

Sumário 18 - Eletroquímica

Oxidação-redução numa interface metal-água

Definição de eléctrodo

Reações de eléctrodo

Célula galvânica (pilha)

Potencial de eléctrodo

Equação de Nernst

Eléctrodo padrão de hidrogénio

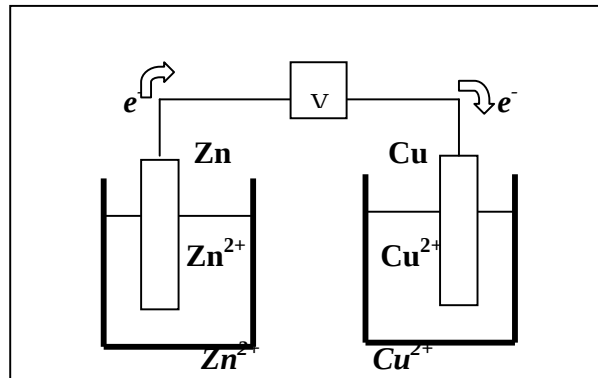
Série eletroquímica dos metais

Potencial de eléctrodos relevantes

Classificação das pilhas

Electroquímica

1. Reacções na superfície de um metal



Reacções anódicas

oxidação

dissolução

carga -

ânodo

Reacções catódicas

redução

deposição

carga +

cátodo

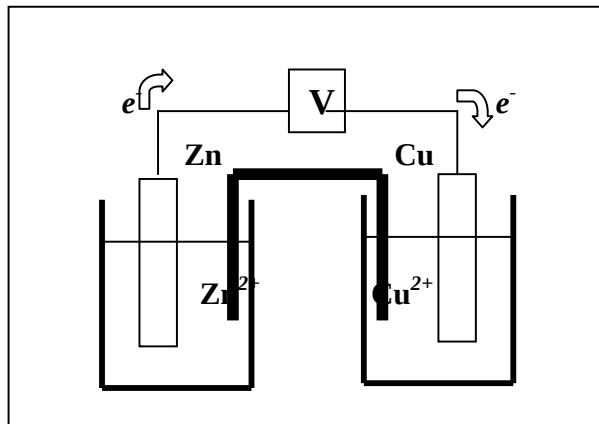
2. Eléctrodo

Conjunto de uma ou mais fases, uma das quais sólida e condutora, em cujas interfaces ocorrem reacções de transferência electrónica.

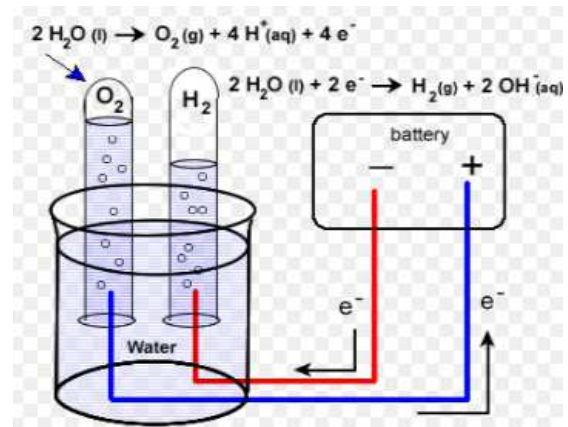
3. Célula electroquímica

Electrolítica – requer energia eléctrica

Galvânica (Pilha) – produz energia eléctrica

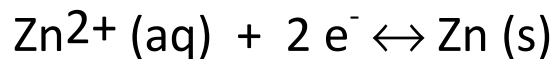


Pilha de Daniell



Electrólise da H₂O

Equações parciais de redução de eléctrodo



Equação global da pilha



Ponte salina (agar-agar): agarose (polímero, $M_w \cong 120000$)

4. Representação esquemática da pilha



5. Potencial de Redução de Eléctrodo, E

$$dG = Vdp - SdT + dW_{el.}$$

a pressão e temperatura constantes:

$$dG = dW_{el.}$$

e:
$$\Delta G = W_{el.}$$

$$W_{el.} = \text{carga} \times \text{potencial el.} = -nFE$$

n - número de electrões trocados/ átomo (variação nº de oxidação)

F (constante de Faraday) - carga de 1 mole de eletrões

Equação de Nernst

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

E° – potencial padrão (concentração = 1 M; pressão = 1 atm)

Q - Quociente reacional

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log Q$$

$$2.303 \times RT/F = 0.059, \text{ para } T=298K$$

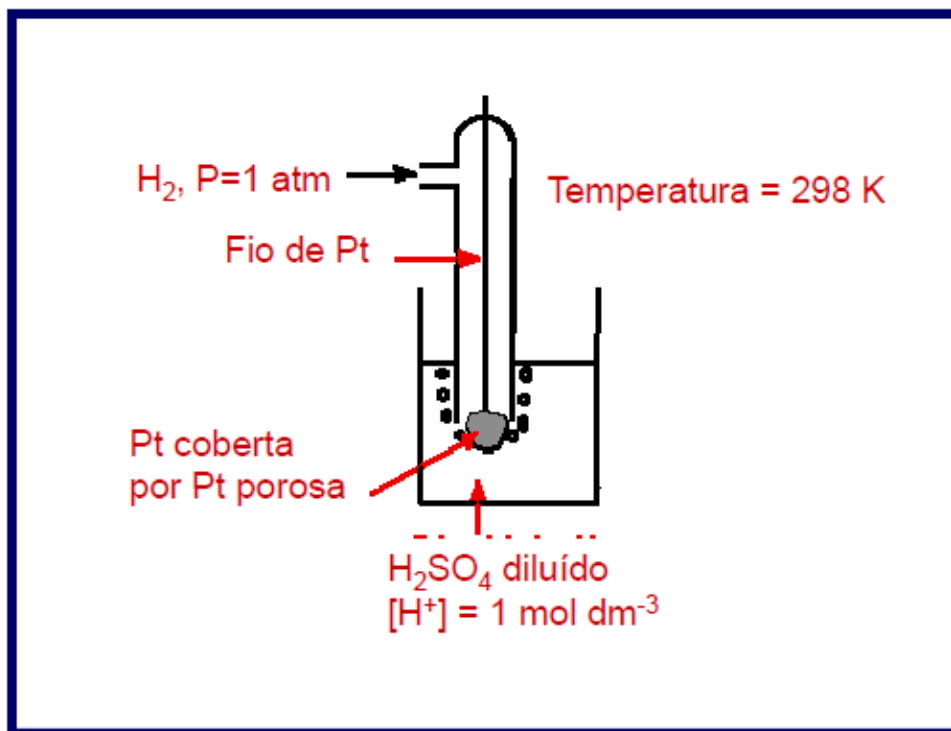
6. Força eletromotriz duma pilha (f.e.m.)

$$\text{f.e.m.} = E_{\text{dir.}} - E_{\text{esq}}$$

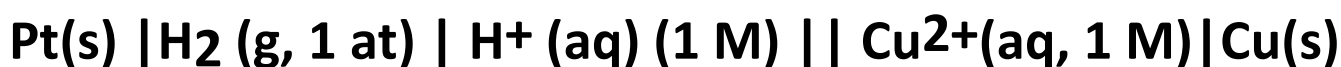
7. Eléctrodo Padrão de Hidrogénio



ELÉCTRODO PADRÃO DE HIDROGÉNIO



Exº : Medida do potencial padrão do cobre



Série Electroquímica dos Metais

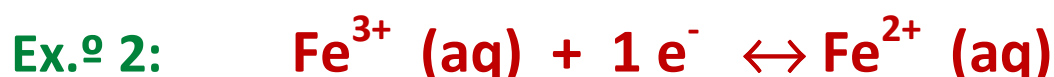
Reacção de Redução	E^0 (V)
$\text{Li}^+ + 1 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}$	- 3,045
$\text{Cs}^+ + 1 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cs}$	- 2,923
$\text{Rb}^+ + 1 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Rb}$	- 2,925
$\text{K}^+ + 1 \text{e}^- \leftrightarrow \text{K}$	- 2,925.
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ca}$	- 2,870
$\text{Na}^+ + 1 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}$	- 2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}$	- 2,370
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	- 0,740
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0,440
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd}$	- 0,403
$\text{Tl}^+ + 1 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Tl}$	- 0,336
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}$	- 0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$	- 0,250
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}$	- 0,163
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}$	- 0,126
$\text{H}^+ + 1 \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0,337
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \leftrightarrow 4 \text{OH}^-$	+ 0,402
$\text{Cu}^+ + 1 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0,521
$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{I}^-$	+ 0,535
$\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+ 0,800
$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{Hg}$	+ 0,800
$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Hg}$	+ 0,861
$\text{Pd}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Pd}$	+ 0,987
$\text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt}$	+ 1,200
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1, 229
$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$	+ 1,500
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$	+ 1,680

8. Potenciais de eléctrodos relevantes



$$n = 2 \quad Q = 1 / [\text{Zn}^{2+}]$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$



$$n = 1 \quad Q = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

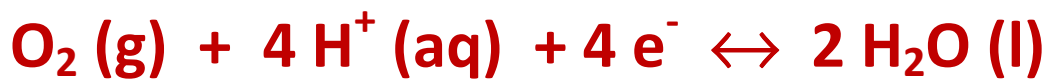
Eléctrodo de Hidrogénio



$$n = 1 \quad Q = \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]}$$

Eléctrodo de Oxigénio



$$n = 4 \qquad Q = \frac{1}{p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4}$$

9. Classificação das pilhas

1. Pilhas de composição

2. Pilhas de concentração



3. Pilhas de deformação e *micropilhas*

10. Problemas

Sumário 19 - Revisão Integrada

Constituição e Propriedades da Matéria

Compostos Moleculares

- Propriedades e Forças Intermoleculares

Polímeros

- Propriedades e Forças Intermoleculares

Cristais covalentes

- Propriedades e energia da ligação

Metais

- Propriedades e energia de coesão

Compostos Iônicos

- Propriedades e energia reticular