

Química-Física I

Aula 31-32

- Eletroquímica



17. Eletroquímica

17.1 Generalidades

A eletroquímica trata de reações químicas e processos físicos com elas relacionadas (e.g. movimentos de iões em solução) que envolvem transferência de eletrões. É uma área de grande potencial para o desenvolvimento de fontes de energia limpas e a Termodinâmica tem uma importância capital neste âmbito. De facto as reações eletroquímicas:

- Podem ocorrer **espontaneamente** e ser eventualmente utilizadas para produzir energia elétrica.
- **Não sendo espontâneas**, podem ser promovidas pela aplicação de uma diferença de potencial, gastando energia para produção de produtos, que são muitas vezes difíceis ou impossíveis de obter por outras vias.

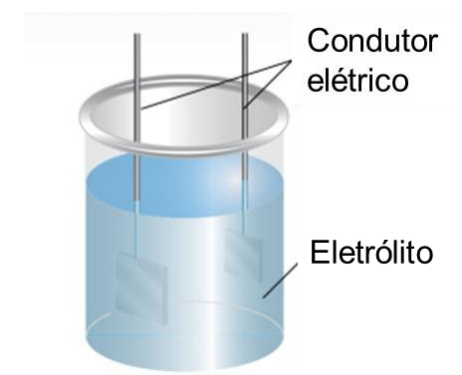
A importância da Termodinâmica neste campo torna-se óbvia atendendo a que permite:

- Avaliar quantitativamente a tendência para que uma dada reação eletroquímica ocorra espontaneamente.
- Prever a energia que pode ser produzida numa reação espontânea, ou que é necessário dispendir para promover uma reação não espontânea.
- Caracterizar a condição de equilíbrio que determina o rendimento da reação.

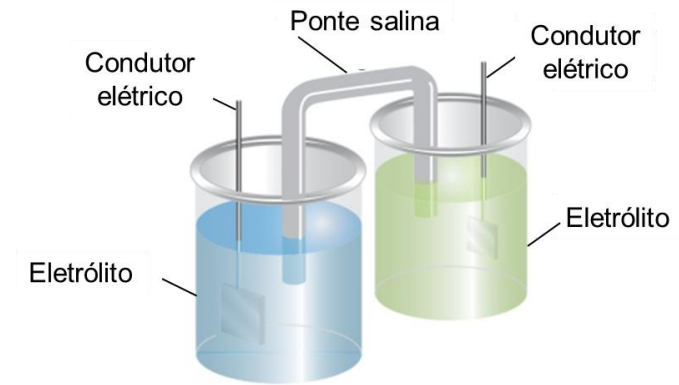
Um aspeto central é, também, como veremos, o facto de a **diferença de potencial** gerada por uma célula eletroquímica ser **proporcional à energia de Gibbs da reação** que está na base do funcionamento dessa célula. É claro que essa proporcionalidade também se verifica quando está em causa a diferença de potencial que deve ser aplicada a uma célula para promover uma reação não espontânea.

Tanto as reações espontâneas como as não espontâneas são estudadas em células eletroquímicas (Figura 30.1).

- Uma **célula eletroquímica** consiste em dois condutores elétricos (e.g. metal ou grafite) em contacto com um **eletrólito** (um condutor iónico), que pode ser uma solução, um líquido, ou um sólido.
- O condutor elétrico e o seu eletrólito constituem um **eléctrodo**.
- A estrutura física que os contém é designada por **compartimento do eléctrodo**.
- Nos casos mais comuns, os dois eléctrodos podem estar em contacto com um único eletrólito, partilhando o mesmo compartimento (Figura 30.1a). Se os eletrólitos forem diferentes, os respetivos compartimentos podem ser ligados por uma **ponte salina**. Esta consiste numa solução eletrolítica que completa o circuito, permitindo que os iões do eletrólito se movam entre compartimentos (Figura 30.1b).



(a)



(b)

Figura 30.1. Células eletroquímicas: (a) os dois eléctrodos mergulham no mesmo eletrólito; (b) os dois eléctrodos mergulham em eletrólitos diferentes, cujos compartimentos são ligados por uma ponte salina.

17.2 Tipos de células eletroquímicas

Há dois tipos principais de células eletroquímicas (Figura 30.2):

- A **Célula galvânica** (também chamada célula voltaica), é uma célula eletroquímica que produz uma corrente elétrica como um resultado da ocorrência de uma reação espontânea.
- A **Célula eletrolítica** é uma célula eletroquímica na qual uma reação não espontânea é promovida por uma fonte externa de corrente contínua.

As pilhas de mercúrio, níquel-cádmio ('nicad') e de lítio, usadas correntemente para alimentar equipamentos elétricos, são exemplos de células galvânicas, e produzem eletricidade como resultado de reações químicas espontâneas entre substâncias que as constituem.

Exemplos de células eletrolíticas incluem os sistemas usados para produzir hidrogênio e oxigênio por eletrólise da água, ou para obter alumínio a partir de seu óxido (Al_2O_3) no processo Hall-Herault. A eletrólise é, também, o único processo comercialmente viável para a produção de flúor.

É ainda de notar que os processos de transferência de elétrons que ocorrem na respiração e na fotossíntese, podem ser modelados por células eletroquímicas, nas quais os elétrons são transferidos entre proteínas.

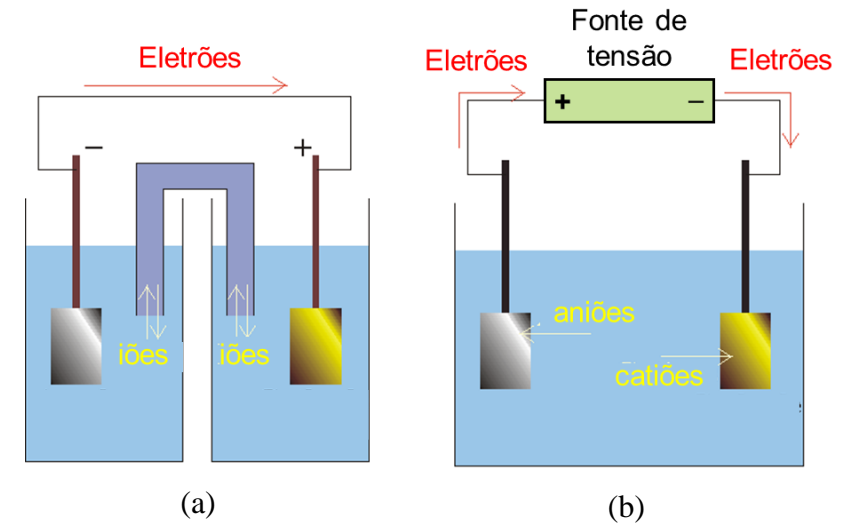


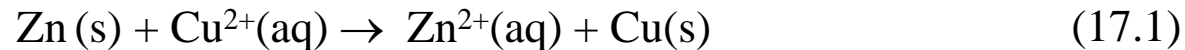
Figura 30.2. Os dois tipos principais de células eletroquímicas: (a) célula galvânica; (b) célula eletrolítica.

17.3 Semi-reações de eléctrodo

A Figura 30.3 ilustra observações realizadas mergulhando condutores metálicos de cobre e zinco numa solução aquosa de sulfato de cobre. Quando a solução contacta apenas com o fio de cobre (Figura 30.3a) não se observa nenhuma transformação. Mergulhando, em seguida, um fio de zinco (Figura 30.3b) também não se nota qualquer diferença apreciável. Porém, se ambos os fios forem ligados por meio de um condutor externo (Figura 30.3c), observa-se imediatamente que :

- O zinco dissolve-se e o fio de zinco vai ficando mais fino.
- O cobre deposita-se e o fio de cobre engrossa.
- É possível detetar passagem de corrente no circuito externo por meio de um amperímetro.

As observações anteriores são resultado da ocorrência da reação espontânea:



A reação pode, no entanto, ser revertida (originando a dissolução de Cu e a deposição de Zn), aplicando uma diferença de potencial suficientemente elevada entre os dois condutores.

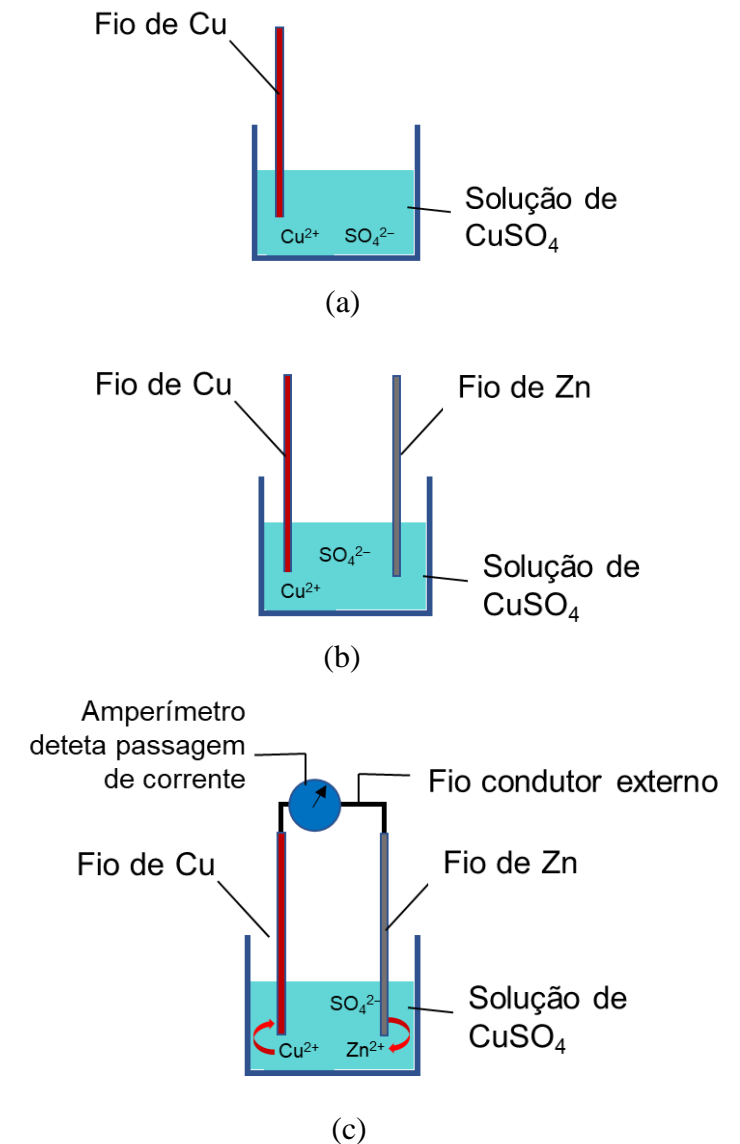


Figura 30.3. Resultados das observações realizadas mergulhando condutores de cobre e zinco numa solução aquosa de sulfato de cobre.

Um aspeto importante, comum a reações como a (17.1), é o facto de poderem ser decompostas em duas semi-reações, onde a transferência de eletrões (e^-) está explicitamente representada. No caso da reação (17.1) as semi-reações são:



A reação (17.2), que corresponde a uma perda de eletrões por parte do zinco, designa-se por **oxidação**. A reação (17.3), em que o cobre ganha eletrões, designa-se por **redução**. A reação (17.1) é um exemplo de **reação redox**, isto é uma reação que combina um processo de oxidação com outro de redução.

A decomposição de reações redox em duas semi-reações é apenas conceptual, uma vez, que a oxidação não se verifica sem a redução. No entanto as semi-reações podem ocorrer em compartimentos separados. Basta, para isso, que esses compartimentos façam parte de um circuito elétrico envolvendo uma ponte salina, que permite a circulação de iões, e um conductor externo que liga os fios metálicos dos elétrodos.

Quando são listadas individualmente, as semi-reações são normalmente escritas como reduções. Podem envolver apenas transferência de eletrões, como no exemplo acima:



ou serem também acompanhadas por transferência de átomos:

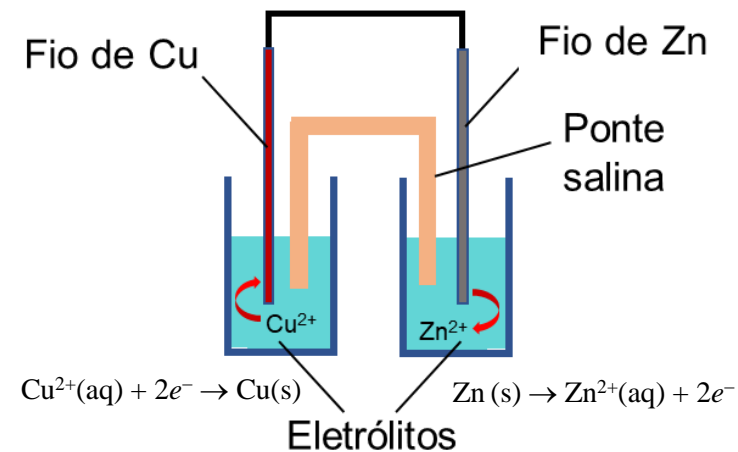
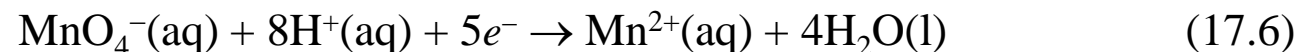


Figura 30.4. As reações redox possuem uma particularidade: as duas semi-reações em que podem ser decompostas não necessitam ocorrer no mesmo recipiente.

As espécies oxidadas e reduzidas formam um par redox representado pela abreviatura Ox/Red. Assim, por exemplo, escreve-se Cu^{2+}/Cu ou Zn^{2+}/Zn para designar os pares redox constituídos por Cu^{2+} e Cu e, Zn^{2+} e Zn .

O quociente reacional de uma semi-reação escreve-se como para qualquer outra reação, mas omitindo os eletrões. Assim, por exemplo, para a redução do dinucleótido de nicotinamida e adenina (NAD, Figura 30.5):



tem-se que:

$$Q = \frac{[\text{NADH}]}{[\text{NAD}^+][\text{H}^+]} \quad (17.8)$$

17.4 Notação para representar células galvânicas

A notação usada para representar células galvânicas pode ser ilustrada com base na reação (17.1):

1. O ânodo é colocado do lado esquerdo
2. O símbolo “|” separa duas fases
3. O símbolo “||” separa os dois elétrodos.
4. Dentro da mesma fase as diferentes espécies são separadas por vírgulas (e.g. $|\text{A}(\text{aq}), \text{H}^+(\text{aq})|$)

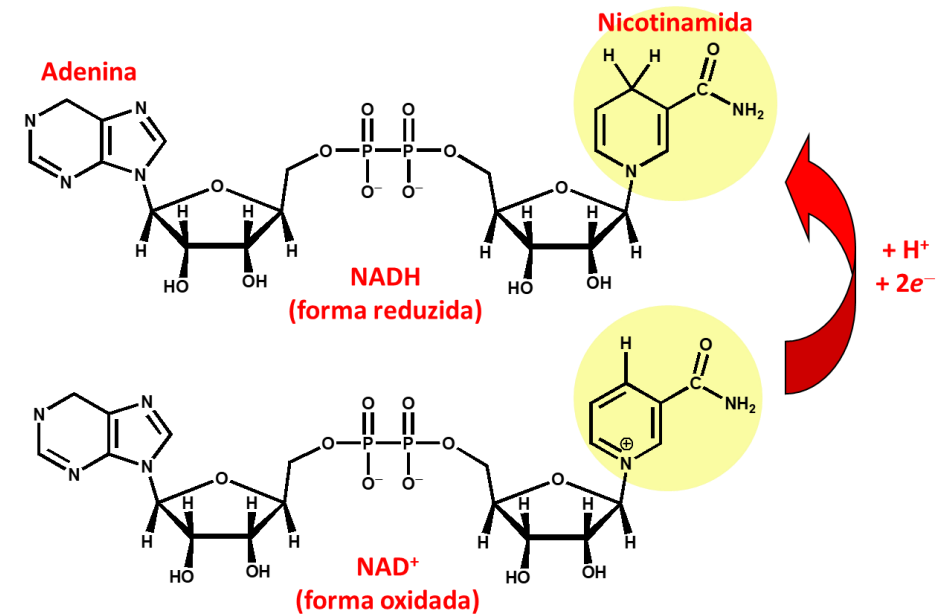
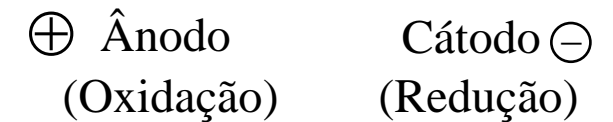
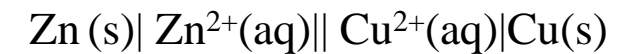


Figura 30.5. O dinucleótido de adenina e nicotinamida (NAD) é um cofator central para o metabolismo. Encontrado em todas as células vivas, o NAD é designado dinucleótido porque consiste em dois nucleótidos unidos por grupos fosfato. Um nucleótido contém uma nucleobase de adenina e o outro nicotinamida. NAD existe em duas formas: uma forma oxidada abreviada como NAD^+ e uma forma reduzida designada pelo crónimo NADH.

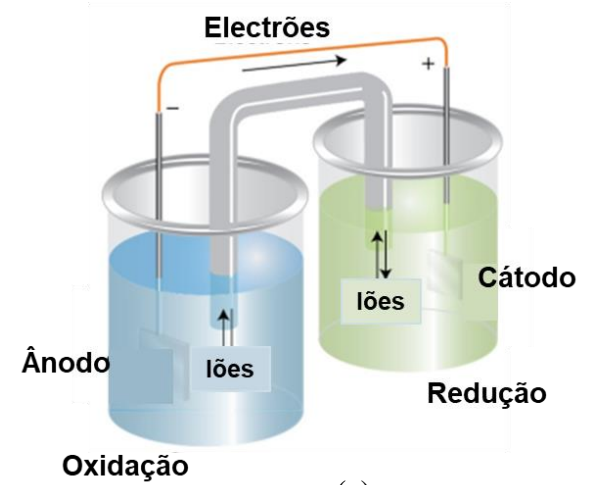


17.5 Reações nos eletrodos

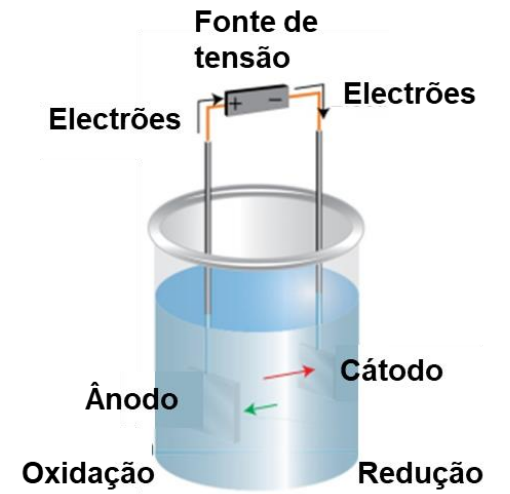
Por convenção, numa célula eletroquímica, o eletrodo onde ocorre a oxidação é designado por **ânodo** e aquele onde a redução acontece é denominado **cátodo**.

Numa **célula galvânica**, os eletrões liberados no ânodo viajam através do circuito externo (Figura 30.6a). Reentram novamente na célula através do cátodo, onde provocam redução. Uma vez que os eletrões carregados negativamente tendem a deslocar-se para regiões de maior potencial (mais positivo), o fluxo de corrente no circuito externo, é do ânodo para o cátodo. A eletroneutralidade é preservada nos eletrólitos pelo fluxo de catiões e aniões em direções opostas através da ponte salina.

Numa **célula eletrolítica** (Figura 30.6b), o ânodo é, também, por definição, o local da oxidação. Para que isso aconteça, neste caso, os eletrões devem ser retirados às espécies existentes no compartimento do ânodo. Assim, numa célula eletrolítica o ânodo deve ser ligado ao terminal positivo da fonte de tensão. Analogamente, para que os eletrões sejam cedidos às espécies que sofrem redução, o cátodo deve ser ligado ao terminal negativo da fonte de tensão.



(a)



(b)

Figura 30.6. Fluxo de cargas numa (a) célula galvânica e (b) numa célula eletrolítica,

17.6 Potencial de eléctrodo: equação de Nernst.

Como vimos o trabalho máximo, w , que não é do tipo expansão-compressão, realizado num processo reversível que ocorre a pressão e temperatura constantes, é igual à variação de energia de Gibbs que acompanha o processo. Consideremos o caso de uma reacção genérica:



à qual correspondem as semi-reacções:



Neste caso pode escrever-se que o trabalho máximo associado à realização da reacção (17.9) corresponde a:

$$w = \Delta_r G \quad (17.12)$$

onde $\Delta_r G$ representa a variação de energia de Gibbs que acompanha a conversão de A e B^{v+} em A^{v+} e B.

Por outro lado, w_{\max} está também relacionado com a força eletrostática F exercida sobre a carga q transportada entre os eléctrodos, separados por uma distância x , quando a reacção ocorre. De facto, por definição, o trabalho, w , é dado pelo produto de uma força F por um deslocamento x .

$$w = Fx \quad (17.13)$$

A força F exercida sobre a carga q pela diferença de potencial E existente entre os eléctrodos é dada por:

$$F = \frac{Eq}{x} \quad (17.14)$$

De (17.13) e (17.14) resulta que o trabalho máximo realizado quando a carga q se move em condições de reversibilidade através da diferença de potencial E , é dado por:

$$w = \frac{Eq}{x} x = Eq \quad (17.15)$$

Quando a reacção (17.9) ocorre:

- Por cada mole de reagente convertido em produto, vN_A electrões são transferidos do agente redutor A para o agente oxidante B^{v+} .
- A carga transferida é:

$$q = vN_A(-e) = -vF \quad (17.16)$$

onde $N_A = 6.022140857 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ é o número de Avogadro, $e = 1.602176621 \times 10^{-19} \text{ C}$ é a carga elementar e $F = N_A e = 9.648533289 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ é a constante de Faraday (e não a força). O sinal “-” é necessário pois a carga do electrão é negativa. Substituindo (17.16) em (17.15) obtém-se:

Substituindo (17.16) em (17.15) obtém-se:

$$w = -vFE \quad (17.17)$$

Combinando (17.17) e (17.12) conclui-se que:

$$\Delta_r G_m = -vFE \quad (17.18)$$

ou, para condições padrão:

$$\Delta_r G_m^\circ = -vFE^\circ \quad (17.19)$$

onde E° representa o potencial da célula em condições padrão. Tendo em conta as relações (17.18) (17.19) e a equação:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln Q \quad (17.20)$$

onde $\Delta_r G_m^\circ$ representa a energia de Gibbs molar padrão e Q o quociente reacional, conclui-se que:

$$-vFE = -vFE^\circ + RT \ln Q$$

donde:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{vF} \ln Q \quad (17.21)$$

A equação (17.21) é a **equação de Nernst**. Não é mais do que a tradução da equação (17.20) para a eletroquímica, onde se medem diretamente potenciais de célula, E , e não valores de $\Delta_r G$.

Tendo em conta que no equilíbrio $\Delta_r G = 0$ e, consequentemente:

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K \quad (17.22)$$

então, da equação (17.19) vem:

$$-vFE^\circ = -RT \ln K \quad (17.23)$$

$$E^\circ = \frac{RT}{vF} \ln K \quad (17.24)$$

Esta equação mostra que **podem determinar-se constantes de equilíbrio com base em medidas de potenciais de célula padrão**.

Para além disso, tendo em conta os critérios de espontaneidade e equilíbrio anteriormente discutidos, tem-se que:

$\Delta_r G_m = -vFE$

- $\Delta_r G_m < 0 \Rightarrow E > 0 \Rightarrow$ Processo espontâneo
- $\Delta_r G_m = 0 \Rightarrow E = 0 \Rightarrow$ Equilíbrio
- $\Delta_r G_m > 0 \Rightarrow E < 0 \Rightarrow$ Processo não espontâneo

$\Delta_r G_m^\circ = -vFE^\circ$

- $\Delta_r G_m^\circ < 0 \Rightarrow E^\circ > 0 \Rightarrow K > 1$ Equilíbrio deslocado para os produtos
- $\Delta_r G_m^\circ = 0 \Rightarrow E^\circ = 0 \Rightarrow K = 1$
- $\Delta_r G_m^\circ > 0 \Rightarrow E^\circ < 0 \Rightarrow K < 1$ Equilíbrio deslocado para os reagentes

17.7 Potencial padrão de elétron

Cada elétron tem uma contribuição característica para o potencial global de uma célula galvânica. A compilação dos potenciais padrão de elétron, na chamada série eletroquímica, constitui uma ferramenta muito importante para discutir e racionalizar reações redox.

Embora não seja possível medir a contribuição absoluta de um único elétron, é possível estabelecer uma escala relativa de potenciais padrão de elétron, convencendo que $E^\circ = 0$ para um elétron que se toma como padrão. O elétron especialmente selecionado para esse efeito é o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE), representado na Figura 30.7.

O potencial padrão, $E^\circ(\text{Ox/Red})$, de um par redox específico Ox/Red é então medido numa célula galvânica em que, se convencionou que o elétron padrão de hidrogênio está sempre situado à esquerda, quer seja ânodo, quer seja cátodo. O elétron correspondente ao par redox cujo potencial padrão se deseja determinar é colocado à direita. Se esse par redox for, por exemplo, Ag^+/Ag , a célula escreve-se:



Para calcular o potencial padrão de uma célula formada por qualquer par de elétrons, toma-se a diferença:

$$E^\circ = E_D^\circ - E_E^\circ \quad (17.25)$$

Admitindo que $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$, podem determinar-se potenciais padrão para diferentes semi-reações padrão de elétron. O conjunto desses valores constitui a série eletroquímica.

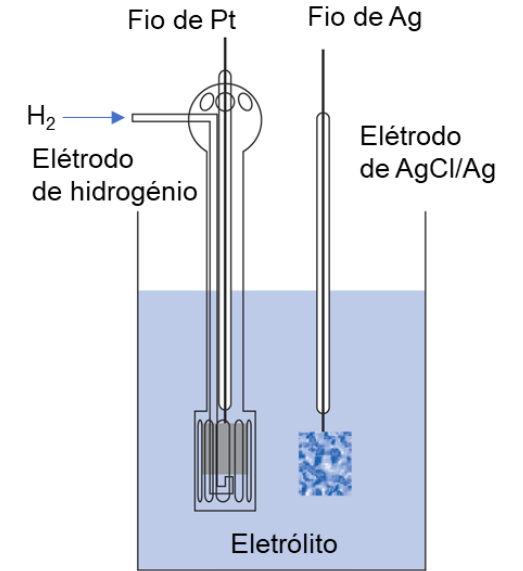


Figura 30.7. elétron padrão de hidrogênio e elétron de prata/cloreto de prata.

Para obter E° de uma semi-reação:

1. Constroi-se uma célula galvânica constituída pelo elétrodo de hidrogénio e um elétrodo baseado no par redox cujo potencial padrão se pretende medir.
2. Mede-se o potencial da célula em condições que se aproximam o mais possível de um circuito aberto. Isto consegue-se usando um voltímetro de alta impedância, que permite medir a diferença de potencial entre os elétrodos, E , em condições em tais que a corrente que circula no circuito externo é extremamente baixa. Dessa forma, a reação avança de forma tão lenta que o processo pode ser considerado reversível.
3. Tendo em conta a equação de Nernst:

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

uma vez conhecido E , o valor de Q pode também ser calculado, uma vez que as concentrações das espécies na mistura reacional são conhecidas por quem preparou as soluções. Sabidos E e Q pode-se obter o valor do potencial padrão da célula E° :

$$E^\circ = E + \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

4. No caso da célula acima indicada $E^\circ = +0.80$ V. Tendo em conta que:

$$E^\circ = E_D^\circ - E_E^\circ$$

se $E_E^\circ = E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0$ vem:

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0.80 \text{ V}$$

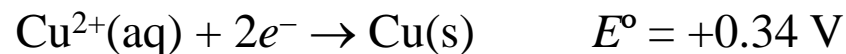
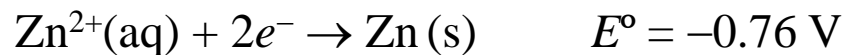
17.8 Série eletroquímica

A Tabela 17.1 mostra um exemplo de série eletroquímica. Numa série eletroquímica as reações:

- São escritas como reduções
- Estão organizadas por ordem decrescente de E° , com o agente oxidante mais forte no topo (F_2 , no caso da Tabela 17.1) e o redutor mais forte na base (Li^+). O caráter oxidante decresce e o caráter redutor aumenta do topo para a base.

Quando se quer prever que reação acontecerá espontaneamente entre dois pares redox é muito útil usar a mnemónica “o baixo reduz o alto”. O procedimento para escrever uma reação redox no sentido espontâneo pode ser ilustrada para a reação (17.1)

1. Escrevem-se as semi-reações como reduções indicando os respectivos valores de E° .

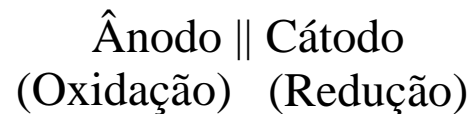


2. O baixo reduz o alto e oxida-se. Por isso, o zinco vai-se oxidar e o cobre vai-se reduzir.

Tabela 17. 1 Potenciais de elétrodo padrão a 298.15 K

| Agente oxidante | | Agente redutor | E°/V |
|-------------------------|-----------|----------------------------------|---------------------------|
| F_2 | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow 2 F^-$ | +2.87 |
| $S_2O_8^{2-}$ | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow 2 SO_4^{2-}$ | +2.05 |
| Au^+ | $+ e^-$ | $\rightarrow Au$ | +1.69 |
| Pb^{4+} | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow Pb^{2+}$ | +1.67 |
| Ce^{4+} | $+ e^-$ | $\rightarrow Ce^{3+}$ | +1.61 |
| $MnO_4^- + 8 H^+$ | $+ 5 e^-$ | $\rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$ | +1.51 |
| Cl_2 | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow 2 Cl^-$ | +1.36 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+$ | $+ 6 e^-$ | $\rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$ | +1.33 |
| $O_2 + 4 H^+$ | $+ 4 e^-$ | $\rightarrow 2 H_2O$ | +1.23, +0.81 at pH = 7 |
| Br_2 | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow 2 Br^-$ | +1.09 |
| Ag^+ | $+ e^-$ | $\rightarrow Ag$ | +0.80 |
| Hg_2^{2+} | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow 2 Hg$ | +0.79 |
| Fe^{3+} | $+ e^-$ | $\rightarrow Fe^{2+}$ | +0.77 |
| I_2 | $+ e^-$ | $\rightarrow 2 I^-$ | +0.54 |
| $O_2 + 2 H_2O$ | $+ 4 e^-$ | $\rightarrow 4 OH^-$ | +0.40, +0.81 at pH = 7 |
| Cu^{2+} | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow Cu$ | +0.34 |
| $AgCl$ | $+ e^-$ | $\rightarrow Ag + Cl^-$ | +0.22 |
| $2 H^+$ | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow H_2$ | 0, Por definição |
| Fe^{3+} | $+ 3 e^-$ | $\rightarrow Fe$ | -0.04 |
| $O_2 + H_2O$ | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow HO_2^- + OH^-$ | -0.08 |
| Pb^{2+} | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow Pb$ | -0.13 |
| Sn^{2+} | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow Sn$ | -0.14 |
| Fe^{2+} | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow Fe$ | -0.44 |
| Zn^{2+} | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow Zn$ | -0.76 |
| $2 H_2O$ | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow H_2 + 2 OH^-$ | -0.83, -0.42 at pH = 7 |
| Al^{3+} | $+ 3 e^-$ | $\rightarrow Al$ | -1.66 |
| Mg^{2+} | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow Mg$ | -2.36 |
| Na^+ | $+ e^-$ | $\rightarrow Na$ | -2.71 |
| Ca^{2+} | $+ 2 e^-$ | $\rightarrow Ca$ | -2.87 |
| K^+ | $+ e^-$ | $\rightarrow K$ | -2.93 |
| Li^+ | $+ e^-$ | $\rightarrow Li$ | -3.05 |

3. Atendendo a que a convenção de escrita de células galvânicas requer:



a célula deverá ser escrita na forma:



4. Se a escrita estiver correta o potencial padrão da célula deve ser positivo ($E^\circ > 0$) o que significa que o equilíbrio está deslocado para os produtos. Mas, para além disso, na maior parte dos casos o processo será também espontâneo pois o termo E° dominará a contribuição do quociente reacional tornando E positivo.
5. Tendo em atenção que:

$$E^\circ = E_D^\circ - E_E^\circ$$

para o exemplo que estamos a tratar vem:

$$E^\circ = +0.34 - (-0.76) = 1.10 \text{ V} > 0$$

6. Conclui-se assim, que a célula acima indicada obedece corretamente à convenção de escrita.

17.9 Variação de E° com o pH

Há semi-reações que envolvem prótons, como, por exemplo:



$$E^\circ = -0.11 \text{ V a } 298.15 \text{ K}$$

Nestes casos os potenciais padrão dependem do pH. Na reação (17.26) em que H^+ é reagente um aumento de pH corresponde a uma diminuição de $[\text{H}^+]$, originando uma menor tendência para a reação se deslocar para os produtos com redução de NAD^+ . Este efeito pode ser previsto pela equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{NADH}}}{a_{\text{NAD}^+} a_{\text{H}^+}} \quad (17.27)$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{NADH}}}{a_{\text{NAD}^+}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{NADH}}}{a_{\text{NAD}^+}} + \frac{RT}{2F} 2.303 \log a_{\text{H}^+}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{NADH}}}{a_{\text{NAD}^+}} - \frac{RT}{2F} 2.303 \text{pH} \quad (17.28)$$

17.10 Potenciais padrão no estado padrão biológico (E ou E^\ominus)

A relação entre potenciais nos estados padrão termodinâmico convencional e biológico, pode também ser ilustrada com base na reação (17.26). Tal como anteriormente mencionado, o potencial padrão, E^\ominus , corresponde a uma situação em que as atividades de todas as espécies envolvidas na reação são unitárias, o que, neste caso corresponde a: $a_{\text{NADH}} = a_{\text{NAD}^+} = a_{\text{H}^+} = 1$. Por seu lado no estado padrão biológico: $a_{\text{NADH}} = a_{\text{NAD}^+} = 1$ e $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$, ou seja pH = 7. Como vimos, a equação (17.28) estabelece que:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{NADH}}}{a_{\text{NAD}^+}} - \frac{RT}{2F} 2.303 \text{pH} \quad (17.28)$$

No estado padrão biológico $a_{\text{NADH}} = a_{\text{NAD}^+} = 1$, $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ (pH = 7) e $E = E^\oplus$. Substituindo estes dados na equação (17.28) vem:

$$E^\oplus = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \underbrace{\frac{1}{1}}_{=0} - \frac{RT}{2F} 2.303 \times 7 \quad (17.29)$$

No caso da reação (17.26) o potencial no estado padrão termodinâmico convencional é $E^\ominus = -0.11$ V. Tendo em conta que $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, conclui-se que a 298 K:

$$E^\oplus = -0.11 - \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96485} \times 2.303 \times 7 = -0.32 \text{ V}$$

17.11 Determinação de grandezas termodinâmicas

A) Determinação $\Delta_r G_m^\circ$

Uma vez que:

$$\Delta_r G_m^\circ = -vFE^\circ \quad (17.30)$$

A determinação de potenciais padrão, E° , conduz diretamente a $\Delta_r G_m^\circ$.

B) Determinação $\Delta_r S_m^\circ$

Tendo em conta que:

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T\Delta_r S_m^\circ \quad (17.31)$$

e admitindo que $\Delta_r H_m^\circ$ e $\Delta_r S_m^\circ$ não variam com a temperatura, então:

$$\frac{d\Delta_r G_m^\circ}{dT} = -\Delta_r S_m^\circ \Rightarrow \Delta_r S_m^\circ = vF \frac{dE^\circ}{dT} \quad (17.32)$$

A equação (17.27) indica que é possível obter $\Delta_r S_m^\circ$ com base na medida de E° em função da temperatura. Se apenas estiverem disponíveis dois valores de E° , virá:

$$\Delta_r S_m^\circ = vF \frac{E^\circ(T_2) - E^\circ(T_1)}{T_2 - T_1} \quad (17.33)$$

A equação (17.28) permite concluir que, conforme ilustrado na Figura 30.8:

- $\Delta_r S_m^\circ > 0 \Rightarrow E^\circ$ aumenta com a temperatura
- $\Delta_r S_m^\circ < 0 \Rightarrow E^\circ$ diminui com a temperatura

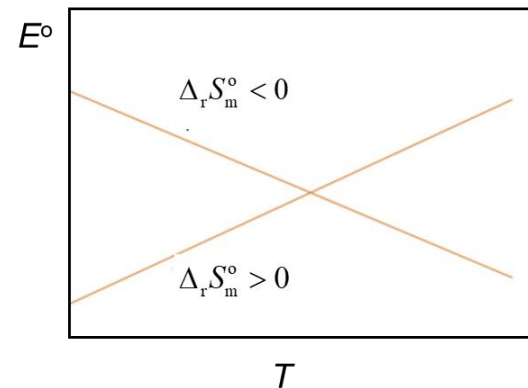


Figura 30.8. O aumento ou diminuição do potencial padrão de uma célula galvânica com temperatura depende da entropia padrão da reação.

C) Determinação $\Delta_r H_m^\circ$

Da equação (17.31) vem:

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r G_m^\circ + T\Delta_r S_m^\circ \quad (17.34)$$

Conclui-se, assim, que, uma vez conhecidos $\Delta_r G_m^\circ$ e $\Delta_r S_m^\circ$ a equação anterior permite obter $\Delta_r H_m^\circ$.