

Unidade III

Equilíbrio químico

Nesta unidade estudaremos os conceitos de avanço da reação, equilíbrio químico e a relação entre equilíbrio químico e energia de Gibbs . A partir dessa relação iremos definir a constante de equilíbrio e estudar a influência da composição, temperatura e pressão no estado de equilíbrio.

Aula 8

Equilíbrio químico

Objetivos

Ao final dessa aula, você deverá ser capaz de:

- conceituar avanço de uma reação e equilíbrio químico;
- descrever o equilíbrio químico como um estado de equilíbrio dinâmico;
- interpretar gráficos que traduzem a variação da concentração em função do tempo, para cada um dos componentes de uma mistura reacional;
- prever a espontaneidade de uma reação considerando a posição de equilíbrio
- relacionar a constante de equilíbrio com a energia de Gibbs padrão da reação;
- escrever as expressões do quociente reacional e da constante de equilíbrio de uma reação em função da composição da mistura, seja o sistema ideal ou não;
- prever a resposta do equilíbrio às mudanças nas condições do sistema e aplicá-la para aumentar ou diminuir o rendimento de uma reação;
- aplicar o princípio de Le Chatelier e a lei de van 't Hoff;
- realizar cálculos envolvendo constantes de equilíbrio.

Introdução

As reações químicas que ocorrem de maneira espontânea na natureza são aquelas com as quais estamos mais familiarizados. Todos nós já vimos um prego enferrujar, o fermento formar bolhas quando o colocamos na massa de bolo, a maçã escurecer na nossa salada de frutas, o leite azedar. Algumas destas reações são mais rápidas, outras mais lentas, mas todas têm em comum o fato de acontecerem, queiramos ou não. Elas simplesmente ocorrem porque são espontâneas. O mais extraordinário disto tudo é que podemos prever se uma reação será espontânea ou não, sem que para isto precisemos ficar “olhando” ou estudando experimentalmente estas reações.

A Termodinâmica nos informa que se efetuarmos o cálculo da energia de Gibbs de uma dada reação podemos claramente afirmar se ela irá ou não acontecer. Assim se nosso cálculo der um valor negativo para ΔG , ela será espontânea. Note, entretanto, que ser espontânea não significa ocorrer rapidamente. Ela pode ocorrer em segundos ou em séculos e isto, infelizmente, não podemos prever a partir da Termodinâmica. Veremos estes aspectos mais tarde, quando formos estudar a cinética das reações.

Prever que uma reação é espontânea não significa que ela irá ocorrer até que todo o reagente tenha se transformado em produto. Frequentemente detectamos ainda a presença do reagente, quando não observamos mais nenhuma formação do produto. Nesse estado, não registramos mais nenhuma alteração nas propriedades físico-químicas do sistema, pois as concentrações

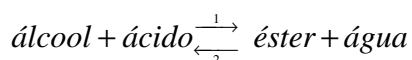
das espécies químicas (reagentes e produtos) não estão variando. Dizemos, então, que o sistema está em equilíbrio químico.

Se mudarmos as condições da reação (temperatura, pressão e composição) podemos alterar o ponto de equilíbrio. Por isso, uma questão que sempre se coloca é: — Como controlar as reações de modo a aumentar o rendimento da formação de um produto que desejamos ou diminuir a produção de outro que é indesejável? Para tentar responder a essa questão, precisamos saber mais sobre o equilíbrio químico e os efeitos de alguns fatores sobre esse.

Equilíbrio químico: um equilíbrio dinâmico

Como podemos saber se uma reação já aconteceu totalmente ou quando ela já atingiu o equilíbrio? Visualmente pode parecer complicado definir o ponto exato em que a reação deixou de formar mais produtos. Podemos imaginar que o ponto de equilíbrio seja aquele em que as concentrações não variam mais.

Um exemplo típico de equilíbrio químico é constituído pelas reações inversas - esterificação/hidrólise:



Assim que colocamos em contato um álcool e um ácido, a reação entre eles começa a ocorrer. Inicialmente, esta reação acontece com a velocidade v_1 , a qual depende da concentração dos reagentes e da temperatura. No mesmo instante, a velocidade v_2 , da reação de hidrólise é nula devido à não presença dos produtos. À medida que esterificação ocorre, a velocidade v_1 diminui devido ao consumo dos reagentes. Simultaneamente, o aparecimento dos produtos leva a um aumento da velocidade da hidrólise. Como resultado dessas variações, depois de algum tempo as duas velocidades se igualam e o sistema atingirá o equilíbrio químico. Uma ilustração deste processo está mostrada na figura 8.1, na qual são representadas as variações da quantidade de matéria de cada espécie presente em função do tempo.

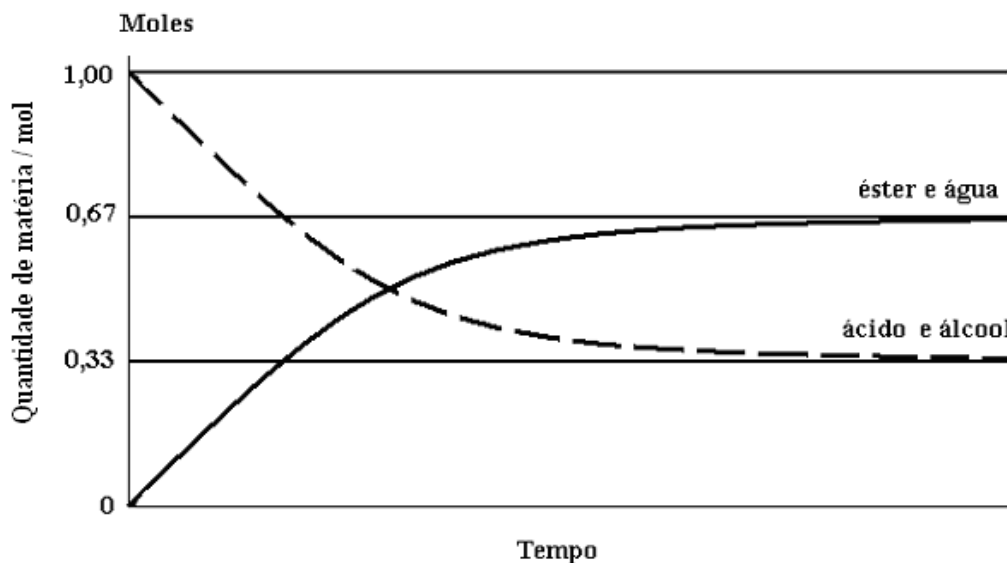


Figura 8. 1: Variação da quantidade de matéria dos reagentes e produtos em função do tempo da reação de esterificação, quando inicialmente são colocados em contato um mol de álcool e um mol de ácido.

Quando o sistema atinge o equilíbrio químico, o número de moléculas de reagentes e produtos é mantido constante, mas, as reações direta e inversa continuam a acontecer. Entretanto, elas se compensam exatamente e por isso o equilíbrio é atingido e não observamos mais nenhuma mudança nas propriedades físico-químicas do sistema.

Atividade 8. 1

- O que deve ocorrer quando colocamos água em um éster?
- Esboce o gráfico da variação da quantidade de matéria dos reagentes e produtos em função do tempo da reação de hidrólise.

Exercício resolvido 8. 1:

A noção de equilíbrio é empregada para sistemas químicos estudados a nível macroscópico. Esta mesma noção poderia ser empregada a nível microscópico, isto é, por exemplo, considerando um equilíbrio com um pequeno número de moléculas ou até mesmo uma única molécula de cada reagente?

Resposta: Não, a noção de equilíbrio químico não tem sentido a nível microscópico. Um estado de equilíbrio será sempre definido do ponto de vista estatístico, para sistemas contendo muitas moléculas. Aliás, as grandezas relacionadas com o equilíbrio (H, G, P, T, ...) são sempre definidas quando se trata de um grande número de moléculas.

Equilíbrio Químico e a Termodinâmica.

Atenção

Reveja o que você já estudou sobre energia de Gibbs, potencial químico, critérios de espontaneidade e equilíbrio.

A Termodinâmica nos diz que o ponto de equilíbrio corresponde a um mínimo no valor da energia de Gibbs para uma determinada reação.

Mas, se é desta forma, podemos pensar: — Se o equilíbrio será considerado um ponto correspondente a um mínimo de energia de Gibbs, isto significa que o valor de $\Delta_r G$ varia durante a reação.

De fato existem inúmeros valores de $\Delta_r G$ para uma determinada reação. Veja o gráfico dado na figura 8.2. Ele fornece os valores da energia de Gibbs em função do avanço da reação, representado pela letra ξ .

Anote

O valor de $\Delta_r G$ calculado para uma reação a partir dos valores tabelados, geralmente, corresponde ao valor de $\Delta_r G^0$ como ilustrado na figura 8.2. Note que esse valor não é o mesmo que se obtém quando a reação atinge o equilíbrio.

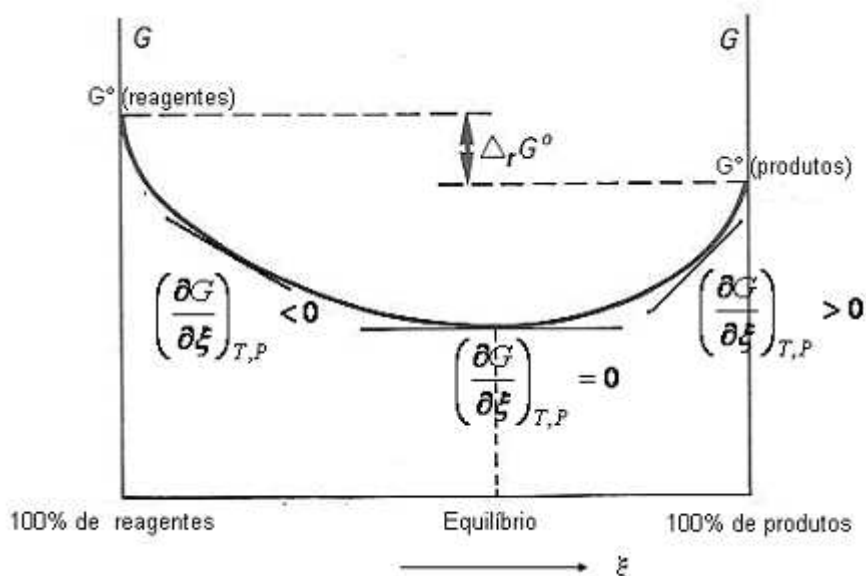


Figura 8. 2: Variação da energia de Gibbs em função do avanço da reação.

Mas, o que significa avanço de uma reação? Seria uma variável temporal que poderia ter unidades o tempo? Parece pouco provável que em Termodinâmica pudéssemos trabalhar com o tempo. Afinal acabamos de ver que não se pode fazer previsões cinéticas em Termodinâmica.

A variável ξ mede como a reação avança em quantidades de matéria. Ela mede quanto de produtos está sendo fabricado em uma determinada reação. Então diremos que uma reação está no seu início quando ela tiver produzido pouco produto ou quando ela ainda estiver produzindo produtos em quantidades mensuráveis.

A figura 8.2, mostra que inicialmente a reação se processa espontaneamente na direção dos produtos. Se observarmos a inclinação da curva, que é a derivada de G em função de ξ , veremos que $dG/d\xi$ logo no início da reação é negativo e o seu valor é grande, ou seja, a curva é bem inclinada e, aos poucos, vamos tendo uma inclinação cada vez menor. No mínimo, o valor desta inclinação é nulo e é nele que a reação está em equilíbrio. A reação não se desloca, pois não há preferência para o deslocamento para um dos dois lados da curva. Ambas as direções, a partir do ponto de equilíbrio, ou seja,

ponto de equilíbrio \rightarrow produtos

e

ponto de equilíbrio \rightarrow reagentes ,

representam relativamente aumento da energia de Gibbs ou seja o valor de $dG/d\xi$ é positivo e, portanto, não indica sentidos espontâneos para a reação.

Note também que no equilíbrio não é correto falar mais em reação espontânea, pois ela não é mais. O valor de $dG/d\xi$ que calculamos neste ponto vale zero. Todos os valores de $dG/d\xi$ que podemos calcular em vários pontos de avanço são valores de $\Delta_r G$ da reação que representam o quão próxima do equilíbrio a reação está ou se preferirmos podemos também dizer, o quão espontânea a reação é.

Para ilustrar esses conceitos e entendermos melhor a figura 8.2, consideremos a reação simples: $A \rightleftharpoons B$.

Para a transformação infinitesimal de A em B , teremos a variação do número de moles de A : $dn_A = -d\xi$ e a variação do número de moles de B : $dn_B = +d\xi$

Considerando a relação entre energia de Gibbs e os potenciais químicos das espécies A e B temos :

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi \quad (8.1)$$

$$\text{Logo, } \left[\frac{\partial G}{\partial \xi} \right]_{P,T} = \mu_B - \mu_A \quad (8.2)$$

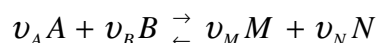
Como os potenciais químicos dependem da composição, o coeficiente angular de G mudará durante o avanço da reação. Para atingir o equilíbrio, a reação acontecerá sempre no sentido de diminuir a energia de Gibbs, como ilustrado na figura 8.2.

O equilíbrio químico será atingido quando $\mu_A = \mu_B$, logo nessas condições:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial \xi} \right]_{T,P} = 0 \quad (\text{equilíbrio químico}) \quad (8.3)$$

A constante de equilíbrio

Consideremos uma reação, na qual os reagentes e produtos formam uma solução líquida, num certo estado de avanço, representada por:



De modo análogo ao raciocínio empregado na dedução da equação 8.2, podemos escrever para essa reação

$$\left[\frac{\partial G}{\partial \xi} \right]_{P,T} = (v_M \mu_M + v_N \mu_N) - (v_A \mu_A + v_B \mu_B) \quad (8.4)$$

Considerando o que já foi estudado na aula 2, podemos escrever que o potencial químico de cada um dos constituintes A, B, M e N como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (8.5)$$

na qual μ_i^0 é o potencial químico padrão de i e a_i sua atividade.

Como o potencial químico corresponde à energia de Gibbs molar de cada espécie, a energia de Gibbs da reação, $\Delta_r G$, é dada pela diferença entre as energias de Gibbs dos produtos e as energias de Gibbs dos reagentes:

$$\Delta_r G = (v_M \mu_M + v_N \mu_N) - (v_A \mu_A + v_B \mu_B) \quad (8.6)$$

onde $v_M, v_N, v_A, v_B \dots$ são os coeficientes estequiométricos das respectivas espécies.

Anote

Comparando as equações 8.4 e 8.5, podemos escrever

$$\Delta_r G = \left[\frac{\partial G}{\partial \xi} \right]_{T,P}$$

Portanto, a energia de Gibbs da reação, $\Delta_r G$, é o coeficiente angular da curva da energia de Gibbs em função do avanço da reação. Além disso, a equação 8.6 mostra que $\Delta_r G$ é a diferença entre os potenciais químicos dos produtos e os dos reagentes na composição da mistura reacional. Portanto, $\Delta_r G$ varia com o avanço da reação e representa o quão próxima do equilíbrio a reação está.

Substituindo nessa expressão os potenciais químicos de cada espécie, pela relação dada na equação 8.5, temos

$$\Delta_r G = \left[\nu_M G_M^0 + \nu_N G_N^0 \right] - \left[\nu_A G_A^0 + \nu_B G_B^0 \right] + RT \left[\nu_M \ln a_M + \nu_N \ln a_N \right] - \left[\nu_A \ln a_A + \nu_B \ln a_B \right]$$

Que pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q \quad (8.7)$$

Na qual $\Delta_r G^0$ é a variação da energia de Gibbs padrão e Q é o quociente reacional,

$$Q = \frac{a_M^{\nu_M} \times a_N^{\nu_N}}{a_A^{\nu_A} \times a_B^{\nu_B}} \quad (8.8)$$

Atividade 8.2

Qual é a expressão de $\Delta_r G$ se todas as atividades forem iguais a 1,0? Este resultado surpreende?

Como o nome indica, Q nos fornece o quanto de reação já ocorreu e a energia de Gibbs. Pela equação 8.8, podemos inferir que Q varia de um valor pequeno no início da reação até um valor fixo no qual as quantidades reacionais não variam mais na reação e esta atinge o estado de equilíbrio.

Consideramos agora a mesma reação, mas no estado de equilíbrio. Nesse caso, sabemos que $\Delta G = 0$, portanto a partir da equação (8.7) temos:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln Q_{\text{equilíbrio}} \quad \text{ou} \quad Q_{\text{equilíbrio}} = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}} \quad (8.9)$$

nas quais $Q_{\text{equilíbrio}}$ é o quociente reacional no equilíbrio, também chamado de constante de equilíbrio da reação, K .

Fazendo $K = Q_{\text{equilíbrio}}$, a lei dos equilíbrios é então expressa pela relação:

$$K = \left(\frac{a_M^{\nu_M} \times a_N^{\nu_N}}{a_A^{\nu_A} \times a_B^{\nu_B}} \right)_{\text{no equilíbrio}} \quad (8.10)$$

e

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G^0}{RT} \quad (8.11)$$

K não possui unidade e depende das atividades dos reagentes e produtos e dos seus respectivos coeficientes estequiométricos.

No caso de reações envolvendo espécies gasosas, o quociente reacional Q e a constante de equilíbrio K são expressas em função das fugacidades dos mesmos.

A constante de equilíbrio, K , pode ser determinada de duas maneiras:

- Pelo cálculo, utilizando a equação (8.11), a partir do conhecimento de $\Delta_r G^0$ da reação determinado com as energias de Gibbs padrão de formação, $\Delta_f G_i^0$, tabelados dos produtos e reagentes.
- Pela determinação experimental, a partir da análise química do sistema no estado de equilíbrio.

Exercício resolvido 8. 2

Escreva a expressão do quociente reacional e da constante de equilíbrio da seguinte reação: $2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$

Resposta	Comentário
$Q = \frac{f_{NOCl}^2}{f_{NO}^2 \times f_{Cl_2}}$	Numerador: fugacidade do único produto NOCl elevado ao seu coeficiente estequiométrico no caso igual a 2. Denominador: fugacidade do reagente NO elevado ao respectivo coeficiente estequiométrico (2) multiplicado pela fugacidade de Cl_2
$K = \left[\frac{f_{NOCl}^2}{f_{NO}^2 \times f_{Cl_2}} \right]_{equilíbrio}$	Expressão semelhante a anterior, porém em função das fugacidades no equilíbrio

Obs: Se considerarmos os gases como ideais, podemos usar a pressão parcial de cada substância nas expressões acima, pois nesse caso $f_i = p_i$

Exercício resolvido 8. 3

As seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas?

- a) Se $\Delta_r G^0$ é positiva, a reação não pode acontecer.
- b) O estado de equilíbrio é atingido quando $\Delta_r G^0 = 0$.
- c) Se a constante de equilíbrio, K, é superior a 1, a reação é sempre espontânea.

Respostas e comentários:

- a) Falsa. Significa que ela não pode acontecer no estado padrão, mas nada impede que ela pode acontecer em outras condições ($\Delta_r G$ pode ser negativa mesmo se $\Delta_r G^0$ for positiva)
- b) Falsa. $\Delta_r G^0$ não depende do avanço de uma reação. É $\Delta_r G$ que varia com o avanço da reação e que é igual a 0 no equilíbrio.
- c) Falsa. Depende da relação entre o quociente reacional Q e a constante de equilíbrio K, pois

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

$$\text{e}$$

$$\Delta_r G^0 = - RT \ln K$$

Logo

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Portanto,

se $Q < K \Rightarrow \Delta G_r < 0 \Rightarrow$ a reação direta é espontânea,

se $Q > K \Rightarrow \Delta G_r > 0 \Rightarrow$ a reação inversa é espontânea

se $Q = K \Rightarrow \Delta G_r = 0 \Rightarrow$ a reação está em equilíbrio

Relação entre as constantes de equilíbrio

Podemos começar esta parte da aula, respondendo às três perguntas dadas a seguir, de modo a entender melhor a constante de equilíbrio.

- Existe influência da pressão e da temperatura sobre o valor da constante?

- Fatores externos como a presença de um catalisador interfere no valor da constante de equilíbrio?

- Ela possui unidades?

As duas primeiras perguntas podem ser respondidas analisando a equação 8.11. pela qual definimos a constante de equilíbrio.

Nessa definição, K deve depender apenas da temperatura. Seu valor é obtido a partir da função energia de Gibbs padrão calculada a pressão constante. Logo, K não depende da pressão. Catalisadores também não afetam o valor da constante.

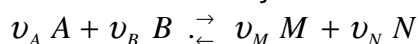
Anote

O papel do catalisador é o de aumentar a velocidade das reações direta e inversa, portanto ele diminui o tempo que o sistema leva para atingir o estado de equilíbrio, porém sem alterá-lo, isto é, ele não influencia na quantidade de produto formado.

A última pergunta pode ser respondida por meio da equação 8.10. Como podemos observar, K é expresso em função das atividades ou fugacidades de reagentes e produtos da reação e, como estas são adimensionais, qualquer relação entre elas também é. (veja também exercício resolvido 8.2)

Porém, ainda há uma questão que precisa ser discutida: a relação entre a constante de equilíbrio e as concentrações das espécies envolvidas na reação.

Vamos considerar a reação dada a seguir, na qual os reagentes e produtos estão em solução



Nesse caso, podemos usar as relações entre as atividades e as concentrações dadas pela equação 2.35 da aula 2: $a_j = \gamma_j b_j / b^\theta$, onde a_j é a atividade da espécie j , γ_j o respectivo coeficiente de atividade, b_j a concentração em mol.kg^{-1} da espécie j e $b^\theta = 1 \text{ mol kg}^{-1}$.

Substituindo os valores das atividades de cada espécie pela expressão acima, temos:

$$K = \left(\frac{a_M^{v_M} \times a_N^{v_N}}{a_A^{v_A} \times a_B^{v_B}} \right)_{eq} = \left(\frac{\gamma_M^{v_M} \times \gamma_N^{v_N}}{\gamma_A^{v_A} \times \gamma_B^{v_B}} \right)_{eq} \times \left(\frac{b_M^{v_M} \times b_N^{v_N}}{b_A^{v_A} \times b_B^{v_B}} \right)_{eq} \quad (8.12)$$

Isto é,

$$K = K_\gamma K_b \quad (8.13)$$

onde K é a constante de equilíbrio, K_γ é o quociente entre os coeficientes dos produtos e os do reagentes, K_b é o quociente dado pela relação entre os valores numéricos das concentrações dos produtos e reagentes no equilíbrio.

Pela relação entre a atividade e a concentração, podemos concluir que, assim como K , tanto K_γ como K_b são adimensionais.

Como os coeficientes de atividades dependem da composição, a equação 8.13 mostra que K_b depende também da composição, de modo a manter o valor de K constante. Para soluções diluídas ($b_j \rightarrow 0$), observamos que os valores dos coeficientes de atividades tendem a 1 ($\gamma \rightarrow 1$). Portanto, nesses casos K_b tende para K . Por isso, para simplificarmos os cálculos, comumente usamos a constante de equilíbrio expressa em concentração, K_b (ou da pressão parcial, K_p , para as espécies gasosas). Porém, temos que lembrar que os valores dos coeficientes de atividades podem ser muito diferentes de 1, mesmo para soluções diluídas, como veremos na Aula 9.

Exercício resolvido 8. 4:

a) A energia de Gibbs padrão de formação de amônia gasosa, a 298K, é 16,5 kJ/mol. Calcule a constante de equilíbrio para esta reação.

Resolução	Comentário
$\ln K = - \Delta_f G^\circ / RT$	No equilíbrio, $\Delta_f G$ é nulo e podemos usar a equação 8.11.
$\ln K = - 16,5 \times 1000 / 8,314 \times 298$	Substituímos os dados fornecidos no enunciado ($T = 298K$ e $\Delta_f G^\circ = 16,5 \times 10^3$ J/mol) e usamos $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Resposta: $K = 7640$	

b) Calcule o valor do quociente reacional de formação de amônia gasosa, quando as pressões parciais do N_2 , H_2 e NH_3 forem 3,0 bar, 1,0 bar e 4,0 bar, respectivamente.

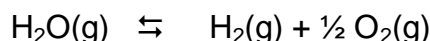
Resolução	Comentário
Escrevendo a reação: $\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$	Para calcular Q, precisamos saber a reação global de formação da amônia
Logo, $Q = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}}$ $Q = \frac{4,0}{3,0^{1/2} \cdot 1,0^{3/2}}$	Como todas as espécies envolvidas estão na fase gasosa, devemos expressar Q em função da fugacidade. Porém, para simplificar, podemos considerar que a fugacidade \approx pressão parcial de cada gás (gás ideal)
Resposta: $Q = 2,31$	

c) Qual é o significado do valor de Q encontrado para as condições do item b. Compare e analise os valores de Q e K.

Resolução	Comentário
Como $Q = 2,31$ e $K = 7640$, temos $Q \ll K$ ou seja, apenas uma percentagem pequena da reação ocorreu no ponto em que calculamos o quociente reacional para ela. A reação deve continuar a se processar no sentido de formação dos produtos até que o valor de Q seja igual ao de K. O sistema está quase no início da curva na figura 8.2.	Se $Q < K$, temos pouco produto em relação às condições de equilíbrio. Como vimos no exercício resolvido 8.3 $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K}$ Logo $Q < K \Rightarrow \Delta G_r < 0$ A reação é espontânea no sentido dos produtos

Exercício resolvido 8. 5

A reação:



possui ΔG° igual a 118 kJ/mol a 2300 K. a) Qual é o valor da constante de equilíbrio dessa reação? b) Qual é o grau de dissociação da água a 2300 K? c) Discuta sobre a viabilidade de se produzir o combustível H_2 por dissociação da água na temperatura do exercício.

a)	Resolução	Comentário
	$\ln K = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{118 \times 10^3}{8,314 \times 2300} = 6,17$	Aplicamos a equação 8.11 e, em seguida, calculamos a exponencial para acharmos K
	$K = 2,09 \times 10^{-3}$	

b) Comentário: Considerando que tanto os produtos como os reagentes são gases ideais, podemos escrever a constante de equilíbrio em função das pressões parciais:

$$K = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

E, usando a lei de Dalton para a pressão parcial P_i de cada componente, $P_i = x_i P$, onde x_i é a fração molar de i e P é a pressão total:

$$K = \frac{x_{\text{H}_2} P x_{\text{O}_2}^{1/2} P^{1/2}}{x_{\text{H}_2\text{O}} P} = \frac{x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{pois a pressão é de 1,0 bar.}$$

Portanto, para resolver o exercício devemos usar a estequiometria para escrevermos as expressões das frações molares.

Resolução: Inicialmente, construímos o quadro 8.1, para determinarmos as frações molares do reagente e dos produtos.

Quadro 8.1 – Quantidades e concentrações de H_2O , H_2 e O_2 , para a reação de dissociação da água, onde α é o grau de dissociação da água.

	H_2O	H_2	O_2
Quantidade inicial (em mol)	n	0	0
Quantidade no equilíbrio (em mol)	$(1 - \alpha)n$	αn	$\frac{1}{2}\alpha n$
Fração molar no equilíbrio	$\frac{1 - \alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}}$	$\frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}}$	$\frac{\frac{\alpha}{2}}{1 + \frac{\alpha}{2}}$

Resolução (cont.)

Em seguida, substituímos as frações molares de cada constituinte na expressão de K dada no comentário acima, temos

$$K = \frac{\alpha^{3/2} / 2^{1/2} (1 + \alpha/2)}{(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^{3/2}}{(1 - \alpha)(2 + \alpha)^{1/2}}$$

Pelo valor da constante sabemos que a constante de dissociação é muito pequena, $\alpha \ll 1$, portanto podemos fazer as seguintes aproximações:

$\alpha - 1 \approx 1$ e $2 + \alpha \approx 2$. Logo,

$$K = \frac{\alpha^{3/2}}{2^{1/2}}$$

ou seja, $\alpha = (2^{1/2} K)^{2/3} = 0,0206$

c) Felizmente, a produção de hidrogênio gasoso tem sido estudada por vários outros métodos! A dissociação térmica, como acabamos de ver, não é viável, pois α é muito pequeno.

Deslocamento do equilíbrio – Princípio de Le Chatelier

A modificação das variáveis intensivas (concentração, pressão e temperatura) de um equilíbrio químico pode influenciar de forma diferente as velocidades v_1 e v_2 e modificar o estado de equilíbrio. O sentido do deslocamento de um equilíbrio pode ser previsto pelo princípio Le Chatelier (Químico Francês 1850-1936): *A modificação de uma das variáveis intensivas que define o estado do sistema em equilíbrio leva o sistema a ter uma resposta se opondo à modificação.*

A condição de equilíbrio é $Q = K$. O estado de equilíbrio será modificado em duas situações:

- quando Q muda, isto pode acontecer com uma mudança da pressão ou das atividades dos reagentes e produtos da reação, neste caso o equilíbrio será deslocado até a restauração da igualdade $Q = K$;
- quando K muda, isto acontece com uma variação da temperatura.

Mudança de Q. Influência da atividade de uma das substâncias

O aumento da atividade de uma das substâncias do sistema levará, em geral, a uma mudança de Q e a um deslocamento do equilíbrio no sentido do consumo desta substância para restaurar a igualdade $Q = K$. Inversamente a diminuição da atividade de uma das substâncias do sistema levará a um deslocamento do equilíbrio no sentido da produção desta substância. Aqui é importante salientar que o fator influente é a atividade que é uma variável intensiva do sistema, que está relacionada com a concentração. Uma mudança

apenas da quantidade total (variável extensiva) dos reagentes ou produtos não afetará o equilíbrio. Por exemplo, se um dos reagentes ou produtos está no estado sólido, o equilíbrio não será deslocado com uma alteração das quantidades deste reagente, pois a atividade do sólido puro continuaria igual a 1.

Mudança de Q. Influência da pressão

O aumento da pressão total pode ser obtido por dois processos isotérmicos:

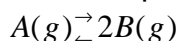
- compressão;
- adição de um gás inerte.

Como a constante de equilíbrio só depende da temperatura, iremos verificar que somente a variação da pressão causada por uma mudança no volume irá alterar as concentrações no equilíbrio que envolva gases.

1º caso: Compressão isotérmica

A mudança de volume irá alterar as pressões parciais das espécies gasosas participantes da reação. Portanto, a compressão isotérmica pode alterar o valor de Q e o equilíbrio será deslocado no sentido de diminuir o número de moléculas na fase gasosa.

Por exemplo, se considerarmos o equilíbrio



a compressão isotérmica irá deslocar o equilíbrio no sentido da produção do reagente A, pois, para cada 2 mol de B(g) consumido será produzido apenas 1 mol de A(g).

Para exprimirmos de maneira quantitativa a resposta à pressão da reação acima, vamos inicialmente determinar as pressões parciais de A e B no equilíbrio a uma dada pressão. Para facilitar, montamos o quadro 8.2, supondo que no início da reação não havia B no sistema.

Quadro 8.2 – Quantidades, concentrações e pressões parciais de A e B, para a reação $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$ a uma dada pressão p

	A	B
Número de moles inicial	n	0
Número de moles no equilíbrio	$(1 - \alpha)n$	$2\alpha n$
Fração molar no equilíbrio	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{2\alpha}{1 + \alpha}$
Pressão parcial no equilíbrio	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p$	$\frac{2\alpha}{1 + \alpha} p$

Sabemos que

$$K = K_\gamma K_p$$

Se considerarmos A e B gases ideais, então $K_\gamma = 1$, logo $K = K_p$, ou seja podemos escrever

$$K = \frac{P_B^2}{P_A} \quad , \quad (8.14)$$

onde P_B é o valor numérico da pressão parcial de B, $P_B = p_B / p^0$, P_A é o valor numérico da pressão parcial de A, $P_A = p_A / p^0$, e $p^0 = 1 \text{ bar}$

Substituindo as pressões parciais, na equação 8.14, pelas respectivas expressões dadas no quadro 8.2, temos

$$K = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}P\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P} = \frac{4\alpha^2 P^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)P} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}P$$

Portanto,

$$K - K\alpha^2 = 4\alpha^2 P \quad \Rightarrow \quad (K + 4P)\alpha^2 = K$$

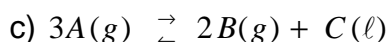
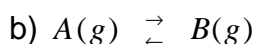
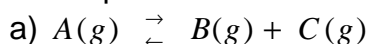
Logo

$$\alpha = \left(\frac{K}{K + 4P}\right)^{1/2} \quad (8.15)$$

Sabemos que a constante de equilíbrio K não depende da pressão, portanto a equação 8.15 fornece de maneira quantitativa a diminuição do grau de dissociação de A quando a pressão aumenta. Esse resultado confirma o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação do reagente, como previsto pelo princípio de Le Chatelier.

Exercício resolvido 8. 6

Aplique o princípio de Le Chatelier para as seguintes reações e escreva o que acontece quando cada sistema sofre uma compressão isotérmica. Justifique.



Respostas:

- O aumento da pressão devido à compressão isotérmica irá deslocar o equilíbrio no sentido da formação de reagente, pois a reação inversa diminui o número de moléculas na fase gasosa.
- A compressão não terá nenhum efeito sobre o equilíbrio, porque o avanço da reação não altera o número de moléculas na fase gasosa. Portanto, não haverá variação no valor de Q .
- O equilíbrio será deslocado no sentido de formação dos produtos. A reação direta diminui o número de moléculas na fase gasosa: 3 moléculas de $A(g)$ reagem para produzir 2 moléculas de $B(g)$. (Lembre que o outro produto C está na fase líquida!)

2º caso: Adição de um gás inerte a volume constante

Uma vez que para os gases ideais $p_A = \frac{n_A RT}{V}$, se a temperatura e volume são constantes, as pressões parciais não são modificadas devido a adição do gás inerte. Portanto, nesse caso o equilíbrio não é afetado pela adição de um gás inerte (desde que os gases sejam ideais).

Mudança de K . Influência da temperatura

Um aumento da temperatura deslocará o equilíbrio no sentido endotérmico da reação e uma diminuição no sentido exotérmico da reação.

Como exprimir quantitativamente a influência da temperatura? →
Equação de van't Hoff

Nós vimos que no equilíbrio:

$$\ln K = -\Delta_r G^0 / RT$$

Logo, a variação de $\ln K$ com a temperatura é :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-1}{R} \frac{d(\Delta_r G^0 / T)}{dT} \quad (\text{diferencial total porque } K \text{ e } \Delta G^0 \text{ depende só de } T \text{ e não de } P) \quad (8.16)$$

Usando a relação de Gibbs - Helmholtz na seguinte forma:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT} = \frac{-\Delta_r H^0}{T^2} \quad (8.17)$$

A combinação das equações 8.16 e 8.17 resulta na equação de van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (8.18)$$

A equação (8.18) expressa a relação entre a constante de equilíbrio e a temperatura, portanto podemos analisá-la para prevermos qual deverá ser a influência da variação da temperatura sobre a constante de equilíbrio (lembre que: K aumenta quando $\ln K$ aumenta, K diminui se $\ln K$ diminuir)

Se a reação é exotérmica nas condições padrões :

$$\Delta_r H^0 < 0$$

A equação (8.17) indica que

$$(d \ln K / dT) < 0$$

Logo, teremos

$$dK/dT < 0,$$

ou seja, quando a temperatura aumenta, K diminui (menos produtos e mais reagentes)

Então, se a reação $A \rightarrow B$ é exotérmica, o aumento da temperatura levará à diminuição da constante de equilíbrio K , isto é, a reação favorecida a $B \rightarrow A$.

Se a reação $A \rightarrow B$ é endotérmica, a constante de equilíbrio aumenta quando a temperatura aumenta. Portanto, nesse caso a reação favorecida é a reação direta $A \rightarrow B$.

Esses resultados confirmam o previsto pelo princípio de Le Chatelier.

Anote

Uma outra forma de escrever a equação de van't Hoff é obtida usando :

$$\frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dT} = \frac{-1}{T^2} \Leftrightarrow \frac{dT}{T^2} = -d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Logo, $dT = -T^2 d\left(\frac{1}{T}\right)$

Substituindo esse valor de dT na equação 8.18, temos:

$$\frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \quad (8.19)$$

A determinação da constante de equilíbrio a diferentes temperaturas

Para determinar a constante de equilíbrio K_2 de uma reação na temperatura T_2 a partir da constante de equilíbrio K_1 na temperatura T_1 , integramos a equação 8.19:

$$\int_{\ln K_1}^{\ln K_2} d \ln K = \frac{-1}{R} \int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} \Delta H_r^0 d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (8.20)$$

Supondo que ΔH^0 não varia no intervalo de temperatura (T_1 a T_2), temos

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (8.21)$$

Exercício resolvido 8. 7

Sabendo-se que para várias reações o valor de ΔH_r^0 à temperaturas ambientes é da ordem de 20 kJ mol^{-1} , estime quantas vezes o valor de K_2 seria maior que K_1 para um aumento de 30 K na temperatura.

Resolução e comentário:

Considerando a temperatura ambiente igual a 25°C e que ΔH_r^0 não varia nesse intervalo de temperatura, aplicamos a equação 2.21:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-20 \times 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{328} - \frac{1}{298} \right) = -2,41 \times 10^3 (-3,12 \times 10^{-4})$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -2,41 \times 10^3 (-3,07 \times 10^{-4}) = 0,738$$

Logo $K_2 = 2,09 K_1$,

ou seja, K_2 é aproximadamente o dobro de K_1

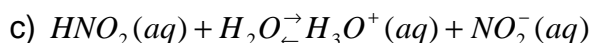
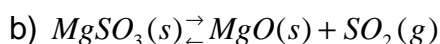
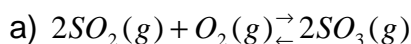
Anote

Na realidade, a entalpia de uma reação varia com a temperatura, por isso a aplicação da equação 8.21, não leva a resultados muito precisos.

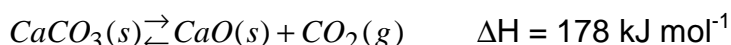
Um procedimento mais preciso para calcular a variação do equilíbrio com temperatura, consiste em tabular a função $\Delta G^0(T)$ e usar a relação $RT \ln K = -\Delta_r G^0$ para determinar diretamente K .

Auto-avaliação

1. Qual é a expressão do quociente reacional para os seguintes equilíbrios:



2. Considere o equilíbrio a seguir, estabelecido em um reator fechado:

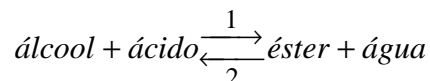


Nos itens a seguir, indique se a afirmativa é verdadeira ou falsa. Justifique.

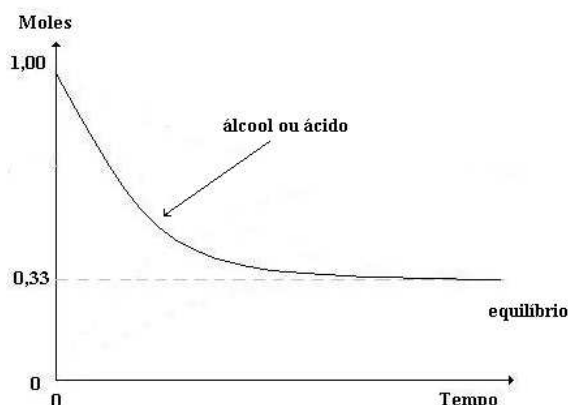
- Quando é adicionada uma pequena quantidade de CaO, o equilíbrio é deslocado para a esquerda.
- Quando é retirada uma parte de CaCO_3 , o equilíbrio é deslocado para a esquerda.
- Quando é adicionada uma pequena quantidade de CO_2 , o equilíbrio é deslocado para a esquerda.

- d) Quando a temperatura é aumentada o equilíbrio é deslocado para esquerda.
 e) Quando a pressão total é aumentada o equilíbrio é deslocado para direita.

3. A esterificação é uma reação reversível típica que pode ser representada pela equação geral:



Considere o gráfico abaixo, referente à variação da quantidade de matéria dos reagentes de verso o equilíbrio da reação de esterificação quando são

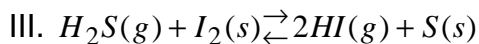
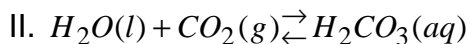
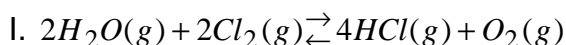


inicialmente misturados 1 mol de ácido com 1 mol de álcool.

A constante de equilíbrio, K, desta reação é:

- a) 0,24
 b) 0,33
 c) 0,67
 d) 4,12
 e) 5,20

4. Considere os seguintes equilíbrios:



Se o volume do sistema em cada equilíbrio é duplicado é **CORRETO** afirmar que:

- a) Os equilíbrios I, II e III serão deslocados para direita.
 b) Os equilíbrios I e III serão deslocados para a direita e o equilíbrio II será deslocado para a esquerda.
 c) Os equilíbrios I, II e III não serão deslocados.
 d) O equilíbrio I será deslocado para a direita, o equilíbrio II não será deslocado e o equilíbrio III será deslocado para a esquerda.
 e) equilíbrio II será deslocado para a direita e os equilíbrios I e III serão deslocados para a esquerda.

Unidade IV
Eletroquímica no equilíbrio

Aula 9

Conceitos

Objetivos

Ao final desta aula você deverá ser capaz de:

- definir eletrodos e eletrólitos;
- explicar o por que das grandes diferenças entre a concentração analítica e as atividades das soluções iônicas;
- utilizar a lei de Debye–Hückel para determinar os coeficientes de atividades médios dos eletrólitos.

Introdução

Eletroquímica é um ramo da química que estuda as reações que permitem transformar a energia química em eletricidade. Para que tais estudos possam ser realizados é necessária a presença de soluções condutoras iônicas e de condutores eletrônicos. As soluções são chamadas eletrolíticas e os condutores eletrônicos vão constituir os eletrodos. Esses dois tipos de condutores farão parte do que chamamos de dispositivo eletroquímico.

Conceitos

Eletrólitos e eletrodos

Algumas considerações quanto aos termos eletrólitos e eletrodos devem ser feitas:

O termo eletrólito é corretamente usado para definir o soluto da solução eletrolítica, mas é comum falarmos em soluções eletrolíticas e eletrólitos como sendo sinônimos. Nesses casos estaremos nos referindo a parte do dispositivo eletroquímico responsável pela condução iônica.

O termo eletrodo é usado correntemente com três significados distintos segundo o contexto:

- ✓ Ele pode representar o material usado como condutor eletrônico, por exemplo, eletrodo de cobre, eletrodo de platina;
- ✓ Ele pode ser usado para designar a interface entre o condutor eletrônico e a solução eletrolítica e nesse caso diremos, por exemplo, o eletrodo de Ag/Ag^+ significando a região de contato heterogêneo de uma reação eletroquímica;
- ✓ Ele pode ainda representar toda uma semi-célula, por exemplo, quando comercialmente falamos em eletrodo de hidrogênio ou eletrodo de pH.

Concentrações analíticas e concentrações efetivas

As soluções eletrolíticas possuem características bem diferentes das soluções moleculares. Começaremos este estudo pela compreensão de uma destas características, a *concentração*.

As concentrações são calculadas e expressas em termos da massa ou da quantidade de matéria, de um material denominado soluto, que está presente em uma solução. Elas são chamadas de concentrações analíticas ou nominais, pois fornecem a concentração que será encontrada na *análise* dessa solução. A concentração com que o íon atua nos fenômenos físico-químicos, biológicos e outros, aos quais a solução for submetida, é denominada de concentração efetiva ou atividade. Este conceito de atividade já introduzido anteriormente para soluções não eletrolíticas é fundamental na eletroquímica, pois as atividades das soluções iônicas são, em geral, diferentes das concentrações analíticas.

Os princípios termodinâmicos discutidos para as soluções não eletrolíticas podem ser aplicados aqui desde que as concentrações sejam substituídas pelas atividades.

Vejam como relacionar as concentrações analíticas e atividades e quais teorias nos permitem compreender e avaliar as atividades das soluções eletrolíticas.

Começaremos com a **teoria da dissociação eletrolítica proposta por Arrhenius em 1887**.

Seus pontos fundamentais são:

a) Os eletrólitos, que são os solutos das soluções eletrolíticas, são substâncias que em solução aquosa se dissociam espontaneamente em partículas menores carregadas eletricamente denominadas íons. A carga total dos íons positivos é igual à carga total dos íons negativos para conservar a eletroneutralidade da solução. A presença de íons é que justifica a capacidade dessas soluções de conduzir a corrente elétrica.

b) Um eletrólito em solução não necessita obrigatoriamente estar totalmente dissociado: ele pode estar parcialmente dissociado, estando os íons em equilíbrio com as espécies químicas não dissociadas. Desse conceito de dissociação parcial surgiu o fator “grau de dissociação - α ” que é a fração de espécies químicas dissociadas. E de acordo com o grau de dissociação, os eletrólitos se classificam em fortes quando apresentam valores altos para α e fracos quando apresentam valores baixos para α .

c) Os íons atuam independentemente uns dos outros e também das espécies químicas não dissociadas e constituem partículas distintas com propriedades físicas e químicas características.

d) A dissociação de um eletrólito é um processo reversível, isto é, os íons livres se unem novamente para formar a espécie química do composto correspondente, estabelecendo um equilíbrio entre as espécies químicas não dissociadas e os íons. Esse equilíbrio se desloca ao se diluir a solução, no sentido de aumentar a proporção de íons. Somente em diluições infinitas o eletrólito estará completamente dissociado.

Uma crítica à teoria de Arrhenius é que para eletrólitos fracos sua teoria se adapta muito bem, porém quando se trata de eletrólitos fortes, a mesma teoria não se aplica, pois apresenta várias anomalias.

Que anomalias seriam estas e como prevê-las?

A teoria de Debye-Hückel

Os conceitos que nos permitiram compreender as anomalias das soluções eletrolíticas descritas por Arrhenius estão descritos na **Teoria de Debye-Hückel sobre atração interiônica**, elaborada em 1923.

Segundo essa teoria, nas soluções de eletrólitos fortes só existem íons. Os desvios observados nas propriedades das soluções são devidos às interações eletrostáticas existentes entre eles.

Vejam agora, ainda que de forma simplificada, qual foi o conceito usado para se chegar na expressão final que nos permite calcular o quanto as atividades se diferem dos valores de concentrações nominais das soluções. Veremos mais tarde que esses desvios são calculados e expressos como os *coeficientes de atividades médios* de todos os eletrólitos aquosos a 25 °C.

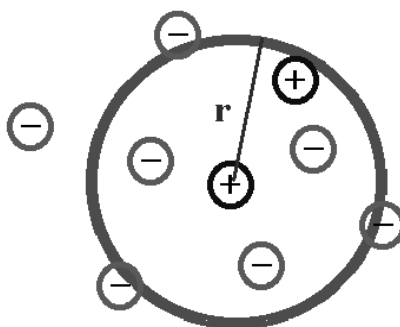


Figura 9. 1 - Esquema do arranjo iônico numa solução eletrolítica na qual o cátion está circundado por ânions

Na figura 9.1, temos uma representação na qual um cátion central tem como vizinhos num raio r , 6 ânions e 1 cátion. A figura nos mostra uma tendência dos cátions estarem, num dado tempo e espaço, preferencialmente rodeados por ânions formando um aglomerado iônico com uma atmosfera iônica própria. A força responsável pelo acontecimento acima é a atração Coulombiana. Ela rege todo o conceito da teoria de Debye-Hückel segundo a qual, a não idealidade das soluções eletrolíticas é baseada. Como um todo, a solução é eletricamente neutra, mas existe a formação de aglomerados de cátions ao redor de ânions e vice-versa. Veremos, mais adiante, que quanto maior a carga do íon maior a interação iônica existente entre este íon e seus contra-íons, e, portanto, maior deve ser o desvio de concentração da solução efetiva em relação à idealidade. Os íons existem, mas não se encontram livres para **atuarem de forma independente**.

A lei limite de Debye-Hückel permite calcular com certa precisão os valores dos desvios da idealidade das soluções. Este desvio, chamado de coeficiente de atividade médio de um determinado eletrólito, pode ser usado para se relacionar valores de concentrações analíticas e valores de atividades.

A expressão final da lei limite de Debye-Hückel é:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{1/2} \quad (9.1)$$

onde A vale 0,509 para soluções aquosas a 25 °C, e I é a força iônica da solução que pode ser calculada por:

$$I = 1/2 \sum z_i^2 (b_i/b^\theta) \quad (9.2)$$

onde b_i é a molalidade do íon i na solução.

Como exemplo, vamos agora deduzir a expressão da força iônica resultante para um eletrólito cuja razão carga do cátion:carga do anion é 1:1, como por exemplo no eletrólito MX.

Sabemos que a dissolução de MX pode ser representada por:



e, portanto a força iônica será

$$I = \frac{1}{2} [b_+(1^2) + b_-(1^2)] / b^\theta \quad (9.3)$$

Veja que neste caso b_+ e b_- são iguais a b e, portanto, $I = b/b^\theta$

Atividade 9.1

1. Repita o procedimento acima para eletrólitos 1:2, 2:3, 2:2, 1:4.
2. Comente por que a força iônica do eletrólito $MgSO_4$ é maior do que a do $NaCl$.

Exercício resolvido 9.1

Calcule o coeficiente médio de atividade para uma solução aquosa de $BaCl_2$ a 25 °C cuja molalidade é $5,0 \times 10^{-3}$ mol/kg.

Resposta:

Como a dissolução do eletrólito fornece:



temos $b_+ = b$ e $b_- = 2b$

$$\text{logo, } I = \frac{1}{2} [b_+(+2)^2 + b_-(-1)^2] = \frac{1}{2} [b(+2)^2 + 2b(-1)^2]$$

ou seja ,

$$I = \frac{1}{2} [5 \times 10^{-3} (+2)^2 + 2 \times 5 \times 10^{-3} (-1)^2] = \frac{1}{2} \times 30 \times 10^{-3} = 1,5 \times 10^{-2}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 (1,5 \times 10^{-2})^{1/2} = -0,0623$$

e o coeficiente médio de atividade vale $\gamma_{\pm} = 0,86$.

Vemos que a atividade da solução é 14 % menor do que a concentração analítica.

Resumindo

Ao prepararmos uma solução eletrolítica iremos dissolver o soluto no solvente. Haverá formação de íons que podem estar livres ou aglomerados. Podemos imaginar que cada aglomerado iônico comporta-se na solução como se fosse uma única partícula. Portanto, os eletrólitos fortes em solução estão completamente ionizados, mas parcialmente aglomerados. Isso explica os desvios apresentados pelas soluções de eletrólitos fortes, que deveriam ser esperados em função de sua concentração analítica. Os íons podem não estar livres para atuarem de forma independente.

Em soluções eletrolíticas diluídas a formação dos aglomerados é pequena e as concentrações analíticas se aproximam das atividades.

Em soluções eletrolíticas concentradas as interações iônicas são muito fortes, sendo necessário considerarmos os desvios da idealidade.

Isto significa que podemos ter, por exemplo, uma concentração nominal de 1,0 M e na verdade a concentração efetiva de atuação dos íons não passe de 0,70 M.

Auto-avaliação

Aula 10

Células eletroquímicas

Objetivos

Ao final desta aula você deverá ser capaz de:

- descrever a função de condutores eletrônicos e iônicos num dispositivo eletroquímico;
- identificar o catodo e o anodo de uma pilha;
- escrever meia-reações de redução nos dois eletrodos de uma pilha;
- identificar os pares redox da pilha e classificar os tipos de eletrodos mais comuns;
- usar a notação das pilhas.

Introdução

Uma peculiaridade dos estudos eletroquímicos é que ele é feito em dispositivos específicos chamados de células eletroquímicas. Estas são constituídas de, no mínimo, uma solução eletrolítica em contato com dois condutores eletrônicos. Um exemplo de tal dispositivo são as *pilhas* bem usadas no nosso dia a dia. Conhecidas em várias formas, como as palitos, AA e AAA, recarregáveis ou não, toda ela tem em comum a função de *transformar energia química dos reagentes*, que estão situados dentro da pilha, *em energia elétrica* para nossos rádios, MP3, brinquedos, lanternas, etc. As características dos materiais que compõem as pilhas são bem específicas e a escolha dos mesmos é relativamente simples se conhecemos bem suas funções.

Condutores eletrônicos

Vamos começar pelos condutores eletrônicos, materiais na maioria das vezes sólidos, que tem como função *transportar a corrente elétrica* que circula externamente na pilha e ceder ou receber os elétrons que fazem parte da reação de oxi-redução que ocorre na pilha. *Que tipo de material poderia ser mais adequado para exercer esta função?* Os metais são os primeiros a serem lembrados. São ótimos condutores de corrente e possuem elétrons livres aptos a serem cedidos ou recebidos. São, portanto, nossa escolha de base como *condutores eletrônicos*. Além dos metais, existem materiais poliméricos e cerâmicos que podem também exercer a função de transportar corrente elétrica, pois possuem alta condutividade eletrônica a diferentes temperaturas.

Condutores iônicos

Vejam agora a parte eletrolítica da pilha, que tem como função *transportar íons* e não mais os elétrons. Lembramos que a dissolução de sacarose, glicose ou outras moléculas em água não fornecem soluções eletrolíticas. Outras substâncias ao serem dissolvidas, fazem com que a solução tenha capacidade de conduzir a corrente elétrica, pela presença de partículas transportadoras de cargas, ou seja, íons. Tais soluções são denominadas soluções iônicas e as substâncias, ou solutos, que as constituem, são denominados eletrólitos. A característica principal destas soluções é possuir alta *condutividade iônica* e uma concentração efetiva, diferente da nominal ou analítica. Alguns eletrólitos aquosos contêm sais como os sulfatos

de cobre e zinco, o sal de cozinha, NaCl, dentre outros são mais conhecidos. Estes são bons exemplos de eletrólitos, mas não são os únicos: alguns materiais sólidos, poliméricos ou cerâmicos conhecidos como condutores iônicos são também usados. A escolha adequada de um ou outro irá depender do tipo de aplicação e particularmente da temperatura de operação para a qual a pilha está sendo prevista.

Meias-reações e eletrodos

As reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos, aqui tidos como interfaces entre o condutor iônico e o eletrônico, são de oxidação e de redução. Para que haja uma pilha *sempre* teremos um compartimento eletródico no qual ocorre a redução conhecido como o *catodo*, e outro no qual ocorre a oxidação, conhecido como *anodo*. A reação global da pilha será sempre a soma de duas reações redox. O agente redutor é o doador de elétrons, enquanto que o agente oxidante é o receptor de elétrons.

Vejamus um exemplo:

Na pilha de Daniell, temos uma barra de zinco imersa numa solução de sulfato de zinco ($ZnSO_4$), e uma barra de cobre imersa numa solução de sulfato de cobre ($CuSO_4$), como na Figura 10.1. Tais soluções estão separadas por uma parede porosa, ou como é o caso na figura, por uma ponte salina. A ponte permite a passagem dos íons de uma solução para outra impedindo o contato direto entre as duas soluções eletrolíticas. O conjunto eletrodo + solução forma um compartimento anódico ou catódico, dependendo de qual eletrodo ele abriga e, é denominado semi-pilha ou meia pilha. Portanto, a pilha completa é a fusão de duas semi-pilhas.

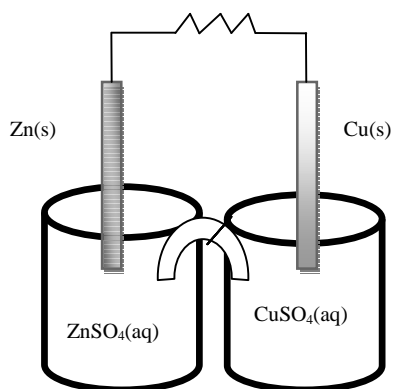
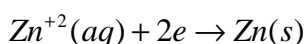
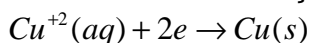
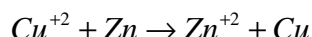


Figura 10.1: Esquema de uma pilha de Daniell que utiliza uma ponte salina.

A meia pilha da esquerda, por convenção, será sempre o anodo e, portanto será onde irá ocorrer a reação de oxidação. A meia pilha da direita é a do compartimento catódico e será onde a redução ocorrerá. Vamos escrever estas duas semi-reações sempre de redução como abaixo:



E a reação global da pilha será dada pela
Reação da direita (R_d) – Reação da esquerda R_e



onde os estados físicos foram omitidos para facilitar a leitura.

Os elétrons produzidos na reação de oxidação do Zn circulam externamente até alcançarem o catodo, onde irão reduzir os íons Cu^{+2} a Cu metálico. Experimentalmente, o andamento destas reações pode ser acompanhado pelo acúmulo de massa no eletrodo de Cu e pelo desgaste do eletrodo de Zn, que irá ter sua massa reduzida pela perda de Zn metálico.

Atividade 10.1

Represente sobre a pilha dada na figura 10.1:

- uma seta indicando a direção do fluxo de elétrons,
- setas indicando o fluxo dos íons.

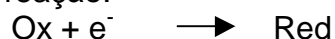
Obs: Lembre-se que os elétrons transportam a corrente elétrica na parte externa da pilha e nos eletrodos enquanto os íons transportam internamente a corrente através da solução eletrolítica. Temos na célula dois tipos de transportadores de corrente: os condutores eletrônicos e os iônicos.

Exercício resolvido 10.1

Será que toda reação redox é uma reação eletroquímica?

Resposta:

Seja a reação:



Essa reação constitui um equilíbrio heterogêneo, o elétron não está presente na mesma fase que as espécies Ox e Red. Como consequência, a reação só ocorre em uma das duas configurações a seguir:

- na interface entre um condutor eletrônico e o meio eletrolítico (em geral uma solução) contendo as espécies químicas Ox e Red. (figura2.1)
- em presença de um outro par redox Ox' e Red' realizando uma troca análoga no sentido inverso, ou seja os elétrons cedidos por Red para dar Ox são instantaneamente capturados por Ox' para dar Red'.

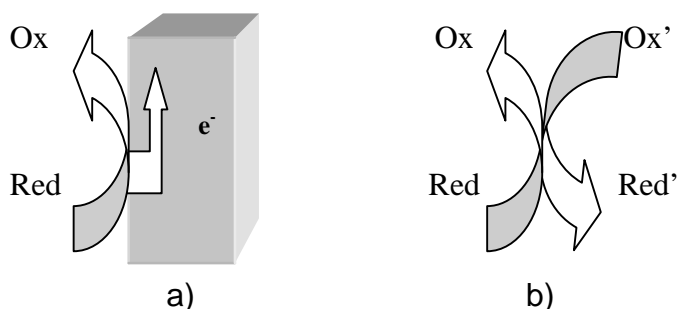


Figura 10.2: Representação da passagem dos elétrons entre as espécies (Red e Ox) do meio eletrolítico usando: a) o eletrodo como condutor eletrônico; b) o par Red' /Ox'.

Resumindo

Em eletroquímica a passagem de elétrons se faz através do material de interface com a solução eletrolítica enquanto que na reação química o meio é apenas o da solução. Veja a representação da reação em eletroquímica na figura 10.2 e observe que passando externamente os elétrons poderão ser aproveitados para gerar energia elétrica. Por isto dizemos que a reação química produz energia elétrica em células eletroquímicas.

Vimos que os dois eletrodos usados na pilha de Daniell são do mesmo tipo, ou seja, eles têm um metal imerso numa solução do íon do metal. Ele é simbolizado como M/M^+ e sua reação está descrita acima.

A figura abaixo mostra outros tipos de eletrodos mais comuns usados em outras pilhas.

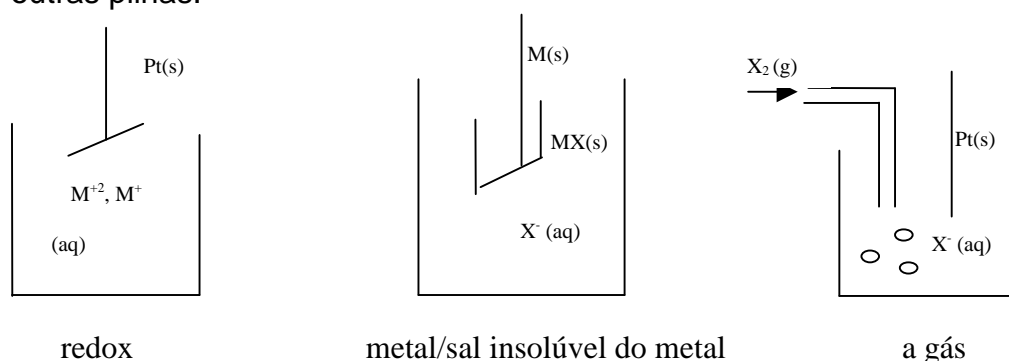


Figura 10.3. Tipos de eletrodos usados mais comuns além do eletrodo metal/íon do metal.

Quadro 10.1: Tipos de eletrodos e alguns exemplos.

Eletrodo	Exemplo
Metal/íon do metal	$Cu_{(s)} Cu^{+2}_{(aq)}$
Metal/par redox	$Pt_{(s)} Fe^{+2}, Fe^{+3}_{(aq)}$
A gás	$Cl_{2(g)} Cl^{-}_{(aq)}$
A gás	$H_{2(g)} H^{+}_{(aq)}$
Metal/sal insolúvel	$Ag_{(s)} AgCl_{(s)} Cl^{-}_{(aq)}$

Atividade 2.2

Complete o quadro a seguir dando a notação, os pares redox e as reações de meia – pilhas para cada eletrodo

Eletrodo	Notação	Par redox	Semi-reação
Metal/íon do metal	$M(s)/M^+(aq)$	M^+/M	$M^+ + e^- \rightarrow M$
Metal/par redox	$M(s) /M^+, M^{2+}(aq)$		
A gás	$X_2(g)/X^-(aq)$		
A gás	$X_2(g)/X+(aq)$		
Metal/sal insolúvel	$M(s)/MX(s)/X^-(aq)$		

Notação usada para pilhas

Na notação das pilhas, as interfaces, ou seja, os locais nas quais temos o contato de duas fases diferentes são simbolizados por uma barra vertical. As pontes salinas são simbolizadas por dois traços. Dentro de uma mesma fase as espécies químicas são separadas por vírgulas.

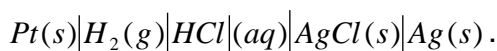
Vejamos alguns exemplos:

A pilha de Daniell representada na figura 10.1 poderia ser notada



A pilha de Daniell é um tipo comum de pilha na qual são usadas duas soluções eletrolíticas conectadas por uma ponte salina ou por uma membrana semi permeável, dependendo da construção da pilha.

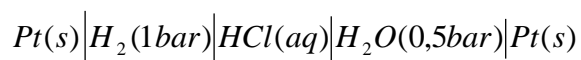
Podemos ainda ter pilhas que utilizam apenas um tipo de eletrólito como na pilha



Nessa pilha foram usados um eletrodo a gás na esquerda e um eletrodo do tipo metal/sal insolúvel na direita. O hidrogênio gasoso sofre oxidação enquanto a prata é reduzida. Apenas um eletrólito foi usado, a solução aquosa de HCl.

Tente fazer o desenho esquemático dessa pilha.

Podemos ter ainda dois outros tipos de pilhas chamadas pilhas de concentração. Nesses casos, a diferença de potencial necessária para o funcionamento da pilha é dada por uma diferença de atividades, seja nos eletrodos seja nos eletrólitos. Exemplos dessas pilhas são:



Um exemplo tecnológico importante desse tipo de pilha é a pilha a combustível que possui nos eletrodos diferentes pressões de gás.

Atividade 2.3

Procure se informar um pouco mais sobre pilhas a combustível. Elas são um marco importante na história da conquista da lua pelos americanos onde foi usada com êxito pela NASA. O combustível usado é o hidrogênio, apontado pelos cientistas modernos como o combustível do futuro.

Aula 11

Os potenciais de uma pilha

Objetivos

- Ao final desta aula você deverá ser capaz de:
- ✓ definir a ddp de uma pilha;
 - ✓ relacionar a energia de Gibbs da reação global da pilha com o trabalho a ser realizado pela mesma;
 - ✓ definir fem de uma pilha;
 - ✓ relatar as condições de medidas da fem de uma pilha;
 - ✓ escrever a equação de Nernst e definir cada um de seus termos;
 - ✓ calcular os potenciais padrões de uma pilha.

Introdução

O que significa o termo potencial para você?

Lembre-se das várias diferenças de potencial que você já estudou como a de potencial mecânico, hidráulico. Todos eles têm em comum o fato de serem proporcionais à quantidade de trabalho que um sistema pode realizar. Quando falamos que a queda de uma cachoeira tem grande potencial hidrelétrico estamos nos referindo à quantidade de trabalho elétrico que podemos extrair do fato de a água numa queda gerar uma energia mecânica elevada. Sabemos também que quanto maior a distância do ponto de queda até o nível de chegada da água maior será o trabalho realizado e a energia gerada, para uma dada quantidade de água. Outro aspecto importante é que a quantidade de água só será um parâmetro importante se existem diferentes níveis de altura, ou seja, num plano a quantidade de trabalho gerada é praticamente nula.

Energia potencial eletroquímica

A pilha só será capaz de realizar trabalho se houver uma diferença de potencial entre os dois eletrodos. Isto significa que quanto mais redutor for o caráter do eletrodo que for ceder os elétrons (o anodo) e mais receptor for o do que receberá os elétrons (catodo), maior o potencial da pilha para gerar eletricidade. A diferença de potencial elétrico (ddp) da pilha será a medida desta tendência redox do par em questão. Portanto, para uma dada quantidade de elétrons transferidos do anodo até o catodo a quantidade de trabalho será maior quanto maior for a ddp da pilha.

A figura 11.1 mostra um esquema dos níveis de energia para catodos e anodos de duas pilhas com diferentes ddp.

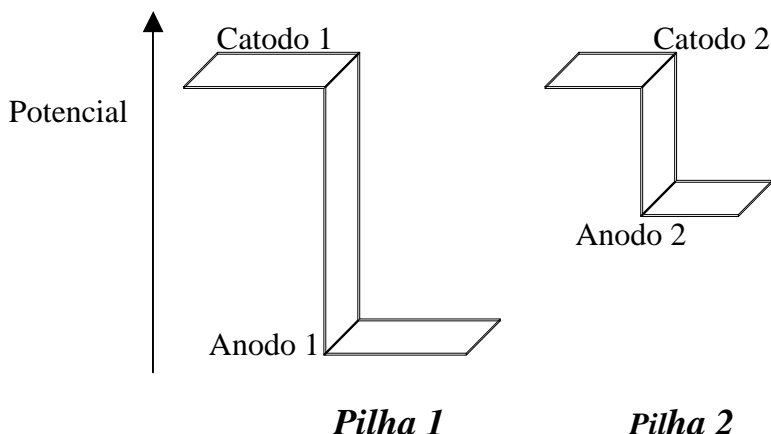


Figura 11.1 Esquema de níveis de energia para catodos e anodos de duas pilhas com diferentes ddp.

Em qual delas haverá maior produção de trabalho se uma mesma quantidade de elétrons será transferida?

Quando falamos em potencial de pilha, devemos ter em mente que uma pilha pode ter vários valores de potencial, a diferentes concentrações, e que o tipo de medida feito para determinar este potencial também pode gerar diferentes valores com significados bem distintos.

Um dos valores de potencial que é de grande importância em eletroquímica no equilíbrio é a força eletromotriz. Este valor é medido sob condições de reversibilidade.

Veremos o que isto significa.

O trabalho máximo produzido por uma pilha é dado por

$$W_{\max} = \Delta_r G$$

onde o termo $\Delta_r G$ é a energia de Gibbs da reação global da pilha. O trabalho elétrico máximo pode ser calculado através de um dado termodinâmico, ou medido quando o sistema estiver operando de forma reversível. Uma maneira simples de fazer o sistema operar reversivelmente é introduzir uma fonte externa de potencial de maneira a se opor ao sentido espontâneo da pilha. O valor do potencial que deve ser aplicado para impedir o fluxo espontâneo de elétrons é a *força eletromotriz, fem*, da pilha. Nesse caso, a corrente é nula. Na prática, a pilha continua no equilíbrio e o valor do potencial pode ser medido.

A relação entre a fem e o W_{\max} é dada por

$$W_{\max} = - \nu F E$$

onde o W_{\max} corresponde ao trabalho elétrico necessário para se deslocar um número \square de mol elétrons.

Logo,

$$- \nu F E = \Delta_r G$$

onde F é a constante de Faraday (F), com $F = eN_A$ igual a $96,5 \times 10^{-3} \text{ C mol}^{-1}$ e, ν é o número de moles de elétrons transferidos na reação global da pilha.

Então, se o valor da energia de Gibbs for conhecido para uma dada concentração, podemos calcular o valor de fem da pilha nessa composição.

Lembremos que o valor de $\Delta_r G$ pode ser obtido pela inclinação do gráfico de G em função do avanço ν da reação. (visto na Aula 8)

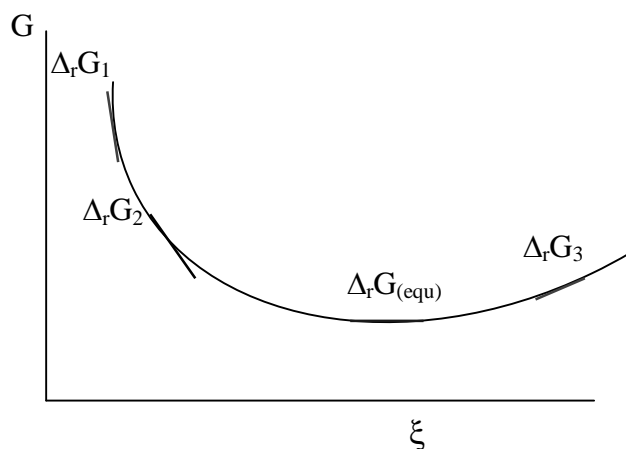


Figura 11.2: Esquema da variação de energia livre de Gibbs com o avanço da reação para uma reação hipotética de pilha.

Conhecendo-se o valor de $\Delta_r G$ a diferentes concentrações ou em diferentes valores de ξ , podemos relacionar esses valores com as fem da pilha, como exemplificado no exercício resolvido 11.1.

Exercício resolvido 11.1

Supor uma pilha na qual o número de mol de elétrons transferidos seja igual a 1, com valor de $\Delta_r G$ igual a 200 kJ/mol. Calcule o potencial da pilha.

Resposta:

$$E = -\frac{\Delta_r G}{\nu F} = 200 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} / 96500 \text{ C mol}^{-1} = 2,07 \text{ J/C} = 2,07 \text{ V}$$

Podemos também relacionar o valor da fem da pilha com as concentrações dos participantes da mesma. Lembrando que,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q \quad \text{temos:}$$

$$E = -\frac{\Delta_r G^\theta}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad (11.1)$$

O termo $-\frac{\Delta_r G^\theta}{\nu F}$

da equação de Nernst pode ser simplificado por E^θ e a equação fica:

$$E = E^\theta - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad (11.2)$$

A equação 11.2 é conhecida como equação de Nernst.

Veja que quando as atividades são unitárias teremos a pilha operando nas condições padrões. Nesse caso o termo E , a fem da pilha, seria igual ao termo de E^θ e então, o potencial medido se iguala ao potencial padrão ou fem-padrão da pilha.

Outra aplicação importante da equação de Nernst é a condição de equilíbrio. No equilíbrio, o valor do quociente reacional é constante e único e podemos substituir o termo Q por K , onde K é a constante de equilíbrio da reação. As atividades das espécies químicas presentes na pilha são constantes e a quantidade de trabalho produzido pela pilha é nula. As espécies reagentes já foram transformadas em produtos numa quantidade ditada pelo equilíbrio que a reação atingiu. Retornando na figura 11.2, podemos ver que o ponto a que estamos nos referindo é aquele na qual a inclinação da curva é nula, ou seja, no valor de $\Delta_r G$ igual a zero. Logo, o potencial medido é nulo e a equação de Nernst se escreve:

$$E^\theta = -\frac{RT}{\nu F} \ln K$$

de onde o valor de K pode ser facilmente calculado.

Note que poderemos ter acesso às constantes de equilíbrio com valores que podem ser tão baixos quanto, por exemplo, 10^{-17} , ou seja, valores de concentrações dificilmente medidas por métodos convencionais de análise.

Atividade 11.1

Calcule a constante de equilíbrio para a pilha de Daniell sabendo-se que o valor da fem-padrão para a reação global da pilha é igual a 1,1 V. Comente o resultado.

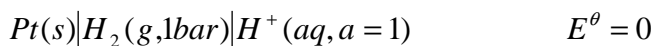
Potenciais padrões

Para conhecermos os valores de potenciais padrões de uma pilha, podemos subtrair do potencial padrão do eletrodo da direita, o potencial padrão do eletrodo da esquerda.

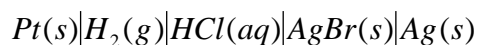
$$E_{pilha}^\theta = E_{el.direita}^\theta - E_{el.esquerda}^\theta \quad (11.3)$$

Como numa pilha, as semi-reações sempre serão escritas como sendo de redução, os potenciais padrões serão sempre referentes à redução.

Os potenciais padrões, assim como muitas das grandezas que conhecemos, não expressam números absolutos, ou seja, só fazem sentido se tomados a partir de um referencial. O potencial padrão tomado como referência igual a zero é o do eletrodo padrão de hidrogênio, EPH, representado por:



Tendo fixado o zero de potencial padrão podemos obter outros potenciais padrões usando o eletrodo padrão de hidrogênio como um dos eletrodos da pilha. Por exemplo, na pilha:



O potencial padrão é igual:

$$E_{pilha}^\theta = E_{AgBr/Ag}^\theta - E_{EPH}^\theta = E_{AgBr/Ag}^\theta$$

A série eletroquímica de potenciais padrões de redução pode ser montada a partir de determinações de potenciais de pilhas como a dada no exemplo acima.

Uma vez encontrados os valores de vários potenciais de redução para diferentes eletrodos podemos montar uma escala de potenciais. A figura 11.3 ilustra esse caso.

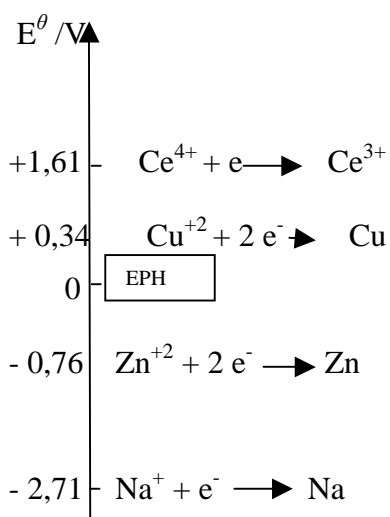


Figura 11.3 : Escala de potenciais padrões a partir do potencial padrão do hidrogênio, EPH

Auto-avaliação

Aula 4

Medidas de potenciais- padrões

Objetivos

Ao final desta aula você deverá ser capaz de:

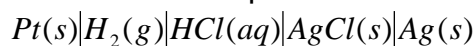
- escrever a equação de Nernst para uma pilha em função das atividades e fugacidades;
- escrever a equação de Nernst para uma pilha em função apenas das molalidades;
- obter o valor da ddp de uma pilha a partir da extrapolação gráfica usando medidas de potenciais em função das atividades das espécies eletroativas.

Medidas de potenciais- padrões

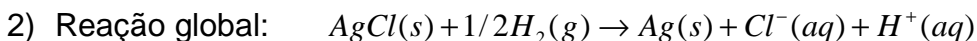
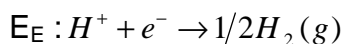
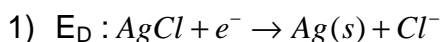
Um método usado para se fazer medidas de potenciais padrões de pilha consiste em se medir experimentalmente valores de E para a pilha em diferentes concentrações do eletrólito e, a partir da equação de Nernst obter graficamente o valor do potencial padrão. Iremos seguir nove passos até chegar ao valor do ddp-padrão da pilha.

- 1) Escrever as reações de redução para os dois eletrodos da pilha.
- 2) Balancear as reações e dar a equação global da pilha.
- 3) Escrever o valor do quociente reacional da pilha em função das atividades e fugacidades.
- 4) Escrever a equação de Nernst para a pilha em função das atividades.
- 5) Escrever a equação de Nernst para a pilha em função das molalidades e do coeficiente de atividade do eletrólito.
- 6) Escrever a equação de Nernst para a pilha em função apenas das molalidades.
- 7) Escrever a expressão de Y em função de X para uma reta com a equação obtida no item 6.
- 8) Construir o gráfico substituindo, na expressão obtida em 7, os valores de E medidos para diferentes molalidades.
- 9) Extrapolar o valor da ddp padrão da pilha para $x = 0$.

Vejamos como fazer tal procedimento analítico usando a pilha:



na qual $p_{H_2} = 1$ bar.



$$3) Q = \frac{a_{Cl^-} a_{H^+}}{f_{H_2}^{1/2}}$$

$$4) E = E^\theta - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} a_{H^+}$$

$$5) E = E^\theta - \frac{RT}{F} \ln b_{Cl^-} \gamma_{\pm(Cl^-)} b_{H^+} \gamma_{\pm(H^+)}$$

Como no caso do HCl temos um eletrólito 1:1 a molalidade do cátion e do anion serão iguais a b , a molalidade do eletrólito. Da mesma forma, o coeficiente médio de atividade será o mesmo para o cátion e para o anion. $b = b_+ = b_-$ e $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm}$ onde os sinais + e - denotam cátion e anions, respectivamente.

Logo a expressão anterior fica:

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

$$\text{ou ainda: } E = E^\theta - 2 \frac{RT}{F} \ln b - 2 \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

- 6) Precisamos agora estimar o coeficiente médio de atividade em função da molalidade. Isso se faz usando a lei de Debye-Hückel mostrada na equação 9.1:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{1/2} \quad , \text{ onde } I \text{ é a força iônica dada pela equação 9.2}$$

$$I = 1/2 \sum z_i^2 (b_i / b^0)$$

Logo o valor de $\log \gamma_{\pm}$ será $-0,509 (b/b^0)^{1/2}$ ou seja,

$$\ln \gamma_{\pm} = -2,303 \times 0,509 \times (b/b)^{0,5}$$

Podemos escrever que $\ln \gamma_{\pm} = -\text{constante} \times b^{1/2}$

e a expressão de Nernst fica:

$$E = E^\theta + 2 \frac{RT}{F} \ln b + 2 \frac{RT}{F} c b^{1/2}$$

- 7) A próxima etapa é encontrar a expressão na qual poderemos obter o valor de E^θ .

Se fizermos:

$$E + 2 \frac{RT}{F} \ln b = E^\theta + 2 \frac{RT}{F} c b^{1/2} \quad , \text{ teremos uma expressão analítica na qual o}$$

membro da esquerda, ou seja, $E - 2 \frac{RT}{F} \ln b$

pode ser o valor de Y e os valores de $b^{1/2}$ serão os de X num gráfico de Y versus X.

Lembre que a equação da reta obtida:

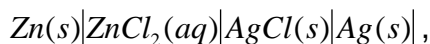
$Y = E^\theta + 2 \frac{RT}{F} cb^{1/2}$ só é válida para concentrações muito baixas, quando a lei de Debye-Hückel é obedecida.

Devemos traçar essa reta na qual o valor de Y em x tendendo a zero nos fornecerá o valor de E^θ .

- 8) Substituir os valores de E medidos para diferentes valores de b e construir o gráfico.
- 9) Obter o valor de E^θ pela extrapolação da reta para $x = 0$.

Atividade 12.1

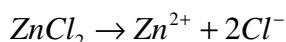
Determine o valor do E^θ da seguinte pilha a 25°C, usando os nove passos anteriormente dados.



para a qual os valores de E medidos em função de b são dados na tabela abaixo:

b/(b° x 10 ⁻³)	0,80	1,30	1,45	3,12	6,00
E/V	1,25	1,23	1,22	1,19	1,17

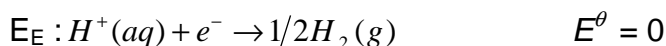
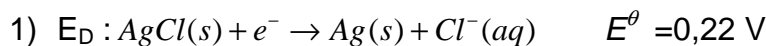
Obs: Lembre que o eletrólito é o ZnCl₂ cuja reação de dissociação se escreve:



Medidas de coeficientes médios de atividades a partir da equação de Nernst

Outra utilidade importante da equação de Nernst é a previsão dos valores de coeficientes de atividade médios.

Para isto basta que a reação da pilha tenha o valor de E^θ conhecido. Por exemplo, na pilha anterior os valores de potenciais padrões para as duas semi-reações são conhecidos e podemos calcular o valor de E^θ da pilha a partir deles.



$$E \text{ para a pilha temos } E_{\text{pilha}}^\theta = E_D^\theta - E_E^\theta = 0,22 \text{ V}$$

Usando este valor na equação:

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

Vemos que a expressão se torna útil no cálculo de γ_{\pm} para diferentes valores de b .

Determinação de $\Delta_r H$ e $\Delta_r S$ a partir de potenciais de pilha

O $\Delta_r H$ e o $\Delta_r S$ podem ser obtidos a partir dos potenciais de pilhas uma vez conhecida a variação do potencial com a temperatura. Até o momento vimos a relação entre o valor de E e a energia de Gibbs,

$$E = -\frac{\Delta_r G}{\nu F}$$

$$e \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S.$$

Sabemos também que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ou seja, se tivermos acesso a valores de $\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}$, ou de $\frac{\partial E}{\partial T}$, teremos o valor de $\Delta_r S$ e posteriormente o de

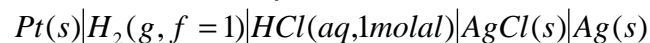
$\Delta_r H$:

$$\Delta_r S = \nu F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_r H = -\nu F [E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p]$$

Auto-avaliação

1. No intervalo de temperatura entre 10 e 70 °C, o potencial da pilha



é dado por

$$E = 0,35510 - 0,3422(10^{-4})t - 3,2347(10^{-6})t^2$$

onde t é a temperatura em graus Celsius. Estime ΔG , ΔH e ΔS para a pilha a 50 °C.

- 2.
- 3.