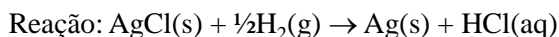


- Medida dos potenciais padrões

Deve-se montar pilhas com concentrações aonde a lei limite de Debye-Hückel seja válida, mas não sabemos com certeza qual a máxima concentração permitida para cada solução → montar equação de Nernst com lei limite aplicada às concentrações e testar seu comportamento para baixas concentrações

Exemplo: Pilha  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$



$$\nu = 1 \rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{(f_{\text{H}_2} / P^\circ)^{1/2}}$$

Controlar pressão do  $\text{H}_2$  para que  $f = P^\circ$

Concentrações dos íons são iguais à concentração nominal do ácido → para os dois íons,  $a = \gamma_\pm (b_{\text{HCl}}/b^\circ)$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left( \gamma_\pm^2 \left( \frac{b_{\text{HCl}}}{b^\circ} \right)^2 \right) = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{b_{\text{HCl}}}{b^\circ} \right)^2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_\pm^2$$

$$\rightarrow E = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \left( \frac{b_{\text{HCl}}}{b^\circ} \right) - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_\pm$$

Aplicação da lei limite de Debye-Hückel:

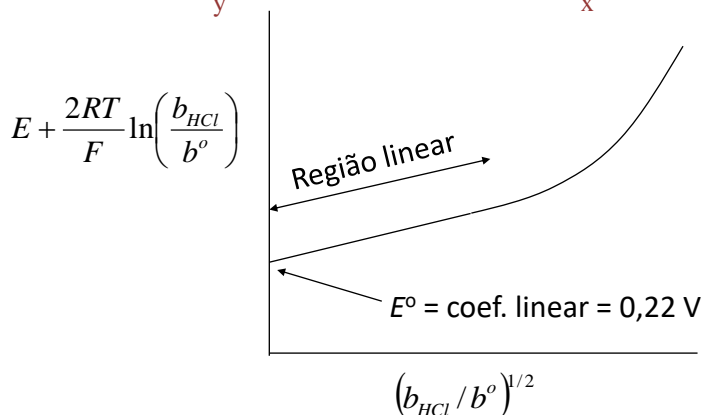
Eletrólito uniunivalente:  $I = b_{\text{HCl}}/b^\circ$

$$\rightarrow \log \gamma_\pm = -|1(-1)| 0,509 (b_{\text{HCl}}/b^\circ)^{1/2} \rightarrow \ln \gamma_\pm = -A' (b_{\text{HCl}}/b^\circ)^{1/2}$$

$$\rightarrow E = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \left( \frac{b_{\text{HCl}}}{b^\circ} \right) + \frac{2RTA'}{F} \left( \frac{b_{\text{HCl}}}{b^\circ} \right)^{1/2}$$

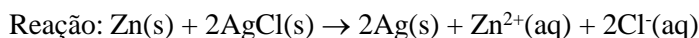
Mas a relação  $E \times b$  é muito complicada. Rearranjando,

$$\rightarrow E + \underbrace{\frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{b_{HCl}}{b^o}\right)}_y = E^o + \underbrace{\frac{2RTA'}{F} \left(\frac{b_{HCl}}{b^o}\right)^{1/2}}_x$$



Exemplo: O potencial padrão da pilha  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}, b) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$ , a  $25^\circ\text{C}$ , tem os seguintes valores para várias concentrações  $b$  do  $\text{ZnCl}_2$ :

$b/(10^{-3}b^o)$	0,772	1,253	1,453	3,112	6,022
$E/\text{V}$	1,2475	1,2289	1,2235	1,1953	1,1742



$$Q = a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2 \quad \nu = 2$$

Equação de Nernst:  $E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2$

$$\begin{aligned} a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^{-}}^2 &= \left( \gamma_{\pm} \frac{b_{\text{Zn}^{2+}}}{b^o} \right) \left( \gamma_{\pm} \frac{b_{\text{Cl}^{-}}}{b^o} \right)^2 = \gamma_{\pm}^3 \left( \frac{b_{\text{Zn}^{2+}}}{b^o} \right) \left( \frac{b_{\text{Cl}^{-}}}{b^o} \right)^2 = \gamma_{\pm}^3 \left( \frac{b}{b^o} \right) \left( \frac{2b}{b^o} \right)^2 \\ &= 4\gamma_{\pm}^3 \left( \frac{b}{b^o} \right)^3 \end{aligned}$$

Nernst:  $E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \left( 4\gamma_{\pm}^3 \left( \frac{b}{b^o} \right)^3 \right)$

$$= E^o - \frac{RT}{2F} \ln 4 - \frac{RT}{2F} \ln \gamma_{\pm}^3 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{b}{b^o} \right)^3$$

Eletrólito  $\text{MX}_2 \rightarrow I = 3(b/b^o)$

$$\rightarrow \log \gamma_{\pm} = -0,509|+2 \cdot (-1)|(3)^{1/2}(b/b^o)^{1/2} \rightarrow \ln \gamma_{\pm} = -A'(b/b^o)^{1/2}$$

Equação de Nernst com lei limite aplicada:

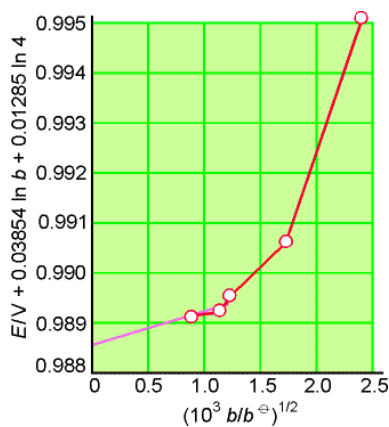
$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln 4 + \frac{3A'RT}{2F} \left( \frac{b}{b^o} \right)^{1/2} - \frac{3RT}{2F} \ln \left( \frac{b}{b^o} \right)$$

Rearranjo:

$$\underbrace{E + \frac{3RT}{2F} \ln \left( \frac{b}{b^o} \right) + \frac{RT}{2F} \ln 4}_{y} = E^o + \underbrace{C \left( \frac{b}{b^o} \right)^{1/2}}_x$$

$$RT/2F = 0,01285 \text{ V}$$

$(b/(10^{-3}b^o))^{1/2}$	0,879	1,119	1,205	1,764	2,454
$E/V + 0,03854 \ln b + 0,01285 \ln 4$	0,9891	0,9892	0,9895	0,9906	0,9950



Coef. linear da região linear:  
 $0,9886 \text{ V} = E^o$

Se  $E^o(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,22$ ,

$$E^o(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,22 - 0,9886 = -0,77 \text{ V}$$

### • Medida de coeficientes de atividade

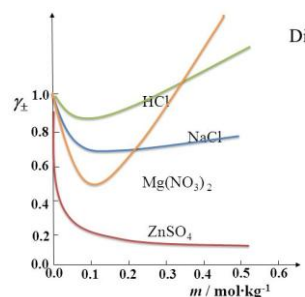
→ Medir  $E$  da pilha com concentrações conhecidas e calcular  $\ln \gamma_{\pm}$  através da equação de Nernst

Exemplo: Para a pilha  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$ , montamos acima a seguinte versão da equação de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln \left( \frac{b_{\text{HCl}}}{b^{\circ}} \right) - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

Rearranjando para determinação de  $\gamma_{\pm}$ :

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{E^{\circ} - E}{2RT/F} - \ln \left( \frac{b_{\text{HCl}}}{b^{\circ}} \right)$$



Atkins e de Paula, 7ª edição, problema numérico 10.4:

**10.4** Seja a pilha  $\text{Zn}(\text{s}) | \text{ZnCl}_2(0,0050 \text{ mol kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{l})$ , para a qual a reação da pilha é  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ . Dados  $E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = -0,7628 \text{ V}$ ,  $E^{\ominus}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}) = +0,2676 \text{ V}$  e sabendo que a fem da pilha é  $+1,2272 \text{ V}$ , (a) escreva a equação de Nernst da pilha. Determine (b) a fem padrão da pilha, (c)  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r G^{\ominus}$  e  $K$  para a reação da pilha, (d) a atividade iônica média, e o coeficiente médio de atividade iônica do  $\text{ZnCl}_2$ , a partir da fem medida, e (e) o coeficiente médio de atividade iônica do  $\text{ZnCl}_2$ , a partir da lei limite de Debye-Hückel. (f) Sendo  $(\partial E / \partial T)_p = -4,52 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$ , calcule  $\Delta S$  e  $\Delta H$ .

# ELETROQUÍMICA: APLICAÇÕES

Prof. Harley P. Martins Filho

## • Série eletroquímica

Pilha genérica:  $\text{Red}_1 \mid \text{Ox}_1 \parallel \text{Ox}_2 \mid \text{Red}_2$   $E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1$

Reação:  $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$

Reação é espontânea se  $E^\circ > 0$  ( $E^\circ_1 < E^\circ_2$ )  $\rightarrow \text{Red}_1$  reduzirá  $\text{Ox}_2$  se  $E^\circ_1$  for mais baixo que  $E^\circ_2$

Série eletroquímica:

Ouro

Prata

Cobre

Chumbo

Níquel

Zinco

Alumínio

Sódio



mais oxidantes  
ou  
 $E^\circ$  mais alto

Exemplo: cobre está mais alto na série que o zinco

→ Zn reduz íons  $\text{Cu}^{2+}$  (desloca o cobre de soluções)

Limitações da previsão:

- Estado de equilíbrio não é previsto

Mas quanto mais separados na série eletroquímica estiverem os metais, maior a constante de equilíbrio  $K$ .

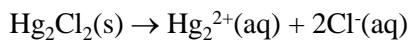
- Fatores cinéticos podem retardar reação

Exemplo: zinco desloca o  $\text{H}^+$  de soluções, mas a cinética é lenta demais para percepção visual.

## • Constantes de solubilidade

→ Expressar dissolução de um sal como soma de duas meias-reações, calcular valor de  $K$  para o processo e através deste a solubilidade

Exemplo: cálculo da solubilidade do cloreto de mercúrio (I) (mercúrio (I) em solução é a espécie  $\text{Hg}_2^{2+}$ )



Meias-reações:



$$\ln K = \frac{2 \cdot 96485 \cdot (-0,52)}{8,314 \cdot 298} = -40,50 \rightarrow K = 2,6 \times 10^{-18}$$

$$K = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2$$

molalidade de sal dissolvido (solubilidade) =  $s$

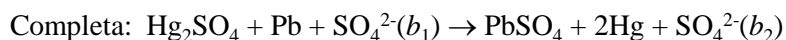
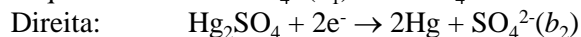
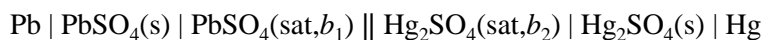
Pelo valor da constante, solubilidade é muito baixa  $\rightarrow \gamma_{\pm} \approx 1$

$$K = \left( \frac{b_{\text{Hg}_2^{2+}}}{b^o} \right) \left( \frac{b_{\text{Cl}^-}}{b^o} \right)^2 = \left( \frac{s}{b^o} \right) \left( \frac{2s}{b^o} \right)^2 = 4 \left( \frac{s}{b^o} \right)^3$$

$$\rightarrow s = \left( \frac{K}{4} \right)^{1/3} b^o = 8,6 \times 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$$

Atkins e de Paula, 7a edição, problema numérico 10.1:

**10.1** Imagine uma pilha na qual a reação seja  $\text{Pb(s)} + \text{Hg}_2\text{SO}_4\text{(s)} \rightarrow \text{PbSO}_4\text{(s)} + 2 \text{Hg(l)}$ . Qual o potencial desta pilha quando o eletrólito estiver saturado pelos dois sais. a 25 °C? As constantes de solubilidade do  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  e do  $\text{PbSO}_4$  são  $6,6 \times 10^{-7}$  e  $1,6 \times 10^{-8}$ , respectivamente.



$$Q = \frac{a(\text{SO}_4^{2-}, b_2)}{a(\text{SO}_4^{2-}, b_1)}$$

- Determinação de funções termodinâmicas

- Energias livres de formação de íons

$$\Delta G_r^\circ = -vFE^\circ$$

Exemplo: para a pilha  $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq}) \parallel \text{Ag}^+(\text{aq}) \mid \text{Ag}$ ,  $E^\circ = 0,7996 \text{ V}$

Reação:  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$

$$\rightarrow \Delta G_r^\circ = -1F(0,7996) = -77,10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= \Delta G_f^\circ(\text{Ag}, \text{s}) + \Delta G_f^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) - \frac{1}{2}\Delta G_f^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta G_f^\circ(\text{Ag}^+, \text{aq}) \\ &= -\Delta G_f^\circ(\text{Ag}^+, \text{aq}) \end{aligned}$$

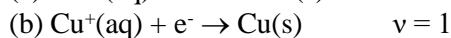
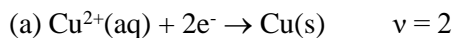
$$\text{Portanto, } \Delta G_f^\circ(\text{Ag}^+, \text{aq}) = 77,10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Cálculo de um potencial padrão a partir de outros potenciais padrões

Se uma combinação de duas meias-reações de redução  $a - b$  leva a uma terceira meia-reação  $c$ ,  $\Delta G_c^\circ = \Delta G_a^\circ - \Delta G_b^\circ$ .

$$\rightarrow -v_c FE_c^\circ = -v_a FE_a^\circ - (-v_b FE_b^\circ) \quad \rightarrow E_c^\circ = \frac{v_a E_a^\circ - v_b E_b^\circ}{v_c}$$

Exemplo: O potencial padrão do par redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  é  $0,340 \text{ V}$  e o do par  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  é  $0,552 \text{ V}$ . Estimar  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ .



Reação desejada é  $(a) - (b)$ :  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq}) \quad v = 1$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) = \frac{2 \cdot 0,340 - 1 \cdot 0,552}{1} = 0,160 \text{ V}$$



Atkins e de Paula, 7a edição, exercício 10.27(b):

**10.27 (b)** Determine a fem padrão de uma pilha em que a reação é  $\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) + 3 \text{Ag}(\text{s}) \rightarrow 3 \text{AgCl}(\text{s}) + \text{Co}(\text{s})$ , a partir dos potenciais padrões dos pares  $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^{-}$  (+0,22 V),  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  (+1,81 V) e  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  (−0,28 V).

➤ Entropia e entalpia de uma reação eletroquímica

Da equação de estado para energia livre:

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$$

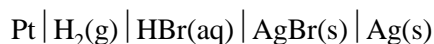
$$\text{Mas } \Delta G_r^\circ = -\nu F E^\circ \rightarrow -\Delta S_r^\circ = -\nu F \left( \frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p$$

$$\rightarrow \Delta S_r^\circ = \nu F \left( \frac{dE^\circ}{dT} \right)$$

Entalpia da reação:  $\Delta H_r^\circ = \Delta G_r^\circ + T \Delta S_r^\circ$

$$\rightarrow \Delta H_r^\circ = -\nu F \left( E^\circ - T \frac{dE^\circ}{dT} \right)$$

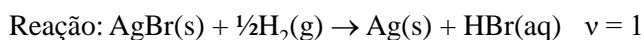
Exemplo: O potencial padrão da pilha



foi medido em várias temperaturas e os dados obtidos ajustaram-se ao seguinte polinômio:

$$E^\circ/\text{V} = 0,07131 - 4,99 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298) - 3,45 \times 10^{-6}(T/\text{K} - 298)^2$$

Estimar a energia livre padrão, a entropia padrão e a entalpia padrão da reação a 298 K.



Substituindo 298 K no polinômio,  $E^\circ = 0,07131 \text{ V}$

$$\rightarrow \Delta G_r^\circ = -1F(0,07131) = -6,880 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Derivando a expressão para  $E^\circ$ :

$$\frac{dE^\circ}{dT} = -4,99 \times 10^{-4} - 6,90 \times 10^{-6}(T - 298)$$

$$\rightarrow \text{A } 298 \text{ K, } dE^\circ/dT = -4,99 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta S_r^\circ = 1F(-4,99 \times 10^{-4}) = -48,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Entalpia:

$$\Delta H_r^\circ = -1F(0,07131 - 298(-4,99 \times 10^{-4})) = -21,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Atkins e de Paula, 7a edição, problema numérico 10.10:

**10.10** O potencial padrão do par  $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$  foi medido cuidadosamente (R.G. Bates e V.E. Bowes, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **53**, 283 (1954)) em diversas temperaturas, e os resultados ajustados à expressão

$$E^\circ/\text{V} = 0,236\,59 - 4,8564 \times 10^{-4}(\theta/^\circ\text{C}) - 3,4205 \times 10^{-6}(\theta/^\circ\text{C})^2 + 5,869 \times 10^{-9}(\theta/^\circ\text{C})^3$$

Calcule a energia de Gibbs padrão e a entalpia de formação do  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  e a sua entropia, a 298 K.