

## FUNDAMENTOS DE ELETROQUÍMICA

CRITÉRIO DE ESPONTANEIDADE E EQUILÍBRIO NA  
PRESENÇA DE TRABALHO ÚTIL ( $w'$ )  
(TRABALHO ELÉTRICO)

$$-dG \geq dw' \quad \text{ou} \quad -\Delta G \geq w'$$

RELAÇÃO DE VARIAÇÃO DE ENERGIA LIVRE  
E TRABALHO ÚTIL (ELÉTRICO)

PILHA ELETROQUÍMICA: DISPOSITIVO QUE PRODUZ  
TRABALHO ELÉTRICO

$$w' \equiv w_{\text{ELÉTRICO}} \leq -\Delta G \quad \text{ou} \quad dw_{\text{el}} \leq -dG$$

TRABALHO ELÉTRICO

$$-dw_{\text{el}} = E dc$$

↑  
DIFERENÇA DE POTENCIAL

←  
DIFERENCIAL DE CARGA

## REAÇÃO DE PILHA

CONSIDERE 1 MOL DE REAÇÃO COM TRANSFERÊNCIA  
DE  $n$  ELÉTRONS

$$\text{ASSIM } n \mathcal{F} \mathcal{E} \leq -\Delta G$$

$\mathcal{F}$ : CARGA DE 1 MOL ELÉTRONS

$\mathcal{F}$ : CONST. DE  
FARADAY

96484,56 COULOMB  
MOL<sup>-1</sup>

FURÇA ELETROMOTRIZ DA PILHA ( $\mathcal{E}_{REV.}$ )

$$\lim_{I \rightarrow 0} \mathcal{E} = \mathcal{E}_{REV} \quad (\text{POTENCIAL REVERSÍVEL})$$

$\uparrow$   
CORRENTE ASSIM:

$$n \mathcal{F} \mathcal{E}_{REV} = -\Delta G$$

VAMOS USAR  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{REV}$

A FORÇA ELETROMOTRIZ DE UMA PILHA É UMA  
PROPRIEDADE INTENSIVA QUE NÃO DEPENDE DA  
QUANTIDADE OU TAMANHO DA PILHA.

$$\mathcal{E} = -\frac{\Delta G}{n \mathcal{F}}$$

## ESPONTANEIDADE E EQUILÍBRIO EM PILHAS

$$\mathcal{E} = - \frac{\Delta G}{n \mathcal{F}}$$

$\Delta G$	$\mathcal{E}$	REAÇÃO DA PILHA
-	+	ESPONTÂNEA
+	-	NÃO ESPONTÂNEA
0	0	EM EQUILÍBRIO

## EQUAÇÃO DE NERNST

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (1)$$

Q: quociente  
Atividades ou  
concentrações

### REAÇÃO GLOBAL



Reagentes      Produtos

$a_R$                    $a_P$   
Atividade              Atividade

$$Q = \frac{a_P^b}{a_R^a} \approx \frac{[P]^b}{[R]^a}$$

↑  
VALOR FORA DO EQUILÍBRIO

DEFININDO O POTENCIAL PADRÃO DA PILHA ( $E^\circ$ )  
QUANDO TODAS AS ATIVIDADES DE PRODUTOS  
E REAGENTES SÃO UNITÁRIAS

$$-nF E^\circ = \Delta G^\circ \quad (2)$$

(2)  $\rightarrow$  (1)

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

EQ. DE NERNST

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

25°C  
298 K

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

(\*)  $\left\{ \begin{array}{l} E^\circ_{\text{PILHA}} : \text{A PARTIR VALORES TABELADOS} \\ \text{DOS POTENCIAIS DE REDUÇÃO} \\ \text{DE ELETRODO} \\ Q : \text{CONDIÇÃO EXPERIMENTAL USADA} \end{array} \right.$

# PILHA DE DANIELL

DIAGRAMA



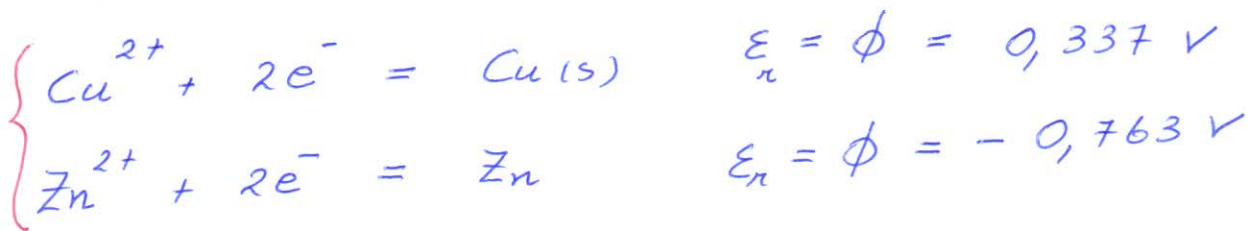
$$\mathcal{E} = \left[ \phi_{\text{CATODO (+)}} - \phi_{\text{ANODO (-)}} \right]$$

DIFERENÇA DOS  
POTENCIAIS  
REDUÇÃO  
DAS SEMI-REAÇÕES

$$\mathcal{E} = \phi_{\text{DIREITA}} - \phi_{\text{ESQUERDA}} \quad (\text{REPRESENTAÇÃO})$$

$\phi$ : POTENCIAL REDUÇÃO

TABELADOS



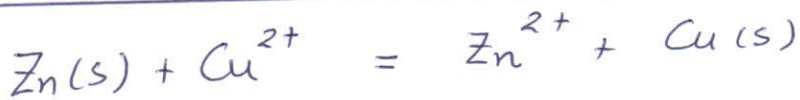
REAÇÕES



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



$$\mathcal{E}^{\circ} = 1,1 \text{ V}$$



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

QUESTÃO: Como podemos variar a  
Força Eletromotriz da Pilha?

RESPOSTA: Variando  $Q$  ou a composição

EXEMPLO

PARA A PILHA DE DANIEL



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn}^{2+} a=0,1 \sim [\text{Zn}^{2+}] \approx 0,1 \text{ mol/L} \\ \text{Cu}^{2+} a=0,5 \sim [\text{Cu}^{2+}] \approx 0,5 \text{ mol/L} \end{array} \right.$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \log_{10} \left( \frac{0,1}{0,5} \right)$$

$$\mathcal{E} = 1,10 - \frac{0,0592}{2} \log \left( \frac{1}{5} \right) = 1,12 \text{ V}$$



## CÁLCULO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO ( $K_{eq}$ )

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

mas

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

Assim:

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

ou

$$K_{eq} = e^{n\tilde{F}\mathcal{E}^\circ/RT}$$

QUANDO  $\mathcal{E}^\circ > 0$  (POSITIVO)  $K_{eq} > 1$

(Se conhecemos  $\mathcal{E}^\circ$  calculamos  $K_{eq}$ )

Aplicando para a pilha de Daniell  $25^\circ\text{C} \equiv 298\text{K}$

$$\mathcal{E}^\circ = \frac{0,0592}{n} \log K_{eq} = 1,10\text{V} \quad n = 2$$

$$\log K_{eq} = 2,20 / 0,0592 \Rightarrow K_{eq} = 1,54 \times 10^{37}$$

MUITO ELEVADO

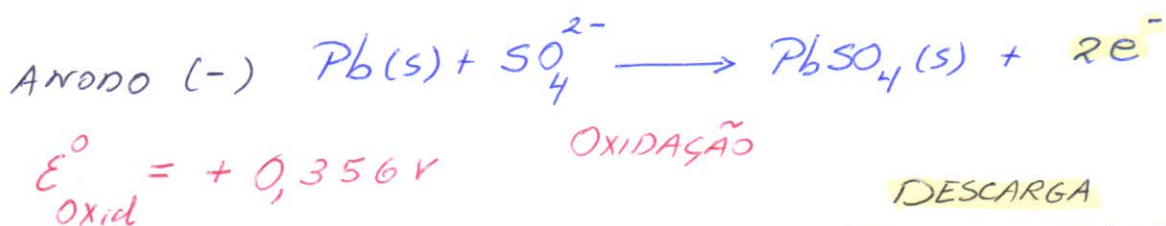
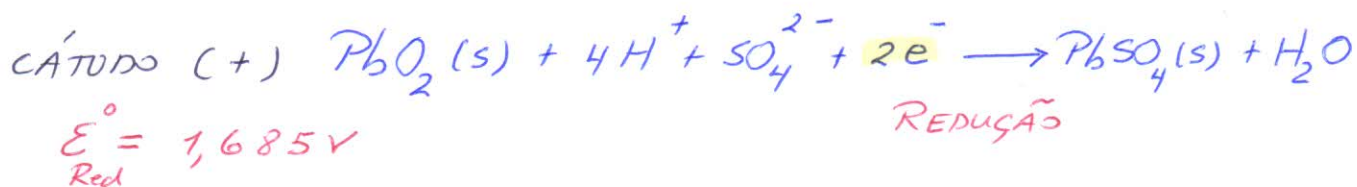
DESLOCADO COMPLETAMENTE

PARA PRODUTOS

## BATERIAS (ACUMULADOR)

SÃO SISTEMAS ELETROQUÍMICOS (PILHAS) COM ALTA CAPACIDADE DE ACUMULAR (CARGA) E REALIZAR TRABALHO ELÉTRICO (DESCARGA).

BATERIA DE CHUMBO (Pb) ÁCIDA ( $H_2SO_4$ )



DESCARGA  
(REALIZA TRABALHO ELÉTRICO)

$$E_{med}^{\circ} = -E_{OXID}^{\circ}$$

$$E^{\circ} = 1,685 - (-0,356) = 2,04V$$

CARGA: SENTIDO INVERSO COM APLICAÇÃO DE UM POTENCIAL  $> 2,04V$

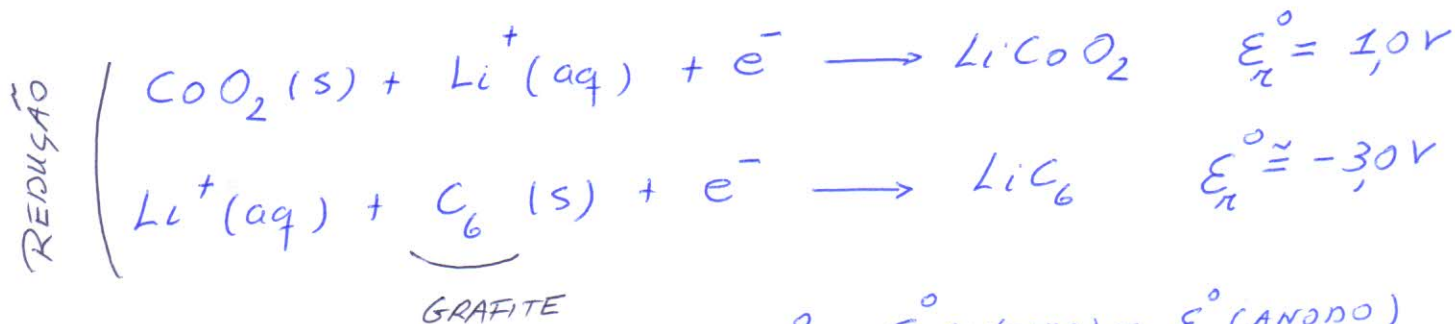
ATENÇÃO:

POLO	DESCARGA	CARGA
+	CÁTODO	ÂNODO
-	ÂNODO	CÁTODO



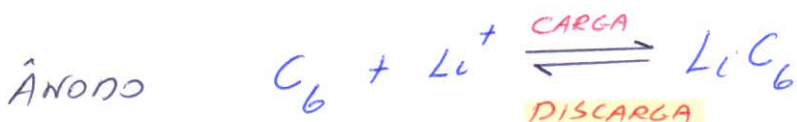
# BATERIA DE ÍON LÍTIO (CELULAR)

## SEMI-REAÇÕES



$$E^{\circ} = E_{\pi}^{\circ}(\text{CÁTODO}) - E_{\pi}^{\circ}(\text{ÂNODO})$$

$$E^{\circ} \approx 4,0\text{V}$$



“BATERIA DE INTERCALAÇÃO DE ÍON LÍTIO”

## CÉLULAS COMBUSTÍVEL

Reações de oxidação de combustíveis são realizadas em células eletroquímicas (pilhas) gerando um potencial elétrico e portanto trabalho elétrico (maior eficiência)

$$W_{el} = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S = -\Delta H + \underbrace{Q_{rev}}$$

CALOR TROCADO

REVERSIVELMENTE

$$W_{el} = -\Delta H \left( 1 - \underbrace{Q_{rev}/\Delta H} \right)$$

PEQUENO

$$W_{el} \leq -\Delta H \quad \begin{array}{l} \text{ENTALPIA DE UMA REAÇÃO} \\ \text{TRANSFORMADA EM TRABALHO} \\ \text{ELÉTRICO} \end{array}$$

MÁQUINAS TÉRMICAS (RESTRIÇÃO EFICIÊNCIA CARNOT)

$$W_{el} \approx -\Delta H \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)$$

REND. TÉRMICO

$T_1$  = FUNTE QUENTE

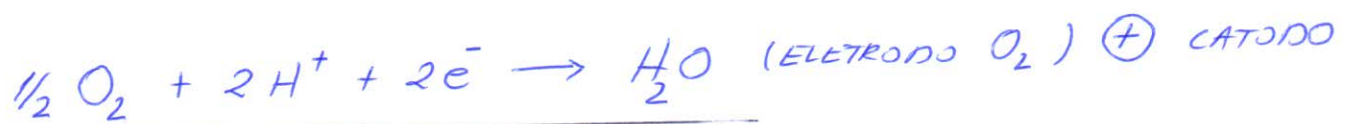
$T_2$  = FUNTE FRIA

$T_1 > T_2$

EXEMPLO: REAÇÃO COMBUSTÃO DO  
HIDROGÊNIO (H<sub>2</sub>)



SEMI-REAÇÕES EM CÉLULA COMBUSTÍVEL



$$E^\circ = 1,23 - 0,0 = 1,23 \text{ V}$$

REAÇÃO	kJ/mol	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta H^\circ$	$T\Delta S^\circ$	$E^\circ$ (V)
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(l)$		237	286	-49	1,23
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}(l)$		1325,4	1367	-41,4	1,15
ETANOL					