

Semana 32

Célula Eletroquímica

Potencial do eletrodo



Célula eletroquímica



Vamos lembrar...

Pilha é um processo espontâneo que transforma a reação química em energia elétrica.

Na pilha, os elétrons provenientes do ânodo (eletrodo negativo) se movem por meio do circuito externo em direção ao cátodo (eletrodo positivo).



Mas como que ocorre essa movimentação



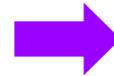
É necessário uma força para que essa movimentação ocorra.

↳ associada a uma diferença de potencial (ddp)

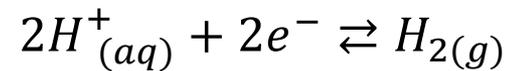


O valor da ddp (ΔE) está relacionado à tendência de oxidação do agente redutor e à tendência de redução do agente oxidante.

Para comparar o potencial entre as espécies químicas (átomos ou íons) presentes em uma célula eletroquímica e determinar qual apresenta disposição a oxidar ou a reduzir, é necessário um eletrodo de referência.



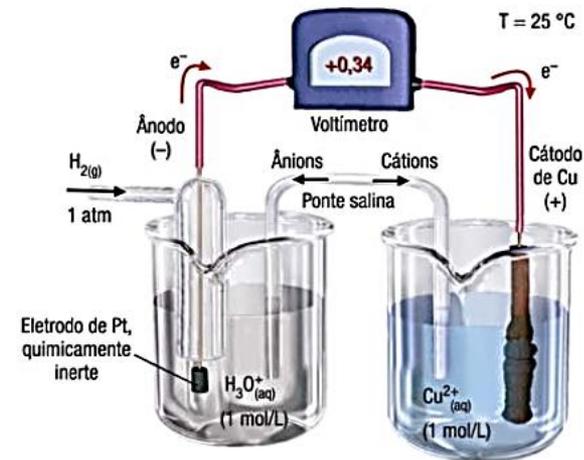
O eletrodo adotado como padrão foi o de hidrogênio



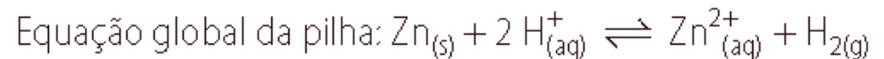
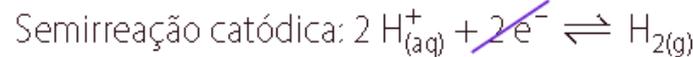
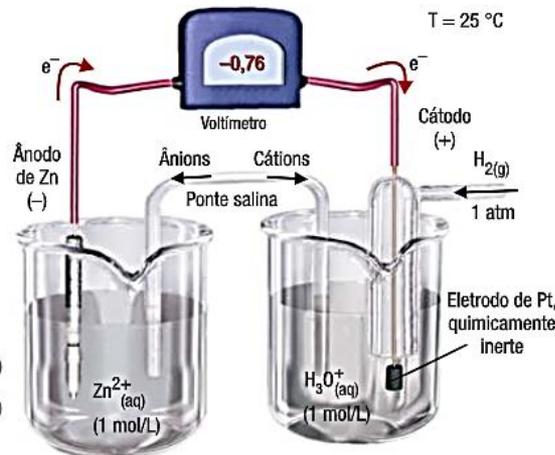
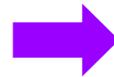
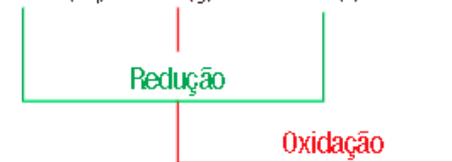
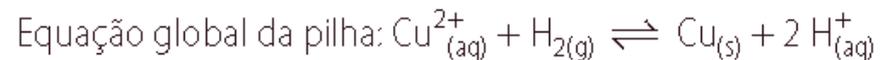
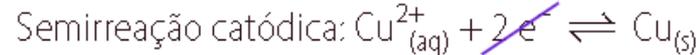
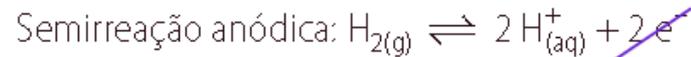
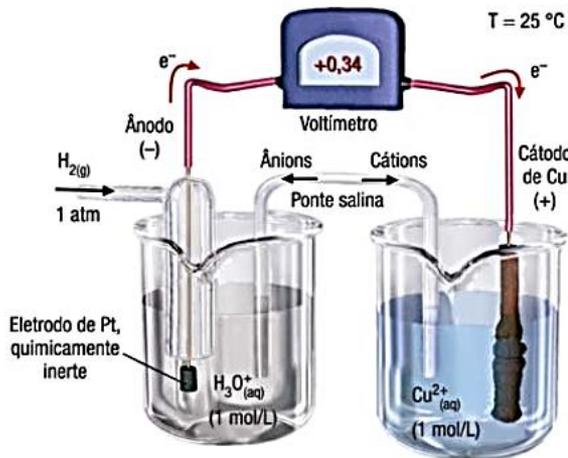
$$E^0(2H^+_{(aq)} | H_{2(g)}) = 0,00V$$

↳ potencial de redução

A partir do potencial de redução do hidrogênio é possível medir o potencial de qualquer eletrodo, ligando-o a um eletrodo de hidrogênio.



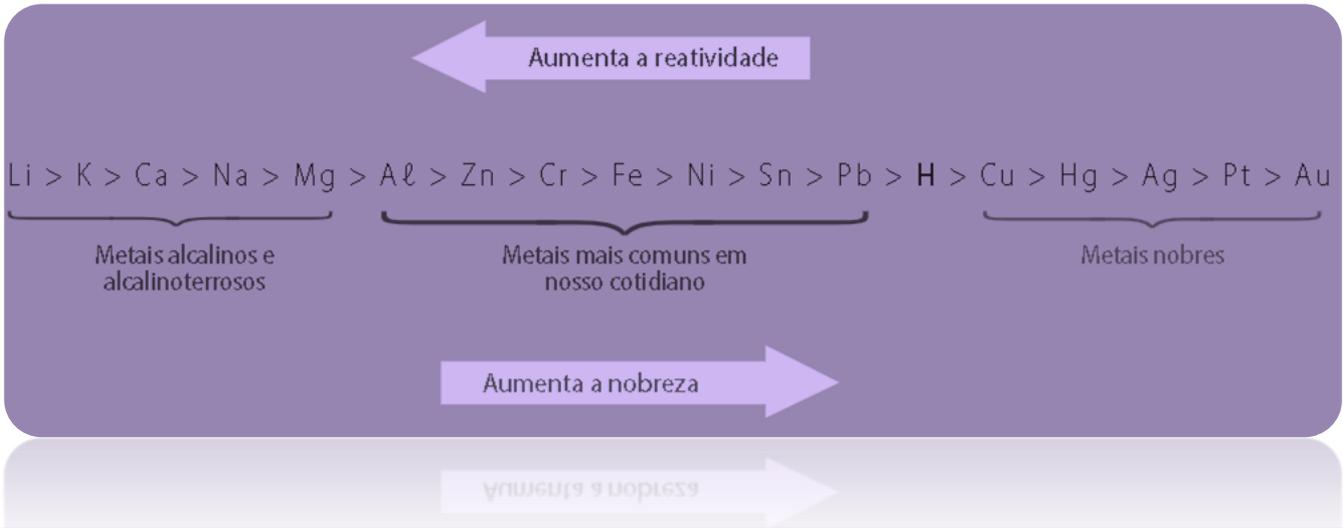
Como ocorre a medição de um eletrodo



Podemos ver que...

Zinco ($Zn_{(s)}$) apresenta maior tendência a ser oxidado do que o gás hidrogênio ($H_{2(g)}$), que, por sua vez, se oxida mais facilmente que o cobre ($Cu_{(s)}$), de acordo com a **fila de reatividade química dos metais**.

↳ organiza os elementos em ordem crescente de nobreza. Quanto maior a nobreza do metal, menor sua reatividade. Metais como prata (Ag), platina (Pt) e ouro (Au) são considerados nobres, pois apresentam baixa reatividade química perante outros metais.



Um metal é considerado mais reativo que o outro quando apresentar maior tendência a perder elétrons.

De forma contrária, o íon cobre ($\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$) apresenta maior tendência a reduzir que o íon hidrogênio ($\text{H}^+_{(aq)}$), que, por sua vez, reduz mais facilmente que os íons zinco ($\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$).

Em termos de redução, entre os eletrodos analisados, conclui-se que o eletrodo de cobre ($\text{Cu}^{2+}_{(aq)}|\text{Cu}_{(s)}$) tem maior **potencial de redução** ($E_{\text{redução}}$) que os eletrodos de hidrogênio ($2\text{H}^+_{(aq)}|\text{H}_{2(g)}$) e de zinco ($\text{Zn}^{2+}_{(aq)}|\text{Zn}_{(s)}$).

O potencial de redução de um eletrodo indica sua tendência ao processo de redução.

○ **Potencial-padrão de redução**

→ potencial de uma célula ou ddp

$$\Delta E = E_{\text{cátodo}}(\text{redução}) - E_{\text{ânodo}}(\text{oxidação})$$

OU

$$\Delta E = E_{\text{ânodo}}(\text{oxidação}) + E_{\text{cátodo}}(\text{redução})$$

Os potenciais-padrão do eletrodo são tabelados para as reações de redução, sendo denominados **potenciais-padrão de redução** ($E_{\text{redução}}$).

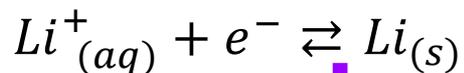


O potencial de redução de um eletrodo é numericamente igual à diferença de potencial elétrico entre determinado eletrodo e o eletrodo-padrão ou normal de hidrogênio, ao qual foi atribuído o valor zero.

Semirreação de redução	Potencial de redução $E^0_{\text{redução}} \text{ (V)}$
$\text{Li}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_{(\text{s})}$	-3,04
$\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}_{(\text{s})}$	-2,93
$\text{Rb}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rb}_{(\text{s})}$	-2,98
$\text{Cs}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cs}_{(\text{s})}$	-3,03
$\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}_{(\text{s})}$	-2,91
$\text{Sr}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sr}_{(\text{s})}$	-2,90
$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_{(\text{s})}$	-3,80
$\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}_{(\text{s})}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}_{(\text{s})}$	-2,37
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}_{(\text{s})}$	-1,66
$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}_{(\text{s})}$	-1,18

Semirreação de redução	Potencial de redução $E^0_{\text{redução}} \text{ (V)}$
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,76
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,45
$\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}_{(\text{s})}$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_{(\text{s})}$	-0,26
$\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{s})}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{s})}$	-0,13
$2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$	0,00
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,34
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$	+0,80
$\text{Pt}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}_{(\text{s})}$	+1,18
$\text{Au}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}_{(\text{s})}$	+1,69

Ex.:



indica que a reação escrita, em princípio, pode ocorrer no sentido da redução ou da oxidação.

$$E^0_{\text{redução}} = -3,04\text{V}$$

indica que seu valor é menor que o potencial do eletrodo-padrão (hidrogênio)

Quanto maior o $E_{\text{redução}}$, maior a facilidade da espécie química em receber elétron(s), ou seja, maior a tendência ao processo de **redução**. Conseqüentemente, maior o caráter oxidante da espécie.



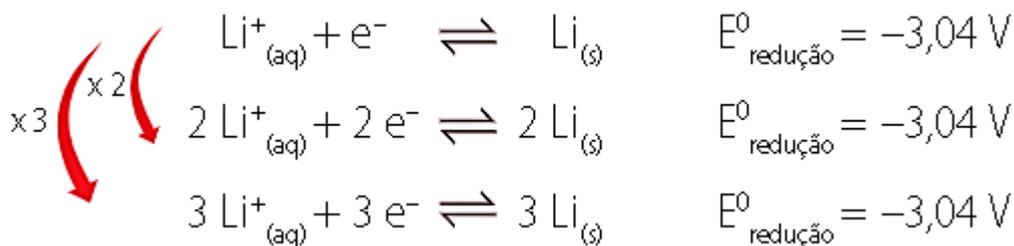
O eletrodo de hidrogênio tem maior facilidade para **receber** elétrons quando comparado ao de lítio.

Quanto menor $E_{\text{redução}}$, maior a facilidade da espécie química em perder elétron(s), ou seja, maior a tendência ao processo de **oxidação**. Conseqüentemente, maior o caráter redutor da espécie.



O eletrodo de lítio tem maior facilidade para **perder** elétrons quando comparado ao de lítio.

O potencial-padrão é uma propriedade intensiva (propriedade que independe da quantidade da amostra), não sendo proporcional aos coeficientes estequiométricos das substâncias que participam da reação. Ao multiplicar uma equação, por exemplo, por um número qualquer, o valor de seu potencial não é alterado



○ Espontaneidade de uma reação

A espontaneidade está relacionada à facilidade que um processo tem de ocorrer naturalmente.

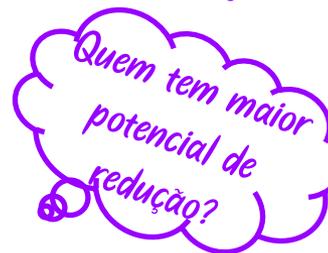
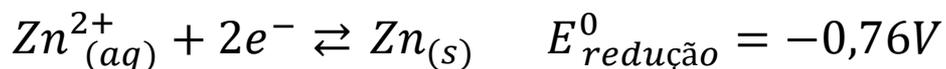
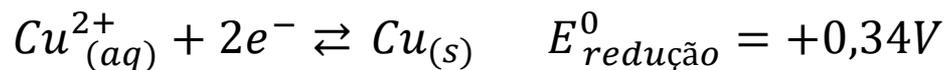
O que faz uma reação ser espontânea?

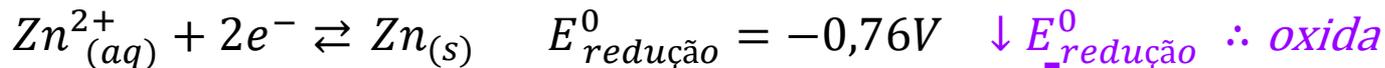
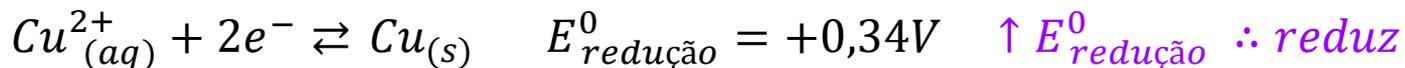


- *um valor positivo de potencial ($E_{célula} > 0$) indica um processo espontâneo, e um valor negativo ($E_{célula} < 0$), um processo não espontâneo;*
- *é necessário que a espécie química a ser reduzida (que recebe elétrons) apresente potencial-padrão de redução ($E_{redução}^0$) maior que o valor da espécie a ser oxidada (que perde elétrons).*

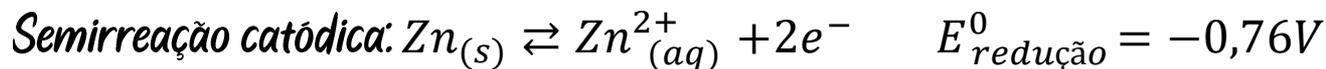
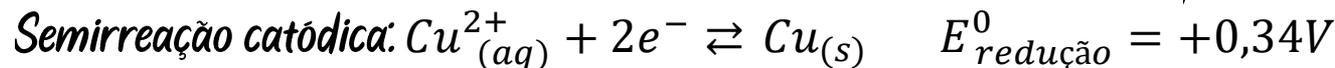
Quando escrevemos as semirreações da célula, devemos nos atentar à:

A semirreação relacionada com o maior valor é mantida e a semirreação relacionada com o valor menor é oxidada.

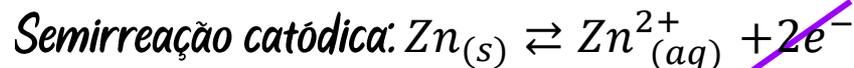




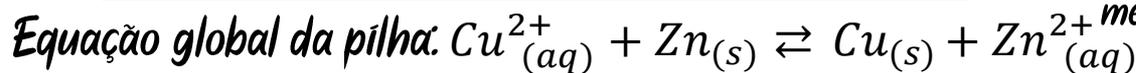

 invertemos a semirreação
 de quem tem o menor
 potencial de redução



A equação global que representa a célula voltaica é obtida pela soma das semirreações.



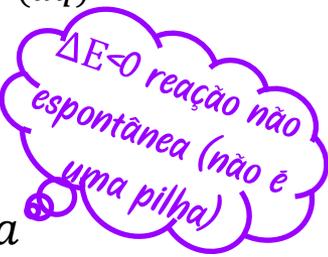
A quantidade de elétrons
 recebidos tem que ser a
 mesma de elétrons perdidos.



$$\Delta E = E_{\text{cátodo}}(\text{redução}) - E_{\text{ânodo}}(\text{oxidação})$$

$$\Delta E = (+0,34) - (-0,76)$$

$$\Delta E = +1,10\text{V} \quad E^0_{\text{célula}} > 0 \therefore \text{reação espontânea}$$


 $\Delta E < 0$ reação não
 espontânea (não é
 uma pilha)

Quanto maior a diferença de potencial entre os eletrodos, maior será a tendência de ocorrer, espontaneamente, a reação de oxirredução.

Célula Eletroquímica no cotidiano

Por serem fontes de energia eletroquímica fechada e portátil, as pilhas e as baterias são fundamentais para atender a uma grande variedade de dispositivos eletrônicos encontrados no cotidiano, como câmeras fotográficas, notebooks, tablets, celulares, etc. Por isso, há uma imensa diversidade de modelos e preços que podem ser encontrados no mercado.

As células eletroquímicas podem ser classificadas como primárias ou secundárias:

- *Primárias → pilhas, utilizam reações de oxirredução que não podem ser retornadas ao seu estado original,*

Ex.: pilha comum ou seca (lanternas, rádios, gravadores), pilha alcalina, pilha de óxido de prata (relógios de pulso, máquinas fotográficas, calculadoras, agendas eletrônicas).

- *Secundárias → baterias recarregáveis, ao contrário das primárias, utilizam reações que podem ser revertidas, isto é, a bateria pode ser recarregada.*

Ex.: bateria de chumbo (veículos automotivos), bateria níquel-cádmio (câmeras, barbeadores elétricos), bateria íon-lítio (celulares, notebooks).