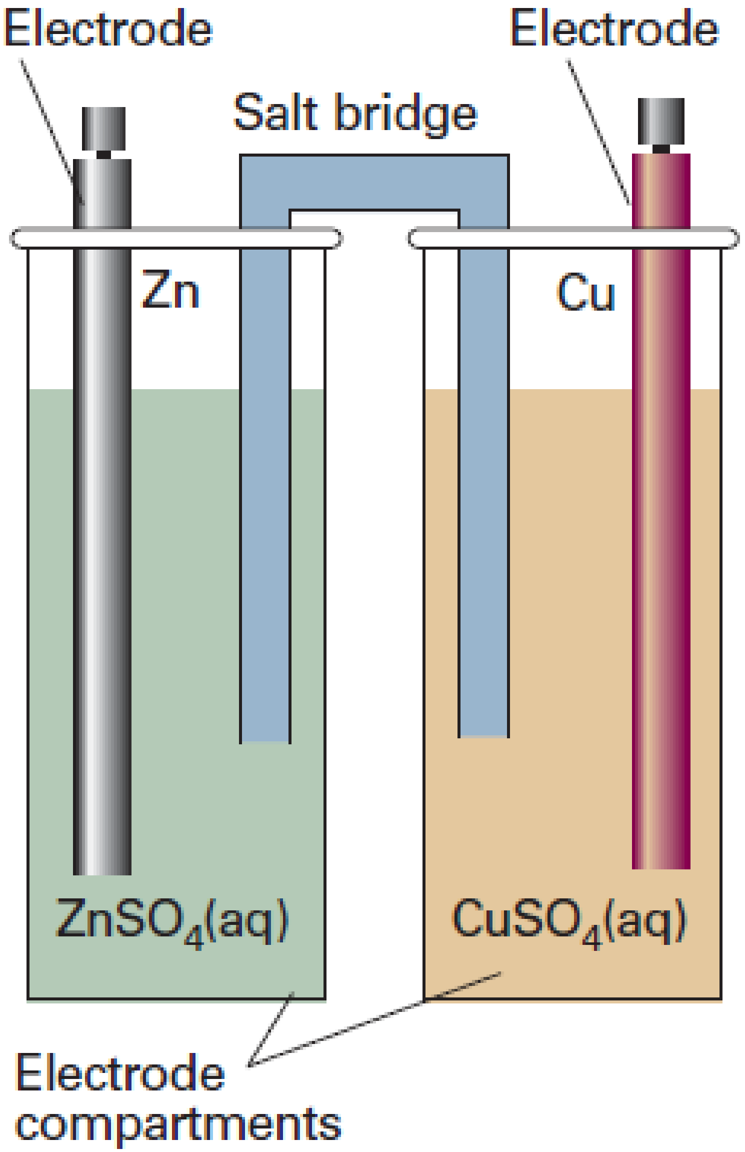
Universidade de São Paulo
Instituto de Química

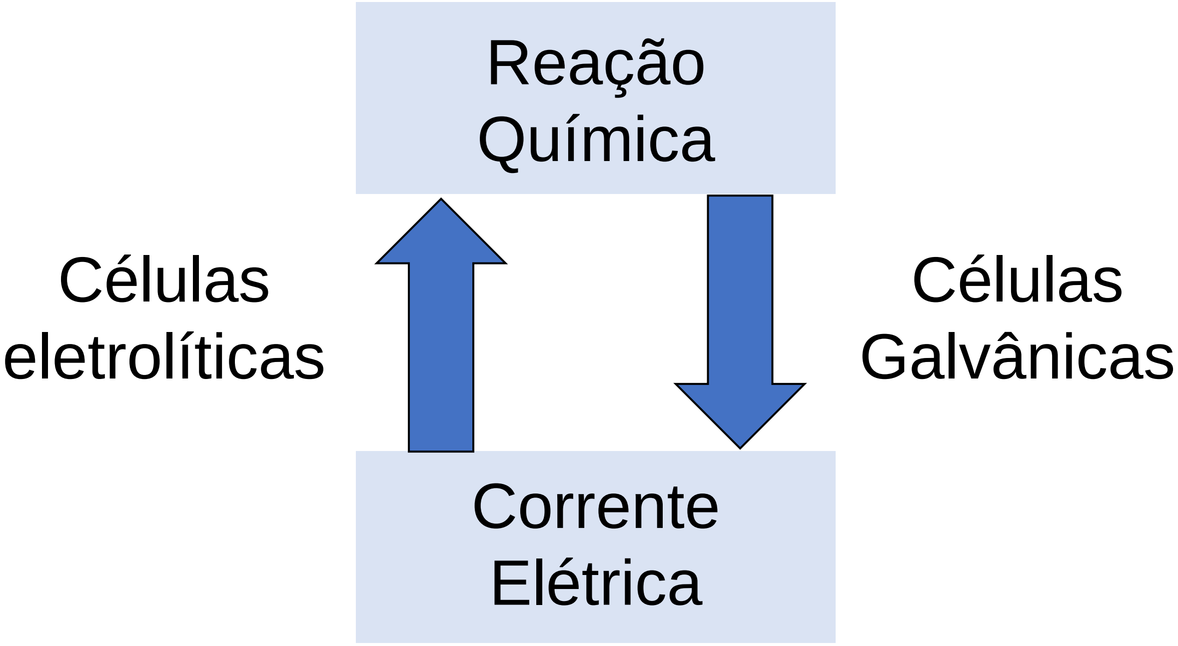
Prof. Dr. Thiago C. Correra

Eletroquímica do equilíbrio

Células elétroquímicas



Trânsferência de elétrons



Um exemplo clássico

$$\text{(I) } Cu^{2+}{}_{(aq)} + 2e^{-} = Cu^{0}{}_{(s)}$$

$$\text{(II) } Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2e^{-} = Zn^{0}{}_{(s)}$$

$$Cu^{2+}{}_{(aq)} + Zn^{0}{}_{(s)} = Cu^{0}{}_{(s)} + Zn^{2+}{}_{(aq)}$$

$$Zn_{(s)}|ZnSO_{4(aq)}||CuSO_{4(aq)}|Cu_{(s)}$$

Como obter $\Delta \boldsymbol{G}, \Delta H$ e ΔS para essa reação?

Qualquer reação química...

$$AgCl_{(s)} = Ag^{+}{}_{(aq)} + Cl^{-}{}_{(aq)}$$

$$(I)\ AgCl_{(s)} + e^{-} = Ag^{0}{}_{(s)} + Cl^{-}{}_{(aq)}$$

$$(II)\ Ag^{+}{}_{(aq)} + e^{-} = Ag^{0}{}_{(s)}$$

pode ser representada por semireações de redução

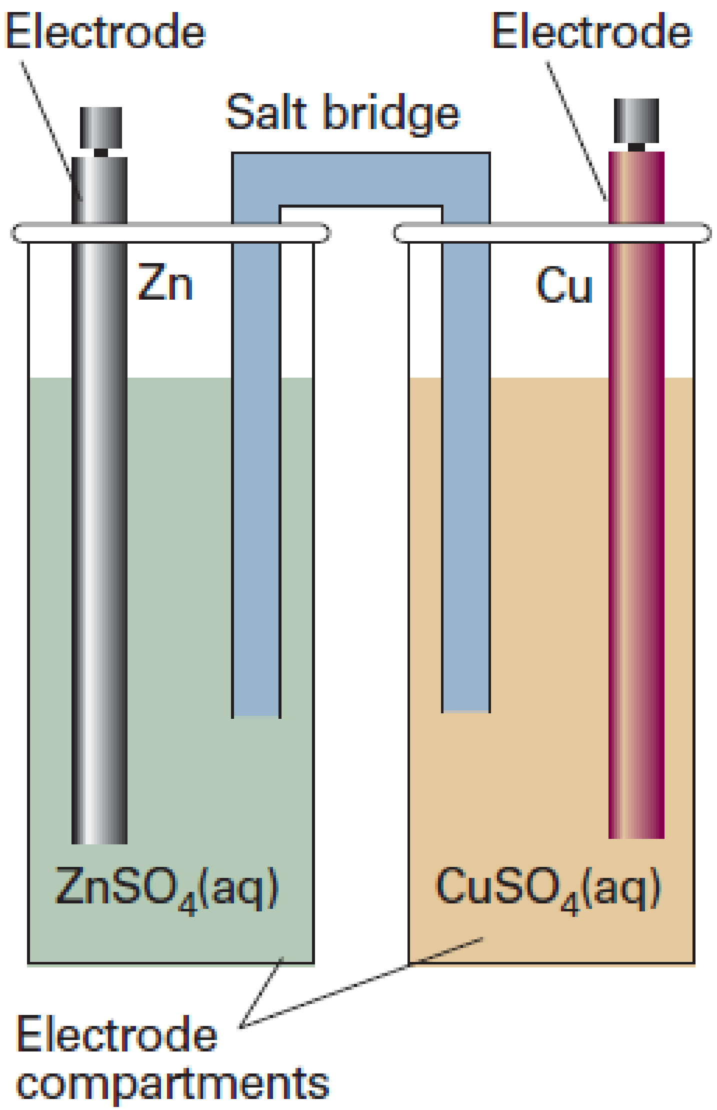
$$(I)\ AgCl_{(s)}/Ag^{0}{}_{(s)}$$

$$(II)\ Ag^{+}{}_{(aq)}/Ag^{0}{}_{(s)}$$

Notação:

$oxidado/reduzido$

$$Zn_{(s)}|ZnSO_{4(aq)}||CuSO_{4(aq)}|Cu_{(s)}$$



Por convenção:

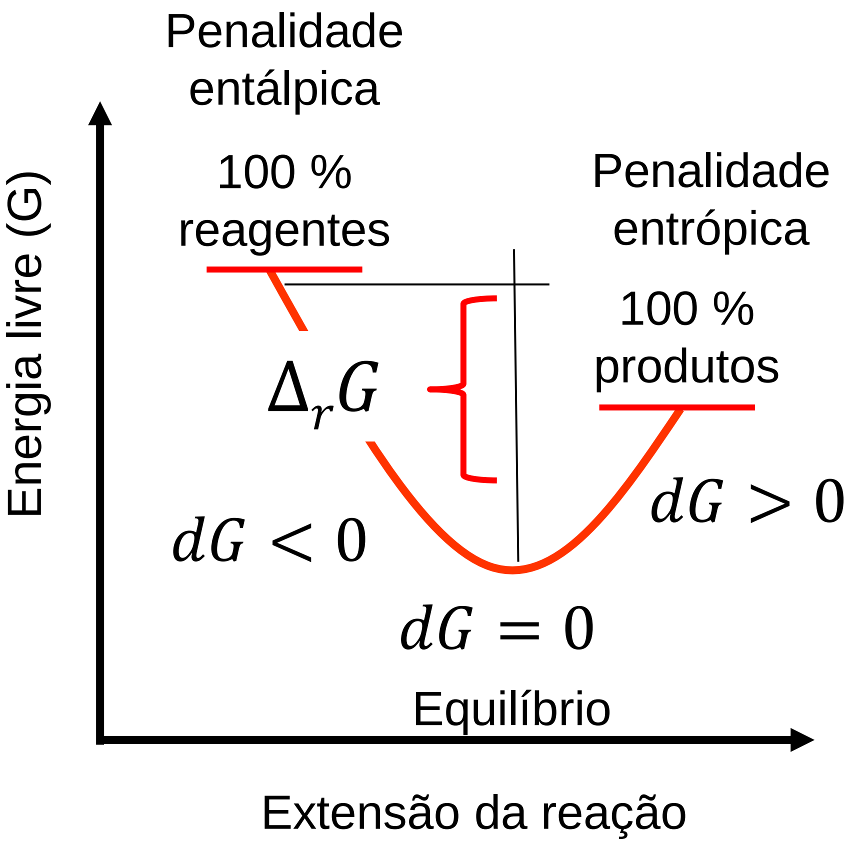
$$Zn_{(s)}|ZnSO_{4(aq)}||CuSO_{4(aq)}|Cu_{(s)}$$

oxidação — redução

$$Cu^{2+}{}_{(aq)} + Zn^{0}{}_{(s)} = Cu^{0}{}_{(s)} + Zn^{2+}{}_{(aq)}$$

Processo espontâneo?

Sistema eletroquímico



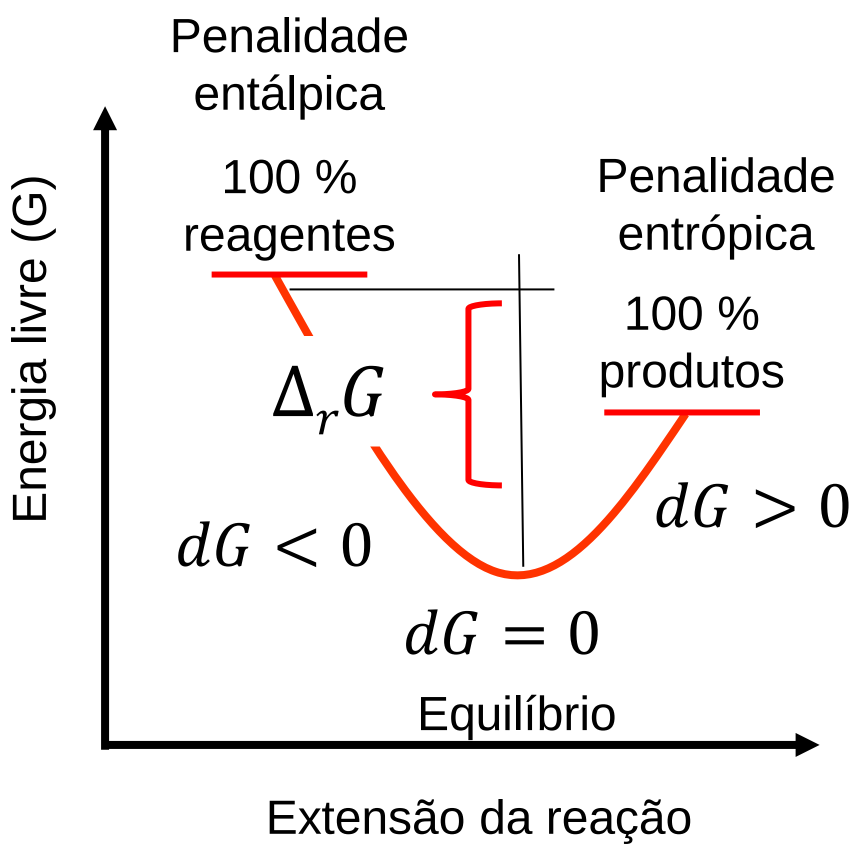
$$dG = \sum_{i=1}^{k} \overline{G}_i dn_i$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RTlnQ$$

No equilíbrio: $$K = \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}\right)_{eq}$$

$$a_i = \gamma_{\pm} \frac{b}{b^0}$$

Termodinâmica de processos eletroquímicos



$$\Delta_r G = w_{elétrico,rev} = w_e$$

$$dG = \sum_{i=1}^{k} \bar{G}_i dn_i$$

Energia livre liberada poder ser usada para realizar trabalho útil não-PV

Basta obter $\Delta_r G$ *reversível* e obtemos o trabalho máximo do processo!

Modelagem termodinâmica

Para um sistema de composição variada que realiza trabalho elétrico além do trabalho mecânico:

$$dG = -SdT + VdP + dw_e + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

Mas para uma célula eletroquímica a T e P constante:

$$dG = dw_e + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i$$

A variação do trabalho elétrico será:

$$dw_e = E_A dq - E_C dq = Edq$$

Carga transportada na presença do potencial E

*deveria ser feita a mesma dedução 2 vezes para potencial anódico e catódico...

Modelagem termodinâmica

No equilíbrio: $dG = dw_e + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i = 0$

$$Edq = -\sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i = -\frac{d\xi}{\upsilon_A} \Delta\mu$$

Considerando que o potencial químico será dado por:

$$\mu(T) = \mu_0(T) + RT\, ln(a), \; a = \gamma \frac{b}{b^0}$$

E que a variação de carga dQ é o número de elétrons que reagem durante a reação:

$$dq = -nF \frac{d\xi}{\upsilon_A}$$

Relação do potencial com equilíbrio

$$Edq = -\sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i = -\frac{d\xi}{\upsilon_A}\Delta\mu$$

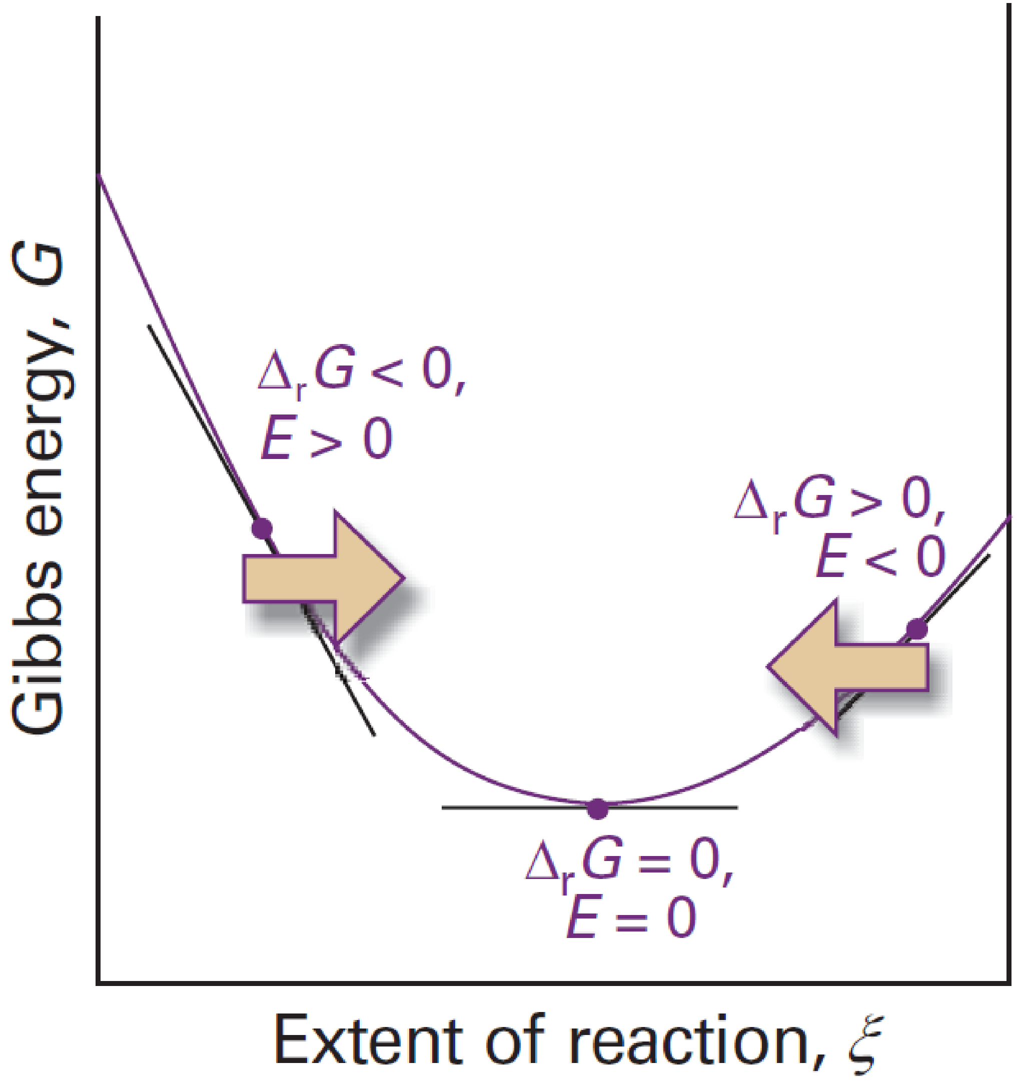
$$-EnF = \Delta\mu^0 + RT\, ln\left(\frac{a_{prod}}{a_{reag}}\right)_{eq}$$

$$E = -\frac{\Delta\mu^0}{nF} - \frac{RT}{nF}\, lnK$$

Equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\, lnK, \qquad E = -\frac{\Delta\mu}{nF}$$

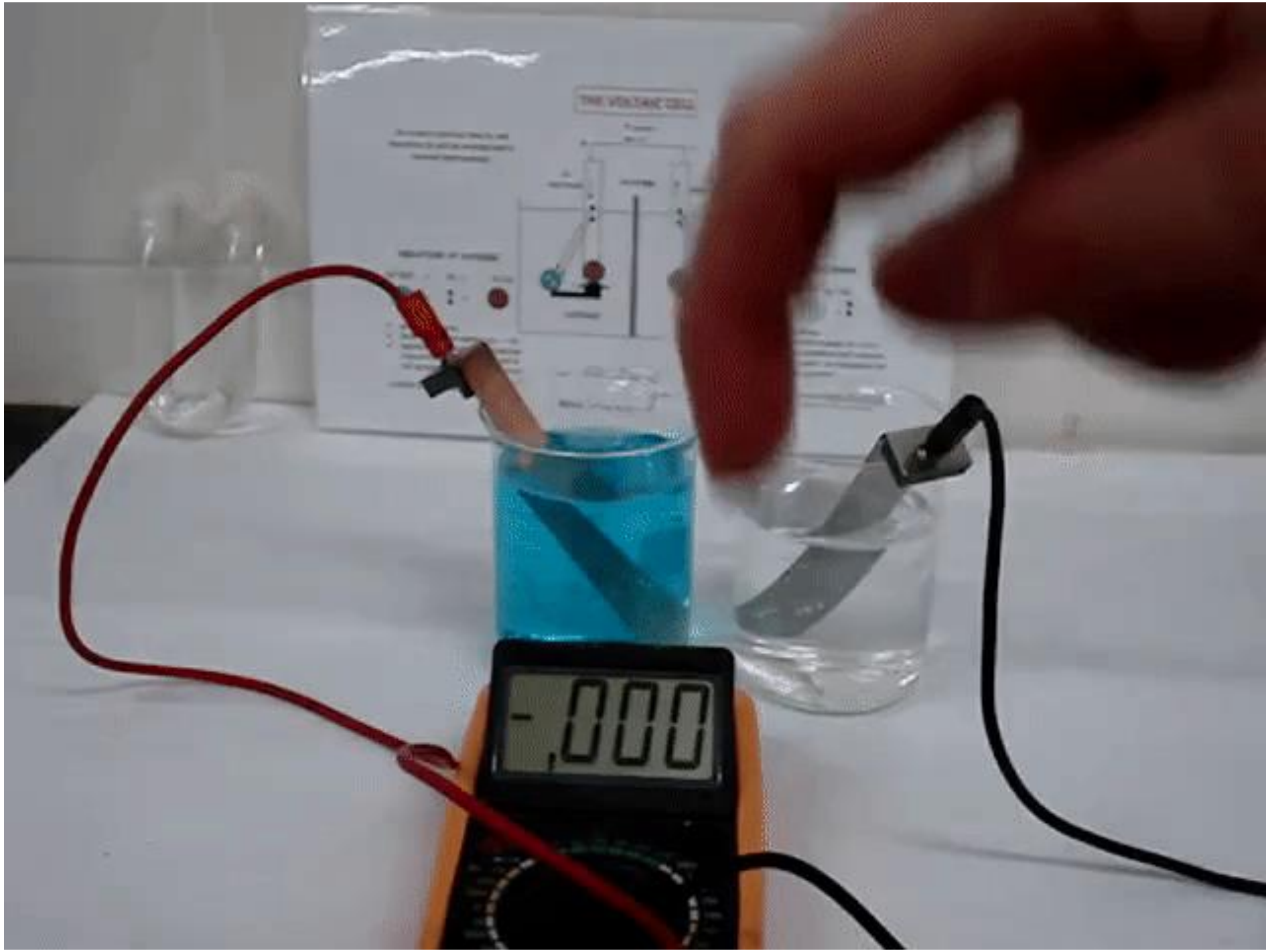
Critérios de equilíbrio



$$E = -\frac{\Delta\mu}{nF} = -\frac{\Delta_r G}{nF}$$

Potencial elétrico é mais fácil de medir que potencial químico!

Critérios de equilíbrio

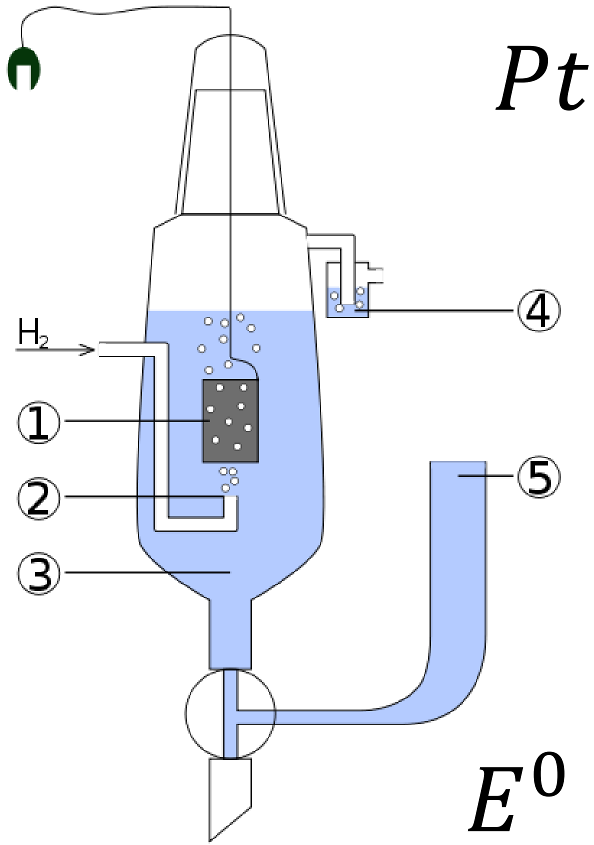


$$E = -\frac{\Delta\mu}{nF} = -\frac{\Delta_r G}{nF}$$

https://www.youtube.com/watch?v=LahawEMMvvY

Potencial padrão

Potencial de uma semi-reação pode ser calculado em relação ao potencial padrão (ou absoluto!)



$$Pt_{(s)}|H_{2(g)}|H^+{}_{(aq)} \quad E^0(epH) = 0$$

$$Pt_{(s)}|H_{2(g)}|H^+{}_{(aq)} \,||\mathrm{Ox}|\mathrm{Red}$$

$$E^0 = E^0(Ox|Red) - E^0(epH)$$

$$E^0 = E^0(direita) - E^0(esquerda)$$

Potenciais padrão

Synoptic Table 7.2* Standard potentials at 298 K

Couple	$E^{\ominus}/V$
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$	0
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s)$	−0.76
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	−2.71

* More values are given in the *Data section*.

Equilíbrio de solubilidade

$$AgCl_{(s)} = Ag^{+}{}_{(aq)} + Cl^{-}{}_{(aq)}$$

$$(I)\ AgCl_{(s)} + e^{-} = Ag^{0}{}_{(s)} + Cl^{-}{}_{(aq)} \qquad E^{0}{}_{I} = +0,22\ V$$

$$(II)\ Ag^{+}{}_{(aq)} + e^{-} = Ag^{0}{}_{(s)} \qquad E^{0}{}_{II} = +0,80\ V$$

$$E^{0} = -0,58\ V \qquad lnK = \frac{nFE^{0}}{RT}, K = 1,6.10^{-10}$$

$$K = 1,6.10^{-10} = a_{Ag+}a_{Cl-} = s^{2}$$

$$s = 1,3.10^{-5}\ mol.kg^{-1}$$

Obtenção de potenciais padrão

$$(I)\ AgCl_{(s)} + e^{-} = Ag^{0}{}_{(s)} + Cl^{-}{}_{(aq)} \quad E^{0}{}_{I} = ??$$

$$½H_{2(g)} + AgCl_{(s)} = Ag^{0}{}_{(s)} + HCl_{(aq)}$$

$$E = E^{0} - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{H+}a_{Cl-}}{(f_{H2}/P^{0})^{½}}\right)$$

$$E = E^{0} - \frac{RT}{F}\ln(b\gamma_{\pm}b\gamma_{\pm})$$

$$E = E^{0} - \frac{RT}{F}\ln(b^{2}) - \frac{2RT}{F}\ln(\gamma_{\pm})$$

Utilizando Debye-Hückel:

$$\ln \gamma_{\pm} \propto -b^{\frac{1}{2}}, \qquad \ln \gamma_{\pm} = -\boldsymbol{c}\, b^{\frac{1}{2}},$$

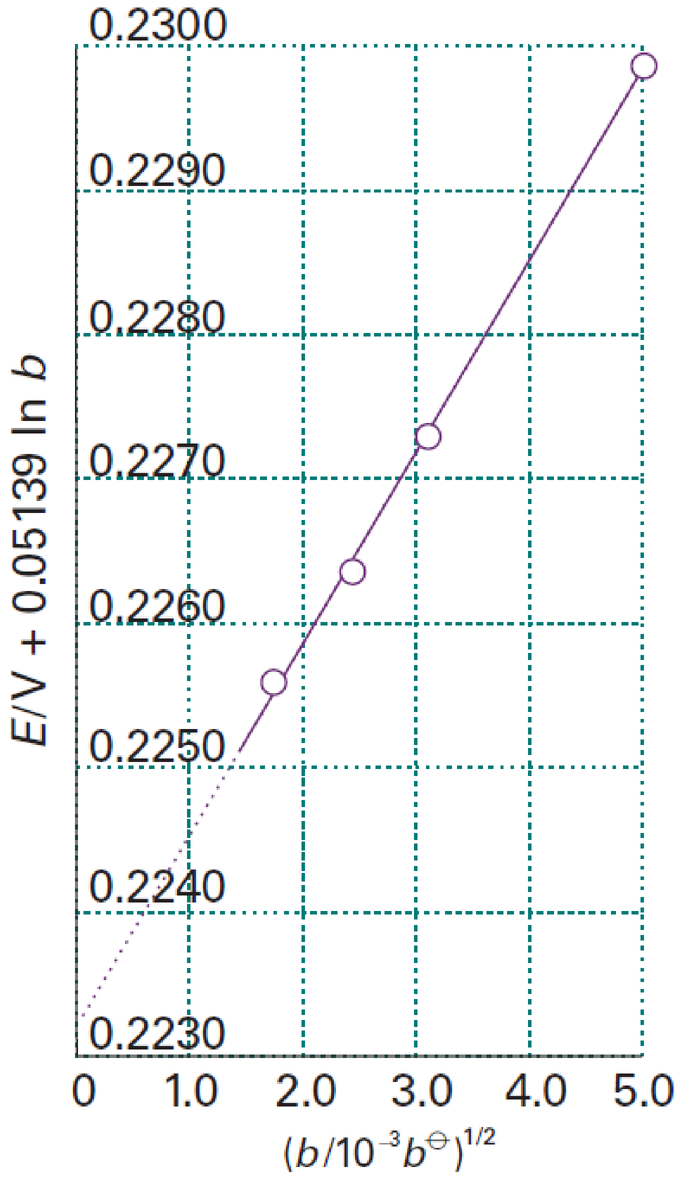
$$E = E^0 - \frac{RT}{F}\ln(b^2) - \frac{2RT}{F}\ln(\gamma_{\pm})$$

$$E + \frac{RT}{F}\ln(b^2) = E^0 + \underbrace{\frac{2RT}{F}\boldsymbol{c}}\, b^{\frac{1}{2}}$$

$$E + \frac{RT}{F}\ln(b^2) = E^0 + \boldsymbol{C}\, b^{\frac{1}{2}}$$

Podemos determinar E para diversas molalidades

Obtenção de potenciais padrão



$$E + \frac{2RT}{F}\ln(b) = E^0 + \boldsymbol{C}\, b^{\frac{1}{2}}$$

$$\lim_{b \to 0} E^0 = E + \frac{2RT}{F}\ln(b) - \boldsymbol{C}\, b^{\frac{1}{2}}$$

$$E - E^0 + \frac{2RT}{F}\ln b = \frac{2RT}{F}\ln(\gamma_{\pm})$$

$$\frac{E - E^0}{2RT/F} - \ln b = \ln(\gamma_{\pm})$$

Obtenção de E^0 e do coeficiente de atividade

Pequeno aviso sobre E

Example 7.4 *Evaluating a standard potential from two others*

Given that the standard potentials of the Cu^{2+}/Cu and Cu^{+}/Cu couples are +0.340 V and +0.522 V, respectively, evaluate $E^{\ominus}(Cu^{2+},Cu^{+})$.

(a) $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^{-} \rightarrow Cu(s)$ $E^{\ominus} = +0.340\text{ V}$, so $\Delta_r G^{\ominus} = -2(0.340\text{ V})F$

(b) $Cu^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Cu(s)$ $E^{\ominus} = +0.522\text{ V}$, so $\Delta_r G^{\ominus} = -(0.522\text{ V})F$

(c) $Cu^{2+}(aq) + e^{-} \rightarrow Cu^{+}(aq)$ $E^{\ominus} = -\Delta_r G^{\ominus}/F$

Because (c) = (a) – (b), the standard Gibbs energy of reaction (c) is

$$\Delta_r G^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus}(a) - \Delta_r G^{\ominus}(b) = -(-0.158\text{ V}) \times F$$

Therefore, $E^{\ominus} = +0.158$ V. Note that the generalization of the calculation we just performed is

$$\nu_c E^{\ominus}(c) = \nu_a E^{\ominus}(a) + \nu_b E^{\ominus}(b) \qquad (7.34)$$

Genericamente

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln(b) - \frac{RT}{nF}\ln(\gamma_{\pm})$$

Medindo contra o eletrodo padrão de hidrogênio:

$$Oxi^{m+} \quad + \mathrm{ne}^{-} = Red^{(m-n)*1+}$$

$$\Delta G^0(T) = -nFE^0(T)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0(T)}{\partial T}\right)_{P,ni} = -\Delta S^0(T) = nF\left(\frac{\partial E^0(T)}{\partial T}\right)_{P,ni}$$

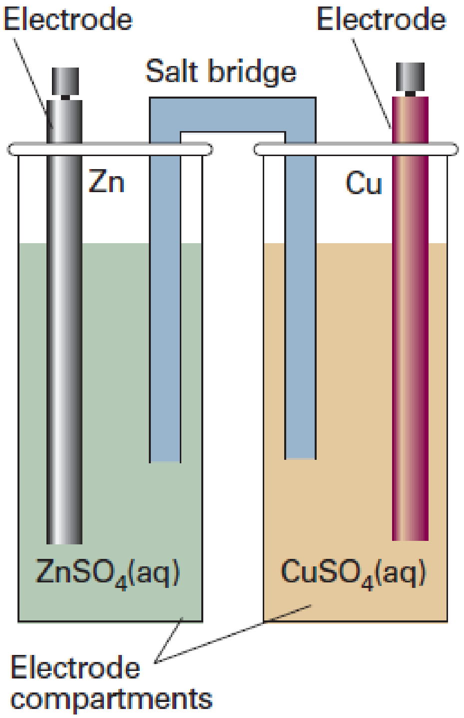
$$\Delta H^0(T) = \Delta G^0(T) + T\Delta S^0(T)$$

Genericamente

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln(b) - \frac{RT}{nF}\ln(\gamma_{\pm})$$

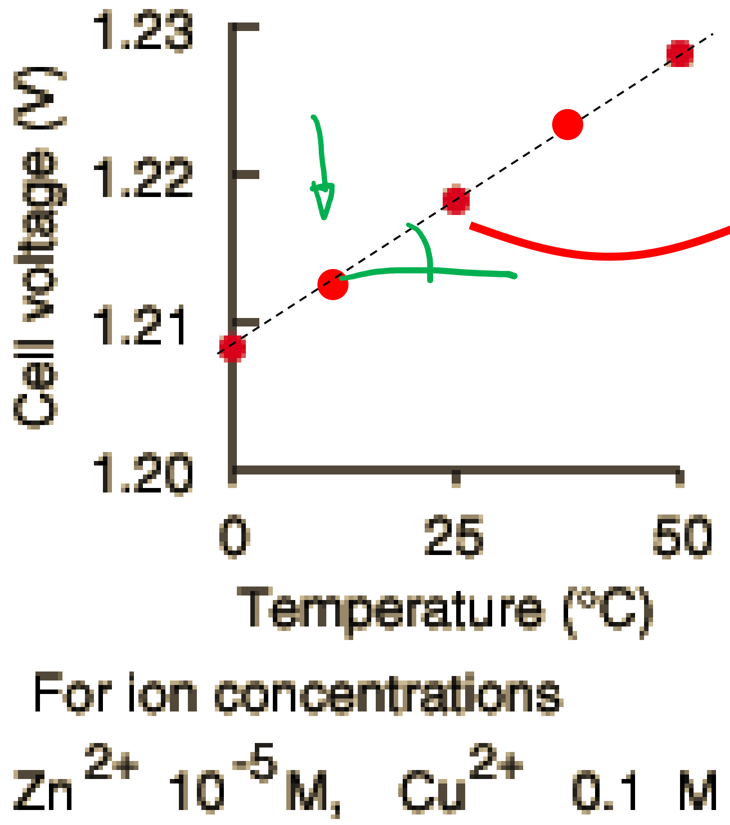
Medindo contra o eletrodo padrão de hidrogênio:

$$Oxi^{m+} + \mathrm{n}e^{-} = Red^{(m-n)*1+}$$



E^0/V	T/K	K
-0,32	298,15	4,1 10^{-6}
-0,28	308,15	⋮
-0,16	⋮	
⋮		

Dependencia de E com temperatura



$$\Delta S(T) = -nF\frac{dE(T)}{dT}$$

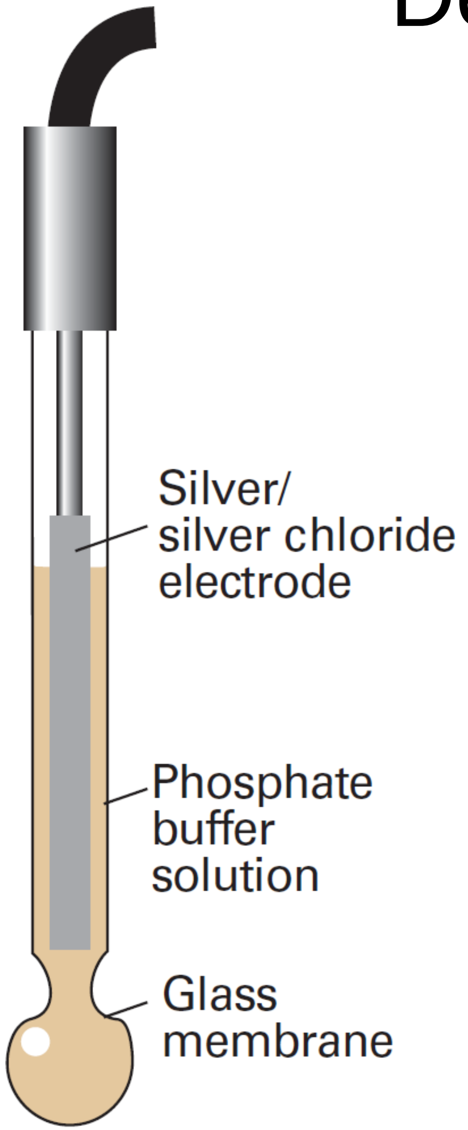
Para um curto intervalo de temperatura ΔS pode ser considerado constante

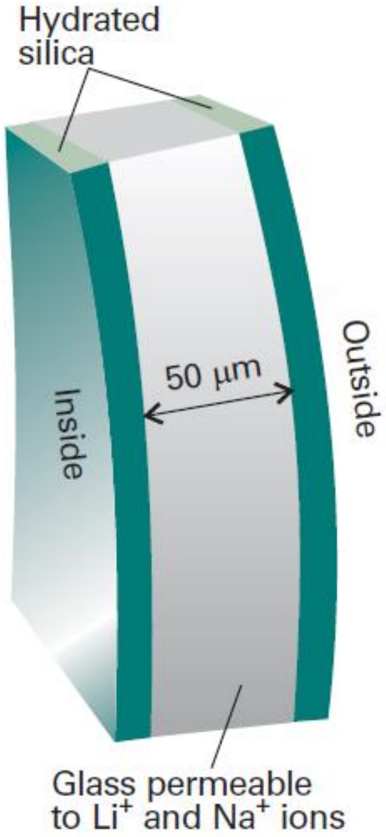
$$Cu^{2+}{}_{(aq)} + Zn^{0}{}_{(s)} = Cu^{0}{}_{(s)} + Zn^{2+}{}_{(aq)}$$

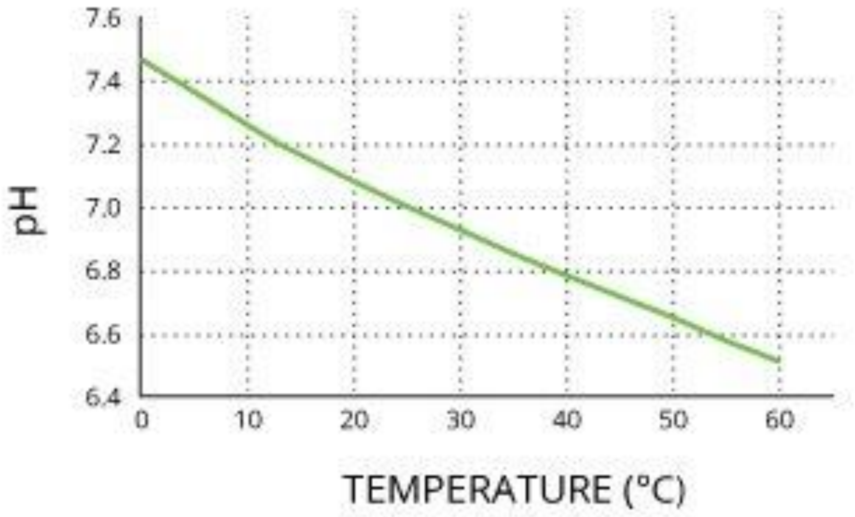
http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/chemical/imgche/nernstt.gif

Determinação de constantes de equilíbrio

$$lnK(T) = \frac{\Delta G^0(T)}{RT} = -\frac{nFE^0(T)}{RT}$$



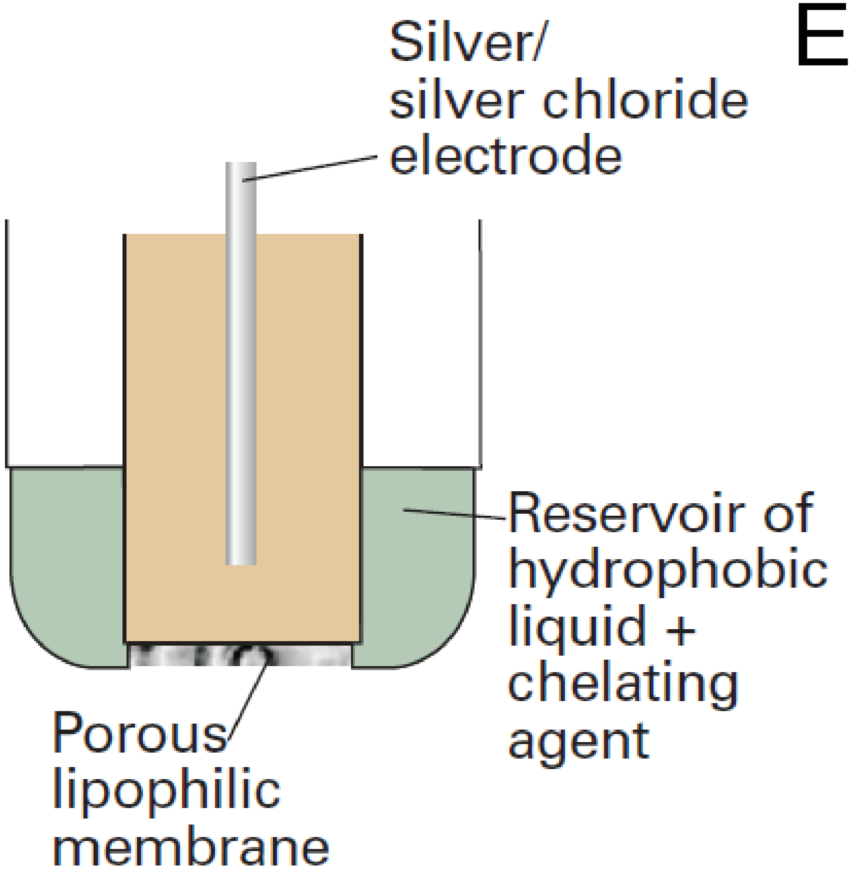




https://www.splabor.com.br

http://www.fondriest.com/environmental-measurements/wp-content/uploads/2014/02/336x223xwatertemp_ph1.jpg.pagespeed.ic.pf20BS-pOL.jpg

Eletrodos seletivos



Membrana pode ser funcionalizada para ter sensibilidade a uma determinada espécie

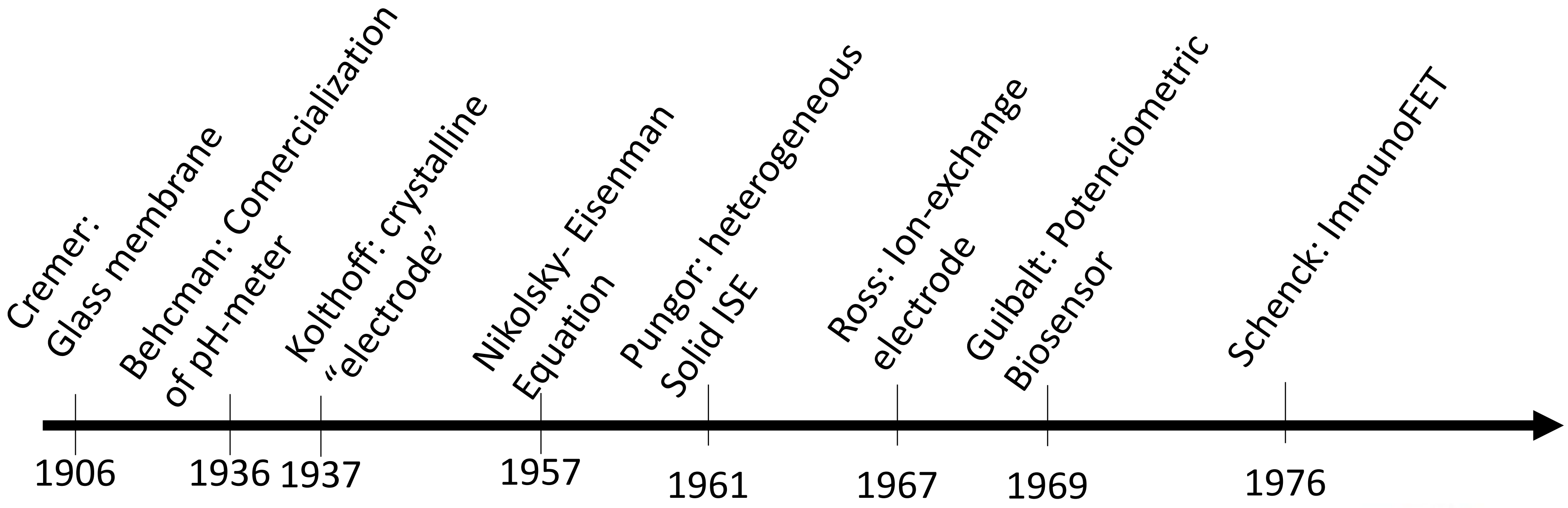
⇓

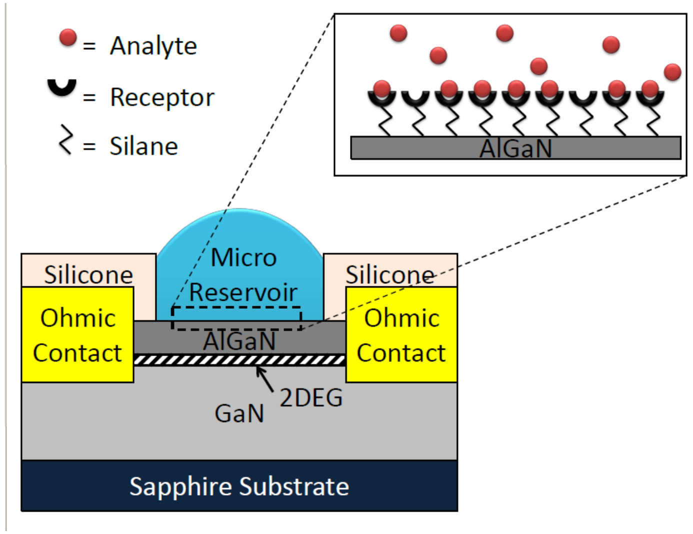
Seletividade

Equação de Nikolsky-Eisenman

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln[a_i + \sum_j K_{ij}(a_j)^{z_i/z_j}]$$

Linguas eletrônicas





https://kb.osu.edu/dspace/bitstream/handle/1811/59623/Denman_Poster.pdf?sequence=1

Células elétrolíticas

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \qquad E = +1{,}23\ V, pH = 7$$

espontâneo

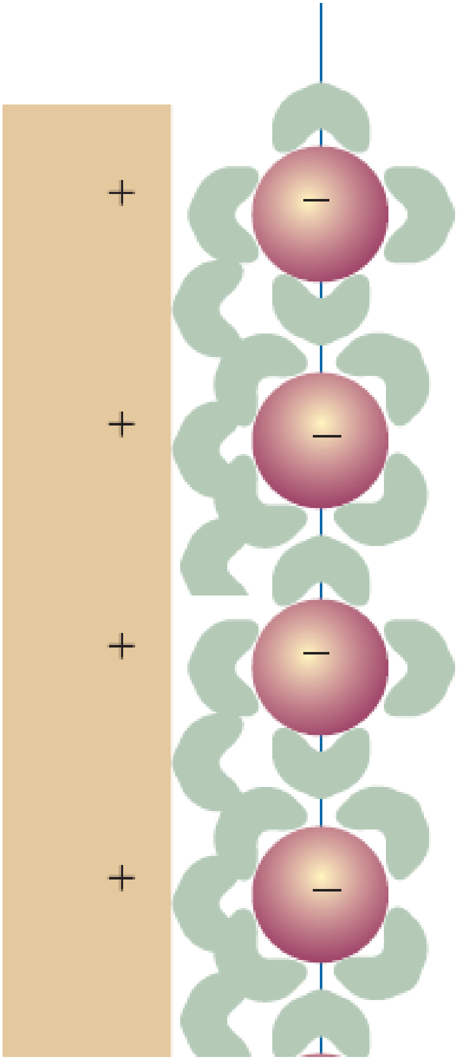
$$H_2O_{(l)} = 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad E = -1{,}23\ V, pH = 7$$

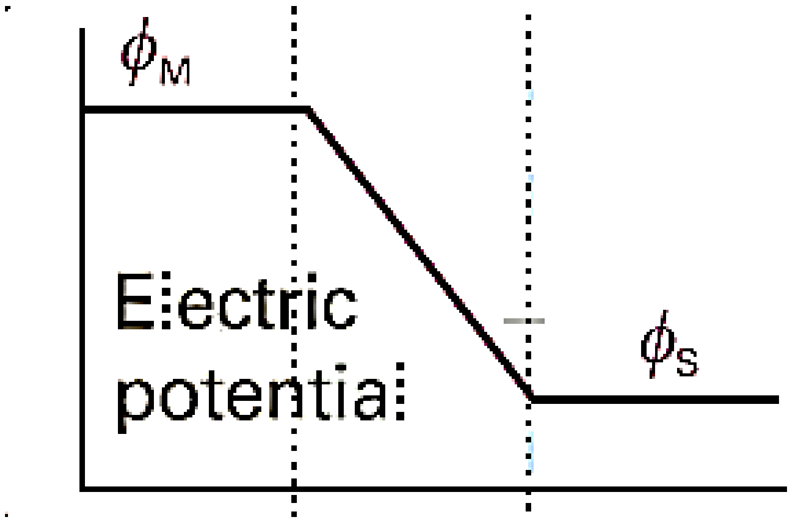
não espontâneo

Para ocorrer a eletrólise da água precisamos aplicar cerca de 1,8 V, e não 1,23 V!

Sobrepotencial oriundo
da polarização,
transporte de íons, etc...

Interface eletrodo-solução

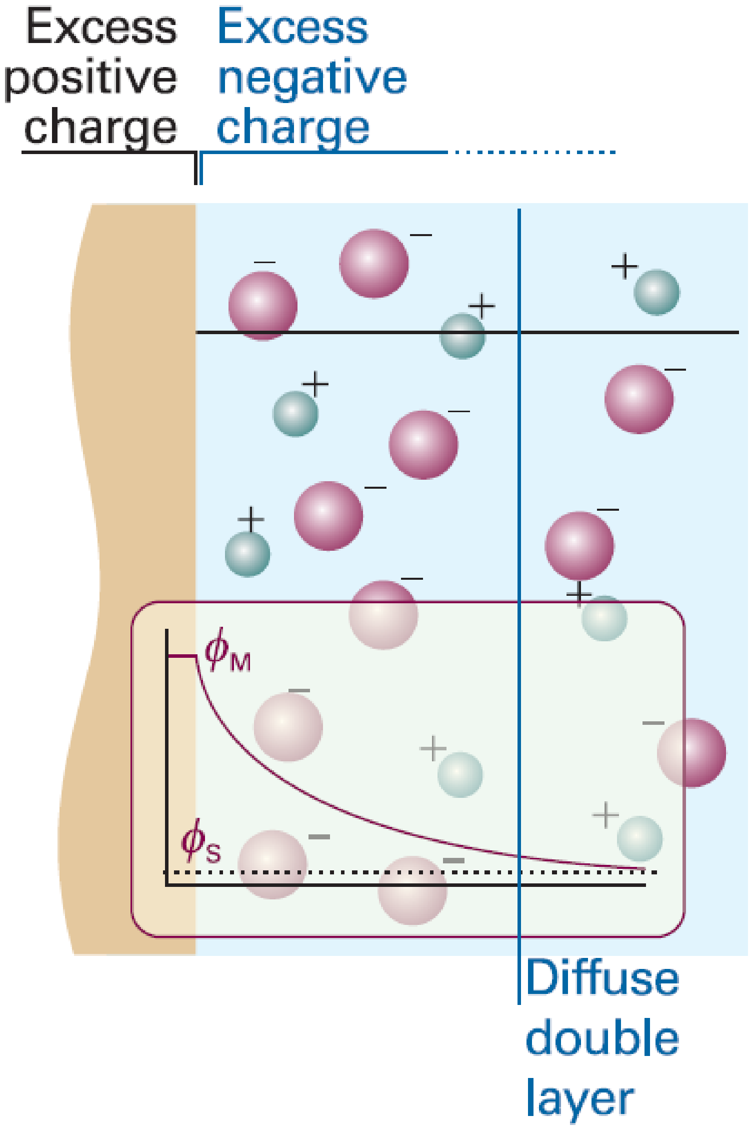




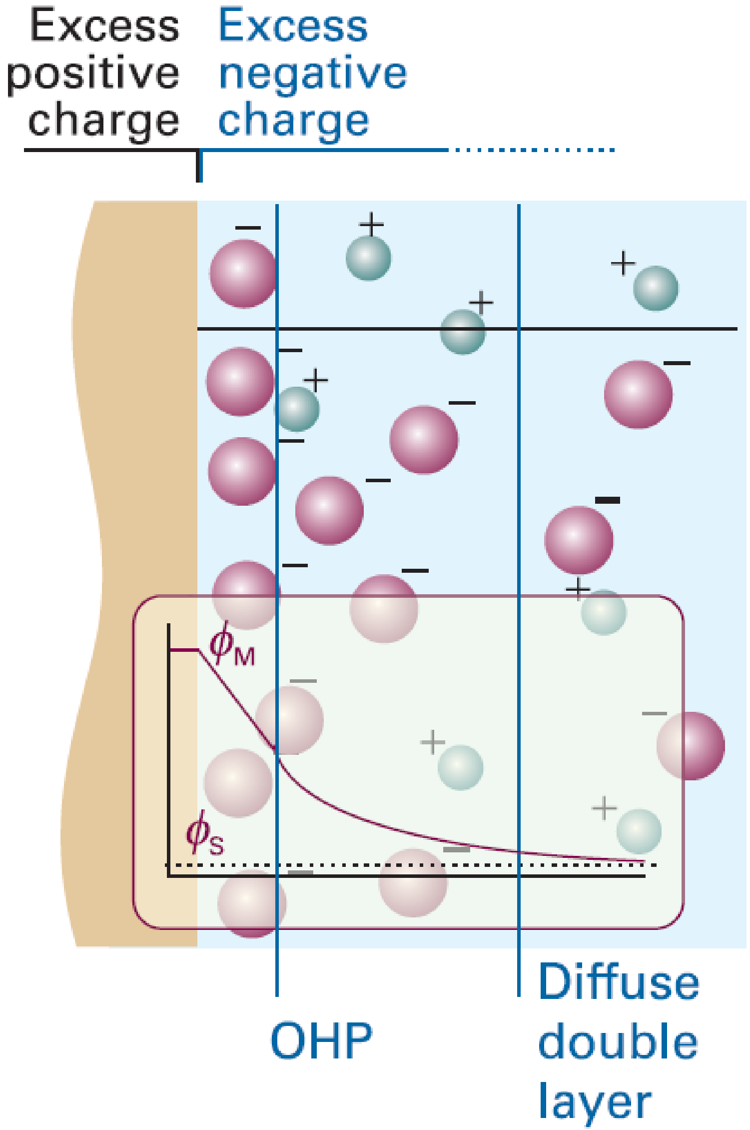
Modelo da camada de Helmholtz
– camada fixa de contra-íons

Outros modelos ...

Interface eletrodo-solução



Gouy-Chapman



Stern

Sobrepotencial

Sobrepotencial é gerado por efeitos que requerem trabalho para que ocorram:

- Ativação
- Queda ôhmica
- Polarização por concentração

Energia que deve ser fornecida para eletrólise, na forma de energia livre, deverá compensar a não-espontaneidade do processo e o sobrepotencial associado ao sistema!