



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
Projeto Pró-Ensino de Química Geral

APOSTILA DE ELETROQUÍMICA

São Mateus/ES

2019

1. INTRODUÇÃO

Eletroquímica é a área da Química que estuda as reações que envolvem a transferência de elétrons e a interconversão de energia química em energia elétrica. A eletroquímica é aplicada para fabricação de muitos aparelhos utilizados em nosso cotidiano, como pilhas, baterias, celulares, lanternas, computadores e calculadoras.

2. REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

Na eletroquímica, as reações estudadas são as de redução e oxidação (chamadas também de reações redox ou de oxirredução). Elas são caracterizadas pela perda e ganho de elétrons por espécies diferentes. Isso quer dizer que ocorre a transferência de elétrons de uma espécie para outra. Essas reações irão acontecer sempre simultaneamente.

2.1. Oxidação

Na oxidação há perda de elétrons por uma espécie. A espécie que induz a oxidação de outra espécie é chamada de **agente oxidante**.

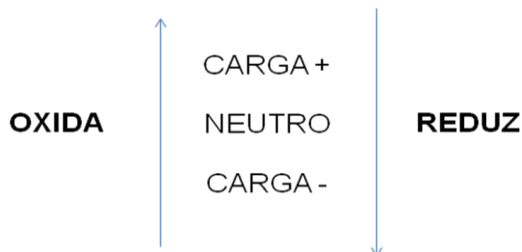
2.2. Redução

Na Redução há ganho de elétrons por uma espécie. A espécie que induz a redução de outra espécie é chamada de **agente redutor**.

- Quem se oxida reduz alguém → **AGENTE REDUTOR**
- Quem se reduz oxida alguém → **AGENTE OXIDANTE**

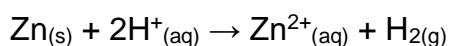
Quando uma substância **recebe elétrons** ela foi **reduzida**, pois há uma redução da carga elétrica sobre um átomo ou substância.

Quando uma substância **perde elétrons** ou fornece elétrons, aumenta a carga positiva em um átomo da substância, então ela foi **oxidada**.



EXEMPLO 1:

Para saber quem ganha e quem perde elétrons, deve-se conhecer os números de oxidação (abreviado como "Nox") dos elementos. Considere o exemplo a seguir:



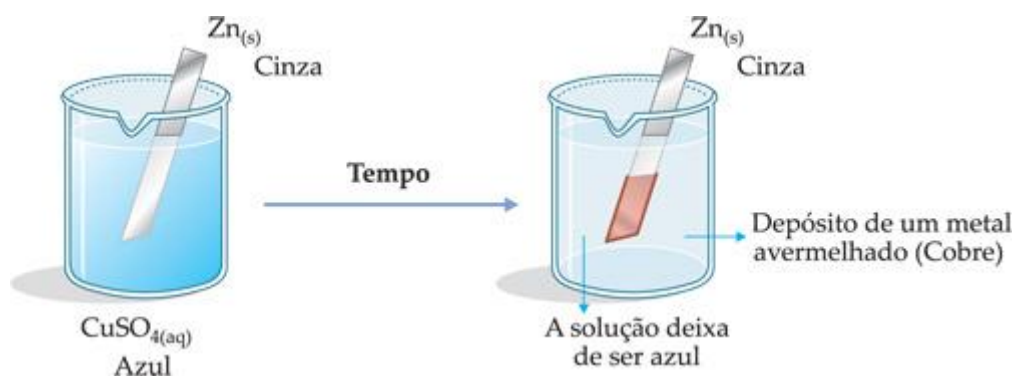
O elemento Zinco (Zn , $Nox=0$) é oxidado, pois perde dois elétrons formando a espécie Zn^{+2} (íon zinco, $Nox=+2$). Ao mesmo tempo o zinco (Zn), ao ser oxidado, provocou a redução do íon de hidrogênio (H^+ , $Nox=+1$). Por isso, o zinco (Zn) é chamado de agente redutor.

O íon hidrogênio (H^+) ganha um elétron, obtido a partir da oxidação do zinco, sofrendo redução. Com isso, o íon H^+ , para se reduzir, induziu o zinco a se oxidar e, portanto, H^+ é o agente oxidante.

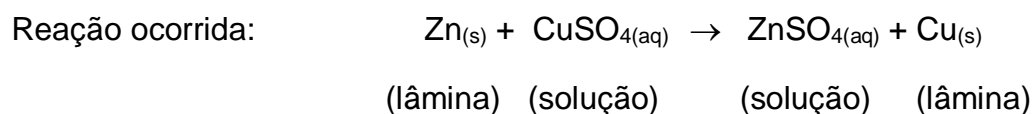
Regras para determinar o número de oxidação

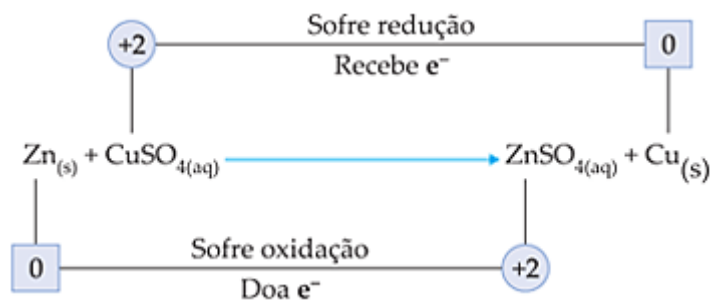
- 1) Cada átomo em um elemento puro tem Nox igual a zero.
- 2) Nos íons constituídos por um só átomo a carga do íon é o Nox do elemento.
- 3) O flúor tem sempre Nox -1 nos compostos com outros elementos.
- 4) Cloro, bromo e iodo tem sempre Nox -1, exceto quando combinados com oxigênio e flúor.
- 5) Na maioria dos compostos o Nox do hidrogênio é +1 e do oxigênio -2. Exceção: Hidretos (H Nox -1) e peróxidos (O Nox -1)
- 6) A soma algébrica dos números de oxidação em um composto neutro é igual a zero; em um íon poliatômico a soma deve ser igual a carga do íon.

EXEMPLO 2: Lâmina de zinco metálico mergulhada em uma solução aquosa de sulfato de cobre ($CuSO_4$)



Fonte: <https://interna.coceducacao.com.br/ebook/pages/7825.htm>





- O íon Cu^{+2} "arranca" elétrons do $\text{Zn}_{(s)}$, causando sua oxidação, e acaba se reduzindo.
- O $\text{Zn}_{(s)}$ possui capacidade de doar elétrons e acaba se oxidando.

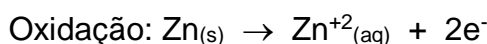
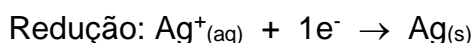
3. BALANCEAMENTO DE REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

As reações de oxirredução também necessitam de balanceamento, porém esse ajuste deve ser coerente com a transferência de elétrons. Todos os elétrons doados por um elemento devem ser recebidos por outro elemento. A quantidade de elétrons cedida pelo agente redutor (a espécie que oxida) deve ser igual à quantidade de elétrons recebida pelo agente oxidante (a espécie que reduz).

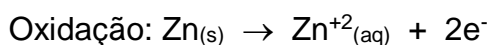
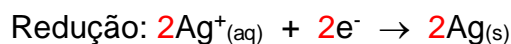
Exemplo 1: Balanceamento de reações redox em meio neutro

Considere uma barra de zinco imersa em uma solução de nitrato de prata. A reação que ocorre é: $\text{Zn}_{(s)} + \text{AgNO}_{3(aq)} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_{2(aq)} + \text{Ag}_{(s)}$

1º) Identificar a espécie que oxida e que reduz. Em seguida escrever as semirreações de redução e oxidação. Neste caso:

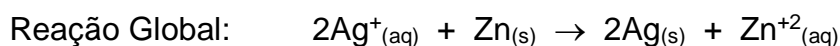
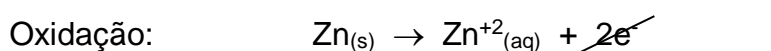


2º) Balancear as duas semirreações com relação ao número de elétrons trocados. Nas duas semirreações esta quantidade de elétrons deve ser igual. Para isto, devemos multiplicar os coeficientes estequiométricos de cada semirreação por um fator (um número inteiro), até obter quantidades de elétrons iguais. No exemplo apresentado, para obtermos as duas semirreações com quantidades iguais de elétrons temos que multiplicar a semirreação de redução por um fator igual a 2. Assim, obtemos as seguintes semirreações com os novos fatores estequiométricos:

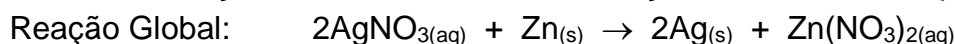


Importante: No exemplo apresentado não houve a necessidade de se fazer a multiplicação da semirreação de oxidação por um fator. Bastou apenas multiplicar a semirreação de redução pelo fator adequado para obtermos a mesma quantidade de elétrons nas duas semirreações. No entanto, há situações em que as duas semirreações necessitam ser multiplicadas e nestes casos os fatores, geralmente, serão números inteiros diferentes. O que significa que a semirreação de redução fica com os seus coeficientes multiplicados por um número e a semirreação de oxidação fica com os seus coeficientes multiplicados por outro número.

3º) Uma vez que as semirreações de oxidação e de redução estão balanceadas com relação a quantidade de elétrons, fazer a soma das mesmas para se obter a reação global:



Como em solução temos o ânion NO_3^- , a reação fica mais bem representada por:

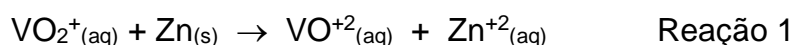


- Reação balanceada no que se refere a massa, pois em cada lado da equação temos a mesma quantidade de átomos.

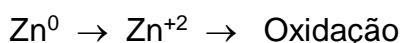
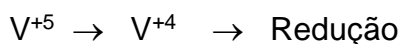
- Reação equilibrada com relação as cargas, pois a soma algébrica das cargas em um membro da equação é igual a soma algébrica das cargas no outro membro.

Exemplo 2: Balanceamento de reações redox em meio ácido

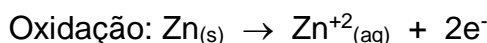
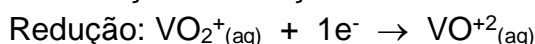
Considere a reação a seguir ocorrendo em meio ácido:



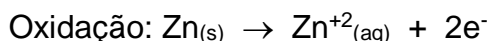
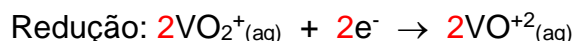
1º) Identificar a espécie que oxida e que reduz.



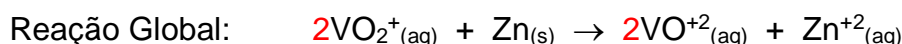
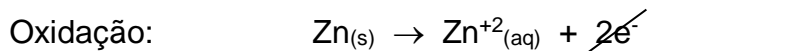
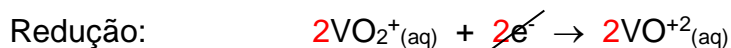
2º) Escrever as semirreações de redução e oxidação. Neste caso:



3º) Balancear as duas semirreações com relação ao número de elétrons trocados. Neste caso, basta multiplicar a semirreação de redução pelo fator 2. Assim:



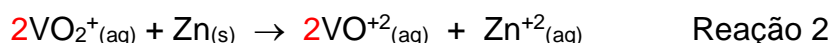
4º) Uma vez que as semirreações de oxidação e de redução estão balanceadas com relação a quantidade de elétrons, fazer a soma das mesmas para se obter a reação global:



5º) Transpor os coeficientes estequiométricos determinados no balanceamento com relação aos elétrons para a Reação 1, apresentada anteriormente. Nesta situação temos que verificar quantos V^{+5} temos na reação global, para levarmos esta quantidade para a reação 1. O mesmo deve ser feito para as demais espécies presentes na reação global. Assim:

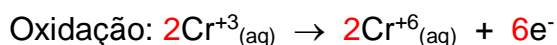
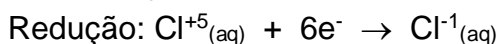
- A quantidade de V^{+5} apresentada na reação global é igual a 2 mols. Logo, esta mesma quantidade deve estar presente na reação 1. No entanto, na reação 1 temos somente 1 mol da espécie V^{+5} . Portanto, teremos que multiplicar o coeficiente estequiométrico do V^{+5} na reação 1 pelo fator 2.
- A quantidade de Zn na reação global é de 1 mol. Esta mesma quantidade de Zn está presente na reação 1. Logo, não há a necessidade de se multiplicar o coeficiente estequiométrico do Zn por algum fator.
- A quantidade de V^{+4} na reação global é de 2 mols. Na reação 1 temos somente 1 mols de V^{+4} . Logo, temos que multiplicar o coeficiente estequiométrico da espécie V^{+4} da reação 1 por fator igual a 2.
- A quantidade de Zn^{+2} na reação global é de 1 mol. Esta mesma quantidade de Zn^{+2} está presente na reação 1. Logo, não há a necessidade de se multiplicar o coeficiente estequiométrico do Zn^{+2} por algum fator.

Após a análise acima, reescrevemos a Reação 1 com os coeficientes estequiométricos apropriados:

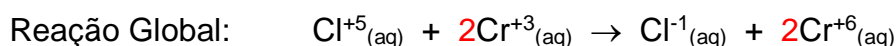
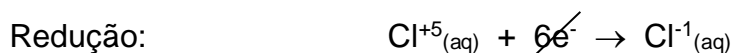


6º) Balancear a Reação 2 com relação a quantidade de átomos e com relação a carga. Como a reação está sendo realizada em **meio ácido, adiciona-se as espécies H^+ e H_2O** .

3º) Balancear as duas semirreações com relação ao número de elétrons trocados. Neste caso, basta multiplicar a semirreação de oxidação pelo fator 2. Assim:



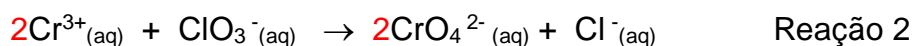
4º) Uma vez que as semirreações de oxidação e de redução estão balanceadas com relação a quantidade de elétrons, fazer a soma das mesmas para se obter a reação global:



5º) Transpor os coeficientes estequiométricos determinados no balanceamento com relação aos elétrons para a Reação 1, apresentada anteriormente. Nesta situação temos que verificar quantos Cl^{+5} temos na reação global, para levarmos esta quantidade para a reação 1. O mesmo deve ser feito para as demais espécies presentes na reação global. Assim:

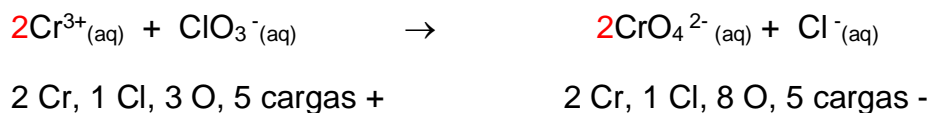
- A quantidade de Cl^{+5} apresentada na reação global é igual a 1 mol. Esta mesma quantidade está presente na reação 1. Logo, não há a necessidade de se multiplicar o coeficiente estequiométrico do Cl^{+5} por algum fator.
- A quantidade de Cr^{+3} na reação global é de 2 mols. Na reação 1 temos somente 1 mol de Cr^{+3} . Logo, temos que multiplicar o coeficiente estequiométrico da espécie Cr^{+3} da reação 1 por um fator igual a 2.
- A quantidade de Cl^{-1} na reação global é de 1 mol. Esta mesma quantidade temos presente na reação 1. Logo, não há a necessidade de se multiplicar o coeficiente estequiométrico do Cl^{-1} por algum fator.
- A quantidade de Cr^{+6} na reação global é de 2 mols. Na reação 1 temos somente 1 mol de Cr^{+6} . Logo, temos que multiplicar o coeficiente estequiométrico da espécie Cr^{+6} da reação 1 por um fator igual a 2.

Após a análise acima, reescrevemos a Reação 1 com os coeficientes estequiométricos apropriados:



6º) Balancear a Reação 2 com relação a quantidade de átomos e com relação a carga. Como a reação está sendo realizada em **meio básico, adiciona-se as espécies OH^{-} e H_2O .**

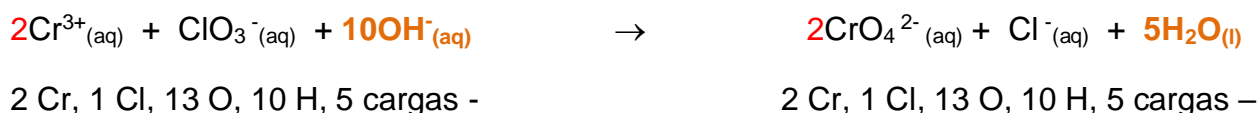
- Primeiro vamos balancear a reação com relação ao número de átomos. Observando a reação obtemos:



Observa-se que no lado dos produtos temos 5 oxigênios a mais que no lado dos reagentes. Além disso, a quantidade de cargas não é igual nos dois lados da reação. Logo, para balancear com relação ao número de oxigênios temos antes que balancear com relação às cargas negativas (uma vez que o meio em que a reação se processa é básico). Assim, devemos acrescentar uma determinada quantidade de OH⁻ no lado que está deficiente em cargas negativas. Na reação apresentada, para balancear com relação as cargas, devemos adicionar 10 OH⁻ no lado dos reagentes.



- b) Ao balancearmos a reação com relação às cargas, percebe-se que agora o lado dos reagentes possui 13 oxigênios e 10 H. O lado dos produtos não possui nenhum H e 8 oxigênios. Isto pode ser resolvido adicionando-se uma quantidade apropriada de moléculas de H₂O no lado dos produtos. Para balancear com relação a quantidade de H e O, observa-se que precisamos acrescentar 5 moléculas de H₂O nos produtos. Assim:



Logo, a reação redox balanceada é: $2\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{ClO}_3^{-}_{(\text{aq})} + 10\text{OH}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} + 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Para as reações redox que ocorrem em meio ácido: balancear com relação a carga positiva e com relação a massa adicionando a reação H⁺ e H₂O

Para as reações redox que ocorrem em meio básico: balancear com relação a carga negativa e com relação a massa adicionando a reação OH⁻ e H₂O

4. PILHAS

O estudo da eletroquímica compreende as pilhas e a eletrólise. A diferença entre os dois processos é a transformação de energia.

A pilha converte energia química em energia elétrica, de modo espontâneo. A eletrólise converte energia elétrica em energia química, de modo não espontâneo.

A pilha, também chamada de célula Galvânica, é um sistema em que ocorre a reação de oxirredução. A composição da pilha é apresentada na Figura 1. Se conectarmos duas ou mais pilhas forma-se uma bateria.

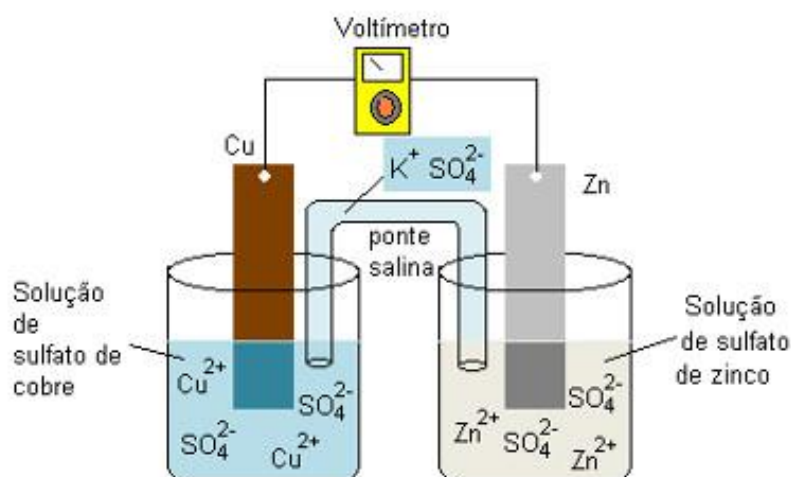
O eletrodo é a superfície sólida condutora que possibilita a troca de elétrons. O eletrodo no qual ocorre a oxidação é chamado de **ÂNODO**, representa o polo negativo da pilha. O eletrodo no qual ocorre a redução é o **CÁTODO**, representa o polo positivo da pilha.

Os elétrons são liberados no ânodo e seguem por um fio condutor até o cátodo, onde ocorre a redução. Assim, o fluxo de elétrons segue de ânodo para o cátodo.

Em 1836, John Fredric Daniell construiu um sistema que ficou conhecido como **Pilha de Daniell**.

Para visualizar uma animação da Pilha de Daniell acessar a página <https://interna.coceducacao.com.br/ebook/animation.htm#2002-61-132-44-a002>

Figura 1 – Pilha de Daniell



Fonte: <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/pilha-daniell.htm> - acesso em 21/05/2019

Ele interligou, com um fio metálico, dois eletrodos. Um eletrodo consistia em uma placa de zinco metálico, mergulhado em uma solução aquosa de sulfato de zinco ($ZnSO_4$), representando o ânodo.

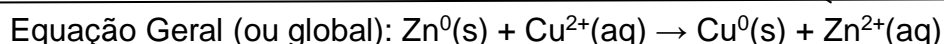
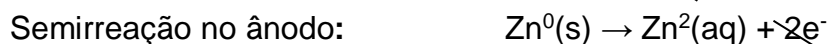
O outro eletrodo consistia em uma placa de cobre metálico (Cu), imerso em uma solução de sulfato de cobre ($CuSO_4$), representando o cátodo.

Ligando os dois eletrodos tem-se um fio condutor, que permite a transferência de elétrons do ânodo para o cátodo.

Ligando as duas soluções tem-se um circuito elétrico externo chamado de **Ponte Salina**.

Ponte Salina: tubo que contém um eletrólito gelatinoso e que faz o contato elétrico entre as duas soluções da célula. A ponte permite o fluxo de íons, mas impede a mistura das soluções, o que provocaria a reação direta.

No cátodo ocorre a redução dos íons Cu^{+2} (presentes na solução) a cobre metálico (Cu). Enquanto, no ânodo acontece a oxidação do zinco metálico (presente no eletrodo) a íons Zn^{+2} , de acordo com as seguintes reações químicas:



Com o passar do tempo, a solução de CuSO_4 , que tem uma coloração azul intensa, começa a ficar mais clara, pois os íons Cu^{+2} que estavam em solução (e que dão cor) foram reduzidos à cobre metálico e se depositaram sobre a chapa de cobre.

Fonte: <https://interna.coceducacao.com.br/ebook/pages/7827.htm>



Já a placa de zinco diminui de tamanho, isso porque o zinco metálico que constituía a placa foi oxidado à Zn^{2+} e esse ficou em solução.

Fonte: <https://interna.coceducacao.com.br/ebook/pages/7827.htm>

Como a reação de oxidação que ocorre no ânodo forma íons Zn^{2+} , a solução de ZnSO_4 fica com excesso de cargas positivas. Como a reação que ocorre no cátodo consome íons Cu^{2+} da solução de sulfato de cobre, esta fica carregada negativamente (por conta dos íons sulfato

livres em solução). Este fato causaria rapidamente a interrupção das reações, pois haveria enorme gasto de energia pelo sistema para manter cargas de mesmo sinal separadas (pois cargas de mesmo sinal se repelem!).

Para manter uma célula galvânica funcionando é necessário que as soluções permaneçam eletricamente neutras (número de cargas positivas = número de cargas negativas). Por isso, utiliza-se a ponte salina (tubo de vidro contendo uma solução saturada de nitrato de potássio ou cloreto de potássio, fechado nas pontas com algodão ou placa porosa), pois permite a passagem de íons equilibrando as cargas.

A função da ponte salina é manter o equilíbrio elétrico de cargas positivas e negativas nas soluções dos eletrodos. Assim, K^+ migra da ponte para o eletrodo de cobre e Cl^- migra para o eletrodo de zinco.

Como são os elétrons que estão se movimentando através do fio condutor e eles são cargas negativas, por convenção foi adotado que saem do polo negativo em direção ao polo positivo. Então, do eletrodo que sofre oxidação (nesse caso o zinco) estão saindo os elétrons, e este é o polo negativo, também chamado de ânodo. Já no eletrodo que sofre redução (nesse caso o cobre), os elétrons estão chegando, por isso este é o polo positivo, também chamado de cátodo.

A convenção mundial de representação das pilhas (ou células galvânicas) é feita com base na ordem apresentada na Figura 2.

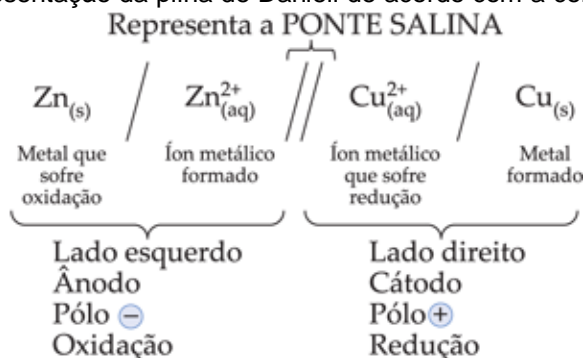
Figura 2 – Convenção mundial de representação das pilhas



Fonte: <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/pilha-daniell.htm> - acesso em 21/05/2019

Assim, a representação da pilha de Daniell é dada conforme Figura 3.

Figura 3 – Representação da pilha de Daniell de acordo com a convenção mundial.



Fonte: <https://interna.coceducacao.com.br/ebook/pages/7831.htm>. ACESSO EM 21/05/2019

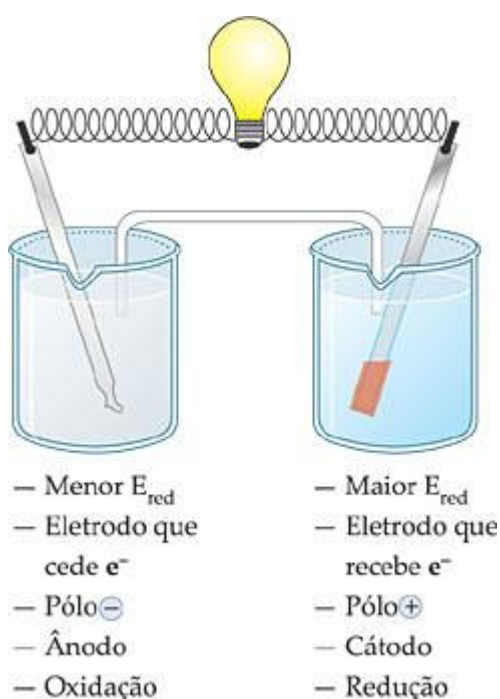
A quantidade de elétrons que passam de um lado para o outro é a corrente elétrica da pilha, que vai depender dos materiais que a constituem. Já a voltagem da pilha – também chamada de Força Eletromotriz (FEM) – é a diferença de potencial (ddp) entre os polos. Para saber essa diferença podemos inserir um voltímetro ao sistema ou calcular a diferença entre os potenciais padrões dos eletrodos.

OBSERVAÇÕES: Células galvânicas é a reação de oxirredução espontânea que gera corrente elétrica.

No fio condutor existe uma corrente de elétrons.

Na ponte salina existe uma corrente de íons.

Resumindo:



Fonte: <https://interna.coceducacao.com.br/ebook/pages/7827.htm>

5. ELETRODO PADRÃO DE HIDROGÊNIO

Para saber a ddp que uma pilha pode nos fornecer, nós precisamos saber o potencial de cada eletrodo, que é medido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

Esse eletrodo é constituído de uma placa de platina porosa, onde fica retido o gás hidrogênio (H_2) imerso em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) numa concentração que libera uma quantidade exata de cátions H^+ . A semirreação que acontece é a seguinte:

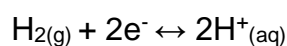
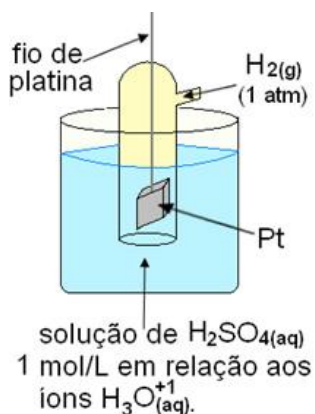


Figura 4 – Eletrodo de hidrogênio.



Fonte: <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/potencialpadrao-reducao-das-pilhas.htm> acesso em: 21/05/2019

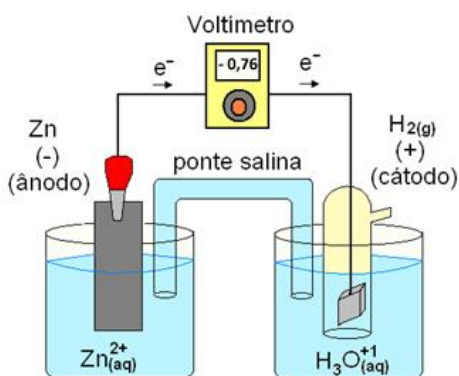
Para ver uma animação sobre o funcionamento do EPH acessar o link <https://interna.coceducacao.com.br/ebook/animation.htm#2002-61-132-45-a001>

Quando esse eletrodo está submetido a 1 atm, 25°C e 1 mol/L de H⁺, convencionou-se que possui potencial zero e, a partir dele, são medidos os potenciais dos outros eletrodos que podemos ter.

Exemplo:

Em uma pilha formada por um eletrodo de zinco e outro de hidrogênio, temos que o valor medido no voltímetro é igual a - 0,76 V.

Figura 5 – Pilha de zinco e hidrogênio.

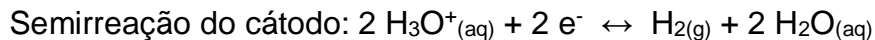
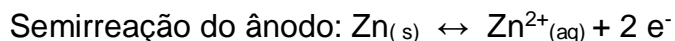


Fonte: <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/potencialpadrao-reducao-das-pilhas.htm> acesso em: 21/05/2019

O fato de ter dado um valor negativo indica que a corrente está fluindo do eletrodo de zinco para o eletrodo de hidrogênio. Isso significa que nesse caso o zinco é o ânodo (polo negativo,

onde o zinco metálico sofre oxidação, perdendo elétrons), e o hidrogênio é o cátodo (polo positivo, onde os cátions de hidrogênio sofrem redução, ganhando elétrons).

Sabendo que o potencial padrão do hidrogênio é igual a zero, podemos descobrir o potencial padrão do zinco:



$$\varepsilon^0_{\text{célula}} = \varepsilon^0_{\text{redução (cátodo)}} - \varepsilon^0_{\text{redução (ânodo)}}$$

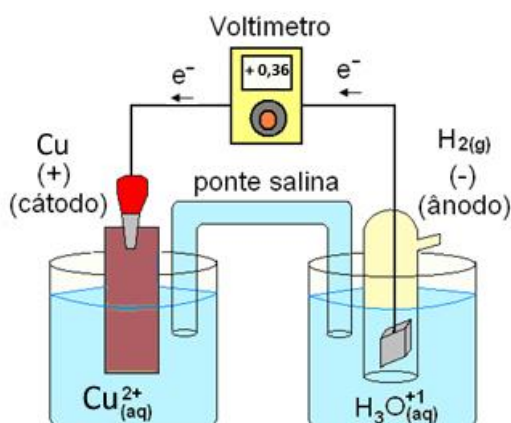
$$-0,76 = \varepsilon_{\text{red H}_2} - \varepsilon_{\text{red Zn}^{2+}}$$

$$-0,76 = 0 - \varepsilon_{\text{red Zn}^{2+}}$$

$$\varepsilon_{\text{red Zn}^{2+}} = -0,76\text{V}$$

Assim, descobrimos que o potencial-padrão de redução do zinco é $-0,76 \text{ V}$. O seu potencial padrão de oxidação é numericamente igual, mas com sinal contrário, isto é, $+0,76 \text{ V}$. Agora considere uma pilha formada entre o eletrodo de cobre e o de hidrogênio:

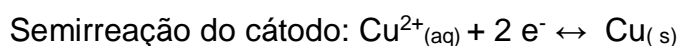
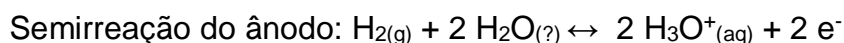
Figura 6 – pilha de cobre e hidrogênio.



Fonte: <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/potencialpadrao-reducao-das-pilhas.htm> acesso em: 21/05/2019

Dessa vez, o voltímetro marcou um valor positivo, igual a $+0,36$. Isso quer dizer que agora ocorre o contrário da pilha anterior, a corrente está fluindo do eletrodo de hidrogênio para o eletrodo de cobre. O hidrogênio é o ânodo (polo negativo, onde o gás hidrogênio sofre oxidação, perdendo elétrons) e o cobre é o cátodo (polo positivo, onde os cátions de cobre sofrem redução, ganhando elétrons).

Seguindo o mesmo raciocínio da pilha anterior, temos:



$$\varepsilon^0_{\text{célula}} = \varepsilon^0_{\text{red (cátodo)}} - \varepsilon^0_{\text{red (ânodo)}}$$

$$+ 0,36 = \varepsilon_{\text{red Cu}^{2+}} - \varepsilon_{\text{red H}_2}$$

$$+ 0,36 = \varepsilon_{\text{red Cu}^{2+}} - 0$$

$$\varepsilon_{\text{red Cu}^{2+}} = + 0,36 \text{ V}$$

O potencial-padrão de redução do cobre é igual a + 0,36 V e o seu potencial padrão de oxidação é - 0,36 V.

Desse modo foi possível obter experimentalmente os valores de potenciais padrões de redução de vários metais e os de oxidação dos seus cátions. Também foram obtidos os potenciais padrões de oxidação de alguns ametais e de redução de seus ânions. Esses valores estão no Quadro 2.

Quadro 2 – Potenciais de Redução (E_{red}) expressos em volts (Solução aquosa 1M a 25 °C e 1 atm).

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

Fonte: <https://interna.coceducacao.com.br/ebook/pages/7827.htm>

Potencial de redução: É a capacidade de um elemento de sofrer redução: quanto maior o potencial de redução, maior a capacidade do elemento de reduzir. Quanto maior o potencial de redução, maior a capacidade oxidante (ou seja, tem maior capacidade de oxidar outros compostos). O potencial de redução é muito utilizado na previsão de qual espécie irá sofrer redução e qual irá sofrer oxidação.

IMPORTANTE: O potencial de redução não depende da quantidade de matéria do elemento. Se multiplicarmos uma reação por dois, dobrando seus coeficientes, não dobramos o $\Delta\varepsilon$ também.

Comparando o potencial padrão de redução de duas substâncias podemos dizer quem se oxida e quem se reduz:

$\uparrow \varepsilon^\circ \text{redução} \rightarrow \text{espécie reduz}$
 $\downarrow \varepsilon^\circ \text{redução} \rightarrow \text{espécie oxida}$

Em uma célula Galvânica o potencial padrão da célula ($\varepsilon^\circ_{\text{célula}}$) para a reação espontânea deve ser sempre um valor positivo. Se o resultado for um potencial padrão de célula negativo a reação será espontânea no sentido inverso.

6. ELETROQUÍMICA E TERMODINÂMICA

A energia livre de Gibbs indica, além da espontaneidade da reação, o máximo trabalho de não expansão. Ela é útil para a eletroquímica, pois fornece uma fórmula de grande importância:

$$\Delta G = w_{\text{máx}}$$

$$\Delta G = qU$$

$$\Delta G = -nFU$$

$$\Delta G = -nF \varepsilon$$

Da física, o trabalho elétrico realizado por cargas em movimento é a carga vezes a diferença de potencial.

A carga é o número de mols de elétrons envolvidos na reação vezes a constante de Faraday, que indica a carga de um mol de elétrons. O menos indica que estamos falando de elétrons, de carga negativa.

Simple mudança de nome da variável, para que a diferença de potencial tenha a mesma nomenclatura que estávamos utilizando.

Fonte: <http://www.cmr.poli.usp.br/resumos/QFL2129%20-%20Eletroqu%C3%ADmica.pdf>.

Portanto:

$$\Delta G = -nF\varepsilon$$

Em que n = número de mols de elétrons envolvidos na reação
 F = constante de Faraday (carga de um mol de elétrons)
 ε = potencial da reação

A equação apresentada explica porque o potencial padrão de célula de uma pilha é sempre positivo: como ela é um processo espontâneo, o valor de ΔG é menor que zero. Portanto, de acordo com a equação, seu potencial tem que ser sempre positivo para termos uma reação redox espontânea.

IMPORTANTE: À medida que ocorre a reação redox na pilha, ela tende ao equilíbrio (ΔG tende a zero). Portanto, o potencial da célula também tende a zero. Assim, a voltagem gerada pela pilha diminui com o tempo até que ela atinja o equilíbrio, situação na qual deixa de gerar potencial (popularmente se diz que a “bateria está descarregada”).

7. EQUAÇÃO DE NERST

A Equação de Nerst é utilizada para se obter o potencial padrão de uma célula quando esta opera fora das condições padrões (25°C, 1 atm, [1,0 mol/L]).

$$\varepsilon_{\text{célula}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{célula}} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Em que ε = potencial da reação fora das condições padrão

ε° = potencial da reação nas condições padrão

R = constante universal dos gases (8,314 J/mol.K)

T = temperatura (em kelvin)

n = número de mols de elétrons transferidos na reação

F = constante de Faraday (96.500 C/mol)

Q = quociente reacional

A Equação de Nerst também pode ser utilizada para se determinar o kps de um sal pouco solúvel: $Q = kps$

8. ELETRÓLISE

A eletrólise é a reação de oxirredução que ocorre de modo não espontâneo, provocada pela passagem de corrente elétrica vinda de fonte externa. Uma eletrólise é um sistema formado por dois eletrodos imersos em um líquido (chamado de eletrólito) e ligados a um gerador, que fornecerá um potencial para o sistema, permitindo que ocorra a redução e a oxidação de substâncias do líquido nos eletrodos. Na eletrólise temos:

- **Cátodo:** É o eletrodo negativo, que atrai os cátions do eletrólito para a redução. É quem recebe os elétrons do gerador e do ânodo.
- **Ânodo:** É o eletrodo positivo, que atrai os ânions do eletrólito para a oxidação. É quem manda elétrons para gerador e para o cátodo.

A eletrólise pode ser ígnea ou aquosa. A eletrólise ígnea é aquela que se processa a partir de um eletrólito fundido, ou seja, pelo processo de fusão. Na eletrólise aquosa, o solvente ionizante utilizado é a água. Em solução aquosa, a eletrólise pode ser realizada com eletrodos inertes ou eletrodos ativos (ou reativos).

Para que ocorra a eletrólise, é necessária a presença de íons livres.

Observação – A reação que ocorre em uma eletrólise é o inverso da reação de uma pilha. Assim, para que ocorra uma eletrólise, é necessário que o gerador forneça uma ddp superior à reação da pilha (espontânea). Se isto não ocorrer, a eletrólise não se realiza.

Fonte: <https://interna.coceducacao.com.br/ebook/pages/7836.htm>

a) Exemplo de eletrólise ígnea

Como exemplo, tem-se a eletrólise ígnea do cloreto de sódio (NaCl). Quando o cloreto de sódio (NaCl) é submetido à fusão (aquecimento a 850°C), ele sofre o processo de dissociação, como representado a seguir:

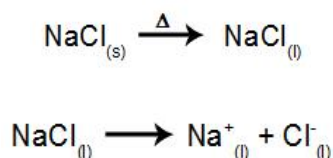
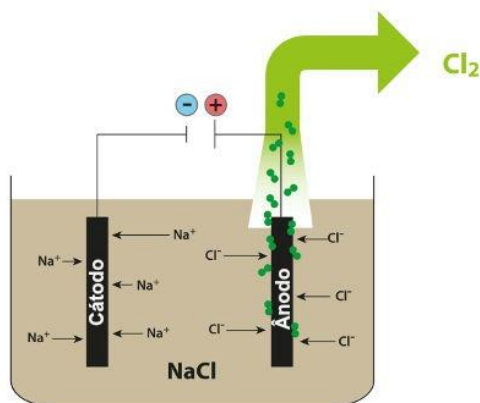


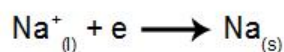
Figura 7 - Esquema demonstrando a eletrólise ígnea do NaCl



Fonte: <https://brasilecola.uol.com.br/o-que-e/quimica/o-que-e-eletrolise.htm> acesso em 21/05/2019

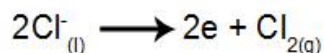
Quando a fonte de energia elétrica é ligada (Figura 7), o cátion (Na^+) desloca-se em direção ao cátodo e os ânions (Cl^-) deslocam-se em direção ao ânodo. Com isso:

- No cátodo: os cátions Na^+ recebem elétrons (sofrem redução) e transformam-se em uma substância estável (Na, que é um metal sólido), processo representado pela equação:



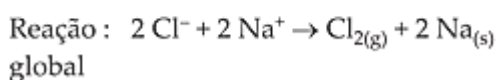
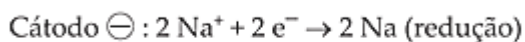
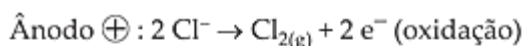
$$\varepsilon^0 = -2,71V$$

- No ânodo: os ânions Cl^- perdem elétrons (sofrem oxidação) e transformam-se em uma substância estável (Cl_2 , que é gasoso), processo representado pela equação abaixo:



$$\varepsilon^0 = -1,36\text{V}$$

Como estamos falando em eletrólise, a corrente aplicada será no sentido não espontâneo da reação. Assim, na eletrólise ígnea do cloreto de sódio, temos a formação de sódio metálico (Na) e gás cloro (Cl_2). Normalmente os eletrodos utilizados na eletrólise são de grafite.

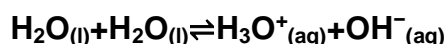


b) Exemplo de eletrólise aquosa

Como exemplo, utilizaremos a eletrólise aquosa do cloreto de sódio (NaCl). Quando o cloreto de sódio (NaCl) é dissolvido na água, ele sofre o processo de dissociação, como representado a seguir:

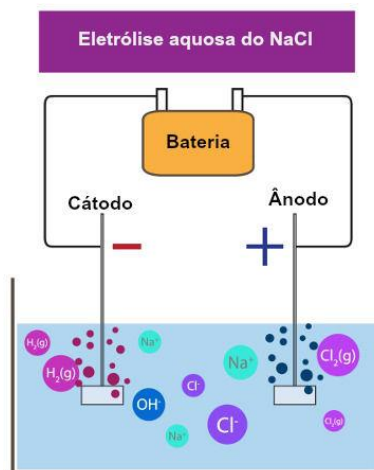


Além da dissociação do NaCl , temos a autoionização da água:



Autoionização da água: Uma molécula de água está doando um próton e agindo como um ácido de Bronsted-Lowry, enquanto outra molécula de água aceita o próton, agindo como uma base de Bronsted-Lowry. Isso resulta na formação dos íons hidrônio e hidroxila em uma razão molar igual a 1:1. Para qualquer amostra de água pura, a concentração de hidrônio, H_3O^+ , e de hidroxila, OH^- , tem de ser iguais.

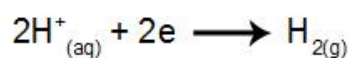
Figura 8 - Esquema demonstrando a eletrólise aquosa do NaCl.



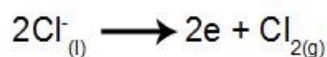
Fonte: <https://brasilecola.uol.com.br/o-que-e/quimica/o-que-e-eletrólise.htm>

Temos, então, os cátions H^+ e Na^+ e os ânions OH^- e Cl^- . Em seguida, quando a fonte de energia elétrica é ligada, temos o seguinte:

- No cátodo: os cátions H^+ recebem elétrons (sofrem redução) e transformam-se em uma substância estável (H_2 , que é um gás). Isso ocorre porque o hidrônio tem prioridade de descarga em relação aos elementos da família IA (no caso, o Na). O processo é representado pela equação:



- No ânodo: os ânions Cl^- perdem elétrons (sofrem oxidação) e transformam-se em uma substância estável (Cl_2 , que é gasoso). Isso ocorre porque o Cl^- é um ânion não oxigenado e tem prioridade de descarga em relação ao hidróxido, processo representado pela equação:



Assim, na eletrólise aquosa do cloreto de sódio, temos a formação de gás hidrogênio (H_2) e gás cloro (Cl_2). Apesar da tabela de potencial padrão de redução nos ajudar a prever o comportamento de alguns metais na eletrólise, ela foi determinada para concentração fixa de 1mol/L e não considera alguns erros experimentais, como o fato de o gás H_2 ficar retido no eletrodo impedindo a passagem dos elétrons. Para minimizar esses erros, foi feito um esquema para a eletrólise:

Figura 10 – prioridade de descarga dos elementos



Fonte: <https://cdn.mesalva.com/uploads/medium/attachment/ZWxldHJvcXVpbWljYS0yMDE4LXYxMjMwMTIwMThUMTI1Nw==.pdf> ACESSO EM 21/05/2019

No Quadro 3 tem-se um resumo da célula galvânica e Eletrolítica.

Quadro 3 – Resumo de pilhas e eletrólise.

PILHA	X	Eletrolise
Funcionamento espontâneo		Funcionamento forçado
Reação espontânea		Reação forçada
Polo negativo = ânodo → Oxidação		Polo positivo = ânodo → Oxidação
Polo positivo = cátodo → Redução		Polo negativo = cátodo → Redução
Elétrons do ânodo para o cátodo		Elétrons do ânodo para o cátodo

Fonte: <https://cdn.mesalva.com/uploads/medium/attachment/ZWxldHJvcXVpbWljYS0yMDE4LXYxMjMwMTIwMThUMTI1Nw==.pdf> ACESSO EM 21/05/2019

9. RELAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS DA ELETRÓLISE

Cada elétron que atravessa o circuito transporta uma carga de $1,6 \cdot 10^{-19}$ C. Se n elétrons atravessam o circuito, eles transportarão uma carga de $n \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$ C. Assim, para um mol de elétrons:

$$\begin{array}{ccc} 1e^- & \text{transporta} & 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ 6 \cdot 10^{23} e^- & \text{transportam} & x \end{array}$$
$$x \cong 96.500 \text{ C}$$

Esta carga é denominada 1 Faraday ($1F = 96.500 \text{ C}$)

$$6,0 \cdot 10^{23} e^- \xrightarrow[\text{a carga de}]{\text{transportam}} 96.500 \text{ C} = 1F$$

(1 mol e)

A carga Q (coulombs) que atravessa o circuito pode ser calculada, multiplicando a corrente (Ampères) pelo tempo (segundos).

$$Q \text{ (coulombs)} = i \text{ (ampères)} \cdot t \text{ (segundos)}$$

10. APLICAÇÕES

A eletroquímica é bastante presente em nosso cotidiano. Alguns exemplos são:

- Reações no corpo humano;
- Fabricação de diversos aparelhos eletrônicos;
- Carregamento de baterias;
- Galvanoplastia: revestimento de peças de ferro e aço com zinco metálico;
- Diversos tipos de aplicação na indústria química.

A ferrugem dos metais é formada pela oxidação do ferro metálico (Fe) a cátion ferro (Fe^{2+}), quando na presença de ar e água. Podemos considerar a ferrugem como um tipo de corrosão eletroquímica. O revestimento com zinco metálico, pelo processo de galvanoplastia, impede o contato do ferro com o ar.

11. BIBLIOGRAFIA

- 1- **Química e Reações Químicas**, Kotz, John C., Treichel Paul Jr., Volume 1 e 2, 9ª Edição, 2015, Ed. Cengage Learning.

- 2- **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**, ATKINS, Peter; JONES, Loretta, 3ª Edição, 2006, Ed. Bookman.
- 3- **Química a ciência central**, Brown, Theodore L.; Lemay, Eugene H.; Bruce, Bursten. 9ª ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.
- 4- **Química Geral**, John B. Russel, volume 1 e 2, 2ª ed. São Paulo: Makron Books, 2004.
- 5- **Princípios de Química**, Masterton, William L.; Slowinski, Emil J.; Stanitski, Conrad L., 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 1990.