

ELETROQUÍMICA

CRITÉRIO DE ESPONTANEIDADE E EQUILÍBRIO NA
PRESENÇA DE TRABALHO ÚTIL

- $dG \geq dw'$
- $\Delta G \geq w'$

PILHA ELETROQUÍMICA \rightarrow DISPOSITIVO QUE PRODUZ TRABALHO
ELETRICO

$w' = w_{\text{elétrico}}$

$w_{\text{el}} \leq -\Delta G$

ou

$dw_{\text{el}} \leq -dG$

Trabalho elétrico - $dw_{\text{el}} = \underbrace{E dc}_{\text{diferencial de carga}}$
diferença de potenciais

Reação de pilha:

1 mol de reação com transferência de n elétrons

$n \tilde{F} E \leq -\Delta G$

\tilde{F} - constante de Faraday

Quim $E = E_{\text{rev}}$ (Força eletromotriz da pilha)
 $I \rightarrow 0$

conecte
elétrica

$n \tilde{F} E_{\text{rev}} = -\Delta G$

$\tilde{F} = 96484,56 \text{ C/mol}$
carga de 1 mol de elétrons

\mathcal{E} : força eletromotriz de uma pilha.

(propriedade intensiva do sistema e não depende de quantidades ou tamanho da pilha.)

$$\mathcal{E} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

ΔG	\mathcal{E}	Reação da pilha
-	+	Espontânea
+	-	Não espontânea
0	0	Em equilíbrio.

Equações de Nernst

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Q : quociente de atividades

$$-nF\mathcal{E} = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{\prod a_p^{v_i}}{\prod a_r^{v_i}}$$

Potencial padrão da pilha: (quando todas as atividades de produtos e reagentes são unitárias)

$$-nF\mathcal{E}^\circ = \Delta G^\circ$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

ou

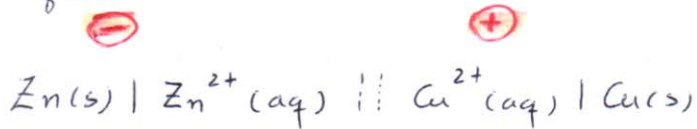
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{2,303 RT}{n \mathcal{F}} \log_{10} Q$$

a 25°C :

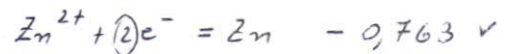
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log_{10} Q$$

PILHA DE DANIELL

Diagrama:



$$\mathcal{E} = \phi_{\text{direita}} - \phi_{\text{esquerda}}$$



$$\mathcal{E}^{\circ} = \phi^{\circ}_{\text{direita}} - \phi^{\circ}_{\text{esquerda}}$$

(catodo)
(ânodo)
(+)
(-)

Reações:



$$\mathcal{E}^{\circ} = 0,337 - (-0,763) = 1,1 \text{ V}$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{0,05916}{2} \log_{10} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

CÁLCULO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO ✓

$$\Delta G^\circ = -n \tilde{F} \mathcal{E}^\circ$$

mas

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = \exp\left[\frac{n \tilde{F} \mathcal{E}^\circ}{RT}\right]$$

Assim

$$\mathcal{E}^\circ = \frac{RT}{n \tilde{F}} \ln K_{eq}$$

$$\mathcal{E}^\circ > 0 \Rightarrow K_{eq} > 1$$

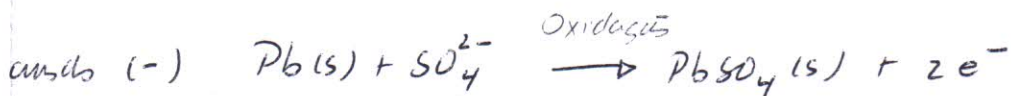
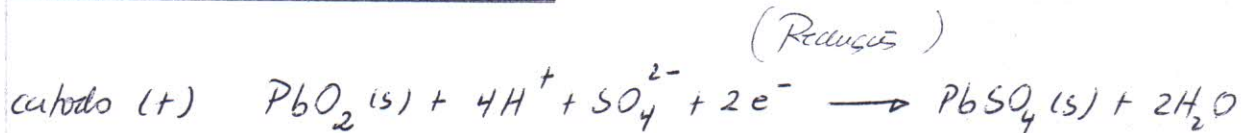
Aplicando p/ K_{eq} da reação global da pilha de Daniell

A 25°C

$$\mathcal{E}^\circ = \frac{0,05916}{2} \log_{10} K_{eq} = 1,1 \text{ V}$$

$$\log_{10} K_{eq} = \frac{2,2}{0,05916} \quad K_{eq} = 1,54 \times 10^{37}$$

ACUMULADOR DE CHUMBO

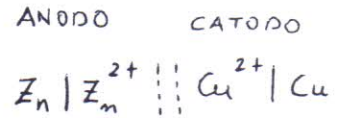
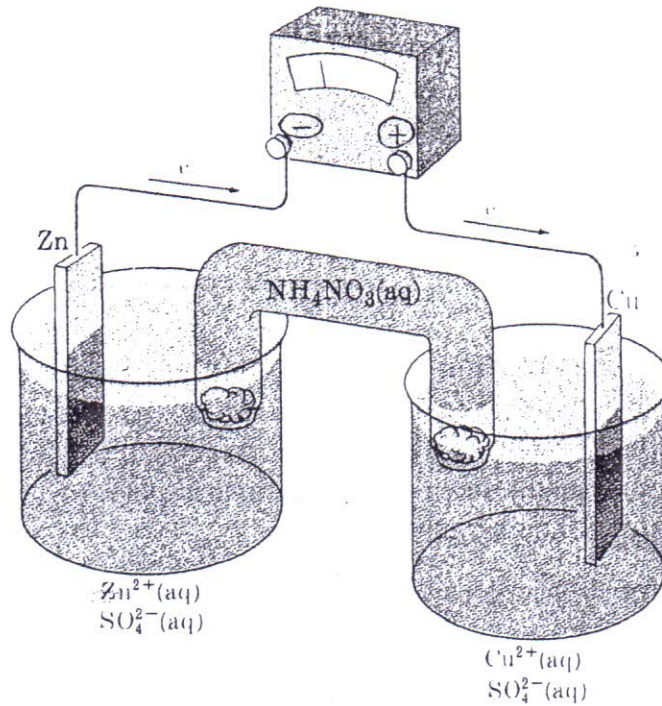


potencial $\approx 2,0$ Volts

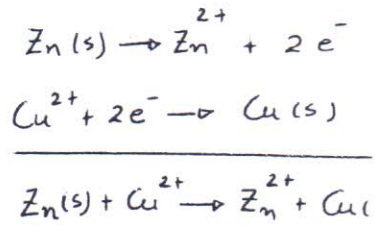
Descarga

CARGA: Sentido inverso ←

Aplicação de um potencial
> 2,0 Volts.



Reações



Tab. 17.1 Potenciais de Eletrodos Padrões a 25°C

Reação do eletrodo	ϕ°/V
$K^{+} + e^{-} = K$	-2,925
$Na^{+} + e^{-} = Na$	-2,714
$H_2 + 2e^{-} = 2H^{-}$	-2,25
$Al^{3+} + 3e^{-} = Al$	-1,66
$Zn(CN)_4^{2-} + 2e^{-} = Zn + 4CN^{-}$	-1,26
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^{-} = Zn + 4OH^{-}$	-1,216
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^{-} = Zn + 4NH_3$	-1,03
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^{-} = HSnO_2^{-} + H_2O + 3OH^{-}$	-0,90
$Fe(OH)_2 + 2e^{-} = Fe + 2OH^{-}$	-0,877
$2H_2O + 2e^{-} = H_2 + 2OH^{-}$	-0,828
$Fe(OH)_3 + 3e^{-} = Fe + 3OH^{-}$	-0,77
$Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn$	-0,763
$Ag_2S + 2e^{-} = 2Ag + S^{2-}$	-0,69
$Fe^{2+} + 2e^{-} = Fe$	-0,440
$Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e^{-} = 2Bi + 6OH^{-}$	-0,44
$PbSO_4 + 2e^{-} = Pb + SO_4^{2-}$	-0,356
$Ag(CN)_2^{-} + e^{-} = Ag + 2CN^{-}$	-0,31
$Ni^{2+} + 2e^{-} = Ni$	-0,250
$AgI + e^{-} = Ag + I^{-}$	-0,151
$Sn^{2+} + 2e^{-} = Sn$	-0,136
$Pb^{2+} + 2e^{-} = Pb$	-0,126
$Cu(NH_3)_4^{2+} + 2e^{-} = Cu + 4NH_3$	-0,12
$Fe^{3+} + 3e^{-} = Fe$	-0,036
$2H^{+} + 2e^{-} = H_2$	0,000
$AgBr + e^{-} = Ag + Br^{-}$	+0,095
$HgO(r) + H_2O + 2e^{-} = Hg + 2OH^{-}$	+0,098
$Sn^{4+} + 2e^{-} = Sn^{2+}$	+0,15
$AgCl + e^{-} = Ag + Cl^{-}$	+0,222
$Hg_2Cl_2 + 2e^{-} = 2Hg + 2Cl^{-}$	+0,2676
$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$	+0,337
$Ag(NH_3)_2^{+} + e^{-} = Ag + 2NH_3$	+0,373
$Hg_2SO_4 + 2e^{-} = 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,6151
$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$	+0,771
$Ag^{+} + e^{-} = Ag$	+0,7991
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} = 2H_2O$	+1,229
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^{+} + 2e^{-} = PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
$O_3 + 2H^{+} + 2e^{-} = O_2 + H_2O$	+2,07

ΔG	\mathcal{E}	Reações na pilha
-	+	Esponânea
+	-	Não esponânea
0	0	Em equilíbrio

Equação de Nernst

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$-nFE = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$-nFE^{\circ} = \Delta G^{\circ}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

25°C

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log_{10} Q$$