Tópicos Avançados em Ciências – Química Inorgânica Avançada



Aula 03 — Eletroquímica

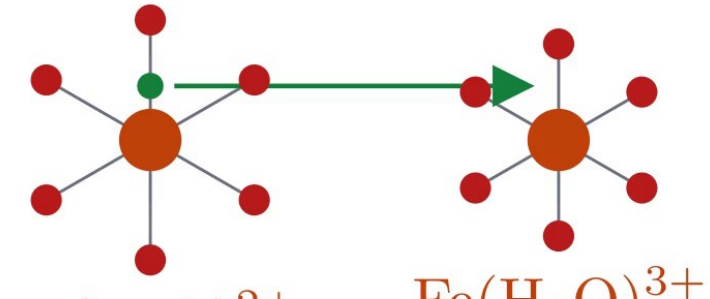
Transferência de elétrons e eletrocatálise

James Moraes de Almeida

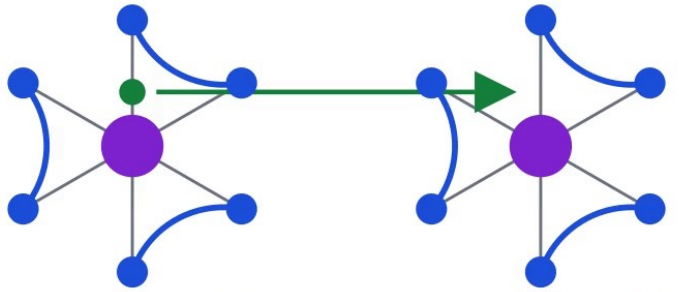
A autotroca: duas reações sem força motriz

Duas reações, e nenhuma força motriz

- Um elétron passa de um complexo ao outro; o produto é igual ao reagente: $\Delta G^\circ = 0$.



$Fe(H_2O)_6^{2+}$ $Fe(H_2O)_6^{3+}$



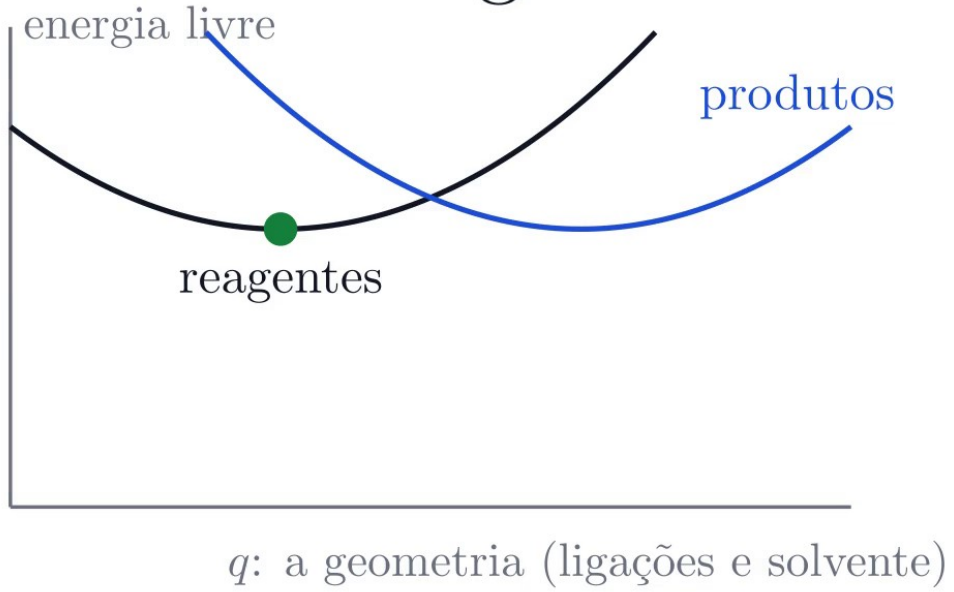
$Ru(bpy)_3^{2+}$ $Ru(bpy)_3^{3+}$

bpy: 2,2′-bipiridina, liga pelos dois N; três por Ru

Marcus: a barreira que cai e volta

Dois poços: reagentes e produtos

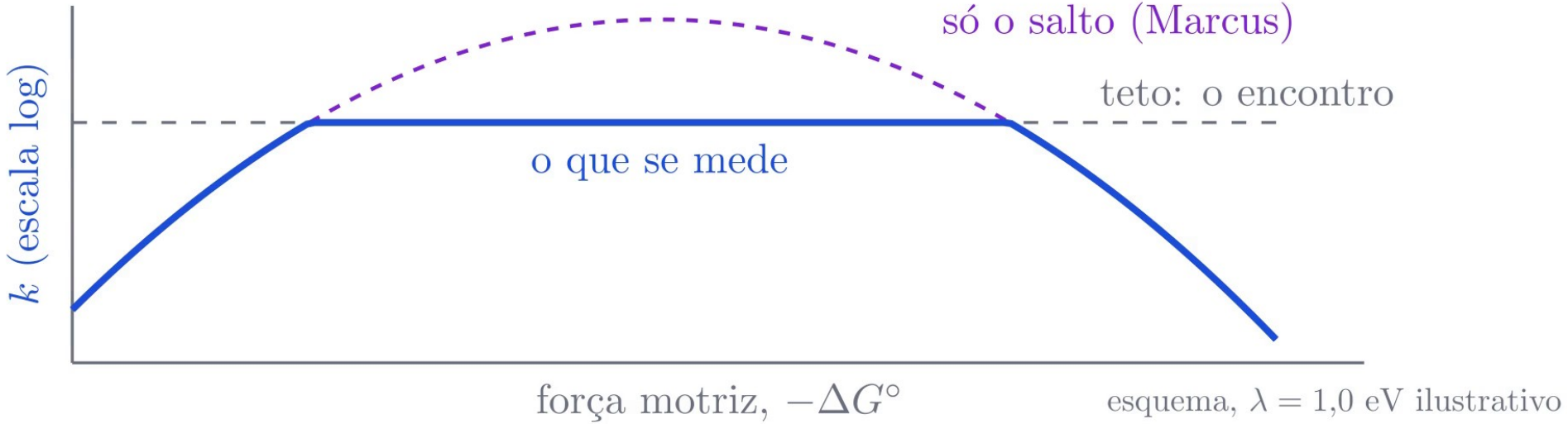
- Uma coordenada, q, junta tudo o que se reorganiza; cada lado tem sua geometria de equilíbrio.



A região invertida, medida

Antes de 1984: moléculas soltas

- Em solução, o gráfico sobe e fica plano: a descida não aparece. É preciso tirar o encontro do caminho.

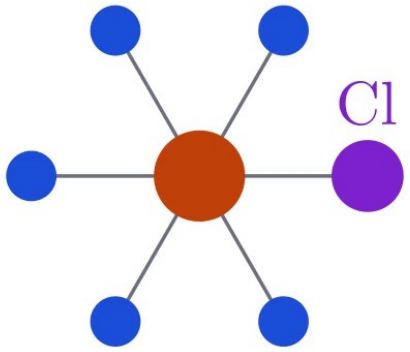


Taube: o elétron atravessa uma ponte

Taube, 1953: cobalto e cromo

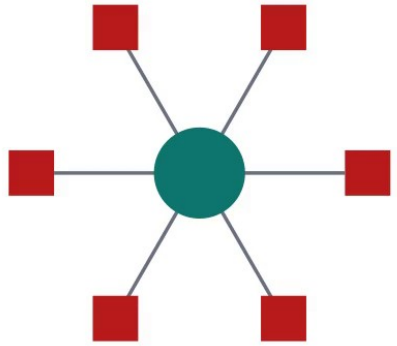
- Inerte: segura os ligantes por muito tempo. Lábil: troca de ligantes quase na hora.

Co(III): inerte



Co(III): $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$

Cr(II): lábil

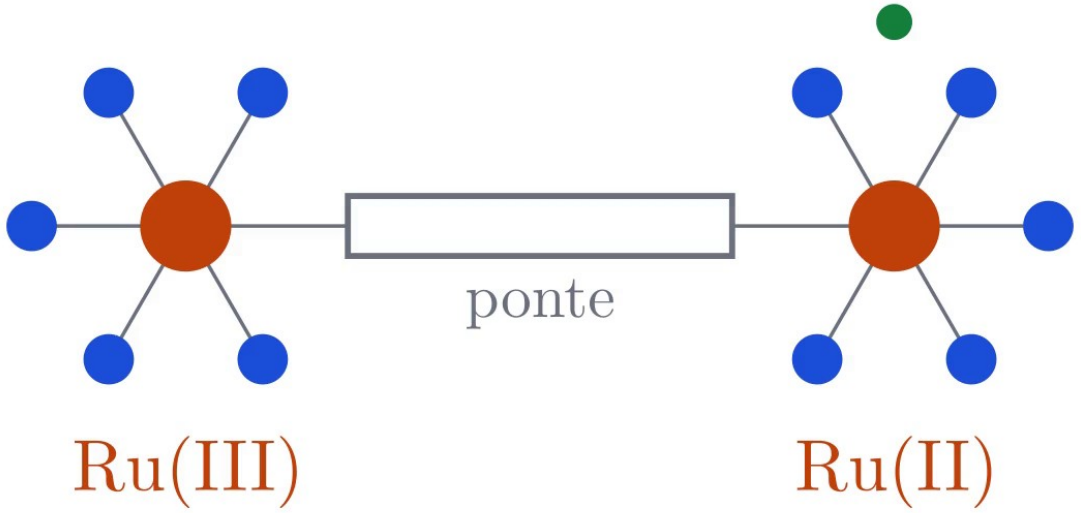


Cr(II): $Cr(H_2O)_6^{2+}$

● NH_3 ■ H_2O

Uma cor nova

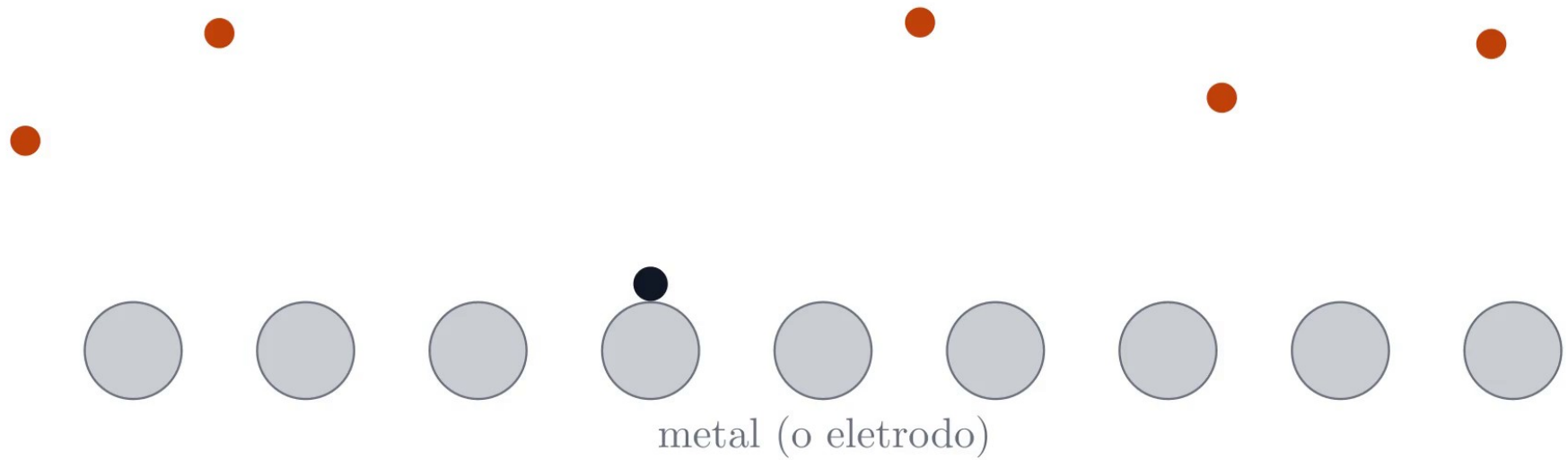
- A luz leva o elétron de um Ru ao outro: a banda de intervalência. Só existe com os dois estados juntos.



Hidrogênio num eletrodo: três etapas

Heyrovsky: um H^+ arranca o H grudado

- Outro H^+, com outro elétron, encontra o H grudado; os dois saem juntos como H_2.

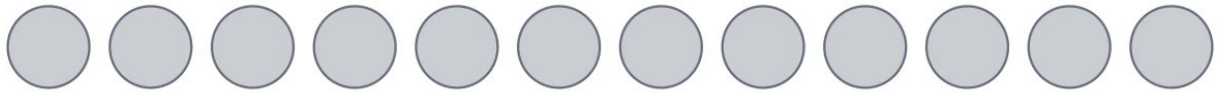


O gargalo depende do metal

Metal que liga o H fraco

- Corrente × 10 depois de 118 mV.

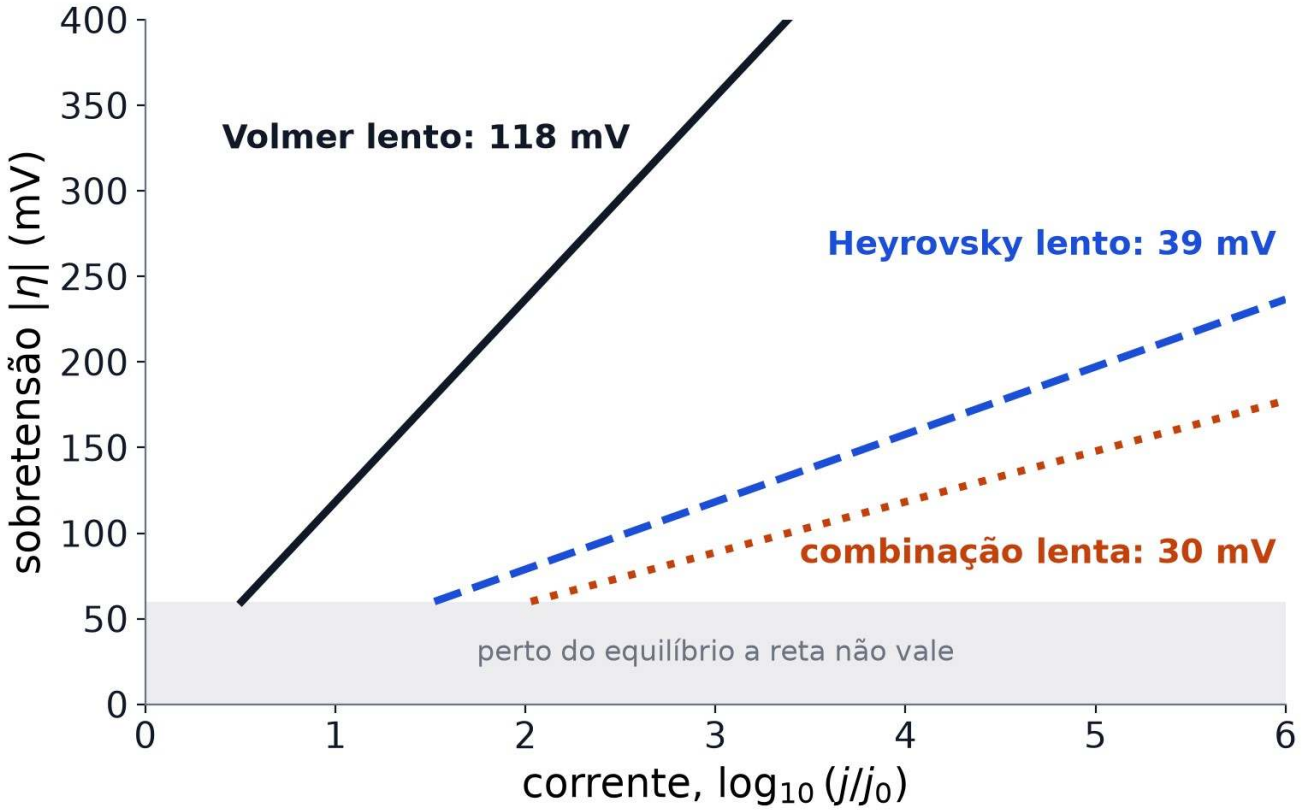
sobretensão	corrente, comparada com a de +0 mV
+0 mV	× 1
+20 mV	× 1,48
+40 mV	× 2,2 (1,48 × 1,48)



metal (o eletrodo)

A inclinação de Tafel como impressão digital

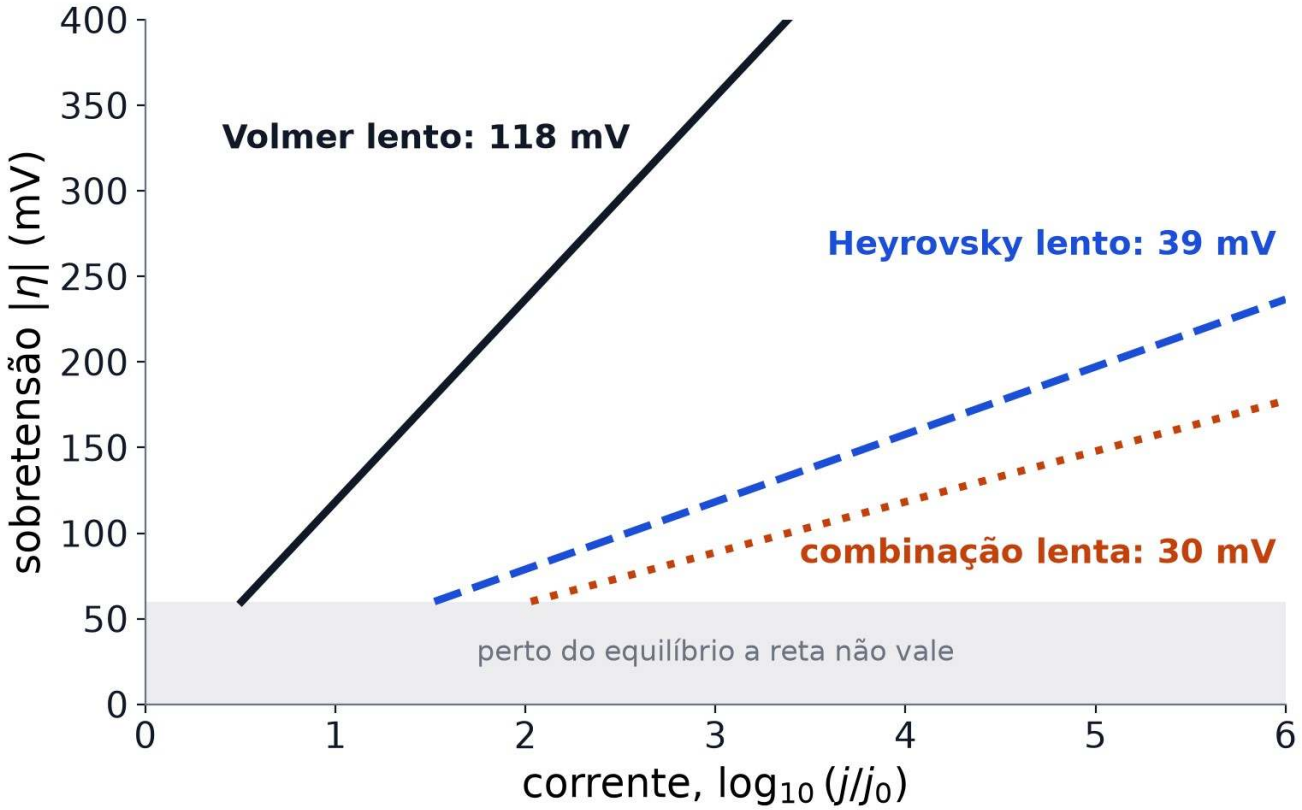
- Que etapa é o gargalo se η sobe 39 mV por fator 10 na corrente? E se sobe 118?



η por fator 10 na corrente, a 25 °C; valores de livro-texto (Bard e Faulkner, 3.ª ed.).

A inclinação de Tafel como impressão digital

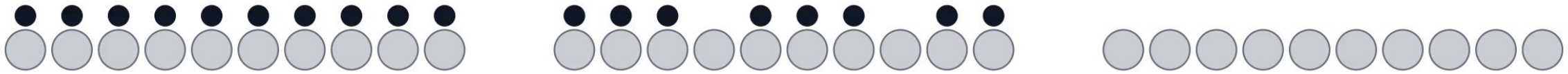
- Que etapa é o gargalo se η sobe 39 mV por fator 10 na corrente? E se sobe 118?
  - H liga fraco: Volmer lento. H se acumula: Heyrovsky ou combinação lentos.



η por fator 10 na corrente, a 25 °C; valores de livro-texto (Bard e Faulkner, 3.ª ed.).

O mesmo H em três metais

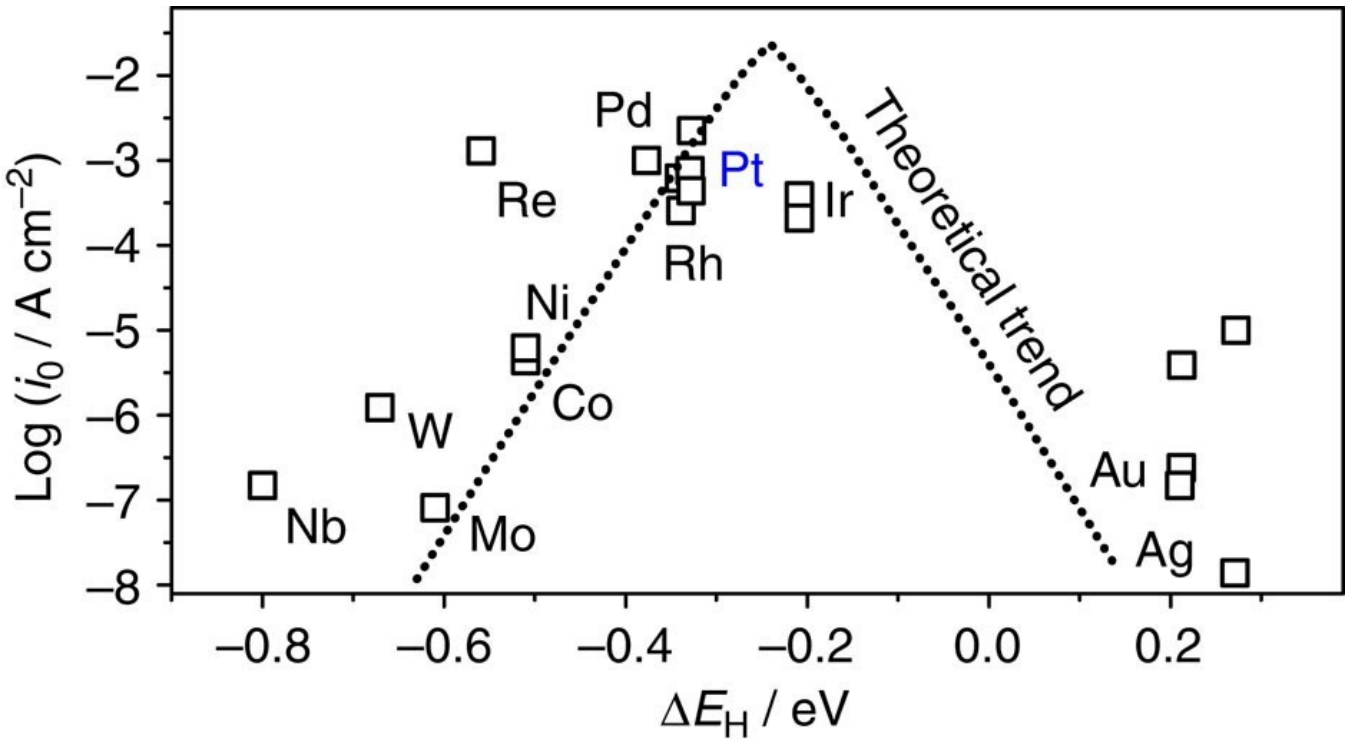
- Medido: a platina é cerca de 130 vezes mais rápida que o níquel e 3000 vezes que o ouro (o desenho não está em escala).



níquel platina ouro

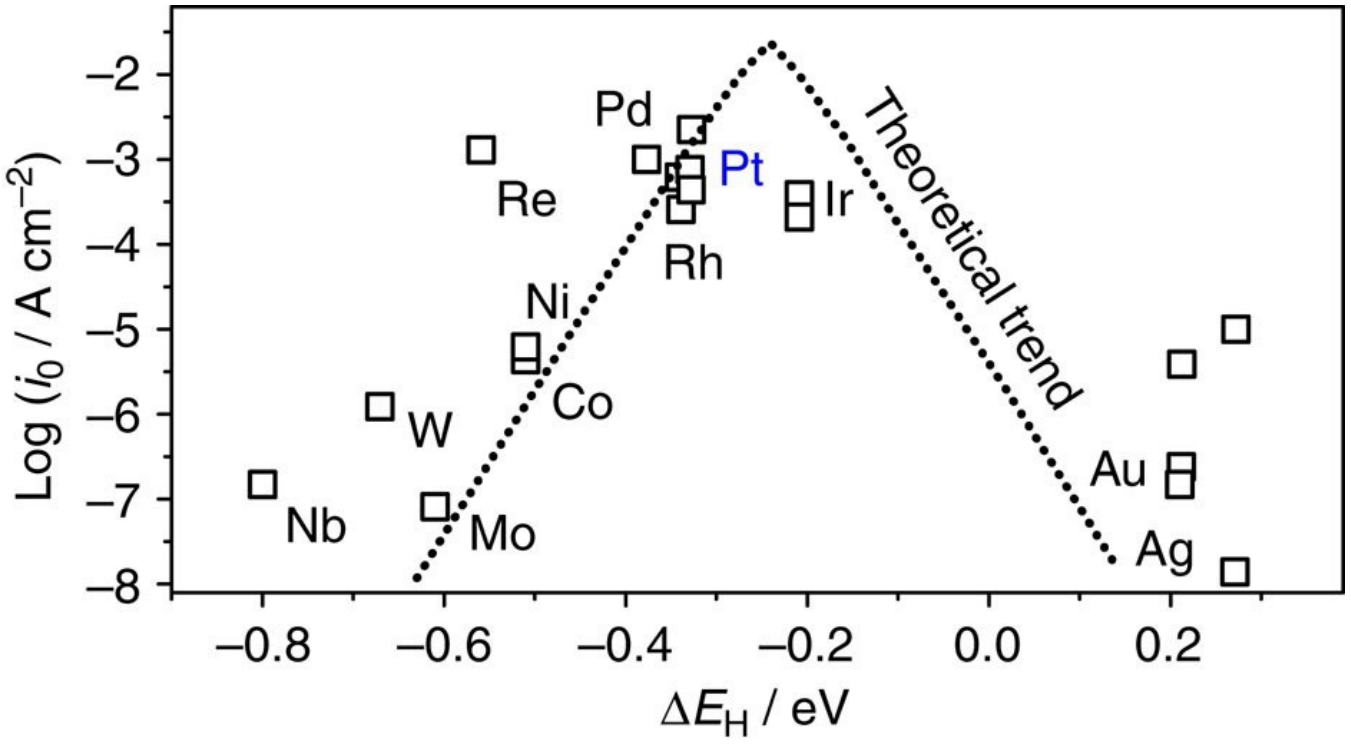
O vulcão da evolução de hidrogênio

- Por que o topo é dos metais que ligam o H na medida, e não do ouro nem do níquel?



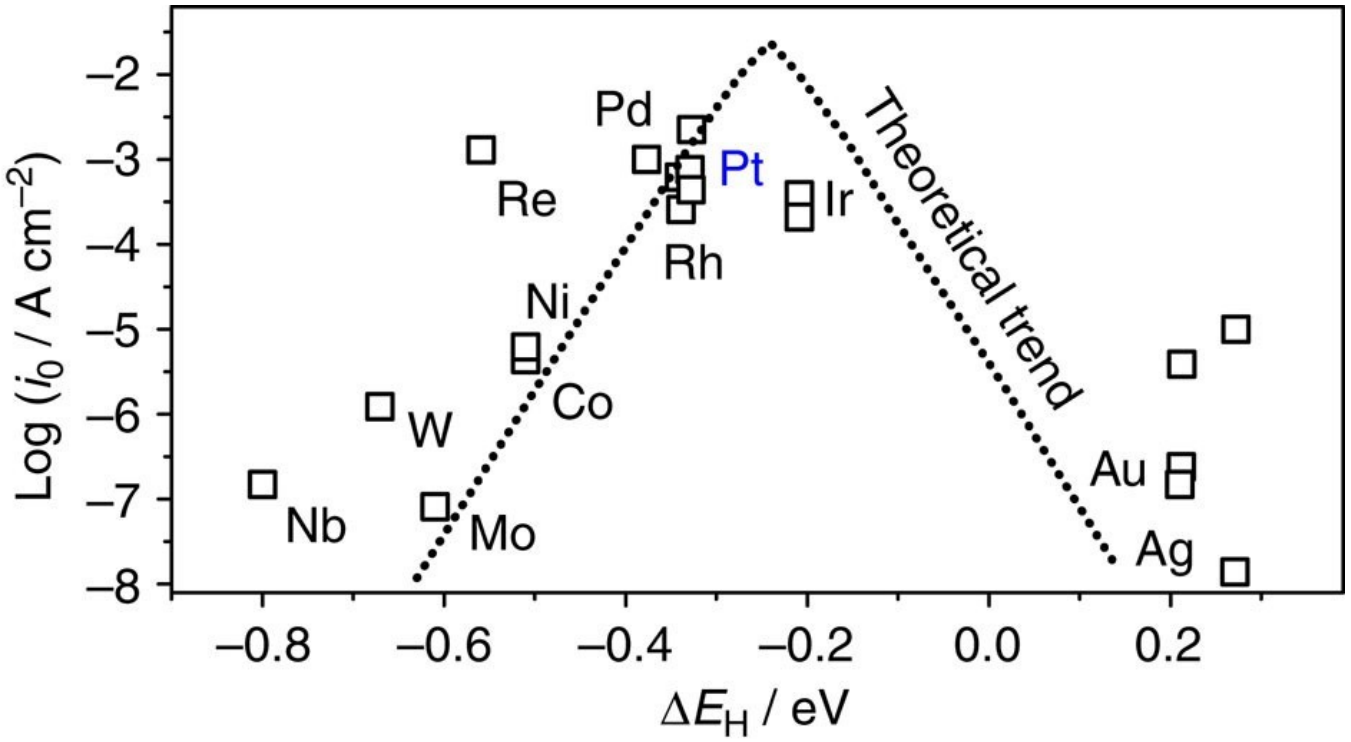
O vulcão da evolução de hidrogênio

- Por que o topo é dos metais que ligam o H na medida, e não do ouro nem do níquel?
  - Vertical: a velocidade no equilíbrio, medida. Horizontal: quanto o H gruda (energia de adsorção, calculada). Pontilhado: o modelo.



O vulcão da evolução de hidrogênio

- Por que o topo é dos metais que ligam o H na medida, e não do ouro nem do níquel?
  - Vertical: a velocidade no equilíbrio, medida. Horizontal: quanto o H gruda (energia de adsorção, calculada). Pontilhado: o modelo.
  - Figura: Tymoczko et al., Nat. Commun. 7, 10990 (2016), CC BY 4.0; dados de Nørskov et al. (2005).



Seminário — 17/11

- Cada grupo escolhe um artigo para apresentar em 17/11.

OBRIGADO

James Moraes de Almeida
james.almeida@ilum.cnpem.br

ilum.cnpem.br