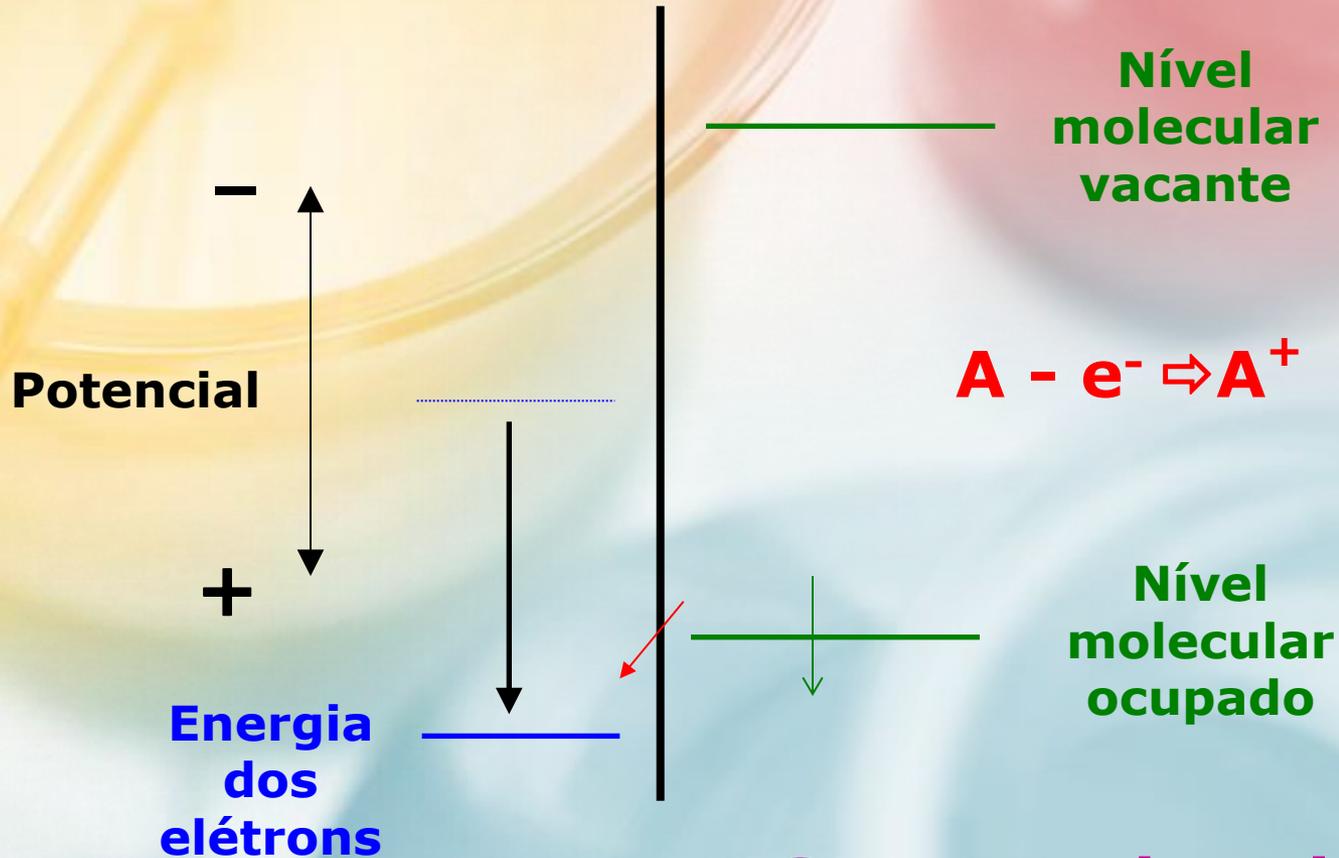


**Oxidação ou redução?**  
**Corrente de redução!**

# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

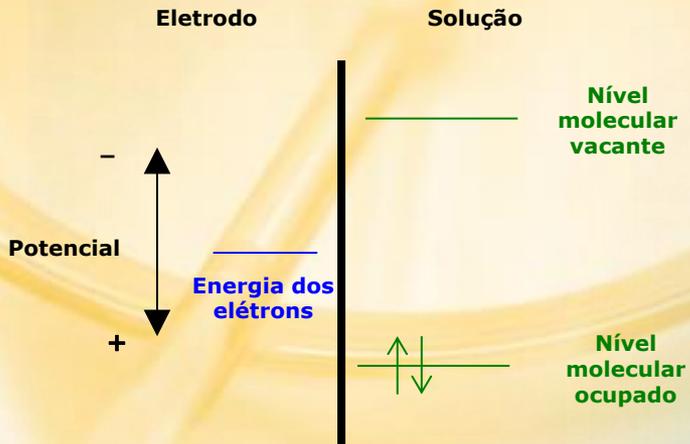
Eletrodo

Solução



**Corrente de oxidação!**

# TERMODINÂMICA E POTENCIAL



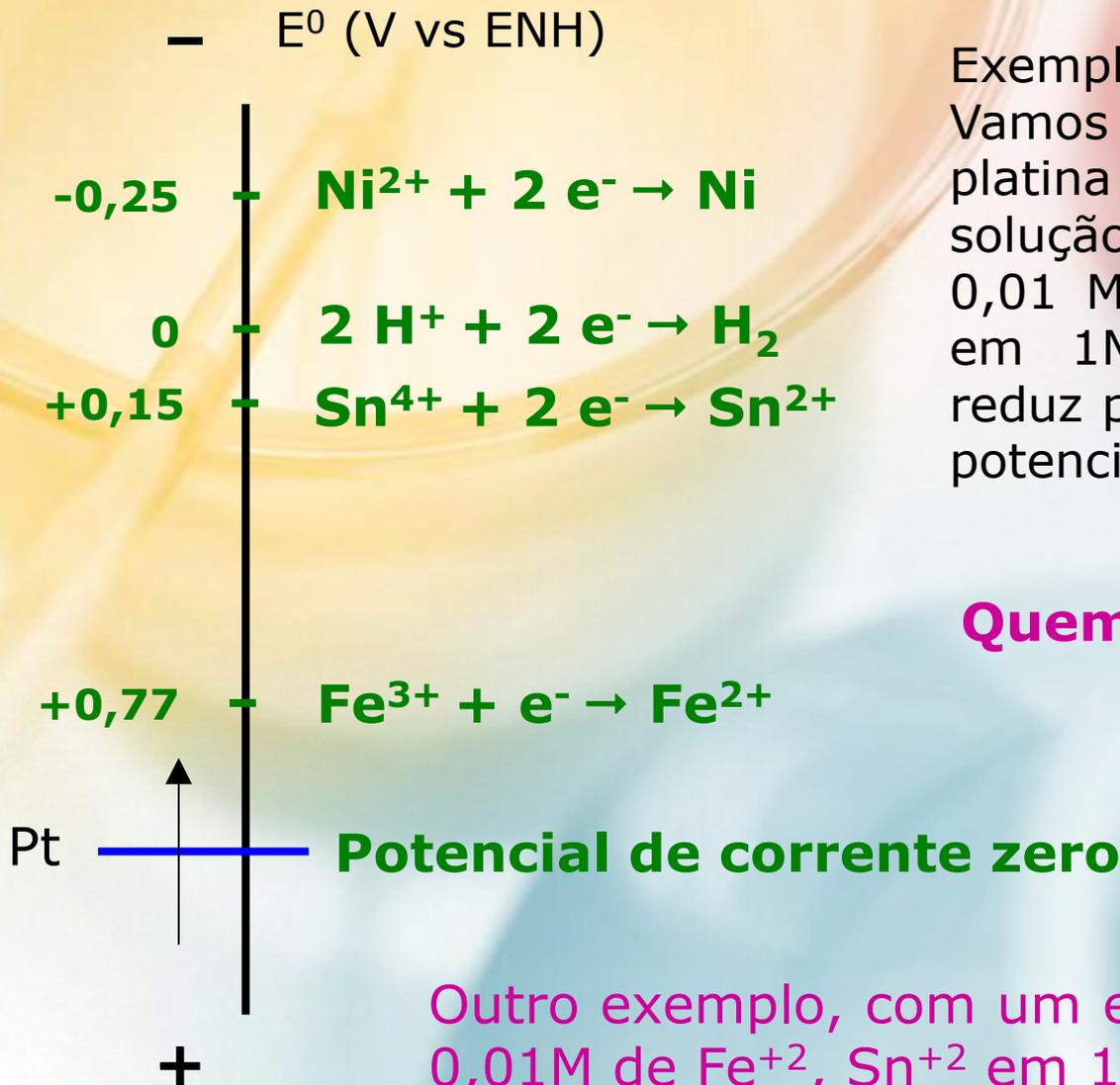
Os potenciais nos quais acontecem estes processos para  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  1 ATM de pressão são denominados **potenciais padrão** (*standard potentials*)  $E^{\circ}$  para essas substâncias específicas nesse sistema eletroquímico.

Estes **potenciais padrão** determinam quem se oxida ou reduz primeiro.

Potencial de Oxidação $E^0$ (V)	Reação do Eletrodo	Potencial de Redução $E^0$ (V)
<i>Solução Aquosa Ácida</i>		
+3,09	$3/2 N_2 + e \rightleftharpoons N_3^-$	-3,09
+3,045	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3,045
+2,925	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,925
+2,925	$Rb^+ + e \rightleftharpoons Rb$	-2,925
+2,89	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	-2,89
+2,87	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2,87
+2,714	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,714
+2,52	$La^{3+} + 3e \rightleftharpoons La$	-2,52
+2,48	$Ce^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ce$	-2,48
+2,37	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,37
+2,37	$Y^{3+} + 3e \rightleftharpoons Y$	-2,37
+2,25	$1/2 H_2 + e^- \rightleftharpoons H^-$	-2,25
+2,08	$Sc^{3+} + 3e \rightleftharpoons Sc$	-2,08
+2,07	$Pu^{3+} + 3e \rightleftharpoons Pu$	-2,07
+1,85	$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$	-1,85
+1,80	$U^{3+} + 3e \rightleftharpoons U$	-1,80
+1,66	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,66
+1,63	$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1,63
+1,53	$Zr^{4+} + 4e \rightleftharpoons Zr$	-1,53
+1,18	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,18
+1,1	$Nb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Nb$	-1,1
+0,89	$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e \rightleftharpoons Ti + H_2O$	-0,89
+0,81	$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e \rightleftharpoons 2Ta + 5H_2O$	-0,81
+0,763	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,763
+0,74	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,74
+0,65	$Nb_2O_5 + 10H^+ + 10e \rightleftharpoons 2Nb + 5H_2O$	-0,65
+0,53	$Ga^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ga$	-0,53
+0,440	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,440
+0,41	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
+0,403	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,403
+0,37	$Ti^{3+} + e \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-0,37
+0,342	$In^{3+} + 3e \rightleftharpoons In$	-0,342
+0,3363	$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$	-0,3363

+0,277	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,277
+0,255	$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	-0,255
+0,250	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,250
+0,2	$Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$	-0,2
+0,136	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,136
+0,13	$O_2 + H^+ + e \rightleftharpoons HO_2$	-0,13
+0,126	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,126
+0,09	$WO_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons W + 3H_2O$	-0,09
0,000	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,000
-0,1	$TiO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	+0,1
-0,102	$Si + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons SiH_4$	+0,102
-0,13	$C + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons CH_4$	+0,13
-0,141	$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	+0,141
-0,15	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
-0,152	$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2O$	+0,152
-0,153	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153
-0,16	$BiOCl + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + H_2O + Cl^-$	+0,16
-0,222	$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,222
-0,32	$BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + H_2O$	+0,32
-0,337	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,337
-0,45	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S + 3H_2O$	+0,45
-0,521	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	+0,521
-0,536	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0,536
-0,564	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,564
-0,682	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,682
-0,72	$H_2O_2 + H^+ + e \rightleftharpoons OH + H_2O$	+0,72
-0,771	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
-0,789	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	+0,789
-0,799	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0,799
-0,8	$Rh^{3+} + 3e \rightleftharpoons Rh$	+0,8
-0,920	$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,920
-0,987	$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$	+0,987
-1,065	$Br_2(l) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,065
-1,229	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229
-1,33	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7 H_2O$	+1,33
-1,360	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,360
-1,50	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1,50
-1,5	$HO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons H_2O_2$	+1,5
-1,51	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
-1,63	$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons 1/2 Cl_2 + H_2O$	+1,63
-1,7	$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	+1,7

# TERMODINÂMICA E POTENCIAL



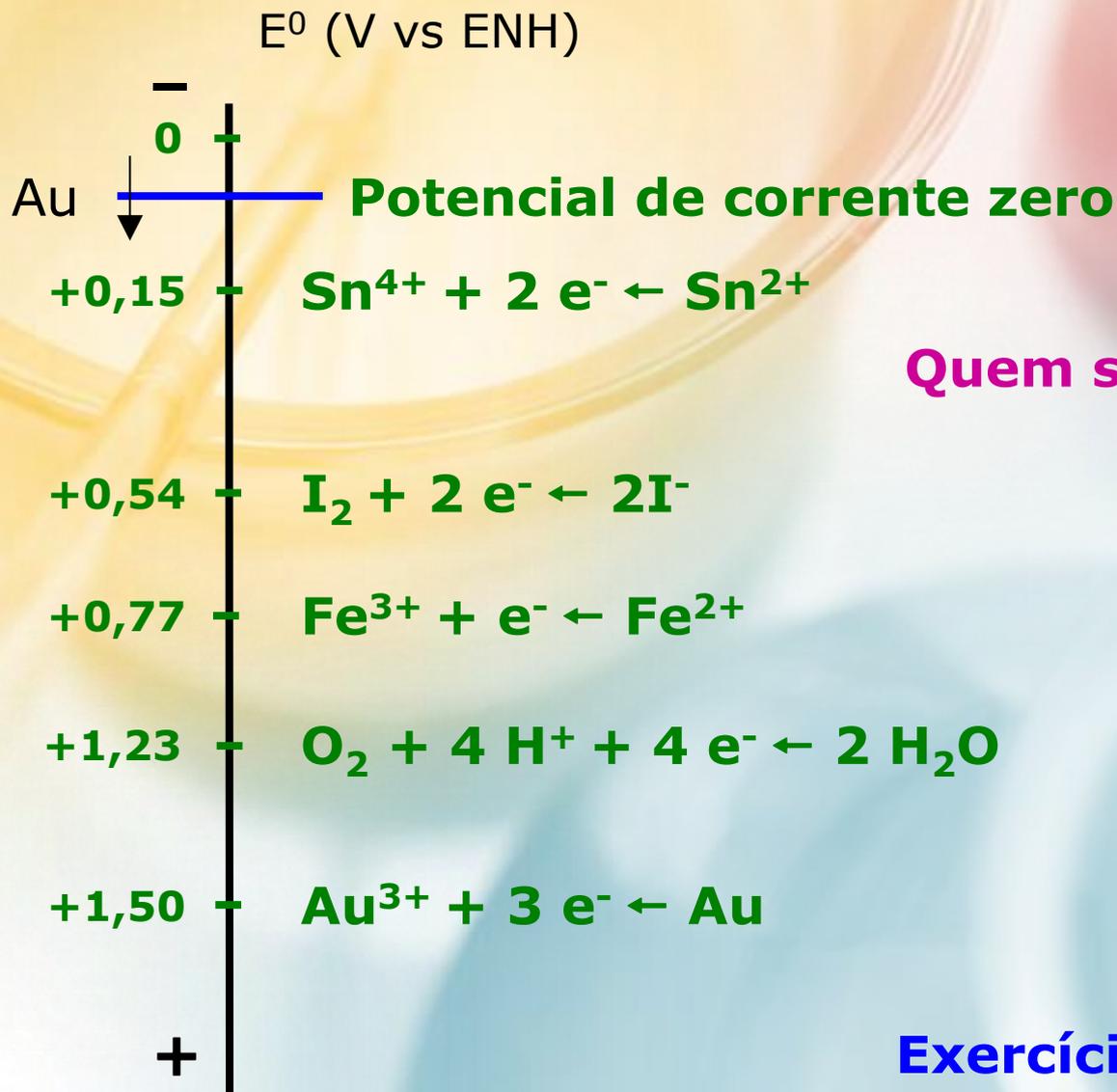
Exemplo:

Vamos supor um eletrodo de platina mergulhado em uma solução aquosa contendo 0,01 M de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em 1M de HCl, quem se reduz primeiro ao aumentar o potencial?

**Quem se reduz primeiro?**

Outro exemplo, com um eletrodo de ouro em 0,01M de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  em 1 M de HI

# TERMODINÂMICA E POTENCIAL



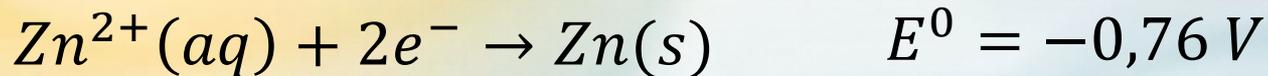
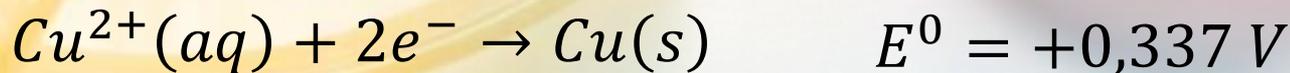
Quem se oxida primeiro?

Exercícios

# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

## Exemplo 1

Pode o zinco deslocar o cobre de uma solução?



Pode o chumbo deslocar o (a) cobre e (b) ferro de uma solução?

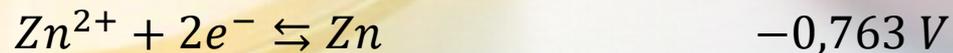
Pode o Zn deslocar o magnésio de uma solução?

# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

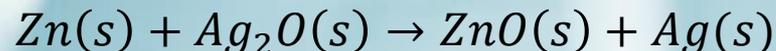
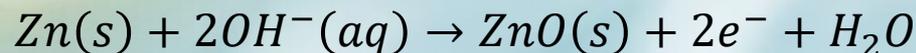
## Exemplo 2

Vamos ver a reação entre eletrodos de óxido de prata e zinco mergulhados em hidróxido de potássio.

Quando colocados em contato para onde vão fluir os elétrons?



Quais as reações nas interfaces e como se fecha o circuito pela solução?



# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

## A equação de Nernst

$$U = U^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\prod m_i^{S_i}}{\prod m_i^{S_i}} \right)$$

← produtos

← reagentes

$$R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

$$T = 298,2 \text{ K (25}^\circ\text{C)};$$

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

$$U = U^\theta - \frac{RT}{nF} \ln Q = U^\theta - \frac{0,0257}{n} \ln Q = U^\theta - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

## Exemplo 4

Vamos analisar a pilha de Daniell, a 25 °C.

Temos que a reação global é:



Utilizando a equação de Nernst, temos:

$$U = \Delta U^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q = 1,1 - \frac{0,0592}{2} \log \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$$

**Obs. 1:** se a concentração de  $\text{Zn}^{2+}$  e de  $\text{Cu}^{2+}$  forem iguais a 1M, temos:

$$\log \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) = \log(1) = 0 \quad U = U^{\theta} = 1,1 \text{ V}$$

# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

## Exemplo 3

**Obs. 2:** conforme a pilha é descarregada, temos que  $[Zn^{2+}]$  aumenta e que  $[Cu^{2+}]$  diminui, fazendo  $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$  aumentar. Assim, temos que a ddp da pilha tende a diminuir. Podemos notar no gráfico abaixo como a ddp de uma pilha de Daniell, com concentração inicial dos íons 1M varia enquanto a pilha se descarrega.



# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

## Exemplo 3



Quando  $\Delta U$  é zero, temos que a reação atinge o estado de equilíbrio. Não teremos mais corrente pelo circuito externo e a pilha está descarregada. Poderíamos iniciar a reação com quaisquer concentrações. Por exemplo, utilizemos  $[Zn^{2+}] = 1M$  e  $[Cu^{2+}] = 0,1M$ , qual o potencial inicial?.

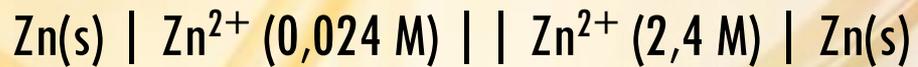
$$U = 1,1 - \frac{0,0592}{2} \log \left( \frac{1}{0,1} \right) = 1,07$$

# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

---

## Exercício 1

Calcular a ddp da reação abaixo, utilizando a equação de Nernst.



R: 0,0592 V

# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

---

## Exercício 2

Determine a ddp de uma pilha que utiliza as reações:



# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

---

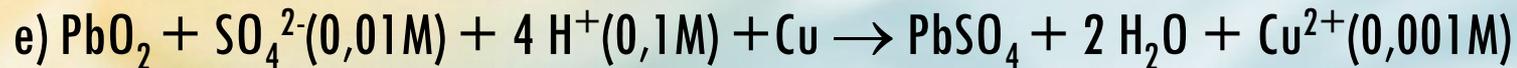
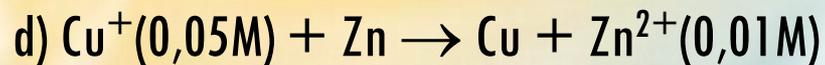
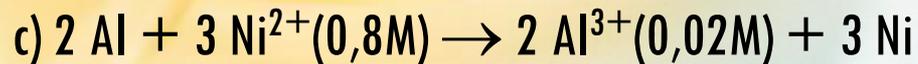
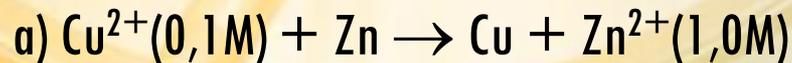
## Exercício 3

Dada a ddp padrão da reação  $\text{Fe} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn} + \text{Fe}^{2+}$  igual a  $-0,353\text{V}$ . Se um pedaço de ferro é colocado em uma solução mantida a uma concentração constante de 1 molar de  $\text{Zn}^{2+}$ , qual seria a concentração de equilíbrio de  $\text{Fe}^{2+}$ ?

# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

## Exercício 4

Escreva a equação de Nernst e calcule  $\Delta U$  para as seguintes reações (utilize a tabela de potenciais e  $\log 2 = 0,301$ ):



# TERMODINÂMICA E POTENCIAL

---

## Exercício 5

Calcule a ddp da pilha  $\text{Cr}, \text{Cr}^{3+}(0,1\text{M}) \mid \text{Sn}^{2+}(0,001\text{M}), \text{Sn}$ , Dados os potenciais padrão de redução. ( $U^\circ \text{Sn} = -0,14\text{V}$  e  $U^\circ \text{Cr} = -0,74\text{V}$ )