

ELETROQUÍMICA

META

Apresentar as aplicações e os conjuntos de conceitos que envolvem os estudos de soluções eletrolíticas e aplicá-los a sistemas eletroquímicos.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

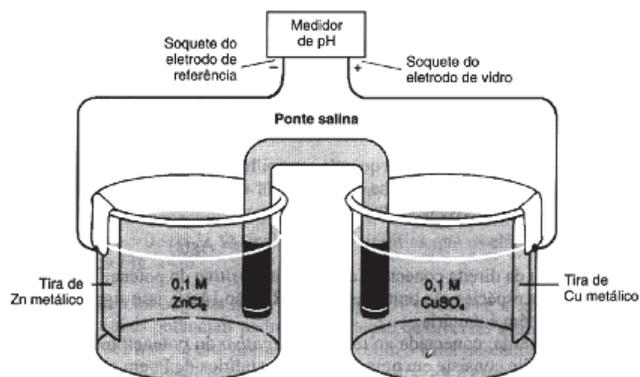
relacionar as funções de estado como entalpia, energia livre a sistemas eletroquímicos;

entender os desvios da Idealidade em soluções eletroquímicas;

relacionar a energia livre de Gibbs com a constante de equilíbrio de uma reação.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecimento dos 3 princípios da termodinâmica e propriedade de soluções.



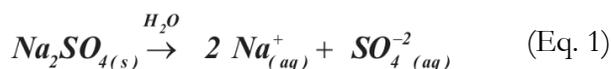
(Fonte: <http://www.ufpa.br>)

SOLUÇÕES IÔNICAS E SUAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

O ponto de partida para os estudos em eletroquímica está no tratamento das soluções formadas por íons e suas cargas.

Em um cristal sólido como o cloreto de sódio (NaCl), cargas elétricas estão localizadas nos sítios que formam sua estrutura cristalina. Estes sítios são ocupados não por átomos neutros, e sim por cloretos carregados negativamente ou sódio carregados positivamente e toda essa estrutura é mantida por forças coulombicas que existem entre espécies carregadas com cargas opostas. Se o cristal de NaCl é introduzido em água, essas forças coulombicas serão consideravelmente reduzidas a ponto do cristal se dissolver em íons livres de Na^+ e Cl^- , ou seja, dizemos que o sal se dissociou em íons.

Os compostos químicos que são dissociados em íons quando em soluções são chamados de eletrólitos. Toda espécie carregada positivamente (cátions) será sempre neutralizada pelo seu contraíon de carga oposta, ou seja, de carga negativa (ânions). Dessa maneira, a solução eletródica será sempre neutra – composta por cátions e ânions. Por exemplo, para o sal sulfato de sódio (Na_2SO_4) quando dissolvido em água produzirá 2 cátions Na^+ para cada ânion SO_4^{2-} . Esse processo pode ser representado da seguinte maneira:



A presença e o valor de cargas distintas nas espécies químicas introduz um aspecto novo que devemos levar em consideração: o fato de cargas opostas se atraem e cargas iguais se repelem. Uma vez que os íons em solução são espécies carregadas, então quando submetido a um campo elétrico (E), induzirá o movimento das espécies na direção ou contra o campo elétrico, dependendo da carga do íon:

$$\vec{F} = zeE \quad (\text{Eq. 2})$$

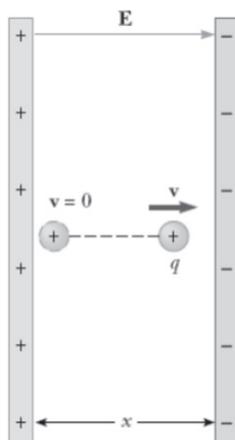


Figura 1

Esse movimento iônico leva ao transporte de cargas (q) e assim ao fluxo de corrente elétrica através da solução eletródica. Esse conceito fluxo de cargas é importantíssimo na construção de uma célula eletroquímica.

No entanto, imaginar um comportamento ideal* para soluções iônicas, mesmo que diluídas corresponde a uma simplificação. A presença de espécies carregadas em solução (íons), devido as interações entre as espécies, irá afetar as propriedades esperadas das soluções.

Utilizando o conceito de potencial químico visto nas aulas anteriores, definimos o potencial químico μ_i de uma material como sendo a variação da energia livre de Gibbs pela quantidade molar (n_i) desse material a temperatura e pressão constantes.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (\text{Eq. 3})$$

E definimos também que o potencial químico de um soluto em uma solução real está relacionado com sua atividade (a_i):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (\text{Eq. 4})$$

sendo o estado padrão de uma solução hipotética com molalidade $b^\circ=1$ mol kg^{-1} , no qual os íons se comportam idealmente. A atividade é então relacionada com a molalidade (b_i) por:

$$a_i = \gamma_i \frac{b_i}{b^\circ} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde γ_i é o *coeficiente de atividade do íon*, que é função da composição, molalidade e temperatura da solução. No limite de diluição infinita, a solução se aproxima da idealidade (Lei de Henry) e o coeficiente de atividade tende a unidade:

$$\lim_{b_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1; \gamma_i \rightarrow 1 \text{ e } a_i \rightarrow \frac{b_i}{b^\circ} \quad (\text{Eq. 6})$$

do modo inverso, à medida que as concentrações aumentam, γ_i diminui, e a atividade diminui progressivamente, e conseqüentemente, é, menor que a verdadeira concentração molal dos íons.

Assim, considerando que todos os desvios de idealidade estão inseridos na atividade do íon, o potencial químico pode ser escrito:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{b_i}{b^\circ} + RT \ln \gamma_i \quad (\text{Eq. 7})$$

*** Caso tenha alguma dúvida em relação ao comportamento ideal de uma solução, leia novamente a Aula 8.**

Se designarmos um composto iônico univalente (XM) onde X^- é o anion e M^+ o cátion, o potencial químico para as espécies pode ser escrita da seguinte forma:

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln \frac{b_+}{b^\circ} + RT \ln \gamma_+ \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln \frac{b_-}{b^\circ} + RT \ln \gamma_- \quad (\text{Anion}) \quad (\text{Eq. 9})$$

E a energia livre de Gibbs molar total da solução iônica:

$$G_m = \mu_- + \mu_+ \quad (\text{Eq. 10})$$

Substituindo μ_- e μ_+ na (Eq 10) temos:

$$G_m = \mu_-^\circ + RT \ln \frac{b_-}{b^\circ} + RT \ln \gamma_- + \mu_+^\circ + RT \ln \frac{b_+}{b^\circ} + RT \ln \gamma_+ \quad (\text{Eq. 11})$$

Rearranjando:

$$G_m = \mu_-^{i\ddot{a}l} + \mu_+^{i\ddot{a}l} + RT \ln \gamma_+ \gamma_- \quad (\text{Eq. 12})$$

sendo $\mu_-^{i\ddot{a}l} = \mu_-^\circ + RT \ln \frac{b_-}{b^\circ}$ e $\mu_+^{i\ddot{a}l} = \mu_+^\circ + RT \ln \frac{b_+}{b^\circ}$

Todos os desvios de idealidade estão contidos no último termo da Eq.12. No entanto, não existem modos experimentais de separar o produto $\gamma_+ \gamma_-$ em contribuições de cátions e ânions. O melhor que podemos fazer determinar a responsabilidade da não-idealidade da solução para ambos os íons conjuntamente. Assim a Eq. 12 é simplificada introduzindo o coeficiente de atividade médio como a média geométrica de cada coeficiente individualmente:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \quad (\text{Eq. 13})$$

Sendo $\nu_{\pm} = \nu_+ + \nu_-$

Reescrevendo a Eq.12 utilizando o coeficiente de atividade médio:

$$G_m = \mu_-^{i\ddot{a}l} + \mu_+^{i\ddot{a}l} + \nu_{\pm} RT \ln \gamma_{\pm} \quad (\text{Eq. 14})$$

LEI LIMITE DE DEBYE-HÜCKEL

Vimos que comparadas com soluções ideais, nas soluções de eletrólitos há desvios consideráveis na energia livre de Gibbs devido a fortes interações entre os íons, bem como às que ocorrem entre íons e moléculas de solvente. Grande parte destes desvios corresponde à energia de formação das

atmosferas iônicas. As dificuldades sentidas quando este assunto começou a ser abordado resultavam de que para calcular a energia de interação dos íons era preciso conhecer as posições relativas dos íons e, por sua vez, as posições dos íons seriam condicionadas pelas energias de interação.

Todo esse afastamento da idealidade é a base da teoria de Debye-Hückel para soluções iônicas, que trata de resolver um sistema de duas equações diferenciais: uma relativa à energia potencial dos íons (eletrostática) e outra que desse conta da distribuição de energias dos íons. Debye e Huckel tiveram o mérito de escolher um conjunto de simplificações e aproximações que permitiram a resolução deste problema. Isso leva desde já a concluir que as expressões obtidas são apenas aproximadas.

1. Segundo a Teoria de Debye-Huckel, as Hipóteses podem ser resumidas em:
2. Ânions são encontrados próximos a cátions e vice-versa.
3. No total a solução é eletricamente neutra
4. Mas próximo a um íon há um excesso de seu contra-íon (íon de carga oposta)
5. Na média do tempo, contra-íons são encontrados próximos ao íon.
6. Essa nuvem de contra-íons excedendo em número de íons de mesma carga do íon central, tem uma carga igual em magnitude, mas oposta em sinal aos do íon central, essa é a atmosfera iônica.
7. A energia e portanto o seu potencial químico de um íon central é reduzida como resultado de suas interações eletrostáticas com a atmosfera iônica. Esta é a diferença entre a energia de Gibbs e o valor ideal, G_{ideal} , da solução, podendo ser relacionada a $RT \ln \gamma_{\pm}$

O modelo leva a resultados que a baixas concentrações o coeficiente de atividade pode ser calculado pela Lei limite de Debye-Huckel:

$$\log \gamma_{\pm} = - |z_{-} \cdot z_{+}| A I^{1/2} \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde $A=0,509$ para soluções aquosas a 25 °C e I é a força iônica da solução:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \left(\frac{b_i}{b^{\circ}} \right) \quad (\text{Eq. 16})$$

Onde z_i é o número de carga do íon i (positivo para cátions, e negativo para ânions) e b_i é a molalidade.

Como se pode verificar I leva a um valor da concentração total de “íons em solução” mas com as concentrações dos íons individuais (b_i) influenciada por uma ponderação de z_i^2 , o que faz com que íons de carga mais elevada tenham uma contribuição mais destacada para I .

AS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Uma célula eletroquímica é o sistema onde realizamos os estudos e aplicação de todo o ramo da eletroquímica. Uma célula eletroquímica consiste de dois eletrodos, ou materiais condutores, em contato com um eletrólito. Os dois eletrodos podem estar no mesmo compartimento, ou em compartimentos separados (como na Figura 1) quando os eletrólitos são diferentes. Dessa maneira, os dois compartimentos podem ser conectados por uma ponte salina também condutora de elétrons, permitindo que íons se movam entre os dois compartimentos.

As células eletroquímicas são divididas segundo sua utilização: célula Galvânica e célula Eletrolítica.

A CÉLULA GALVÂNICA

A energia liberada em uma reação redox espontânea pode ser usada para realizar trabalho elétrico. Essa tarefa é realizada por uma célula Galvânica, na qual a transferência de elétrons ocorre por um circuito externo em vez de modo direto entre os reagentes (veja Figura 1). Os elétrons produzidos durante a reação química se “movem” através do circuito externo desde o local da reação de oxidação até onde ocorre a redução, ou seja, fluem do ponto de maior potencial elétrico para o de menor potencial.

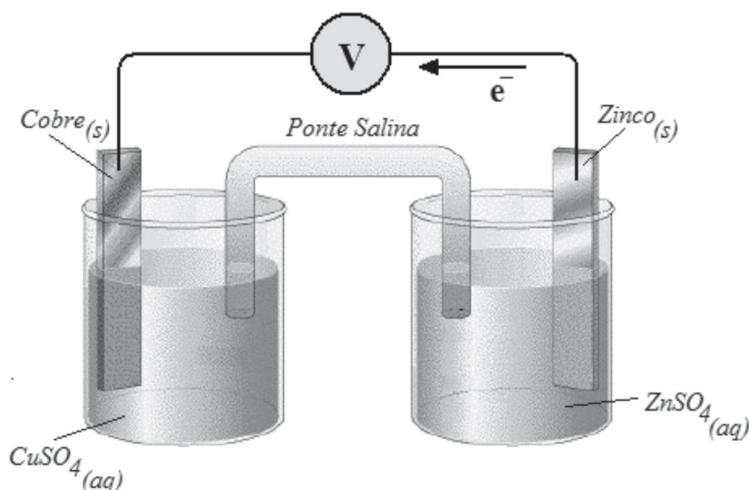


Figura 2: Exemplo de uma célula Galvanica.

CÉLULAS ELETROLÍTICAS

Já as células Eletrolíticas são células eletroquímicas nas quais uma reação não espontânea é conduzida por uma fonte externa, como uma

bateria. Um exemplo da utilização desses sistemas é o utilizado na obtenção de sódio metálico e gás cloro a partir de cloreto de sódio, como está esquematizado na Figura 3:

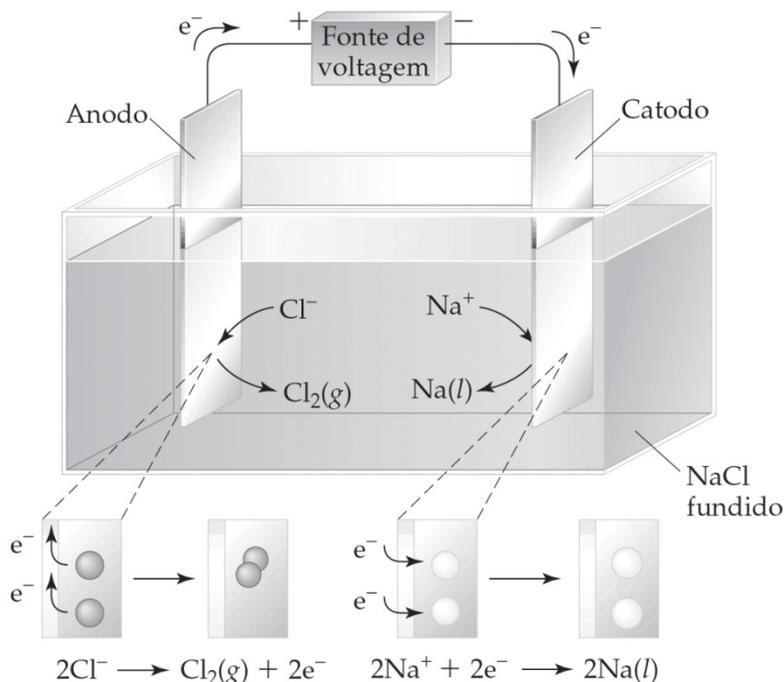


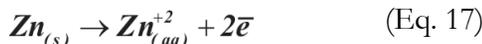
Figura 3: Exemplo de uma célula eletrolítica. (Fonte: Brawn...)

REAÇÕES DE MEIA CÉLULA

Como mostrados nas Figura 2 a célula é constituída de dois eletrodos metálicos: cobre e zinco, mergulhados em béqueres separados onde um deles contém uma solução de 1 mol L^{-1} de CuSO_4 e na outra solução de 1 mol L^{-1} de ZnSO_4 . A conexão entre as duas soluções é feita por uma ponte salina, que consiste em um tubo contendo a solução de um eletrólito. A função da ponte salina é permitir que os ânions passem do compartimento onde há perda de cátions (excesso de ânions) para o compartimento onde há geração de cátions (falta de ânions). Quando os dois eletrodos são conectados por um multímetro, imediatamente se verifica que uma reação química se inicia. A placa de zinco começa a se dissolver e cobre metálico é depositado sobre a placa de cobre. A solução de Zn^{+2} torna-se mais concentrada, e a de Cu^{+2} mais diluída. O multímetro indica que há uma diferença de potencial (ddp) entre os dois eletrodos.

Analisando o que acontece em cada béquer podemos notar que deve haver um fluxo de elétrons proveniente da placa de zinco, e que íons zinco

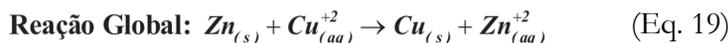
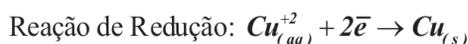
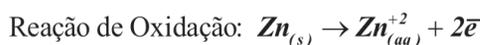
são produzidos à medida que a placa se dissolve. Podemos escrever essa observação por meio da seguinte reação:



O fluxo de elétrons para a placa de cobre é acompanhado pela deposição de cobre metálico sobre a mesma e pela diminuição da concentração da solução de Cu^{+2} . Podemos escrever essa observação por meio da seguinte reação:



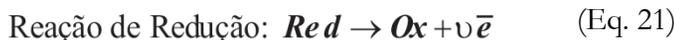
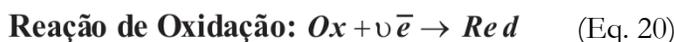
Uma maneira mais ilustrativa de representar as reações redox é escrever a reação global da célula eletroquímica como duas semi-reações de oxirredução. Podemos então representar como:



Neste caso, o eletrodo de zinco metálico (Zn) imerso na solução de sulfato de zinco se dissolve em íons zinco(II), Zn^{+2} , e íons cobre(II), Cu^{+2} , se depositam no eletrodo de cobre metálico. O que fizemos foi dividir essa reação em duas partes: zinco metálico se dissolve em íon Zn^{+2} . Nesta reação cada átomo de Zn libera dois elétrons, como mostrado na Eq.17. Ao mesmo tempo, íons cobre (II), Cu^{+2} , forma Cu metálico. Dizemos então que o reagente que libera elétrons, Zn, foi oxidado, e o que ganha elétrons, Cu^{+2} , diz-se que foi reduzido.

Podemos então dizer de uma maneira geral que as espécies oxidadas e reduzidas formam um par redox, simbolizado por Ox/Red, que no nosso exemplo seria então formado por Zn^{+2}/Zn e Cu^{+2}/Cu .

De um modo geral representamos as reações de meia-célula para um par redox (Ox/Red):



Sendo ν o coeficiente estequiométrico da reação.

O que é importante ressaltar é que na célula eletroquímica os processos de redução e oxidação responsáveis pela reação global ocorrem em sítios diferentes, ou seja, a reação de oxidação acontece em um eletrodo e a redução em outro. Por convenção, o eletrodo onde ocorre a reação de redução é chamado de cátodo, e onde ocorre a oxidação de ânodo.

A ORIGEM DOS POTENCIAIS DE ELETRODO

Para uma reação espontânea como ilustrada na célula voltaica da Figura 2, os elétrons gerados durante a oxidação de Zinco metálico (ânodo) são “impelidos” para o cátodo por uma força eletromotriz, que se deve a diferença de energia potencial elétrica de um elétron entre os dois eletrodos. A quantidade de trabalho elétrico é proporcional ao número de elétrons que passam de um ponto de energia potencial mais elevado para um menos elevado. Assim os elétrons fluem do ânodo para o cátodo devido a diferença na energia potencial.

A diferença na energia potencial por carga elétrica (diferença de potencial – ddp) entre os dois eletrodos é a medida em unidade de volts. E um volt (V) é a diferença de potencial necessária para fornecer 1 J de energia para uma carga de 1 Coulomb (C).

$$1 \text{ V (Volt)} = \frac{1 \text{ joule (J)}}{1 \text{ coulomb (C)}} \quad (\text{Eq. 22})$$

A diferença de potencial entre os dois eletrodos em uma célula voltaica fornece a força diretora que empurra os elétrons por um circuito externo. Essa diferença de potencial chamamos de força eletromotriz (fem) ou potencial da célula é denominada pelo símbolo: E_{cel}^o . Para o caso de uma célula galvânica a fem depende das reações específicas que ocorrem no cátodo e no ânodo, das concentrações dos reagente e produtos e da temperatura.

As condições padrões para as medições eletroquímicas são:

- 298 K de temperatura,
- 1 atm para todos os gases envolvidos,
- atividade unitária para todos reagentes líquidos (normalmente usa-se 1 mol L⁻¹)
- forma mais estável ou comumente encontrada nos sólidos.

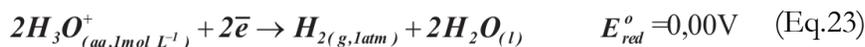
A diferença de potencial medida nestas condições é denominada de potencial padrão da célula, e é representada por E_{cel}^o . O potencial padrão da célula é uma medida muito útil e importante. Em primeiro lugar E_{cel}^o determina, em parte, a quantidade de trabalho que uma célula galvânica pode realizar, quando estiver operando nas condições padrão.

POTENCIAIS PADRÃO (SEMICÉLULA)

O aspecto mais importante do potencial padrão de uma célula é que este representa uma medida quantitativa da tendência dos reagentes, em seus estados padrão, de formar os produtos, também em seus estados padrão, ou seja, é a força motriz da reação química. Conseqüentemente, a força eletromotriz de uma célula galvânica depende das reações que ocorrem no ânodo e no cátodo, e não é possível determinar um valor absoluto indi-

vidualmente para cada um dos eletrodos. Por isso definimos as condições padrões (assim como fizemos para os calores de formação de diferentes substâncias – Aula 6) como sendo um valor zero. As convenções para definir os potenciais padrão são as seguintes:

- considera-se as semi-reações separadas.
- refere-se sempre ao potencial de uma semi-reação escrita como reação de redução. Quando combinada duas ou mais semi-reações, inverte-se pelo menos uma para ser escrita como semi-reação de oxidação. E assim, o sinal do potencial padrão troca de sinal.
- Os potenciais padrão são definidos nas condições termodinâmicas padrão de pressão e concentração.
- E por fim, o ponto de referência para os potenciais padrão de redução é 0,0V e foi arbitrariamente designado para íons hidrônio (H_3O^+) em solução aquosa sendo reduzido a gás hidrogênio (H_2).



Esta é a reação do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), e todos os outros potenciais padrão são definidos em relação a esta semi-reação. Observe que os subscritos de cada componente da reação indicam entre parênteses as condições em que se encontram.

Assim, para se medir o potencial de qualquer reação eletródica (meia-reação de uma pilha), constrói-se uma pilha eletroquímica com o eletrodo padrão de hidrogênio em um lado e no outro a meia reação desejada, como mostrada na Figura 4 para a meia-reação de oxidação de zinco metálico.

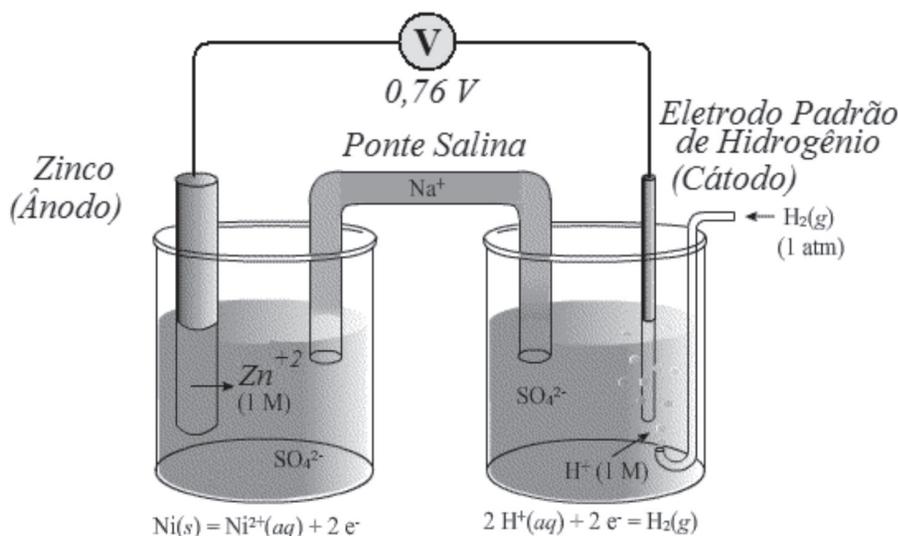
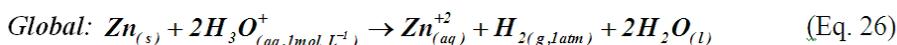


Figura 4: Célula eletroquímica para determinação do potencial padrão de redução.

Com o auxílio de um multímetro conectado a cada eletrodo, mede-se a diferença de potencial entre esses dois eletrodos. Neste caso, um eletrodo de zinco está imerso em uma solução de sulfato de zinco (ZnSO_4) 1 mol L^{-1} o que nos leva a uma medida de 0,76 V.



$$\Delta E_{\text{global}}^{\circ} = +0,76 \text{ V}$$

O sinal positivo mostra que a reação global favorece a formação de produtos, já que o zinco reage facilmente com o ácido para formar H_2 . (Lembrem-se da Aula 2, onde usamos a reatividade do zinco em meio ácido para a formação de hidrogênio molecular). Uma vez que o potencial do ânodo é 0,00 V, o potencial do cátodo deve ser + 0,76 V. Como regra geral, o potencial da pilha é soma do potencial de oxidação com o potencial de redução. Dessa maneira, podemos encontrar o potencial padrão de uma reação de oxirredução construindo células eletroquímicas combinando a meia-reação de interesse com o *eletrodo padrão de redução do hidrogênio*.

Para ilustrar como a Tabela 1 prediz a espontaneidade de uma reação de oxirredução, vamos avaliar o que acontece quando colocamos um pedaço de cobre metálico em uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) em condições padrão. Primeiramente precisamos determinar se os átomos de cobre doarão elétrons para o íon Ag^+ como parte de uma reação de oxirredução espontânea. A semi-reação de redução do íon Ag^+ é mostrada na Eq. 9 e o potencial padrão de redução para o Ag^+ é +0,80V, como mostrado na Tabela 1.



A oxidação da semi-reação de cobre é escrita por:



Para obter a reação global, adicionamos as duas semi-reações: Eq. 9 e 10. Para igualar o número de elétrons em cada semireação, devemos multiplicar a Eq. 9 por dois. Note que essa manipulação não modifica o valor do potencial padrão de redução da reação. A reação global pode ser vista na Eq. 11:

$$\Delta E_{\text{cel}}^{\circ} = +0,46 \text{ V} \quad (\text{Eq. 29})$$

Uma vez que o potencial padrão da reação global é a soma dos potenciais padrão de redução e oxidação das semireações que compõem o sistema, podemos dizer que a reação ocorrerá espontaneamente, já que a variação de potencial da reação global é positiva ($\Delta E_{\text{cel}}^{\circ} = +0,46 \text{ V}$). De fato, um pedaço

de cobre se dissolve espontaneamente em uma solução de nitrato de prata, resultando em depósito de prata no pedaço de cobre.

Por fim, testando diferentes combinações de metais e solução aquosas de sais metálicos, podemos organizar os íons metálicos em ordem de seus potenciais relativos de redução. A Tabela 1 apresenta o potencial padrão de redução (E_{red}^o) determinado sobre condições padrão de 25 °C, 1 atm e 1 mol L⁻¹ de concentração do íon. E_{red}^o é medido em volts (V), que nos fornece a medida quantitativa da tendência dos íons dos metais aceitarem elétrons.

Tabela 1: Potenciais padrão de redução em solução aquosa.

Semi-Reação de Redução	E° (V)
$\text{Li}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{(\text{s})}$	-3.04
$\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{K}_{(\text{s})}$	-2.92
$\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$	-2.38
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$	-1.66
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0.76
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0.41
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$	-0.23
$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}_{(\text{s})}$	-0.13
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0.04
$2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	0.00
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+_{(\text{aq})}$	0.16
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	0.34
$\text{Cu}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	0.52
$\text{I}_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	0.54
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$	0.77
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$	0.80
$\text{Br}_{2(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-_{(\text{aq})}$	1.07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	1.23
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	1.36
$\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$	1.44
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-_{(\text{aq})}$	2.87

A Tabela 1 mostra os valores dos potenciais padrão de redução de algumas semireações. Quanto maior o potencial de redução, maior a tendência da espécie em receber elétrons. As semireações que representam a oxidação de metais na Tabela 1 para a formação de seus respectivos íons são as

mesmas semireações no sentido inverso. O potencial padrão de oxidação de uma reação de oxidação possui o mesmo valor numérico, mas com sinal oposto da reação padrão de redução.

Por exemplo, o potencial padrão de redução do íon magnésio (II), Mg^{+2} , é $-2,37\text{ V}$, o que nos leva a concluir que o potencial padrão de oxidação de magnésio metálico é $+2,37\text{ V}$. Este valor positivo relativamente alto indica que Mg é um metal bastante reativo (ou ativo), uma vez que ele possui grande tendência a doar elétrons numa reação de oxirredução. Em contraste a esse comportamento a prata, Ag, na forma metálica, não é especialmente ativa, como indicado pelo potencial padrão de redução de $-0,80\text{ V}$.

NOTAÇÃO

Quando descrevemos uma célula eletroquímica usamos uma notação simplificada para a qual se convencionaram um conjunto de regras, a saber:

- Uma barra vertical “|” representa uma interface, que pode ser sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gás, líquido/gás ou líquido/líquido para o caso de dois líquidos imiscíveis.

- Duas barras verticais “||” representam uma ponte salina que separa as duas soluções.

- As vírgulas servem para separar componente de uma mesma fase

Uma célula eletroquímica é sempre constituída de pelo menos dois eletrodos e uma solução, logo uma célula mais simples é:



Se tivermos duas soluções separadas por uma ponte salina tem-se:



- As atividades escrevem-se em parênteses à frente da respectiva espécie;

- À esquerda escreve-se a célula onde se da à semi-reação de oxidação;

- À direita escreve-se a célula onde se da a semireação de redução;

O potencial da célula é dado pela diferença entre o potencial padrão de redução da reação do catodo e o potencial padrão da redução da reação no ânodo:

$$E_{cel}^{\circ} = E_{dir}^{\circ} - E_{esq}^{\circ} = E_{redução}^{\circ} - E_{oxidação}^{\circ} \quad (\text{Eq. 32})$$

Ou, considerando as reações que ocorrem no cátodo e no ânodo:

$$E_{cel}^{\circ} = E_{dir}^{\circ} - E_{esq}^{\circ} = E_{cátodo}^{\circ} - E_{ânodo}^{\circ} \quad (\text{Eq. 33})$$

Quando queremos calcular o potencial da célula é importante usar sempre os valores tabelados tal como estão. Nesta convenção não se trocam os sinais dos potenciais quando se calculam os valores dos potenciais das células eletroquímicas.

As tabelas de potenciais padrão são bastante úteis pois permitem calcular o valor do potencial de qualquer célula formada por qualquer par de semicélulas.

RELAÇÃO ENTRE E° e $\Delta_r G^{\circ}$

Vimos que a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta_r G^{\circ}$) de uma reação é considerado à medida da espontaneidade de um processo que ocorre a temperatura e pressão constantes. Uma vez que a fem de uma reação redox indica se a reação é espontânea, a fem e o $\Delta_r G^{\circ}$ devem ter alguma relação, e são descritas pela equação 34:

$$\Delta G^{\circ} = -\nu F E^{\circ} \quad (\text{Eq. 34})$$

Onde ν é o número de mols de elétrons transferidos durante o processo redox, F é a constante de Faraday ($1 F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$).

Para a reação global abordada na Figura 2, a reação entre o $\text{Zn}_{(s)}$ e o $\text{Cu}_{(aq)}^{+2}$:



A EQUAÇÃO DE NERNST

Considere uma reação geral como:

$$(\text{Eq. 36})$$

Sabemos que a energia livre de Gibbs para essa reação está relacionada com a composição da mistura reacional por:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q \quad (\text{Eq. 37})$$

Sendo Q o quociente da reação dado por:

$$Q = \left(\frac{\{C\}^{\gamma} \{D\}^{\delta}}{\{A\}^{\alpha} \{B\}^{\beta}} \right) \quad (\text{Eq. 38})$$

Dividindo ambos os lados da Eq. por $-vF$ temos:

$$-\frac{\Delta_r G}{vF} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{vF} - \frac{RT}{vF} \ln Q \quad (\text{Eq. 39})$$

Substituindo a Eq. 34 na Eq. 39, temos:

$$E_{cd} = E_{cd}^\circ - \frac{RT}{vF} \ln Q \quad (\text{Eq. 40})$$

Onde o primeiro termo do lado direito da Eq.40 é chamado de potencial padrão da célula, que é a variação de energia livre de Gibbs padrão expresso em volts. Esta equação relaciona o potencial da célula em termos da composição das espécies que constituem o sistema eletroquímico é chamada de Equação de Nernst;

Para um sistema em equilíbrio, $Q=K$, sendo K a constante de equilíbrio para a reação. No entanto, no equilíbrio uma célula eletroquímica não produz trabalho, e dessa forma gera uma diferença de potencial nula ($E=0$; $\Delta_r G^\circ=0$), e a equação 40 se torna:

$$\ln K = \frac{vFE_{cd}^\circ}{RT} \quad (\text{Eq. 41})$$

Em rigor, a equação de Nernst relaciona o potencial da célula com a atividade do(s) analito(s) e não com a concentração. O conceito de atividade surgiu porque a equação de Nernst não consegue descrever adequadamente a relação entre o potencial da célula e a concentração dos componentes redox que para ele contribuem. Por definição:

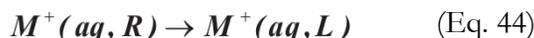
$$a = \gamma \frac{b}{b^\circ} \quad (\text{Eq. 42})$$

com o coeficiente de atividade compreendido entre $0 < \gamma < 1$. Ambos, atividade e coeficiente de atividade, são adimensionais; daí a concentração real, b , vir dividida por b° ($= 1 \text{ mol.dm}^{-2}$) garantindo que as grandezas ficam adimensionais.

Para uma célula formada por



E a concentração das soluções L e R de diferentes molalidades, a reação da célula é:



E o quociente da reação:

$$Q = \frac{a_L}{a_R} \quad (\text{Eq. 45})$$

Neste caso o potencial padrão é zero já que a célula não pode produzir corrente elétrica quando os dois eletrodos e a composição dos dois compartimentos são iguais; então o potencial da célula quando os compartimentos da célula tiver concentrações diferentes é:

$$E_{cel} = 0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_L}{a_R} \approx - \frac{RT}{F} \ln \frac{b_L}{b_R} \quad (\text{Eq. 46})$$

Podemos analisar então a Eq.46 da seguinte maneira:

Se a concentração da solução R for a mais concentrada, o logaritmo terá sinal negativo e $E > 0$.

RESUMO

Nesta aula vimos que o comportamento de uma solução eletrolítica deve ser abordado de modo especial considerando as interações coulombicas entre as espécies carregadas que a compõe. Em especial a responsabilidade do desvio da idealidade das soluções eletrolíticas é em grande parte por essas interações, que foram designadas por um termo conhecido como coeficiente de atividade média.

Em seguida vimos que as propriedades condutoras das soluções podem ser combinadas para gerar energia através de reações combinadas em sistemas que chamamos de células eletroquímicas. A partir daí analisamos as reações que compõem uma célula eletroquímica (reações catódicas e anódicas).

Estudamos o potencial padrão dos eletrodos e sua relação com a variação da energia livre de Gibbs, e que as reações favoráveis à formação dos produtos são propiciadas por pilhas com E_{cel}^o positivo, e as favoráveis ao reagente, E_{cel}^o negativo.

Definimos o eletrodo padrão de hidrogênio como $E^o = 0,00V$, o qual é o eletrodo que se calcula todos os outros potenciais de reações eletródicas.

E por fim vimos a Equação de Nernsto para calcular o potencial de uma pilha que não esteja nas condições padrão.

PRÓXIMA AULA

Na próxima aula veremos os conceitos básicos que envolvem a Termodinâmica estatística.



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.