

• O potencial da pilha

Um sistema com fases em contato em que pelo menos um tipo de carga não pode penetrar todas as fases torna-se eletricamente carregado.

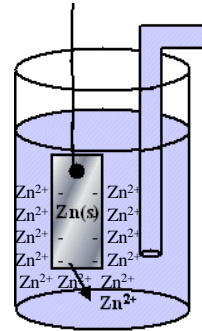
Exemplo: Cu/Zn \rightarrow o Cu fica carregado negativamente e o Zn positivamente.



Exemplo: Zn mergulhado em água \rightarrow parte do zinco vai para a solução em forma de cátion, ficando os elétrons na barra \rightarrow aparecimento de uma diferença de potencial.

$$\Delta\phi = \phi_M - \phi_S$$

ϕ_M e ϕ_S são os **potenciais Galvani** do metal e da solução.



Com a montagem de uma célula envolvendo dois eletrodos e cabos para conexão com o voltímetro, aparecem mais diferenças de potencial entre interfaces. A diferença de potencial global da célula pode ser racionalizada como a diferença entre dois **potenciais de eletrodos**, cada um sendo expresso como

$$E_j = \Delta\phi_j + C_j$$

onde C_j é uma constante que só depende da natureza do metal do eletrodo.

- O valor do potencial

Fluxo espontâneo de elétrons \rightarrow produção de trabalho elétrico

Processo **reversível** a T e P constantes: $dw_{e,\max} = dG$

W elétrico está relacionado à diferença de potencial E entre os eletrodos $\rightarrow E$ pode ser calculada de ΔG e vice-versa, mas relação só é válida para reação ocorrendo reversivelmente. Medir E aplicando-se diferença de potencial contrária até haver equilíbrio (reação não ocorre na prática): **potencial da pilha a corrente nula**. Nesta circunstância, um avanço infinitesimal da reação em qualquer sentido seria reversível.

$$\Delta G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \rightarrow dG = \Delta G_r d\xi \rightarrow dw_e = \Delta G_r d\xi \quad (I)$$

O trabalho para transportar uma carga q entre dois pontos com diferença de potencial E é qE .

Reação genérica: $M^{v+} + N \rightarrow M + N^{v+}$

Consumo de 1 mol de M^{v+} e $N \rightarrow \Delta \xi = 1 \text{ mol} \rightarrow n_{e^-}$ transferidos = v mols.

$$\begin{array}{ccc} \Delta \xi & n_{e^-} & \\ 1 & \text{---} & v \\ d\xi & \text{---} & dn_{e^-} \end{array} \rightarrow dn_{e^-} = v d\xi$$

Número de elétrons transferidos = $(v d\xi) N_A$

Carga transferida = carga do $e^- \times$ número de elétrons = $-e(v d\xi N_A)$

$N_A \times e = F \rightarrow$ Carga transferida = $-v F d\xi$

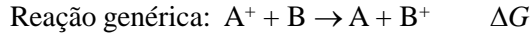
$$\rightarrow dw_e = -v F E d\xi$$

Identificando com equação (I):

$$-v F E d\xi = \Delta G_r d\xi$$

$$\rightarrow -v F E = \Delta G_r \quad 1 \text{ CV} = 1 \text{ J} \quad (II)$$

Sentido da medida de diferença de potencial:



→ Neste sentido da reação, assume-se que os elétrons saem do eletrodo de B para o eletrodo de A. Para o cálculo de $W_{\text{elet}} (= qE)$, considera-se a diferença de potencial medida do ponto de chegada da carga para o ponto de partida → E deve ser a diferença $E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$, que na reação genérica seria $E(A) - E(B)$.

Da termodinâmica de equilíbrio: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

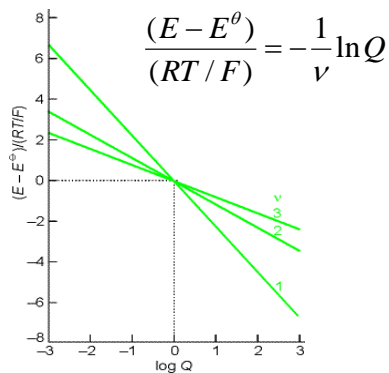
$$\rightarrow -\nu FE = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \rightarrow E = -\frac{\Delta G^\circ}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

$$-\frac{\Delta G^\circ}{\nu F} = E^\circ = \text{potencial de célula padrão } (Q = 1, \text{ produtos e reagentes no estado padrão, com atividades unitárias})$$

Equação de Nernst: $E = E^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$ (III)

A 25°C, $RT/F = 25,7 \text{ mV}$

Relação $E \times \ln Q$ para reações com diferentes valores de ν :

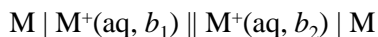


$$\ln x = 2,303 \times \log x$$

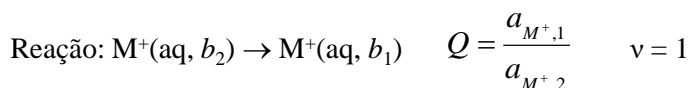
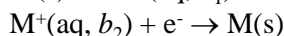
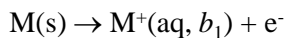
→ Inclinação = $-2,303/\nu$

→ Potencial de células onde são trocados mais elétrons varia menos com Q .

Aplicação: células de concentração no eletrólito



Meias-reações:



Para o cálculo de ΔG° , usaremos ΔG_f° do produto (M^+, b°) e ΔG_f° do reagente (M^+, b°) $\rightarrow \Delta G^\circ = 0 \rightarrow E^\circ = 0$

$$\rightarrow E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^+,1}}{a_{M^+,2}} \approx -\frac{RT}{F} \ln \frac{b_1}{b_2}$$

Se $b_1 < b_2$, $E > 0$

• Potenciais padrões

Define-se o potencial de um eletrodo como a diferença entre o potencial do eletrodo e o potencial nulo. Pelo mesmo raciocínio que levou à equação (I), é possível mostrar que

$$-vFE_i = \Delta G_i$$

onde E_i é o potencial do eletrodo i e ΔG_i a energia livre da meia-reação de redução associada. Se eletrodo é montado com atividades unitárias, $-vFE_i^\circ = \Delta G_i^\circ$

Para uma reação que seja a composição de duas meias-reações, $\Delta G^\circ = \Delta G_i^\circ - \Delta G_j^\circ$, onde j é a meia-reação que se realizará como oxidação. Introduzindo as relações com potenciais:

$$-vFE^\circ = -v_iFE_i^\circ - (-v_jFE_j^\circ)$$

Para uma reação química “completa” (nº de e^- na redução igual ao nº de e^- na oxidação), combina-se as meias-reações com estequiometria que iguala v_i com v_j (que ficam iguais a v para a reação completa). Neste caso,

$$-vFE^\circ = -vFE_i^\circ + vFE_j^\circ$$

$$\rightarrow E^\circ = E_i^\circ - E_j^\circ \quad (\text{IV})$$

Para uma combinação de uma redução e uma oxidação que resulte em outra redução, os coeficientes v não se anulam. Neste caso, $v = v_i - v_j$ e

$$E^\circ = \frac{v_i E_i^\circ - v_j E_j^\circ}{v} \quad (\text{V})$$

De qualquer modo, não é possível medir valores de E° ou ΔG° para eletrodos isolados.

Convenção: E° do eletrodo de hidrogênio é zero em todas as temperaturas

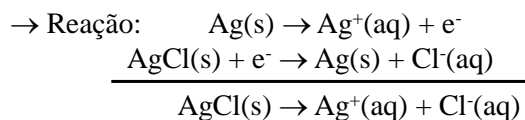
Determinando o potencial de outra meia-célula:

Célula $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq}) \parallel \text{Cl}^-(\text{aq}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag} \rightarrow$ potencial medido com atividades unitárias é 0,22 V a 25°C

$$\rightarrow 0,22 \text{ V} = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) - E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) - 0$$

$$\rightarrow E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) = 0,22 \text{ V}$$

Exemplo de uso dos potenciais padrões:



Potenciais tabelados:

$$E^\circ(\text{AgCl/Ag, Cl}^-) = 0,22 \text{ V e } E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

$$\rightarrow E^\circ = 0,22 - 0,80 = -0,58 \text{ V}$$

Pela equação (II), se $E^\circ < 0$, $\Delta G_r^\circ > 0 \rightarrow$ reação não é espontânea a partir de reagentes e produtos no estado padrão.

➤ Influência da estequiometria no potencial padrão:

Para a meia-reação $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $E^\circ = -\Delta G^\circ / 1 \cdot F = 0,22 \text{ V}$.

Eq. de Nernst:
$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

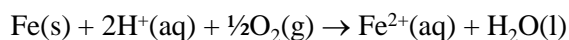
Para uma estequiometria duplicada, $v = 2$, $\Delta G^{\circ'} = 2 \times \Delta G^\circ$ e $Q' = a_{\text{Cl}^-}^2$
Novos valores de E° e E :

$$E^{\circ'} = -\frac{\Delta G^{\circ'}}{vF} = -\frac{2 \cdot \Delta G^\circ}{2 \cdot F} = E^\circ$$

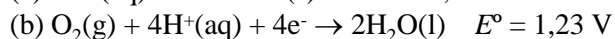
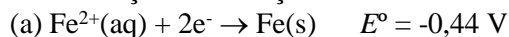
$$E' = E^{\circ'} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2 = E^\circ - \frac{2RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-} = E$$

→ Potencial de meia-célula é propriedade **intensiva**. Na combinação de meias-células, ajuste estequiométrico não influencia potenciais de meia-célula para obtenção do E° da célula

Exemplo: corrosão do ferro em meio ácido:



Meias-reações de redução:



Reação completa é $\frac{1}{2}(b) - (a)$, mas $E^\circ = 1,23 - (-0,44) = 1,67 \text{ V}$

$E^\circ > 0 \rightarrow$ corrosão é espontânea

Atkins e de Paula, 7ª edição, exercício 10.23(a):

10.23 (a) A energia de Gibbs padrão da reação $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)} + 2 \text{FeCl}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2 \text{FeCl}_2(\text{aq}) + 2 \text{KCl(aq)}$ é $-62,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, a 298 K. (a) Calcule a fem padrão da pilha galvânica correspondente e (b) o potencial padrão do par $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag, CrO}_4^{2-}$.

• Células em equilíbrio

Reação eletroquímica em equilíbrio: $\Delta G_r = 0$, $Q = K$

Mas $-vFE = \Delta G_r \rightarrow E = 0$

Equação de Nernst: $0 = E^\circ - \frac{RT}{vF} \ln K$

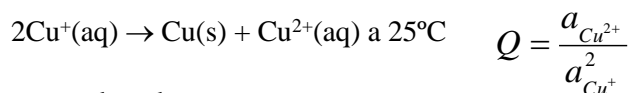
$$\rightarrow \ln K = \frac{vFE^\circ}{RT} \quad (IV)$$

Exemplo: Diferença de potencial fornecida pela pilha de Daniell com atividades unitárias (ou concentrações diluídas iguais para o Cu^{2+} e o Zn^{2+}) é 1,10 V

$$\ln K = \frac{2 \cdot 96485 \cdot 1,10}{8,314 \cdot 298} = 85,67 \rightarrow K = 1,6 \times 10^{37}$$

Uso de potenciais padrões para cálculo de constantes de equilíbrio:

Reação de desproporcionamento do cátion cobre:



Meias-reações de redução:

(a) $\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) \quad E^\circ = 0,52 \text{ V}$

(b) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq}) \quad E^\circ = 0,15 \text{ V}$

Reação completa é (a) – (b) $\rightarrow E^\circ = 0,52 - 0,15 = 0,37 \text{ V}$ e $v = 1$.

$$\ln K = \frac{1 \cdot 96485 \cdot 0,37}{8,314 \cdot 298} = 14,4 \rightarrow K = 1,8 \times 10^6$$

$\rightarrow \text{Cu}^+$ se desproporciona quase completamente em solução. Uma solução de Cu^+ não é estável.

➤ Influência das concentrações no potencial de meia-célula:

Equação de Nernst é válida para o potencial de uma meia-célula, considerando-se Q para a meia-reação de redução.

Exemplo: calcular alteração de potencial em um eletrodo de Ag/AgCl com solução saturada em AgCl (atividade $1,3 \times 10^{-5}$ para os íons Cl^-) quando se adiciona excesso de KCl(aq) $0,010 \text{ mol kg}^{-1}$

Meia-reação: $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$ $Q = a_{\text{Cl}^-}$ e $\nu = 1$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Mudança no potencial:

$$E(a_{\text{Cl}^-,2}) - E(a_{\text{Cl}^-,1}) = -\frac{RT}{F} (\ln a_{\text{Cl}^-,2} - \ln a_{\text{Cl}^-,1}) = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-,2}}{a_{\text{Cl}^-,1}}$$

Pela lei limite de Debye-Hückel aplicada ao par K^+ e Cl^- na segunda situação, $\gamma_{\pm} = 0,906 \rightarrow a_{\text{Cl}^-,2} = 0,906 \times 0,010 = 0,00906$

$$\rightarrow \Delta E = -25,69 \text{ mV} \ln(0,00906/1,3 \times 10^{-5}) = -0,17 \text{ V}$$

Exemplo: calcular alteração de potencial em um eletrodo de cloro quando a pressão do cloro aumenta de $1,0 \text{ atm}$ para $2,0 \text{ atm}$.

Meia-reação: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ $\nu = 2$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{(f_{\text{Cl}_2} / P^\circ)} \quad \text{Assumir } f_{\text{Cl}_2} \approx P_{\text{Cl}_2}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{P_2 / P^\circ} - \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{P_1 / P^\circ} \right) = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{P_2 / P^\circ} \cdot \frac{P_1 / P^\circ}{a_{\text{Cl}^-}^2} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2} \\ &= -\frac{1}{2} (25,69 \text{ mV}) \ln 0,5 = 8,9 \text{ mV} \end{aligned}$$

Atkins e de Paula, 7ª edição, problema numérico 10.3:

10.3 Embora o eletrodo de hidrogênio seja conceitualmente o eletrodo mais simples, e seja a base do estado de referência dos potenciais elétricos dos sistemas eletroquímicos, ele é um dispositivo incômodo e difícil de operar. Nestas circunstâncias, imaginaram-se vários eletrodos para substituí-lo. Um eletrodo que pode ser usado em seu lugar é o eletrodo de quinidrona. A quinidrona ($Q \cdot QH_2$) é um complexo da quinona, $C_6H_4O_2 = Q$, e da hidroquinona, $C_6H_4O_2H_2 = QH_2$. A meia-reação do eletrodo é $Q(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons QH_2(aq)$, e o respectivo potencial padrão é $E^\ominus = +0,6994 \text{ V}$. Se tivermos a pilha $Hg|Hg_2Cl_2(s)|HCl(aq)|Q \cdot QH_2|Au$ e o potencial medido for $+0,190 \text{ V}$, qual o pH da solução de HCl? Admita a validade da lei limite de Debye-Hückel.