

Eletroquímica e Termodinâmica

Podemos relacionar a variação de energia livre de Gibbs de uma reação e a diferença de potencial da pilha através da seguinte equação:

$$\Delta G(\text{reação}) = - nFE$$

O potencial da célula é análogo ao potencial gravitacional. O trabalho máximo que um peso caindo pode realizar é igual a sua massa vezes a diferença do potencial gravitacional. De forma semelhante, o trabalho máximo que um elétron pode realizar é igual a sua carga vezes a diferença de potencial elétrico através do qual ele passa. Neste caso o ΔG é o trabalho não expansivo que pode ser obtido de um processo a temperatura e pressão constantes. Trabalho sem expansão é qualquer trabalho que não resulte de uma mudança de volume, por exemplo, (o trabalho elétrico, contração muscular...).

Revisando alguns tópicos da Física:

$$W_{\text{elétrico}} = Q \cdot \Delta E^{\circ} \rightarrow \Delta E^{\circ} = \text{vtagem ou ddp da pilha.}$$

↓ ↓

J carga (C)

$$1,0 e^{-} \text{ ----- } 1,602 \times 10^{-19} \text{C}$$

$$6,02 \times 10^{23} e^{-} (1,0 \text{mol}) \text{ ----- } \boxed{x = 96500 \text{C}}$$

$$1,0 \text{ mol } e^{-} \text{ ----- } 96500 \text{C} \text{ ----- } 1,0 \text{ F}$$

$$n \text{ (mol) de } e^{-} \text{ ----- } Q \rightarrow \boxed{Q = n \cdot F}$$

Conclusão: $\Delta G = -W_{\text{elétrico}}$ (1)

$$W_{\text{elétrico}} = Q \cdot \Delta E^{\circ} \text{ (2)}$$

$$Q = n \cdot F \text{ (3) de 1, 2 e 3 teremos: } \boxed{\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ}} \text{ e } \boxed{\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ}}$$

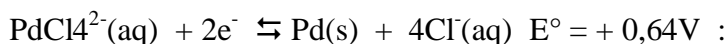
Onde:

n = número de mols de elétrons que passam pelo circuito por mol da reação.

F = constante de Faraday (96500 C) ou (23,09 Kcal/V)

E = diferença de potencial fornecida pela pilha.

Aplicação: Os potenciais padrões, a 25°C, são:



Cálculo do ΔG° da reação.

Resolução: Invertendo a semi-reação de menor potencial de redução, chegaremos à equação global:



Podemos agora calcular a variação de energia livre de Gibbs.

$$\Delta G^\circ = -n.F.\Delta E^\circ = (-2.96500.0,19)/4,18.10^3 = \boxed{8,77 \text{ Kcal}}$$

Equação de Nernst

Nas discussões sobre pilhas geralmente trabalhamos com concentrações unitárias ou concentração padrão (1,0 mol/L). No entanto, no laboratório geralmente os trabalhos não se restringem apenas a essas condições e tem-se verificado que a ddp da pilha e mesmo o sentido da reação pode ser controlado pelas concentrações das substâncias envolvidas. Podemos notar, por exemplo, que a ddp de uma pilha tende a diminuir conforme ela vai se descarregando. Sendo assim, examinaremos estes fatos de um ponto de vista quantitativo. A equação de Nernst serve para mostrar o que efetivamente ocorre quando células eletroquímicas operam fora das condições padrão. Podemos demonstrar a equação de Nernst relacionando a variação livre de energia de Gibbs da reação e a diferença de potencial da pilha através da seguinte relação:

$$\Delta G(\text{reação}) = -nFE \quad \text{e} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Revisando: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \rightarrow Q = \text{quociente reacional}$

Substituindo em ΔG e ΔG° , teremos:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \quad (\text{dividindo tudo por } nF), \text{ teremos}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \log Q, \text{ onde temos: (expressão válida para qualquer temperatura)}$$

E° = potencial nas condições padrão

Q = Quociente reacional das espécies envolvidas

T = Temperatura (em K)

n = Número de elétrons envolvidos nas semi-reações

R = Constante geral dos gases: 8,31 J/K.mol

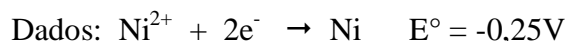
F = Faraday: $9,65.10^4$ J/V.mol ou 23,09 Kcal/V

Substituindo os valores das constantes e considerando a temperatura de 25°C (298 K), e sabendo que $\ln K = 2,303 \log K$ a equação de Nernst pode ser reescrita, como:

$$E = E^\circ - 0,0257/n \ln Q \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad \text{ou} \quad E = E^\circ - 0,0592/n \log Q$$

Aplicação:

Uma célula voltaica é produzida a 25°C com as meias células Al^{3+} (0,001M/Al e Ni^{2+} (0,5M)/Ni. Escreva a equação que ocorre quando a célula gera corrente elétrica e determine o potencial da célula.



Resolução: Observe que as duas semi-reações são de redução. No entanto o maior potencial de redução é o do níquel. Portanto ele é o cátodo e o alumínio é o ânodo. Agora escrevemos as semi-reações em cada eletrodo:



Quociente reacional da reação global: $Q = [\text{Al}^{3+}]^2 / [\text{Ni}^{2+}]^3 = 8,0 \cdot 10^{-6}$

Aplicando a equação de Nernst a 25°C e sabendo que o número de mols de elétron é igual a 6, teremos:

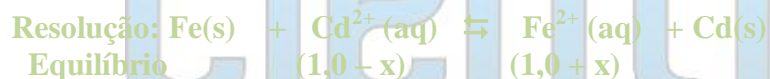
$E = E^\circ - 0,0592/n \log Q = 1,41 - 0,0592/6 \log 8,0 \cdot 10^{-6} = 1,46\text{V}$

Aplicação:

A reação global da pilha formada pelos eletrodos e cádmio e o seu respectivo potencial padrão são:
 $\text{Fe(s)} + \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cd(s)} \quad \Delta E^\circ = +0,04 \text{ V}$

Baseando nas informações acima indique, aproximadamente, a concentração molar do íon Cd^{2+} , no equilíbrio, considerando que a concentração inicial de cada íon a 25°C seja igual a 1,0 mol/L.

Dado: $10^{1,35} = 22$



No equilíbrio $\Delta E^\circ = 0,00\text{V}$; aplicando a equação de Nernst, teremos:

$E = 0,00 - 0,0592/n \log Q \rightarrow Q = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Cd}^{2+}]$; substituindo teremos:
 $0,04 = -0,0592/2 \log (1,0 + x) / (1,0 - x) \rightarrow (1,0 + x) / (1,0 - x) = 10^{1,35} = 22$

Logo: $x = 0,913 \text{ mol/L}$

$[\text{Cd}^{2+}] = (1,0 - x) = 0,087 \text{ mol/L}$

Nota!!! Quando tratarmos de situações nas quais temos gases envolvidos no processo eletroquímico, o valor que deve entrar na equação de Nerst é o da pressão e não o da concentração como no caso anterior.

Equação de Nernst e constante de Equilíbrio.

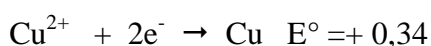
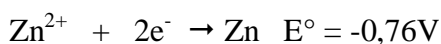
Quando uma célula voltaica produz corrente elétrica, as concentrações dos reagentes diminuem e as concentrações dos produtos aumentam. Sendo assim, a voltagem varia e a medida que os reagentes vão se transformando em produtos, o valor do potencial elétrico diminui, até que chega a zero quando não ocorre mais reação efetiva e atingimos o equilíbrio.

Utilizando a equação de Nerst conseguimos obter a constante de equilíbrio de uma determinada reação que envolva a transferência de elétrons. No ponto de equilíbrio, o valor Q pode ser reescrito como K (constante de equilíbrio da reação). Sendo assim, temos que para a temperatura de 25°C:

$E = E^\circ - 0,0257/n \ln Q$: mas no equilíbrio $\Delta E = 0,00V$ e, portanto, $0 = nE^\circ - 0,0257 \ln K$ ou

$$K = 10^{nE^\circ/0,0592}$$

Aplicação: Dadas as reações abaixo a 25°C:



Calcule a constante de equilíbrio:

Resolução: As suas semi-reações são de redução, no entanto o maior potencial de redução é do cobre, portanto o zinco sofre oxidação:



$$K = 10^{nE^\circ/0,0592}, \text{ substituindo, teremos: } K = 10^{37}$$

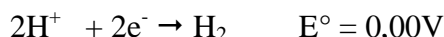
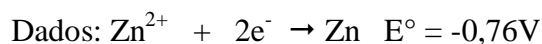
O valor da constante tão elevado indica que o rendimento da célula é alto. Em geral as pilhas apresentam um alto rendimento.

Equação de Nerst e pH

Em células eletroquímicas nas quais o hidrogênio é reagente ou produto é possível calcular o pH da solução a partir da equação de Nernst. A ideia é de partindo de um potencial da pilha conhecido, obter a concentração de H^+ ou seja fazer aparecer a concentração de H^+ na equação de Nernst.

Aplicação:

Em uma célula voltaica formada por zinco e hidrogênio, temos que o potencial medido é de 0,65V na temperatura de 298K. sabendo que o zinco está nas condições padrão e na concentração 1M e que o hidrogênio tem pressão de 1,0 bar, determine o pH da solução.



Resolução:



Quociente reacional: $Q = [\text{Zn}^{2+}] \cdot P_{\text{H}_2} / [\text{H}^+]^2$, substituindo teremos:

$0,65 = 0,76 - 0,0592/2 \log [\text{Zn}^{2+}] \cdot P_{\text{H}_2} / [\text{H}^+]^2$

$-\log[\text{H}^+] = 3,72/2 = \boxed{1,87 = \text{pH}}$

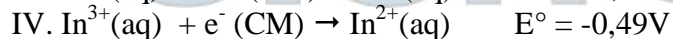
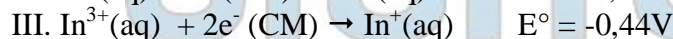
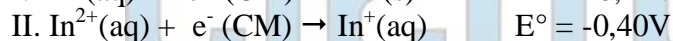
Energia livre de Gibbs e reações de oxirredução. (ΔE° de semi-reações).

(aplicação do diagrama de Latimer)

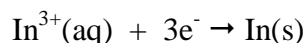
Nas reações de oxirredução, a quantidade de elétrons que saem do anodo deve ser a mesma de elétrons que entra no cátodo. Mas, quando temos semi-reações dentro de um mesmo pólo da reação que envolvem quantidades diferentes de elétrons originando uma outra semi-reação, não devemos somar os potenciais de redução, pois os mesmos não são função de estado. Neste caso utilizamos a energia livre de Gibbs para calcular o potencial desse pólo.

Observe uma **aplicação** abaixo de uma prova recente do ITA

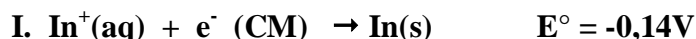
Considere os eletrodos representados pelas semi-equações químicas seguintes e seus respectivos potenciais na escala do eletrodo de hidrogênio (E°) e nas condições-padrão:

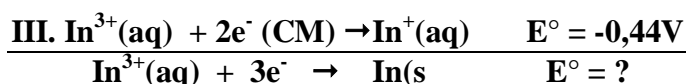


Calcule o potencial padrão do eletrodo representado por:



Resolução: podemos perceber que para chegar na equação global, devemos combinar a equação I e III.





Não podemos somar os potenciais de semi-reações, pois os mesmo não são função de estado, mas sim grandezas intensivas. Portanto, temos que aplicar o diagrama de Latimer, ou seja, transformar em energia livre de Gibbs e depois encontrar o potencial.

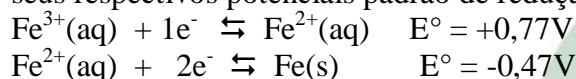
$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ\text{I}} + \Delta G^{\circ\text{III}} \rightarrow -nFE^{\circ} = -nFE^{\circ}_{\text{I}} - nFE^{\circ}_{\text{III}}$$

$$-3FE^{\circ} = -1FE^{\circ}_{\text{I}} - 2FE^{\circ}_{\text{III}} \rightarrow -3FE^{\circ} = -1F(-0,14\text{V}) - 2F(-0,44)$$

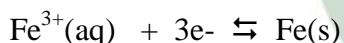
$$E^{\circ} = -0,14 + 0,88/3 = -0,34\text{V}$$

Aplicação:

A redução do íon ferro a ferro metálico pode ocorrer em duas etapas conforme reações abaixo com seus respectivos potenciais padrão de redução:



Diante das informações acima, calcule o potencial de redução da semi-reação:



Quando a concentração do $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ for igual a 10^{-3} mol/L, numa temperatura de 27°C .

Dados: $R = 2 \times 10^{-3}$ Kcal/mol.K; $F = 23,09$ Kcal/V.

Resolução: Combinando as duas semi-reações chegamos a equação pedida:



Aplicando o diagrama de Latimer, teremos:

$$\Delta E^{\circ} = 1(0,77) + 2(-0,47)/3 = -0,056\text{V}$$

Observe que a soma dos potenciais das semi-reações não é igual ao potencial calculado.

Aplicando agora a equação de Nernst nas condições pedidas, teremos:

$$\Delta E = -0,056 - 0,059/3 \log_{10} [\text{Fe}^{3+}] = -0,056 - 0,059/3 \log_{10} [10^{-3}] = -0,117\text{V}$$

Pilha de Concentração e a equação de Nernst

Em contraste com a pilha de Daniel, nesta pilha somente é utilizado um metal de mesma natureza como eletrodo. Neste caso podemos usar a equação de Nernst para produzir uma célula que tem uma fem baseada apenas na diferença de concentração. Um compartimento consistirá de uma solução concentrada, enquanto o outro tem uma solução diluída.

Exemplo: $\text{Ag}^{+}(\text{aq})$ 1,00 mol/L e $\text{Ag}^{+}(\text{aq})$ $1,00 \times 10^{-3}$ mol/L

- A célula tende a igualar as concentrações do $\text{Ag}^+(\text{aq})$ em cada compartimento.
- A solução concentrada tem que reduzir a quantidade de $\text{Ag}^+(\text{aq})$ (para $\text{Ag}(\text{s})$), logo, deve ser o catodo.
- O ΔE° deve ser igual a 0,00V

Logo o cálculo da Fem neste caso fica:

$$\Delta E = 0 + 0,0592/n. \log [\text{pólo concentrado}]/[\text{pólo diluído}] \text{ ou}$$

$$\Delta E = 0 - 0,0592/n. \log[\text{pólo diluído}]/ [\text{pólo concentrado}]$$

Considerando dois eletrodos de prata, teremos

$$\Delta \varepsilon = 0 - 0,059 \log \frac{[\text{Ag}^+]_d}{[\text{Ag}^+]_c}$$

$[\text{Ag}^+]_d$ = eletrodo diluído e $[\text{Ag}^+]_c$ = eletrodo concentrado.

Observe na **aplicação** abaixo o procedimento para tal situação:

Uma célula de concentração é constituída por dois eletrodos de prata. Um deles está mergulhado numa solução 0,05 mol/L de Ag^+ e o outro eletrodo, recoberto com $\text{AgBr}(\text{s})$, está mergulhado numa solução de 0,01 mol/L de Br^- . Se o potencial da célula fosse 0,53 V, qual seria o valor do K_{ps} do AgBr ?

Resolução:

Na pilha de concentração, os dois eletrodos são da mesma natureza, neste caso a prata (Ag).

Polo I: $[\text{Ag}^+] = 0,05 \text{ mol/L}$

Polo II: eletrodo de Ag recoberto com AgBr e mergulhado numa solução de Br^- a 0,01 mol/L.

Como o AgBr solubiliza um pouco em solução, teremos:



x mol/L x mol/L 0,01 mol/L de Br^- (efeito do íon comum, deslocando o equilíbrio para a esquerda, o que vai ocasionar na diminuição da $[\text{Ag}^+]$, portanto este é o polo diluído:

$$\Delta \varepsilon = 0 - 0,059 \log \frac{[\text{Ag}^+]_d}{[\text{Ag}^+]_c}$$

$[\text{Ag}^+]_d = x \text{ mol/L}$ e $[\text{Ag}^+]_c = 0,05 \text{ mol/L}$

Substituindo na equação de Nerst, teremos que:

$$X = [\text{Ag}^+]_d = 5.10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\text{Para o AgBr: } K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 5.10^{-11} \cdot 0,01 = \boxed{5.10^{-13}}$$

Referências

1. ATKINS, P. W; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Bookman, Porto Alegre, 2001.
2. MAHAN, Bruce M. **Química: um curso universitário**. Edgard Blucher, São Paulo, 2003.



Oficina de Educação
Científica