

Para todas as questões, assuma $T=298K$.

$2,3 * 298 R/F = 0,059$

$298 R/F = 0.02562$ $\ln(x)/\log(x) = 2.303$

$F=96500 \text{ C/mol}_{\text{elétrons}}$

$R=8,31 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

EQUILÍBRIOS E REAÇÕES ELETROQUÍMICAS – POTENCIAL ELETROQUÍMICO

- As reações eletroquímicas envolvem elétrons como reagentes ou como produtos. Assim, eles precisam ser transportados e abrigados em algum lugar. Idem para os íons. Assim, a reação eletroquímica exige um condutor elétrico e um condutor de íons (não considere, nesta questão, as reações redox, que podem não ter um condutor de elétrons). Perguntas: a) a reação eletroquímica pode ocorrer sem uma interface? b) O condutor de elétrons precisa participar da reação?
R: Se considerarmos um sistema com anodo e catodo separados no espaço, então tanto a reação no anodo como aquela no catodo exigem interface (v. pg 3 da apostila). Se considerarmos reações redox, não é necessário.
- No equilíbrio eletroquímico, existe uma diferença de potencial entre o condutor elétrico e o condutor de íons. Ou seja, existe um desequilíbrio elétrico. Ele é compensado por qual outro desequilíbrio? **R: Pelo desequilíbrio químico.**
- Por que os metais são bons condutores elétricos e aceitam excessos ou faltas de elétrons? Por que a água dissolve íons facilmente? **R: Veja a primeira videoaula.**
- Dê um exemplo de equilíbrio eletroquímico que não envolva o condutor de elétrons como reagente ou como produto. **R: $Fe^{+3} + e^- = Fe^{+2}$ (v. pg 11 da apostila, e primeira videoaula)**
- O potencial de equilíbrio de uma reação eletroquímica depende das atividades dos participantes, e da temperatura. Em que condições é montada a tabela de potenciais-padrão? **R: Atividades unitárias e CNTP**
- Por que o potencial do equilíbrio $H^+ + e^- = 0,5 H_2$ é zero? Por que foi necessário estabelecer uma referência arbitrária? **R: Escolha arbitrária. Porque o eletrodo de referência também tem uma ddp em relação à solução. (v. pg 9 da apostila)**

EQUAÇÃO DE NERNST

- Qual a equação que indica o potencial de equilíbrio em função das atividades? **R: Nernst**
- Que valores de atividade atribuímos usualmente (como aproximações) para: a) metais puros; b) água quase pura; c) um gás em uma mistura gasosa; d) um íon em uma solução.
R: a) 1 b) 1 c) pressão parcial d) concentração em mols por litro
- Calcule o potencial de um eletrodo de níquel em presença de solução aquosa com 10^{-2} mols/litro de íons Ni^{2+} . O níquel fica mais nobre ou menos nobre do que se estivesse diante de solução com 1 mol/litro destes íons? Bate com sua intuição? **R: $E=-0,250-2,3 RT/(2F) \log(1/0,01)=-0,309V$. Fica menos nobre (com $c=1 \text{ mol/L}$, $E = E^\circ=-0,250V$)**
- Faça isso para dois metais em presença de diferentes íons, e calcule a FEM da pilha.
R: Veja pg 6 da apostila.

EQUILÍBRIO EM PILHAS

- Um sistema eletroquímico foi construído através da associação de dois eletrodos.
Eletrodo E1: fio de platina imerso em solução com pH igual a 3, na qual é borbulhado H_2 a uma pressão P_1 .
Eletrodo E2: fio de platina imerso em solução com pH igual a 3, na qual é borbulhado

H₂ a uma pressão P₂.

Considere que ambas as soluções são desaeradas e que P₁ > P₂.

Pergunta-se: a) Haverá formação de pilha com o conjunto descrito acima? Explique. b) Caso sim, qual a equação que permite calcular a fem? c) Caso sim, qual dos eletrodos será o catodo do sistema? d) Caso sim, se aumentarmos a pressão do eletrodo imerso na solução com maior pressão de hidrogênio, o que acontecerá com a fem desta pilha?

R: Seja a reação $2H^+ + 2e^- = H_2$ $E^\circ = 0$ V

Eletrodo E1: $E_1 = E^\circ - 2,3 RT/(2F) \log(P1/0,001^2)$

Eletrodo E2: $E_2 = E^\circ - 2,3 RT/(2F) \log(P2/0,001^2)$

Vamos tentar $E_1 - E_2 = [- 2,3 RT/(2F) \log(P1/0,001^2)] - [- 2,3 RT/(2F) \log(P2/0,001^2)] =$
 $= 2,3 RT/(2F) \log(P2/P1) < 0$ (pois $P2/P1 < 1$)

Assim, teremos FEM > 0 se FEM = E₂ - E₁. Portanto, E2 será o catodo (como esperado, pois a menor pressão favorece a reação para a direita, ou seja, a reação catódica).

Aumentar P₁ aumentará a FEM.

12. Uma pilha foi formada por dois eletrodos de zinco imersos em solução de sulfato de zinco, ZnSO₄. O eletrodo E1 foi imerso em solução de ZnSO₄ 0,2M e o eletrodo E2 em solução de ZnSO₄ 1,5M. Pede-se: a) Qual desses eletrodos formará o anodo da pilha? Justifique sua resposta. b) Determine a FEM da pilha. (Se necessitar de algum potencial de equilíbrio padrão, procure na internet ou na apostila.)

R: Seja a reação $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ $E^\circ = -0,763$ V

Eletrodo E1: $E_1 = E^\circ - 2,3 RT/(2F) \log(1/0,2)$

Eletrodo E2: $E_2 = E^\circ - 2,3 RT/(2F) \log(1/1,5)$

Vamos tentar $E_1 - E_2 = [- 2,3 RT/(2F) \log(1/0,2)] - [- 2,3 RT/(2F) \log(1/1,5)] =$
 $= 2,3 RT/(2F) \log(0,2/1,5) < 0$

Assim, teremos FEM > 0 se FEM = E₂ - E₁. Portanto, E2 será o catodo (como esperado, pois a maior concentração de íon favorece a reação para a direita, ou seja, a reação catódica).

$FEM = E_2 - E_1 = 2,3 RT/(2F) \log(1,5/0,2)$

13. Uma pilha foi construída por um eletrodo de ferro e um eletrodo de zinco, imersos em solução aerada contendo 10⁻² M de Fe²⁺ e pH igual a 6,0, sem íons de Zn. Para essas condições pede-se: a) Qual a FEM da pilha inicialmente formada por este sistema? b) Se o ar do eletrólito for totalmente consumido com o uso da pilha, o anodo continuará sendo corroído? (Se necessitar de algum potencial de equilíbrio padrão, procure na internet ou na apostila.)

R: Veja o exemplo da pg 12 da apostila. A tabela agora seria:

	reação	E ^o _{EPH} (V)	atividades do lado reduzido	atividades do lado oxidado	quociente de atividades	z	E _{EPH} (V)	
oxidação	1	Fe → Fe ²⁺ + 2e ⁻	-0,44	1	10 ⁻²	1 ¹ / 10 ⁻²	2	-0,50
	2	Zn → Zn ²⁺ + 2e ⁻	-0,763	1	10 ⁻⁶	1 ¹ / (10 ⁻⁶) ¹	2	-0,940
	3	4OH ⁻ → O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻	0,401	10 ⁻⁸ (pH=6)	1 e 1	(10 ⁻⁸) ⁴ / 1 ¹ .1 ²	4	0,874
redução	4	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,44	1	10 ⁻²	1 ¹ / 10 ⁻²	2	-0,50
	5	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻	0,401	10 ⁻⁸ (pH=6)	0,2 e 1	(10 ⁻⁸) ⁴ / 0,2 ¹ .1 ²	4	0,864
	6	H ⁺ + e ⁻ → 0,5 H ₂	0	1	10 ⁻⁶ (pH=6)	1 ^{0,5} / (10 ⁻⁶) ¹	1	-0,355

FEM = 0,864 - (-0,940) = 1,804V

FEM após esgotamento do ar = -0,355 - (-0,940) = 0,585V

(no exercício da apostila, a principal reação catódica após o esgotamento do oxigênio era a redução de Cu^{2+} ; no presente caso, a redução de Fe^{2+} terá potencial menor que a redução de H^+ e portanto esta última é quem definirá a FEM)

14. Uma pilha foi construída por um eletrodo de ferro e um eletrodo de zinco, imersos em solução não-aerada contendo 10^{-2} M de Fe^{2+} , pH igual a 6,0 e uma quantidade desconhecida de íons de Zn. A FEM da pilha formada é 0,4V. Determine a atividade dos íons Zn^{2+} .

R: Veja o exemplo da pg 12 da apostila. A tabela agora seria:

		reação	E°_{EPH} (V)	atividades do lado reduzido	atividades do lado oxidado	quociente de atividades	z	E_{EPH} (V)
oxidação	1	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,44	1	10^{-2}	$1^1 / 10^{-2}$	2	-0,50
	2	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,763	1	x	$1^1 / x^1$	2	
	3	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	0,401	10^{-8} (pH=6)	1 e 1	$(10^{-8})^4 / 1^1 \cdot 1^2$	4	0,874
redução	4	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	1	10^{-2}	$1^1 / 10^{-2}$	2	-0,50
	5	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 0,5 \text{H}_2$	0	1	10^{-6} (pH=6)	$1^{0,5} / (10^{-6})^1$	1	-0,355

$$\text{FEM} = -0,355 - (-0,763 - 2,3 \text{ RT}/2\text{F} \log(1/x)) = -0,355 + 0,763 + 2,3 \text{ RT}/2\text{F} \log(1/x)$$

$$\text{FEM} = 0,400\text{V}$$

$$2,3 \text{ RT}/2\text{F} \log(1/x) = 0,400 + 0,355 - 0,763 \quad \log(1/x) = -0,008 * 2\text{F} / (2,3 \text{ RT}) = -0,271$$

$$1/x = 0,536 \quad x = 1,87 \text{ mols/L}$$

DIAGRAMA DE POURBAIX

15. Se traçarmos uma curva E versus pH para uma reação $\text{Me}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{Me}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (para uma dada concentração de Me^{2+}), qual a direção da reação para situações acima da curva? E abaixo?

R: V. pg 19 da apostila.

Acima da curva: para a esquerda (favorecido Me_2O_3)

Abaixo da curva: para a esquerda (favorecido Me^{2+})

16. Se fizermos o mesmo para uma reação $\text{Me}^{+3} + \text{e}^- = \text{Me}^{+2}$, o pH afeta a direção da reação? Para um potencial maior que o de equilíbrio, a reação é favorecida para a esquerda ou para a direita?

R: O pH não afeta. Para potencial maior que o de equilíbrio, é favorecida a reação anódica (ou seja, para a esquerda). V. pg 19 da apostila.

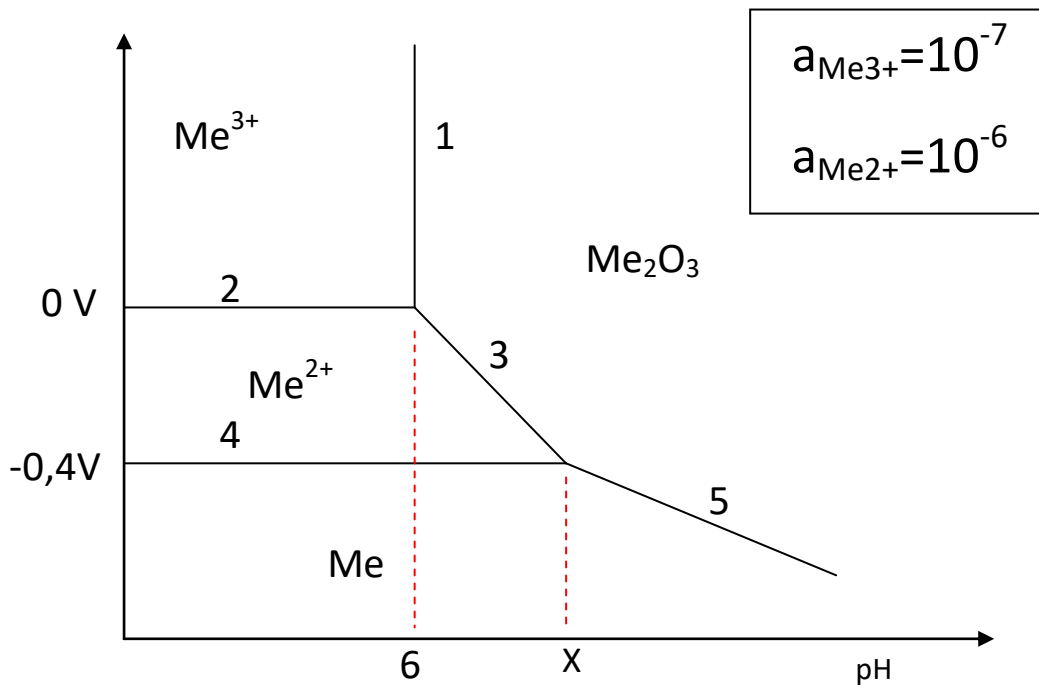
17. Se fizermos o mesmo para uma reação $2 \text{Me}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Me}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+$, o potencial afeta a direção da reação? Para um pH maior que o de equilíbrio, a reação é favorecida para a esquerda ou para a direita?

R: O potencial não afeta. Para pH maior que o de equilíbrio, a reação é favorecida para a direita. V. pg 9 da apostila.

18. Mostre que, nas reações do diagrama da Figura 2.21 da apostila, a reação 2 é uma combinação das reações 1 e 3 (e vice-versa). Obs.: A Figura é 1.21.

R: Basta somar as reações.

19. Seja o seguinte diagrama de Pourbaix, em temperatura ambiente, para as atividades indicadas:



- a) Escreva os cinco equilíbrios b) Qual o valor de x? c) Para $\text{pH} = 4$ e $E = 0,1\text{V}$, existe Me^{2+} na solução? d) Redesenhe o diagrama para $a_{\text{Me}^{3+}} = 10^{-8}$ e $a_{\text{Me}^{2+}} = 10^{-6}$
 Para $T = 298\text{K}$, podemos usar $E = E^0 - (0,059/z) \log Q$ (logaritmo decimal)

R:

a) Veja pg 19 da apostila. A reação 5 é uma combinação das reações 3 e 4.

b) Para calcular x, obtenha E^0 da reação 3 aplicando Nernst para $\text{pH}=6$ e $E=0,0\text{V}$.



$$0,0 = E^0 - (2,3 \text{ RT} / 2 \text{ F}) \log \left(\frac{(10^{-6})^2}{(10^{-6})^6} \right)$$

Tendo o valor de E^0 , utilize Nernst agora para $E = -0,4\text{V}$, com o pH como incógnita.

$$-0,4 = E^0 - (2,3 \text{ RT} / 2 \text{ F}) \log \left(\frac{(10^{-6})^2}{(10^{-\text{pH}})^6} \right)$$

c) Sim, existe, mas em concentração menor que 10^{-6} .

d) Calcule os valores de E^0 das reações 2, 3, 4 e, e da constante de equilíbrio da reação 1.