

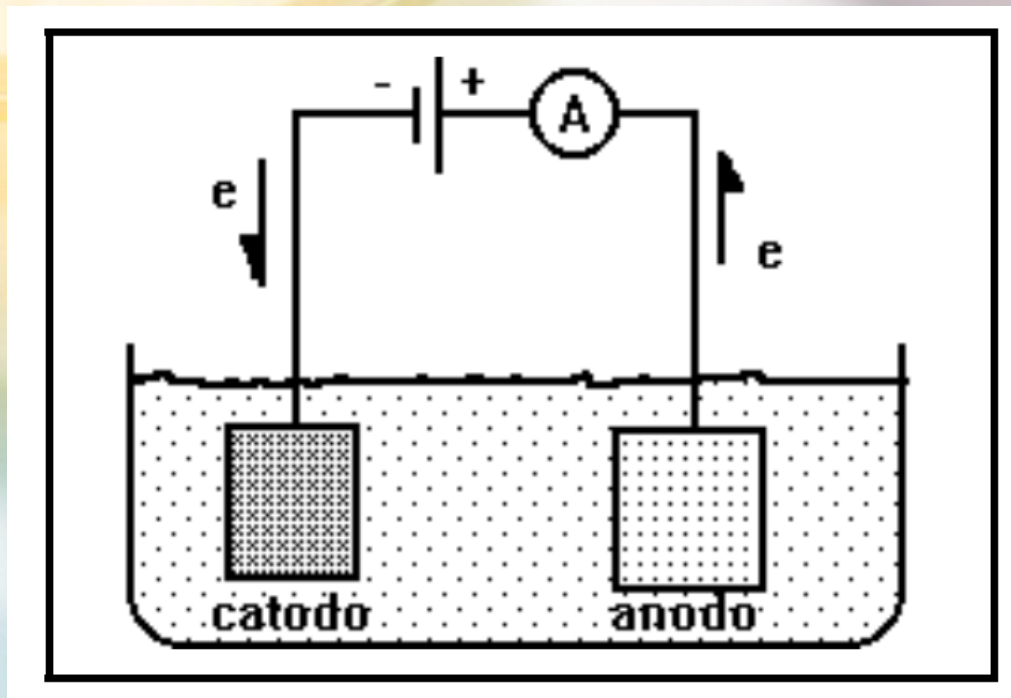
# INTRODUÇÃO À ELETROQUÍMICA

---

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

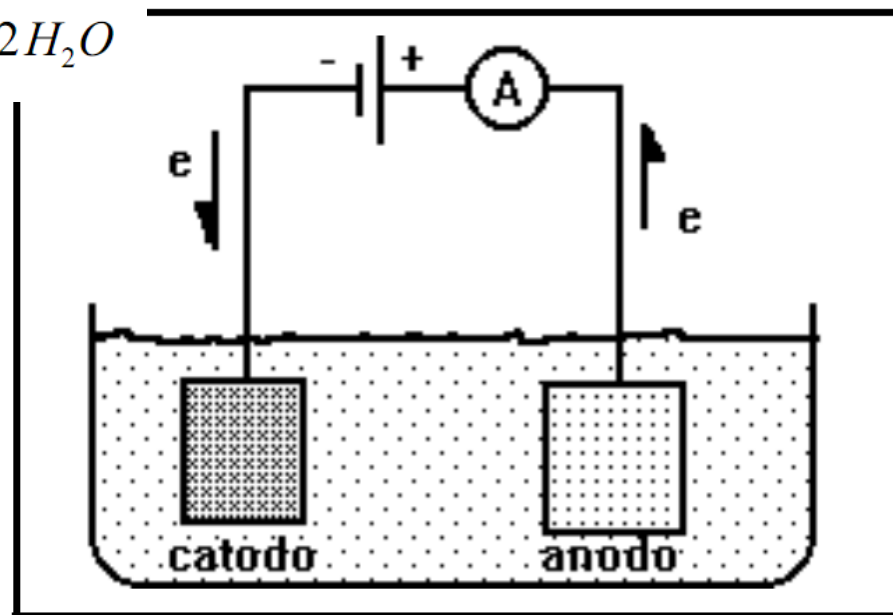
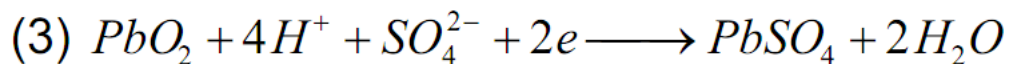
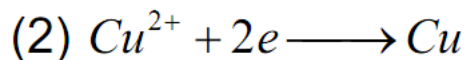
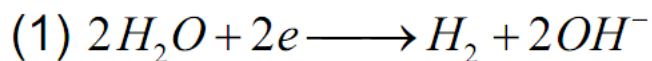
# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo (que envolve uma interface sólido/solução) envolvendo a transferência de cargas para ou de um eletrodo, geralmente um metal ou semicondutor



# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

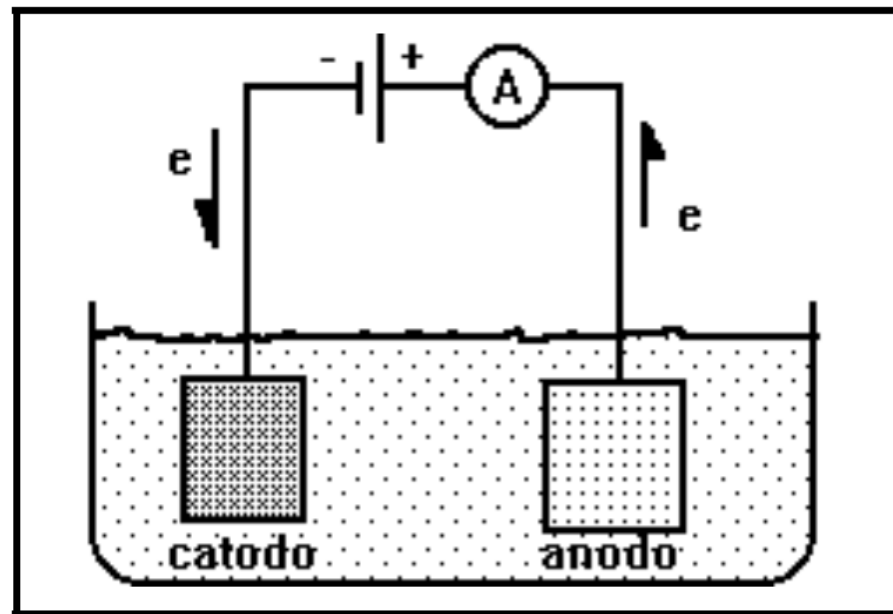
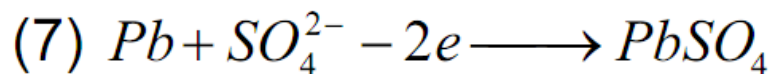
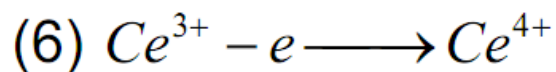
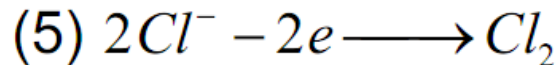
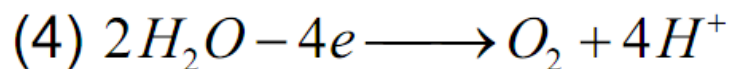
A transferência de carga pode ser um **processo catódico** no qual uma espécie é reduzida pela transferência de elétrons do eletrodo. Exemplos de tais reações incluem:





# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

A transferência de carga pode ser um **processo anódico** onde uma espécie é oxidada pela remoção de elétrons para o eletrodo. Exemplos deste caso são:



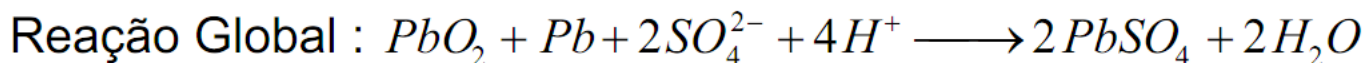
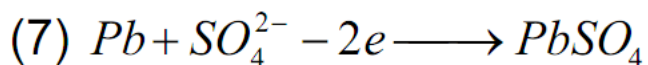
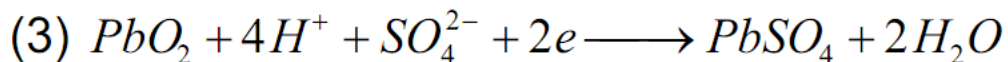
# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Um processo eletroquímico só é possível em uma cela que apresente ambas as reações catódica e anódica de forma a se manter um balanço de cargas, isto é, a quantidade de carga envolvida no processo de redução tem que ser a mesma que a envolvida no processo de oxidação.

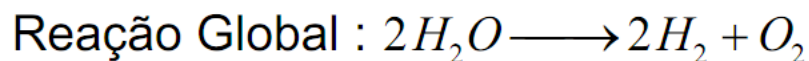
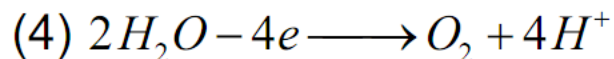
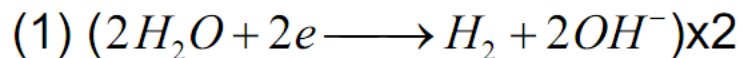
$$Q_a = Q_c$$

# REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

A reação química total na cela é determinada pela adição de duas reações individuais no eletrodo, desta forma uma bateria de chumbo/ácido é obtida pela adição das reações (3) e (7), isto é:



e para a eletrólise da água, pela adição das reações (1) e (4), isto é:





# CONDUÇÃO NOS ELETRÓLITOS

A quantidade de carga (corrente) que flui através de um eletrólito depende da voltagem aplicada (potencial) e da resistência da solução. Nos processos eletroquímicos costuma-se considerar a condutividade  $C$  da solução que é o inverso da resistência  $R$ . Com o propósito de possibilitar comparações, utilizam-se termos como resistência específica  $\rho$ , que é definida como a resistência oferecida por  $1 \text{ cm}^3$  de solução, e condutividade específica  $k$ , que é o recíproco de  $\rho$ . Desta forma, se "a" é a área dos eletrodos em centímetros quadrados, posicionados a uma distância " $l$ " em cm teremos:

$$R = \rho \frac{l}{a} \text{ ou}$$

$$C = k \frac{a}{l}$$

# LEI DE FARADAY

---

## Lei de Faraday

Para que qualquer reação eletroquímica ocorra numa cela, os elétrons devem passar através de um circuito conectando os dois eletrodos.

Algumas definições:

$$Q = \int I dt = mnF$$

onde  $F = 96.500C$  (carga de um mol de elétrons).



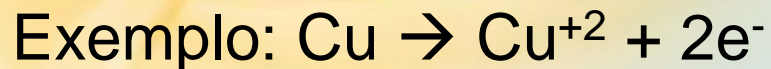
# LEI DE FARADAY

---

## Lei de Faraday

O **equivalente** de oxi-redução “ $E$ ” é a massa de um elemento que perde ou gana um mol de elétrons

$$E = \text{Massa molar} / N \text{ de elétrons}$$



considerando que a massa molar do Cu é 63,5 g/mol e que o Nox é +2, então:

$$E = 63,5/2 = 31,75 \text{ g}$$

# LEI DE FARADAY

---

## Lei de Faraday

O **equivalente eletroquímico** “ $E_q$ ” é a quantidade de substância eletrolisada ou depositada, quando se faz passar uma carga de 1 C na solução.

$$E_q = E/F$$

O equivalente eletroquímico “ $E_q$ ”, é usualmente expresso em gramas por Ampere-hora (g/Ah) como verificado na Tabela a seguir. A quantidade de carga é, normalmente, medida em Ah e o Faraday é igual a 26,8 Ah.

# LEI DE FARADAY

Metal	Valência	Peso Atômico	Equivalente Eletroquímico (g/Ah)
Cromo	6	52,00	0,323
Cobre	1	63,54	2,372
Ferro	3	55,85	1,042
Chumbo	2	207,19	3,865
Níquel	2	58,71	1,095
Estanho	2	118,69	2,213
Zinco	2	65,38	1,220



# LEI DE FARADAY

---

## Lei de Faraday

A massa de substância produzida em um eletrodo quando por ele circula uma corrente  $I$  por um tempo  $t$  é:

$$m = \frac{E Q}{F} = E_q Q$$

# LEI DE FARADAY

## EXEMPLOS

### a) Cálculo do Peso do Depósito

Está sendo depositado cobre, a uma densidade de corrente de  $2 \text{ A/dm}^2$  sobre uma área total de  $25 \text{ dm}^2$ , a partir de um banho ácido de cobre. A corrente utilizada é de  $50 \text{ A}$  e a deposição dura  $30 \text{ min}$ . Então, o peso do cobre,  $P$ , depositado é obtido utilizando-se a equação:

$$P = \frac{It}{96.500} \cdot \frac{A}{n}$$

em que " $n$ "= $2$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ), de forma que se obtém  $P = 29,63\text{g}$ .

### b) Cálculo da Espessura do Depósito

Qual a espessura do depósito obtido,  $L$ , no exemplo acima.

$$L = \frac{P}{ad}$$

# LEI DE FARADAY

onde "a" é a área depositada e "d" é a densidade do material depositado. O cobre tem uma densidade  $d=8,93 \text{ g/cm}^3$ .

Aplicando-se a equação acima obtém-se que  $L = 13,27 \mu\text{m}$  ( $1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-4} \text{cm}$ ).

## c) Cálculo do Tempo de Duração do Processo

Numa empresa de deposição, deve-se saber calcular o tempo necessário para se obter uma determinada espessura de depósito. Considerando-se a deposição do cobre e que se deseja depositar  $25 \mu\text{m}$  de espessura a uma densidade de corrente de  $2 \text{ A/dm}^2$  sobre uma área de  $25 \text{ dm}^2$ . Qual o tempo necessário para este processo?

(i) cálculo inicial do volume de depósito do metal,  $V = a \cdot L = 6,25 \text{cm}^3$ .

(ii) cálculo do peso do depósito,  $P = V \cdot d = 55,82 \text{g}$ .

(iii) aplicação da Lei de Faraday,  $P = \frac{It}{96.500} \cdot \frac{A}{n} = 0,9877t$

de forma que aplicando-se (ii) em (iii) obtém-se que  $t = 56,52 \text{min}$ .



# LEI DE FARADAY

---

## Exercícios

- 1.** Determinar o equivalente grama de uma substância formada em um eletrodo, sabendo que, ao passar uma corrente de 9,65 A de intensidade durante 8 min 20 s, formam-se 1,4 g da substância
- 2.** Determinar a massa de zinco que se deposita na eletrolise de uma solução de  $\text{ZnCl}_2$  durante 16 min 5 s, com uma corrente elétrica de 0,5 A.
- 3.** Determinar a massa de prata que se obtém na eletrolise de nitrato de prata, quando se faz passar uma corrente elétrica de 5 A durante 13 s.

# LEI DE FARADAY

---

## Exercícios

- 4.** Calcular o tempo em segundos para que uma corrente de intensidade  $19,3\text{ A}$  libere  $4,32\text{ g}$  de prata no catodo
- 5.** Uma peça de bijuteria recebeu um banho de prata por meio de um processo eletrolítico. Sabendo-se que nessa deposição o  $\text{Ag}^+$  reduz-se a  $\text{Ag}$  e que a quantidade de carga envolvida no processo é de  $0,01\text{F}$ , qual é a massa de prata depositada?
- 6.** Quantos mols de gás cloro se formaram pela passagem de  $1\text{ Faraday}$  na eletrolise aquosa de cloreto de sódio?



# LEI DE FARADAY

---

- 7.** Numa pilha de flash antiga, o eletrólito está contido num recipiente de zinco que funciona como um dos eletrodos. Que massa de zinco é oxidada a  $\text{Zn}^{+2}$  durante a descarga desse tipo de pilha, por meio de uma corrente de 0,536 A
- 8.** Qual é a quantidade de eletricidade fornecida por uma pilha de Daniell pela oxidação de 0,2612 g de zinco? Qual a intensidade da corrente produzida, sabendo-se que a pilha funcionou durante 25 minutos e 44 segundos?
- 9.** Em uma eletrolise em série, temos em uma célula eletroquímica solução de nitrato de prata –  $\text{AgNO}_3$  e na outra temos uma solução de sulfato cúprico  $\text{CuSO}_4$ . Sabendo que na primeira célula eletroquímica há deposição de 21,6 g de prata no catodo, calcular a massa de cobre depositada na outra célula eletroquímica.



# LEI DE FARADAY

---

**10.** Um rádio de pilha ficou ligado durante uma partida de futebol. Nesse período sua capsula de zinco sofreu um desgaste de 0,3275 g tendo originado uma corrente de 0,3216 A. Qual foi a duração da narração do jogo em minutos? (massa atômica do Zn 65,5 u)

**11.** Eletrolisando-se, durante cinco minutos uma solução de sulfato de cobre II com uma corrente elétrica de 1,93 A verificou-se que a massa de cobre metálico depositada no cátodo foi de 0,18 g. Em função dos valores apresentados, qual o rendimento do processo (sua eficiência)?

**12.** 0,5 g de cobre comercial foram dissolvidas em ácido nítrico e a solução resultante desta dissolução foi eletrolisada até a deposição total do cobre, com uma corrente de 4,0 A durante 5 minutos. Qual a pureza do cobre comercial?