



Rede São Paulo de

Formação Docente

Cursos de Especialização para o quadro do Magistério da SEESP
Ensino Fundamental II e Ensino Médio

São Paulo
2011



UNESP – Universidade Estadual Paulista
Pró-Reitoria de Pós-Graduação
Rua Quirino de Andrade, 215
CEP 01049-010 – São Paulo – SP
Tel.: (11) 5627-0561
www.unesp.br



Governo do Estado de São Paulo
Secretaria de Estado da Educação
Coordenadoria de Estudos e Normas Pedagógicas
Gabinete da Coordenadora
Praça da República, 53
CEP 01045-903 – Centro – São Paulo – SP



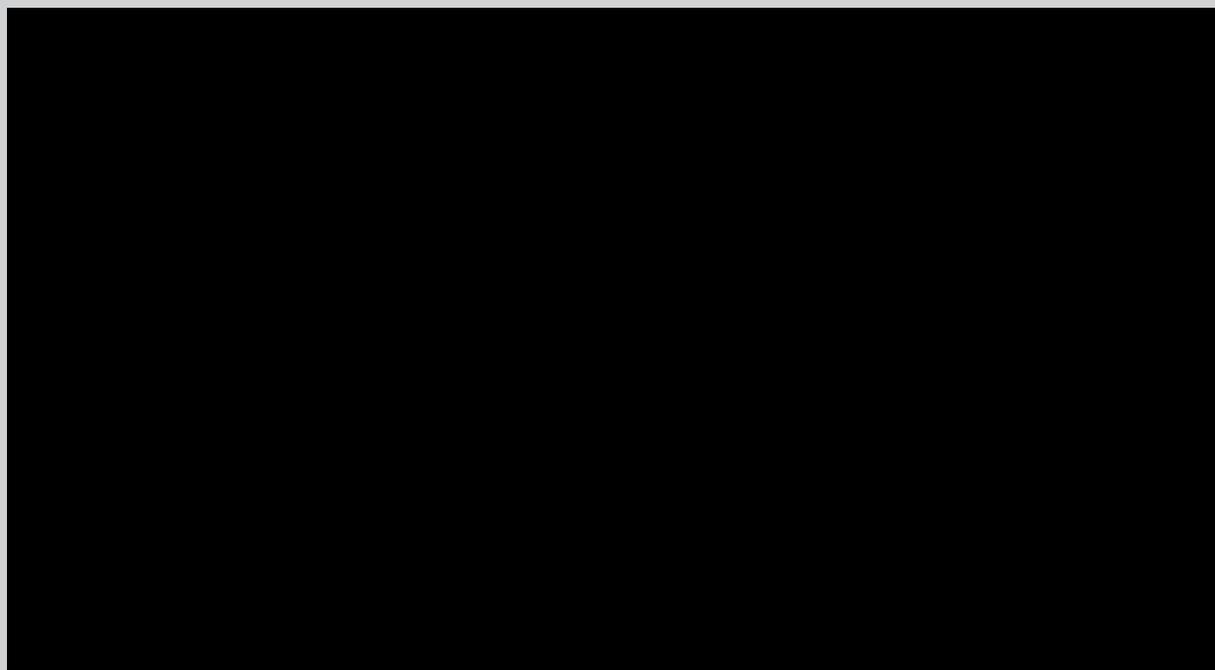
SECRETARIA
DA EDUCAÇÃO



Sumário

Vídeo da Semana	2
3 - Espontaneidade de Reações Redox	2
3.1 - Força Eletromotriz (<i>fem</i>) e Variação de Energia Livre	3
3.2 - Efeito da Concentração na <i>fem</i> da Pilha	3
3.3 - Pilhas de Concentração	5
3.4 – A Força Eletromotriz da Célula e Equilíbrio Químico	6
3.5 - Baterias ou Pilhas	6
3.5.1 - Bateria de chumbo e ácido	7
3.5.2 - Pilhas Alcalinas	8
3.5.3 - Células de Combustível	8

Vídeo da Semana



3 - Espontaneidade de Reações Redox

2

Para avaliarmos a espontaneidade de uma Reação de Oxirredução, devemos considerar que em uma célula (espontânea) voltaica (galvânica) o:

E°_{red} (**catodo**) é mais positivo do que o E°_{red} (**anodo**) uma vez que:

Um E°_{red} **positivo** indica um processo **espontâneo** (célula galvânica).

Um E°_{red} **negativo** indica um processo **não-espontâneo**.

3.1 - Força Eletromotriz (*fem*) e Variação de Energia Livre

Vale à pena recordar que a variação da energia livre de Gibbs, ΔG , é uma medida termodinâmica da espontaneidade de um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes. Desta forma, como a *fem*, E , de uma reação redox indica se a reação é espontânea, a *fem* e a variação de energia livre podem ser expressas pela seguinte equação:

$$\Delta G = -nFE$$

Onde: ΔG é a variação da energia livre,

n é a quantidade de matéria de elétrons transferidos,

F é a constante de Faraday e

E é a *fem* da célula.

Podemos definir:

$$1F = 96.500 \text{ C/mol} = 96.500 \text{ J/V}\cdot\text{mol}$$

Já que n e F são positivos, se $\Delta G > 0$ logo $E < 0$.

3.2 - Efeito da Concentração na *fem* da Pilha

Até aqui foi discutido como é possível calcular a *fem* de uma célula quando tanto reagentes quanto produtos estão sob condições padrão. Porém, deve-se lembrar que ao longo do funcionamento de uma célula voltaica, há o consumo dos reagentes à medida que os produtos são gerados, levando a variações nas respectivas concentrações. Desta forma, a *fem* tende a cair progressivamente até o ponto máximo em que $E = 0$, ou seja, neste momento dizemos que a pilha cessou de produzir corrente. Logicamente, com $E = 0$, as concentrações de reagentes e produtos param de variar, e o sistema entra em equilíbrio. Podemos agora então analisar o efeito na *fem* gerada sob condições não padrões e assim estima-la usando uma equação a qual foi primeiramente deduzida por Walther Nerst (184-1941), um importante químico alemão na área eletroquímica. Assim, a equação a qual vamos trabalhar agora tem o seu nome:

3

3.2.1 - A Equação de Nernst

Se uma célula voltaica é funcional até $E = 0$, ponto no qual o equilíbrio é alcançado, podemos escrever:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ -nFE &= -nFE^\circ + RT \ln Q\end{aligned}$$

Onde:

ΔG é a variação da energia livre,

ΔG° é a variação da energia livre padrão,

R é a constante dos gases ideais

T é a temperatura em Kelvin

Q razão entre a concentração molar de produtos sobre reagentes.

n é a quantidade de matéria de elétrons transferidos,

F é a constante de Faraday e

E é a *fem* da célula.

Isso se reordena para fornecer a equação de Nernst:

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

A equação de Nernst pode ser simplificada coletando todas as constantes juntas usando uma temperatura de 298 K:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

(Observe a mudança do logaritmo natural para o log na base 10.)

Lembre-se que n é quantidade de matéria de **elétrons**.

3.3 - Pilhas de Concentração

Podemos usar a equação de Nernst para produzir uma célula que tem uma *fem* baseada apenas na diferença de concentração.

Na Figura 8 tem-se um exemplo de pilha de concentração envolvendo soluções de $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ em diferentes concentrações. Um compartimento consistirá de uma solução concentrada, enquanto o outro tem uma solução diluída.

$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ 1,00 mol/L e $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L.

A célula tende a igualar as concentrações do $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ em cada compartimento.

A solução concentrada tem que reduzir a quantidade de $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ para $\text{Ni}(\text{s})$, logo, deve ser o catodo.

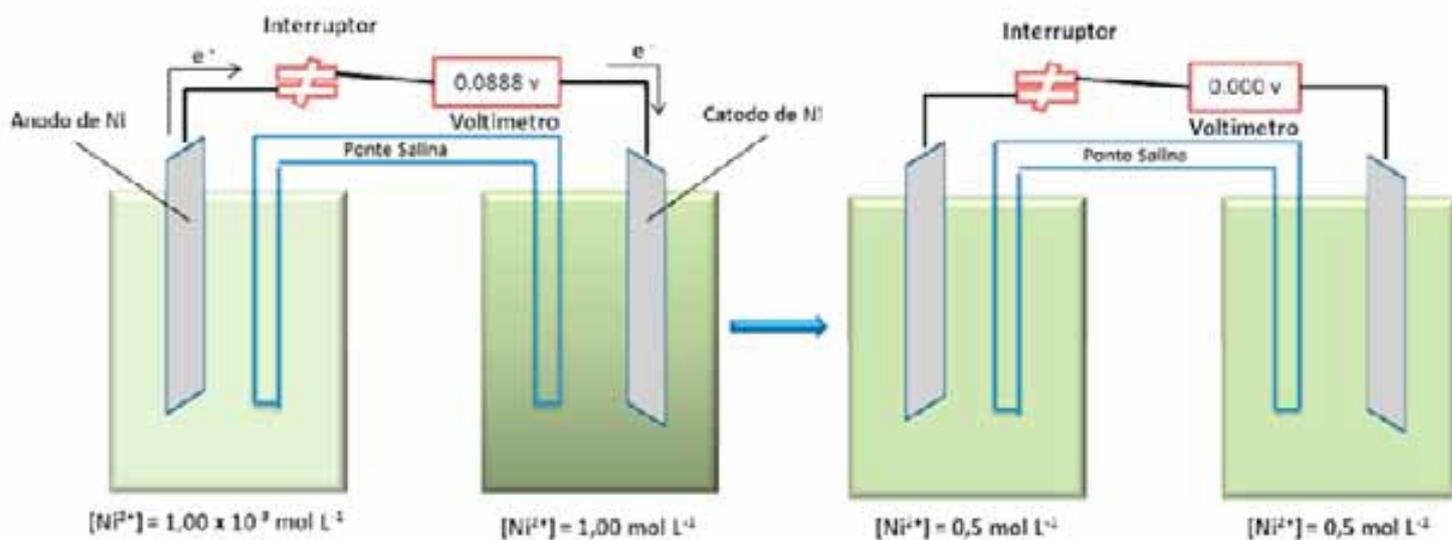


Figura 8 - Pilha de concentração baseada na reação de célula do $\text{Ni}^{2+}-\text{Ni}$. Em (a) as concentrações $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ nos dois compartimentos são diferentes, e a pilha gera uma corrente elétrica. A pilha funciona até que as concentrações de $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ nos dois compartimentos tornam-se iguais, (b) O ponto no qual a pilha atinge o equilíbrio está “descarregada” (PIRES; LANFREDI; PALMIERI, 2011).

3.4 – A Força Eletromotriz da Célula e Equilíbrio Químico

Um sistema está em equilíbrio quando $\Delta G = 0$.

A partir da equação de Nernst, no equilíbrio e a 298 K ($E = 0$ V e $Q = K_{eq}$):

$$0 = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log K_{eq}$$

$$\log K_{eq} = \frac{nE^\circ}{0,0592}$$

Sendo que K_{eq} corresponde a constante de equilíbrio, ou seja, a razão entre as concentrações molares dos produtos pelos reagentes no equilíbrio.

3.5 - Baterias ou Pilhas

Uma bateria é um recipiente contendo uma fonte de força eletroquímica com uma ou mais células voltaicas. Quando as células são conectadas em série, maiores *fems* podem ser alcançadas, conforme o exemplo da Figura 9:



Figura 9 – Quando as pilhas são conectadas em série, como na maioria das lanternas, a fem total é a soma das fems individuais (BROWN; LEMAY; BURSTEIN, 2005)

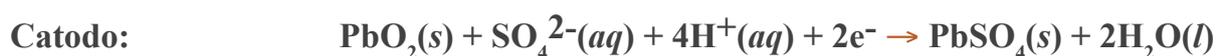
3.5.1 - Bateria de chumbo e ácido

Uma bateria de carro de 12 V consiste de 6 pares de catodo/anodo, cada um produzindo 2 V. São colocados espaçadores de madeira ou fibra de vidro para evitar que os eletrodos se toquem, de acordo com o esquema da Figura 10.

Catodo: PbO_2 em uma grade de metal em ácido sulfúrico.

Anodo: Pb

Em termos de semi-reações e reação global:



O potencial-padrão da pilha pode ser obtido a partir dos potenciais-padrão de redução listados na Tabela 1.

$$\begin{aligned} E_{\text{cel}}^{\circ} &= E_{\text{red}}^{\circ}(\text{catodo}) - E_{\text{red}}^{\circ}(\text{anodo}) \\ &= (+1,685 \text{ V}) - (-0,356 \text{ V}) \\ &= +2,041 \text{ V.} \end{aligned}$$

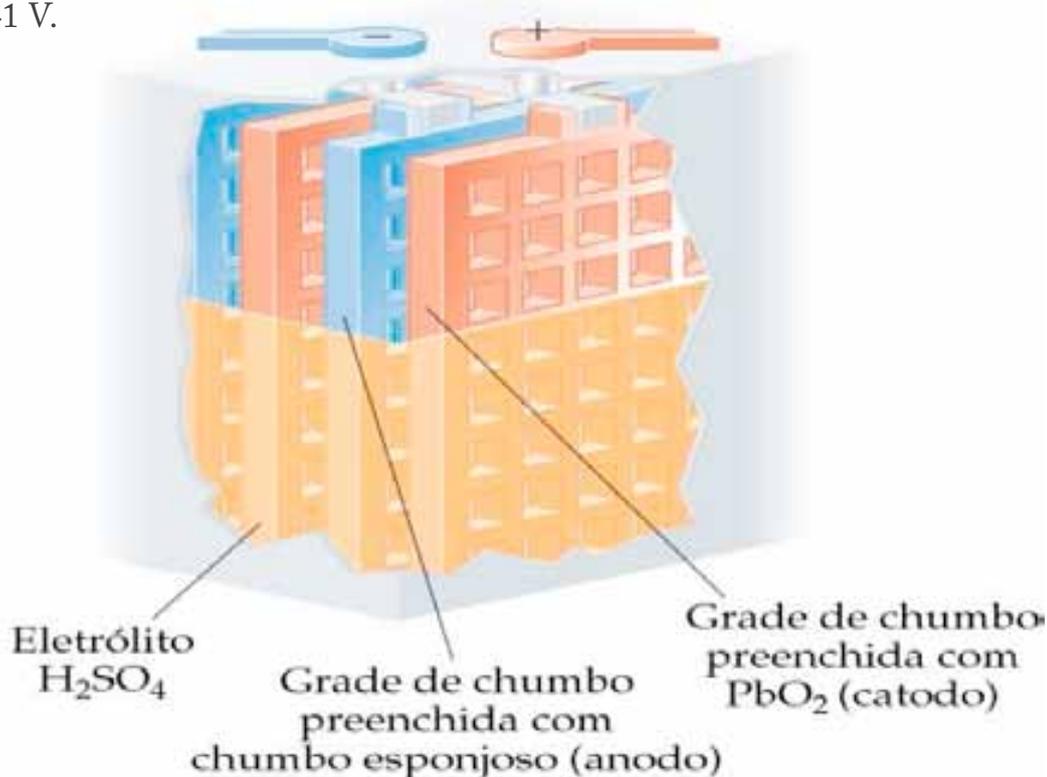


Figura 10 - Desenho esquemático mostrando o corte de uma parte de bateria automotiva de chumbo e ácido de 12 V. Cada par anodo/catodo de eletrodos produz um potencial de 2 V. Seis pares de eletrodos estão conectados em série, produzindo a voltagem necessária da bateria (BROWN; LEMAY; BURSTEIN, 2005)

3.5.2 - Pilhas Alcalinas

A pilha primária (não-recarregável) mais comum é a alcalina, com uma produção anual de mais de 10^{10} pilhas. Nesta pilha, representada na Figura 11, temos:

Anodo: tampa de Zn (zinco metálico em pó imobilizado em gel) em contato com solução de KOH (o motivo do nome “alcalina”).

Catodo: pasta de MnO_2 , KOH e um bastão de grafite no centro (Carbono) separados do anodo por um tecido poroso.

Em termos de semi-reações e reação global:

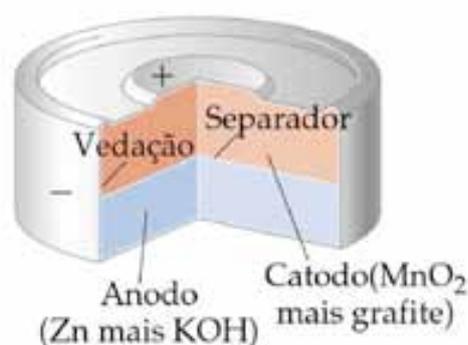


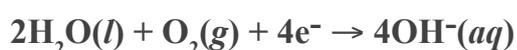
Figura 11 - Esquema onde pode ser observado corte de uma bateria alcalina em miniatura (BROWN; LEMAY; BURSTEIN, 2005)

3.5.3 - Células de Combustível

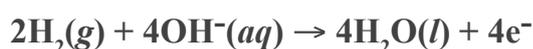
A energia térmica gerada pela queima de combustíveis pode ser utilizada para converter água em vapor, o qual aciona uma turbina e por sua vez, um gerador. Em geral, apenas 40%

de energia a partir da combustão é convertida em eletricidade, e o restante perdido na forma de calor. A produção direta de eletricidade a partir de combustíveis de uma célula voltaica poderia, a princípio, produzir maior taxa de conversão da energia química da reação. Esta é a chama **célula de combustível**. As células de combustível não são consideradas baterias porque elas não são sistemas completos. O mais promissor sistema de células de combustível envolve a reação entre $\text{H}_2(g)$ e $\text{O}_2(g)$ para formar $\text{H}_2\text{O}(l)$ como produto único. Por este motivo, nos vãos à lua da *Apollo* a célula de combustível $\text{H}_2\text{-O}_2$ era a fonte primária de eletricidade.

Catodo: redução de oxigênio:

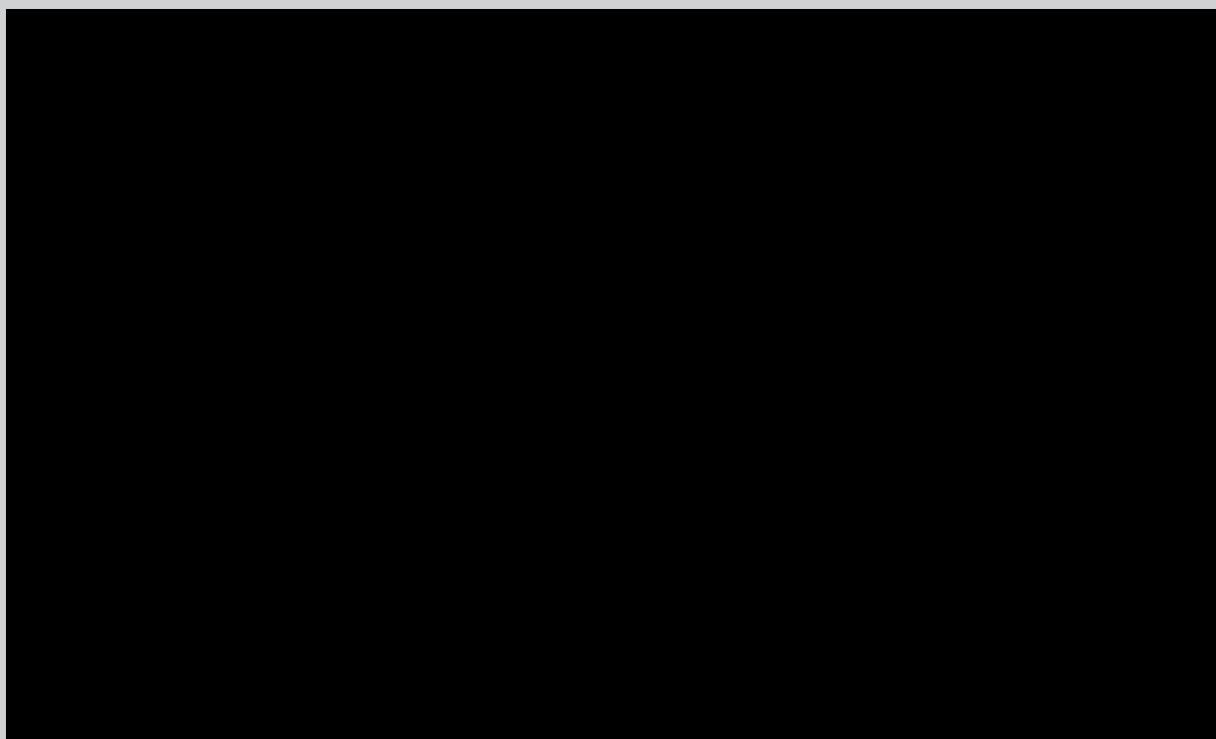


Anodo:



As células de combustível eram consideradas inviáveis pelo fato de necessitar altas temperaturas de operação, para que a reação na pilha procedesse a uma velocidade apreciável. No entanto, com o desenvolvimento de membranas semipermeáveis e catalisadores que permitem que células do tipo $\text{H}_2\text{-O}_2$ operem a temperaturas abaixo de 100°C , tem possibilitado sua aplicação.

Ficha da Disciplina:
Energia Elétrica e
Reações Químicas



Mauricio Cesar Palmieri



Ana Maria Pires



Silvania Lanfredi



Estrutura da Disciplina

Semana	Temas
13/jun a 19/jun	1. Reações de Oxirredução (REDOX)
20/jun a 26/jun	2. Células Galvânicas (Pilhas e Baterias)
27/jun a 3/jul	3. Espontaneidade de Reações REDOX
4/jul a 10/jul	4. Eletrólise
11/jul a 17/jul	5. Eletrometalurgia

Pró-Reitora de Pós-graduação

Marilza Vieira Cunha Rudge

Equipe Coordenadora

Ana Maria Martins da Costa Santos

Coordenadora Pedagógica

Cláudio José de França e Silva

Rogério Luiz Buccelli

Coordenadores dos Cursos

Arte: Rejane Galvão Coutinho (IA/Unesp)

Filosofia: Lúcio Lourenço Prado (FFC/Marília)

Geografia: Raul Borges Guimarães (FCT/Presidente Prudente)

Antônio Cezar Leal (FCT/Presidente Prudente) - *sub-coordenador*

Inglês: Mariangela Braga Norte (FFC/Marília)

Química: Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira (IQ Araraquara)

Equipe Técnica - Sistema de Controle Acadêmico

Ari Araldo Xavier de Camargo

Valentim Aparecido Paris

Rosemar Rosa de Carvalho Brena

Secretaria/Administração

Márcio Antônio Teixeira de Carvalho

NEaD – Núcleo de Educação a Distância

(equipe Redefor)

Klaus Schlünzen Junior

Coordenador Geral

Tecnologia e Infraestrutura

Pierre Archag Iskenderian

Coordenador de Grupo

André Luís Rodrigues Ferreira

Guilherme de Andrade Lemeszenski

Marcos Roberto Greiner

Pedro Cássio Bissetti

Rodolfo Mac Kay Martinez Parente

Produção, veiculação e Gestão de material

Elisandra André Maranhe

João Castro Barbosa de Souza

Lia Tiemi Hiratomi

Liliam Lungarezi de Oliveira

Marcos Leonel de Souza

Pamela Gouveia

Rafael Canoletti

Valter Rodrigues da Silva