

EXERCÍCIOS DE ELETROQUÍMICA

META

Apresentar os conceitos relacionados a misturas de substâncias simples através da resolução de exercícios comentados.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
fixar os conceitos abordados na aula anterior (Aula 13).

PRÉ-REQUISITOS

Ter conhecimento dos 3 princípios da termodinâmica e equilíbrio químico e Eletroquímica.



(Fonte: <http://3.bp.blogspot.com>)



ATIVIDADES

Soluções Iônicas e suas propriedades termodinâmicas

1. (a) Calcule as forças iônicas de soluções de $0,1 \text{ mol Kg}^{-1}$ de NaCl, Na_2SO_4 e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. (b) Que molalidade de Na_2SO_4 é necessária para se ter a mesma força iônica que $0,1 \text{ mol Kg}^{-1}$ de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. ?

COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

(a) usando a Eq. 16 da Aula 13 temos:

$$I_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \left(\frac{b_i}{b^\circ} \right) = \frac{1}{2} \left[(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}^{-1}})(+1)^2 + (0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}})(-1)^2 \right] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$I_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} \left[(2 \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}^{-1}})(+1)^2 + (0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}})(-2)^2 \right] = 0,3 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

$$I_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{1}{2} \left[(3 \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}^{-1}})(+2)^2 + (2 \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}})(-3)^2 \right] = 1,5 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Observe quanto aumenta a força iônica à medida que as cargas dos íons individuais aumentam.

(b) Neste caso arranjamos a Eq. 16 da aula 13 de modo a ter a molalidade como uma incógnita, fixando $I_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ em $1,5 \text{ mol kg}^{-1}$.

(a)

$$I_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,5 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = \frac{1}{2} \left[(2 \cdot b)(+1)^2 + (b)(-2)^2 \right]$$

$$1,5 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = \frac{1}{2} (6 \cdot b)$$

$$b = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Portanto precisamos de uma solução de Na_2SO_4 com molalidade cinco vezes maior que a de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ para se ter a mesma força iônica.

Da mesma maneira calcule a molalidade de NaCl necessária para se ter a mesma força iônica.

2. Calcule o coeficiente de atividade médio de uma solução de $0,005 \text{ mol kg}^{-1}$ a 25°C :

COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

Primeiramente temos que encontrar a força iônica dessa solução:

Partindo da Eq.16 da Aula 13: $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \left(\frac{b_i}{b^\circ} \right)$

$$I_{KCl} = \frac{1}{2} \left[(0,005 \frac{\text{mol}}{\text{kg}^{-1}})(+1)^2 + (0,005 \frac{\text{mol}}{\text{kg}})(-1)^2 \right] = 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Agora substituindo os valores na Eq. 15 da aula 13: $\log \gamma_{\pm} = -|z_- \cdot z_+| A I^{1/2}$, temos:

$$\log \gamma_{\pm} = -|(-1) \cdot (+1)| (0,509)(0,005)^{1/2} = -0,036$$

$$\gamma_{\pm} = 0,92$$

CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

ATIVIDADES

1. Considere uma pilha formada de dois compartimentos conectados por uma ponte salina. O compartimento A é formado por um eletrodo de $\text{Ni}_{(s)}$ mergulhado em uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(aq)$, e no outro compartimento tem-se um eletrodo de $\text{Cd}_{(s)}$ mergulhado em uma solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(aq)$. A Reação Global da célula é:

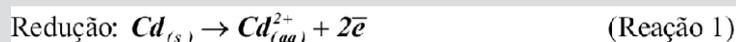


- Escreva as semireações da pilha formada por esses dois eletrodos;
- Indique qual é a reação anódica e qual a catódica.
- Qual a direção do fluxo de elétrons que percorre o circuito externo.



COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

(a) a reação global nos mostra que o $\text{Cd}_{(s)}$ é a espécie que sofre uma reação de oxidação, e o $\text{Ni}_{(aq)}^{2+}$ a redução. Então as semi-reações que compõem a célula são:



(b) por sofrer um processo de redução, a reação 1 é a reação catódica e portanto ocorre no cátodo, e a Reação 2 é um processo de oxidação, e portanto é a reação anódica.

(c) Os elétrons fluem pelo circuito externo pelo eletrodo onde ocorre a oxidação em direção ao cátodo (processo de redução).

Relação entre E° e $\Delta_r G^\circ$

1. Estime o potencial esperado para uma célula onde o $\Delta_r G^\circ$ da reação é -100 kJ mol^{-1} e o número de elétrons gerados durante a reação é 1 ($\nu=1$).

COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

A relação entre E° e $\Delta_r G^\circ$ é dado por:

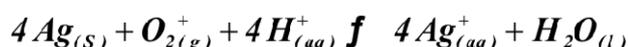
$$\Delta G^\circ = -\nu F E^\circ$$

Substituindo os valores:

$$E = \frac{\Delta G}{-\nu F} = -\frac{(-100 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{1 \cdot (96500 \text{ C mol}^{-1})} \approx 1 \text{ J C}^{-1} = 1 \text{ V}$$

Neste caso usamos: $1 \text{ J} = 1 \text{ V} \cdot \text{C}$

2. Use os potenciais padrão de redução listados na Tabela 1 da Aula 13 para calcular a variação da Energia livre de Gibbs padrão para a seguinte reação:



COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

Inicialmente temos que determinar o potencial padrão da reação dividindo a equação em duas semireações:



Pela equação: $E^\circ_{cel} = E^\circ_{dir} - E^\circ_{esq} = E^\circ_{redução} - E^\circ_{oxidação}$, temos:

$$E^\circ_{cel} = (1,23) - (0,8) = 0,43 \text{ V}$$

E a partir da equação que relaciona E° com $\Delta_r G^\circ$: $\Delta G^\circ = -\nu F E^\circ$, basta substituímos os valores:

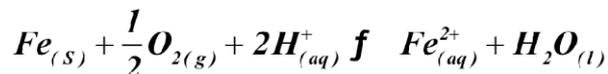
$$\Delta G^\circ = -(4 \text{ mol}) \cdot (96500 \text{ C mol}^{-1}) \cdot (0,43 \text{ V}) = -170 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Este resultado nos mostra que um valor positivo da diferença de potencial gerado pela reação global leva a um valor de energia livre de Gibbs para a reação negativo.

A EQUAÇÃO DE NERNST

ATIVIDADES

1. Uma das reações importantes em corrosão em meio ácido é:



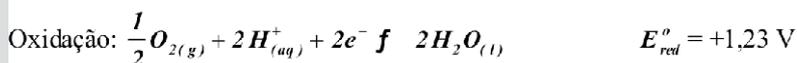
A constante de equilíbrio dessa reação favorece a formação de $Fe^{2+}_{(aq)}$? Discuta.



COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

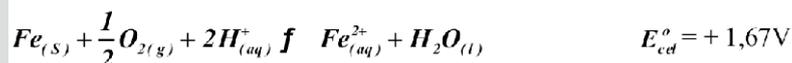
Primeiramente precisamos decidir se o potencial padrão para a reação como esta escrito é positivos, se sim, o valor implica em $\Delta_r G^\circ < 0$ e então $K > 1$. O sinal do potencial da célula é encontrado pela identificação das semirreações que compõem a reação global, e buscando os valores dos potenciais padrões presente na Tabela 1 da Aula 13.

As duas semi-reações são:



Pela equação: $E^\circ_{cel} = E^\circ_{redução} - E^\circ_{oxidação}$, encontramos o potencial padrão da reação Global:

$$E^\circ_{cel} = (1,23) - (-0,44) = 1,67 \text{ V}$$



Assim, se o potencial padrão da reação é positivo ($\Delta E^\circ_{cel} > 0$), pela relação:

$$E^\circ_{cel} = \frac{RT}{\nu F} \ln K, \text{ a constante de equilíbrio dessa reação também será positiva (} K > 0 \text{).}$$

2. Calcule a força eletromotriz gerada por uma célula de dois compartimentos conectados por uma ponte salina de iodeto de potássio (KI), onde no compartimento A possui solução $K_2Cr_2O_{7(aq)}$, e no compartimento B, $H_2SO_4(aq)$, e em ambos os compartimentos é mergulhado um eletrodo inerte, ou seja, não reagirá com nenhuma das soluções. Considere a concentração de $[Cr_2O_7^{2-}] = 2 \text{ mol L}^{-1}$, $[H^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[Cr^{+3}] = \text{mol L}^{-1}$. A célula voltaica resultante desse arranjo produz corrente elétrica pela reação global:



COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

Primeiramente temos que determinar o quociente da reação:

$$Q = \frac{[Cr^{+3}]}{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^+]^{14} \cdot [I^-]^6} = \frac{(1 \times 10^{-5})^2}{(2)(1)^{14} \cdot (1)^6} = 5 \times 10^{-11}$$

Usando a equação que relaciona Q com o potencial da célula:

$$E_{cel} = E_{cel}^{\circ} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

Substituindo os valores:

$$E_{cel} = 0,79 - \frac{8,314 \cdot 298}{6 \cdot 96500} \ln(5 \times 10^{-8}) = 0,89V$$

Como a concentração do $Cr_2O_7^{2-}$ (reagente) é maior que 1 mol L^{-1} , e a concentração do produto Cr^{+3} é muito menor que 1 mol L^{-1} , a fem é maior que E_{cd}° .

APLICAÇÕES DOS POTENCIAIS PADRÃO

ATIVIDADES



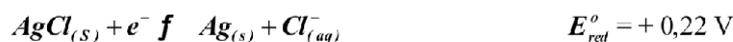
1. Calcule a constante de solubilidade a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do $AgCl(s)$ a partir dos dados presentes na Tabela 1 da Aula 13.

Primeiramente temos que escrever a equação química que representa a

O potencial a célula é $E_{cd}^{\circ} = -0,58 \text{ V}$ e $\nu = 1$

A constante de Equilíbrio da solubilidade do $AgCl$:

Vimos que essa reação pode ser reescrita como uma combinação de duas semi-reações encontradas na Tabela 1 da Aula 13.



O potencial a célula é $E_{cd}^{\circ} = -0,58V$ e $\nu=1$

A constante de Equilíbrio da solubilidade do $AgCl$:

$$\ln K = \frac{\nu FE_{cd}^{\circ}}{RT}, \text{ substituindo os valores:}$$

$$\ln K = \frac{1 \cdot (0,58V)}{2,5693 \times 10^{-2} V} = -23$$

$$K = 1 \times 10^{-10}$$

2. Considere uma célula voltaica formada por dois eletrodos de hidrogênio. O eletrodo A está sob pressão de 1 atm e uma concentração desconhecida de íons $H^+_{(aq)}$. O eletrodo B é um eletrodo padrão de hidrogênio ($[H]=1 \text{ mol L}^{-1}$, $p_{H_2}=1 \text{ atm}$). A 298 K a diferença de potencial medida entre esses dois eletrodos é de 0,211 V, e observa-se que corrente elétrica flui do eletrodo A para o eletrodo B. Calcule a concentração dos íons no eletrodo $H^+_{(aq)}$ A. Qual é o seu pH?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Usamos a equação de Nernst para calcular Q e então determinar a concentração de $H^+_{(aq)}$. Como essa é uma pilha de concentração potencial padrão é zero, $\Delta E^{\circ}_{cd}=0$:

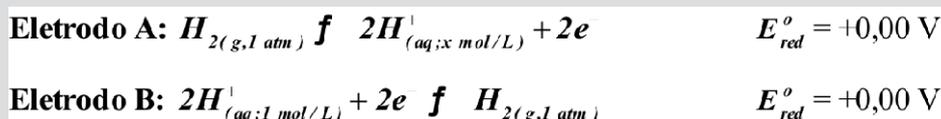
$$E_{cel} = E^{\circ}_{cel} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

$$0,211V = 0 - \frac{25,7 \times 10^{-3} V}{2} \ln Q$$

$$\ln Q = -7,13$$

$$Q = 7,4 \times 10^{-8}$$

Como a corrente flui do eletrodo A para o eletrodo B, o eletrodo A é o ânodo e o B é o cátodo. As reações entre os dois eletrodos podem então ser escritas da seguinte forma:



Podemos então escrever o quociente da reação, Q:

$$Q = \frac{[H^+]^2_{\text{Eletrodo A}}}{[H^+]^2_{\text{Eletrodo B}}} = \frac{x^2}{1^2} = 7,4 \times 10^{-8}$$

$$x^2 = 7,4 \times 10^{-8}$$

$$x = 2,7 \times 10^{-4}$$

Portanto no eletrodo A a concentração de $H^+_{(aq)}$ é $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,

E o pH da solução é:

$$pH = -\log[H^+] = -\log(2,7 \times 10^{-4}) = 3,57$$

CONCLUSÃO

Os exercícios resolvidos nessa aula mostram aplicações dos conceitos fundamentais da termodinâmica aplicados a soluções eletrolíticas e como a presença de espécies carregadas leva a um comportamento todo especial, como o abordado pela teoria de Debye-Huckel. A relação entre a energia livre de Gibbs e a diferença de potencial gerada entre os eletrodos que compõem uma célula eletroquímica nos é permitem determinar importantes propriedades de reações químicas como a constante de equilíbrio, potenciais padrões, entalpia, entre outras.

REFERÊNCIAS

- PILLA, L. **Físico-Química I**. 1 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1979.
- BALL, D. W. **Físico Química**. v. 1. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química e Fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.