

Artigo

Termodinâmica em Dois Ensaio Didáticos: Equilíbrio Químico e Eletroquímica**Santos, V. P.****Rev. Virtual Quim.*, 2016, 8 (3), 634-649. Data de publicação na Web: 14 de junho de 2016<http://rvq.sbq.org.br>**Thermodynamics in Two Didactic Essays: Chemical Equilibrium and Electrochemistry**

Abstract: Given the difficulty of Chemistry undergraduates in understanding some of the fundamental equations of thermodynamics, this work aims to introduce these equations and relate them to two of its main applications: chemical equilibrium and electrochemistry, as well as to present two simple and didactic essays of its versatility in solving problems involving these two basic contents of Chemistry. The first one consists to the use of the equilibrium constant K of the reaction to determine its thermodynamic parameters without necessity to refer to any calorimetric measure. Another one corresponds to an approach of the electrochemical cell by two different methodologies: one considering it as constituted by two different half-reactions and other considering it as a concentration cell, with two equal half-reactions, using for this the Nernst equation.

Keywords: Free Energy; Equilibrium Constant; Nernst Equation.

Resumo

Tendo em vista a dificuldade que os alunos de graduação em Química encontram em compreender algumas das equações fundamentais da termodinâmica, o presente trabalho tem como objetivo introduzir estas equações e relacioná-las a duas de suas principais aplicações: o equilíbrio químico e a eletroquímica, bem como, apresentar dois ensaios simples e didáticos de sua versatilidade na resolução de problemas envolvendo estes dois conteúdos básicos de Química. O primeiro consiste na utilização da constante de equilíbrio K da reação para determinar os parâmetros termodinâmicos sem a necessidade de lançar mão de qualquer medida calorimétrica. O segundo corresponde a uma abordagem da célula eletroquímica a partir de duas metodologias diferentes: uma considerando-a como constituída por duas semi-reações diferentes e outra a considerando como uma célula de concentração, com duas semi-reações iguais, usando para isto a equação de Nernst.

Palavras-chave: Energia Livre; Constante de Equilíbrio; Equação de Nernst.

* Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Rua da Faculdade, 645, CEP 85903-000, Toledo - PR, Brasil.

✉ vpacheco@uepg.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20160048](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160048)

Termodinâmica em Dois Ensaio Didáticos: Equilíbrio Químico e Eletroquímica

Valderi P. Santos*

Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Rua da Faculdade, 645, CEP 85903-000, Toledo - PR, Brasil.

* vpacheco@uepg.br

Recebido em 3 de abril de 2015. Aceito para publicação em 6 de junho de 2016

1. Introdução
2. Equilíbrio Químico
3. Eletroquímica
4. Metodologia
5. Ensaio I - Equilíbrio Químico
6. Ensaio II – Eletroquímica
7. Conclusão

1. Introdução

A Termodinâmica é o ramo da ciência que estuda as relações de transferência de energia entre os sistemas físico-químicos e suas vizinhanças e se baseia em duas leis fundamentais: a primeira lei afirma que a energia do universo é constante ($dE_{univ} = 0$), ou seja, não há criação nem destruição de energia, mas somente conversão de um tipo de energia em outro. Já a segunda lei diz que os processos espontâneos são caracterizados por um aumento de entropia ($dS_{univ} > 0$), enquanto que os processos reversíveis ou em equilíbrio caracterizam-se pela não variação da entropia ($dS_{univ} = 0$).¹

A respeito da primeira lei, há apenas duas maneiras dos sistemas termodinâmicos terem sua energia variada, na forma de

trabalho ou na forma de calor.¹⁻⁶ Neste sentido, Atkins¹ tem uma interpretação simples e elegante da diferença entre as duas formas de troca de energia entre sistema e vizinhanças. Para ele, *trabalho w* está associado à transferência de energia de forma ordenada e se caracteriza pelo avanço das partículas constituintes do sistema sobre as vizinhanças, ou vice-versa. Já *calor q* é relacionado à transferência de energia de forma caótica e se caracteriza não pelo avanço das partículas constituintes do sistema sobre as vizinhanças, mas apenas pela transferência de energia térmica, que reflete somente no aumento da energia cinética das partículas constituintes das vizinhanças ou do sistema, medida na escala de temperatura. Entretanto, a primeira lei não é capaz de prever o sentido espontâneo dos processos físico-químicos,

uma vez que há processos espontâneos em que há aumento, diminuição, ou mesmo, não variação da energia do sistema.^{1,7}

A respeito da segunda lei e do conceito de entropia, várias são as maneiras que diferentes autores utilizam para interpretar seu significado e suas consequências,^{1,2,8-10} uma delas é que o balanço de energia não prediz o sentido espontâneo dos processos físico-químicos, mas há maior probabilidade estatística de matéria e energia assumirem os estados mais desordenados (aqueles constituídos por um maior número de microestados) do que os estados ordenados.^{2,9} Neste sentido, a energia potencial acumulada em um sistema (por exemplo: um corpo suspenso, um gás comprimido, as ligações químicas de uma molécula complexa, etc.) apresenta grande tendência de realizar trabalho útil sobre as vizinhanças, que por sua vez podem convertê-lo total ou parcialmente em energia cinética de suas partículas. Já a energia cinética acumulada em um sistema (uma máquina térmica, por exemplo), refletida

somente em sua temperatura elevada, não é capaz de converter-se com eficiência máxima em trabalho realizado sobre as vizinhanças, tendo em vista que parte do calor que sai da fonte quente é consumido pela fonte fria sem que haja realização de trabalho útil, diminuindo o rendimento do processo por conta da variação positiva de entropia ao longo do ciclo.^{2,8,9,11}

Essas são as bases fundamentais do conceito de entropia dos sistemas termodinâmicos, que por sua vez, refletem diretamente na espontaneidade/reversibilidade dos processos físico-químicos, tendo na *desigualdade de Clausius* sua principal interpretação.^{8,9,12}

A desigualdade de Clausius é deduzida a partir da equação fundamental da segunda lei, em que ($dS_{univ} > 0$) para processos espontâneos e ($dS_{univ} = 0$) para processos reversíveis, como mostram as equações 1 a 6.^{1,2,7,8,12}

Para processos espontâneos e reversíveis:

$$dS_{univ} \geq 0 \quad (1)$$

$$dS_{sist} + dS_{viz} \geq 0 \quad (2)$$

A uma dada temperatura constante, a variação de entropia do sistema depende da nova ordem molecular de suas partículas constituintes (tipos de ligações químicas e interações intermoleculares), enquanto que a

variação de entropia das vizinhanças depende somente do calor absorvido ou cedido pelo sistema naquela temperatura.¹ Como ($dS = dq_{rev}/T$), a equação da segunda lei fica:

$$dS_{sist} + \frac{dq_{viz}}{T} \geq 0 \quad (3)$$

De acordo com a primeira lei, todo calor cedido pelo sistema é recebido pela

vizinhança, de modo que ($dq_{viz} = -dq_{sist}$).^{2,6} Substituindo-se na equação 3:

$$dS_{sist} - \frac{dq_{sist}}{T} \geq 0 \quad (4)$$

$$dS_{sist} \geq \frac{dq_{sist}}{T} \quad (5)$$

$$TdS_{sist} \geq dq_{sist} \quad (6)$$

A equação 6 é a desigualdade de Clausius, a qual pode ser relacionada com a equação fundamental de outra grandeza termodinâmica definida para predizer a

espontaneidade/reversibilidade dos processos físico-químicos, a *energia livre de Gibbs* G :^{1,2,8}

$$G = H - TS \quad (7)$$

Diferenciando a equação 7, tem-se:

$$dG = dH - d(TS) \quad (8)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (9)$$

Considerando que em condições de pressão constante, tem-se ($dH = dq$); e que

em condições de temperatura constante tem-se ($SdT = 0$), a equação de dG fica:

$$dG = dq - TdS \quad (10)$$

A equação da desigualdade de Clausius ($TdS_{sist} \geq dq_{sist}$) pode ser reescrita como:

$$dq_{sist} - TdS_{sist} \leq 0 \quad (11)$$

Que se iguala à equação da energia livre de Gibbs em condições de P (pressão) e T

(temperatura) constantes. Logo:

$$dG_{sist} \leq 0 \quad (12)$$

Ou seja, para processos espontâneos a P e T constantes, a variação de energia livre de Gibbs é menor que zero, ao passo que para processos reversíveis ou em equilíbrio, a variação de energia livre de Gibbs é igual a zero. Portanto, a grandeza termodinâmica denominada energia livre de Gibbs, que quando medida por mol de quantidade de matéria passa a ser uma propriedade intensiva do sistema, a *energia livre de Gibbs*

molar \tilde{G} , também conhecida como *potencial químico* μ , é de grande importância para a predição da espontaneidade dos processos físico-químicos, bem como para o estudo do equilíbrio, seja o equilíbrio físico entre fases, o equilíbrio químico de reações, ou mesmo o de processos envolvendo transferência de elétrons, entre outros.^{1,13,14} Neste sentido, o principal objetivo desse trabalho é estabelecer uma relação entre as equações

matemáticas da termodinâmica e duas de suas principais aplicações: o equilíbrio químico e a eletroquímica, bem como apresentar dois ensaios didáticos simples envolvendo esses dois conteúdos básicos da Química.

$$\tilde{G} = \tilde{H} - T\tilde{S} \quad (13)$$

Substituindo-se na equação 13, a equação de estado da entalpia molar ($\tilde{H} = \tilde{E} + P\tilde{V}$):

$$\tilde{G} = \tilde{E} + P\tilde{V} - T\tilde{S} \quad (14)$$

2. Equilíbrio Químico

A relação entre a termodinâmica e o equilíbrio químico dá-se a partir da equação de estado da energia livre de Gibbs molar, de acordo com as equações 13 a 32:¹⁵

$$d\tilde{G} = d\tilde{E} + \tilde{V}dP + Pd\tilde{V} - Td\tilde{S} - \tilde{S}dT \quad (15)$$

Substituindo-se na equação 15, as equações da 1ª Lei ($d\tilde{E} = d\tilde{q} - Pd\tilde{V}$) e da 2ª Lei ($d\tilde{q} = Td\tilde{S}$) para o equilíbrio:

$$d\tilde{G} = Td\tilde{S} - Pd\tilde{V} + \tilde{V}dP + Pd\tilde{V} - Td\tilde{S} - \tilde{S}dT \quad (16)$$

Simplificando a equação 16, chega-se à equação de estado de $d\tilde{G}$:

$$d\tilde{G} = \tilde{V}dP - \tilde{S}dT \quad (17)$$

Que em condições de temperatura constante, em que ($dT = 0$), reduz-se à equação 18:

$$d\tilde{G} = \tilde{V}dP \quad (18)$$

Substituindo-se na equação 18 o valor de \tilde{V} da equação de estado dos gases ideais ($P\tilde{V} = RT$):

$$d\tilde{G} = RT \frac{dP}{P} \quad (19)$$

Integrando $d\tilde{G}$ na equação 19, entre um valor P^o e um valor de P qualquer, tem-se:

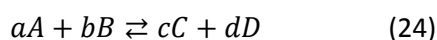
$$\int_{\tilde{G}^o}^{\tilde{G}} d\tilde{G} = RT \int_{P^o}^P \frac{dP}{P} \quad (20)$$

$$\tilde{G} - \tilde{G}^o = RT \ln \left(\frac{P}{P^o} \right) \quad (21)$$

Como ($P^o = 1 \text{ bar}$), a equação 21 fica:

$$\tilde{G} = \tilde{G}^o + RT \ln P \quad (22)$$

Para uma reação química geral entre gases, como a mostrada na equação 23, fora da condição padrão de pressão, o cálculo da *variação de energia livre de Gibbs* ΔG_r do processo é dado pelas equações 24 e 25:^{15,16}



$$\Delta G_r = \sum \Delta G_f(\text{produtos}) - \sum \Delta G_f(\text{reagentes}) \quad (24)$$

$$\Delta G_r = c\Delta\tilde{G}_f(C) + d\Delta\tilde{G}_f(D) - a\Delta\tilde{G}_f(A) - b\Delta\tilde{G}_f(B) \quad (25)$$

Como ($x\Delta\tilde{G}_f = x\Delta\tilde{G}_f^o + xRT \ln P$), a equação 25 pode ser reescrita na forma:

$$\begin{aligned} \Delta G_r = & [c\Delta\tilde{G}_f^o(C) + cRT \ln P_C] + [d\Delta\tilde{G}_f^o(D) + dRT \ln P_D] - [a\Delta\tilde{G}_f^o(A) + aRT \ln P_A] \\ & - [b\Delta\tilde{G}_f^o(B) + bRT \ln P_B] \end{aligned} \quad (26)$$

Reorganizando a equação 26:

$$\begin{aligned} \Delta G_r = & [c\Delta\tilde{G}_f^o(C) + d\Delta\tilde{G}_f^o(D) - a\Delta\tilde{G}_f^o(A) - b\Delta\tilde{G}_f^o(B)] + cRT \ln P_C + dRT \ln P_D \\ & - aRT \ln P_A - bRT \ln P_B \end{aligned} \quad (27)$$

Que pode ser reescrita como:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln P_C^c + RT \ln P_D^d - RT \ln P_A^a - RT \ln P_B^b \quad (28)$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right) \quad (29)$$

Como se sabe, em uma reação química, a razão entre o produto das quantidades dos produtos elevadas aos seus coeficientes estequiométricos e o produto das quantidades dos reagentes também elevadas aos seus coeficientes estequiométricos, como

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln Q \quad (30)$$

Quando o equilíbrio é atingido, o quociente de reação Q torna-se constante e passa a ser chamado de *constante de equilíbrio* K e não há mais variação líquida da energia livre de Gibbs do sistema ($\Delta G_r = 0$)^{13,16}. A equação 30 torna-se:

$$0 = \Delta G_r^o + RT \ln K \quad (31)$$

Chegando-se à equação fundamental que relaciona a termodinâmica com o equilíbrio químico:

$$\Delta G_r^o = -RT \ln K \quad (32)$$

3. Eletroquímica

Células eletroquímicas são sistemas onde ocorrem reações químicas envolvendo transferência de elétrons, chamadas de *oxirredução*, as quais acontecem espontaneamente em função da *diferença de potencial eletroquímico* ($\Delta E > 0$) entre o cátodo (eletrodo onde ocorre a redução) e o ânodo (eletrodo onde ocorre a oxidação), convertendo energia química acumulada no sistema em energia elétrica. Por outro lado, células eletrolíticas são sistemas onde uma reação não espontânea (a decomposição da água em seus gases constituintes H_2 e O_2 ,

$$dG = dH - d(TS) \quad (33)$$

$$dG = d(E + PV) - d(TS) \quad (34)$$

aparece na equação 29, é denominada *Quociente de Reação* Q , o qual é utilizado para acompanhar o grau de avanço de uma dada reação até que o equilíbrio químico seja atingido.¹⁶ Assim, a equação anterior fica:

por exemplo) ocorre a partir da aplicação de um potencial eletroquímico externo.^{16,17}

A relação entre a variação de energia livre de Gibbs da reação ΔG_r e a diferença de potencial ΔE em um sistema eletroquímico, bem como a influência das concentrações das espécies químicas envolvidas no processo no valor de ΔE da célula, dá-se a partir da *Equação de Nernst*,^{1,15,16} cuja dedução é mostrada a seguir:

Para deduzir a equação de Nernst, parte-se da equação que relaciona a variação de energia livre de Gibbs do sistema ΔG_r e o quociente de reação Q , deduzida anteriormente na equação 30:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln Q \quad (30)$$

A relação entre ΔG e ΔE é dada a partir da igualdade termodinâmica entre *trabalho eletroquímico* $w_{elét}$ e variação de energia livre de Gibbs da reação, a qual é obtida partindo-se da equação de estado da energia livre de Gibbs (equação 7):

$$G = H - TS \quad (7)$$

Diferenciando-se a equação anterior e resolvendo-a:

$$dG = dE + d(PV) - d(TS) \quad (35)$$

$$dG = dq + dw + d(PV) - d(TS) \quad (36)$$

$$dG = TdS + dw + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (37)$$

Utilizou-se na equação 36 o padrão adotado por Atkins¹, que considera que a variação de energia do sistema é igual à soma entre a variação de calor e a variação de trabalho, sempre que: $dq > 0$ corresponder à absorção de calor pelo sistema; $dq < 0$ corresponder à liberação de calor do sistema; $dw > 0$ corresponder à realização de trabalho pelas vizinhanças sobre o sistema; e $dw < 0$

corresponder à realização de trabalho pelo sistema sobre as vizinhanças.

No caso de sistemas eletroquímicos, considera-se que existe outro tipo de *trabalho* ($w_{elét}$) além do trabalho típico de expansão/contração ($dw_{exp/cont} = -PdV$):

$$dw = dw_{exp/cont} + dw_{elét} \quad (38)$$

Substituindo na equação 37, tem-se:

$$dG = TdS + (dw_{exp/cont} + dw_{elét}) + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (39)$$

$$dG = TdS - PdV + dw_{elét} + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (40)$$

Simplificando a equação 40, fica:

$$dG = dw_{elét} + VdP - SdT \quad (41)$$

Considerando-se que os sistemas eletroquímicos, em geral, ocorrem em condições de pressão e temperatura constantes, em que ($VdP = 0$) e ($-SdT = 0$), a equação 41 reduz-se a:

$$dG = dw_{elét} \quad (42)$$

Integrando-se a equação 42:

$$\int_{G_{ini}}^{G_{fin}} dG = \int_0^w dw_{elét} \quad (43)$$

$$\Delta G = w_{elét} \quad (44)$$

Como se sabe, trabalho elétrico é obtido a partir do produto entre a carga elétrica q e a diferença de potencial ΔE , como mostra a equação 45:

$$w_{elét} = -q\Delta E \quad (45)$$

A carga elétrica, por sua vez, depende do número total de elétrons que flui pelo sistema eletroquímico, dado pelo produto entre o número de mols n de elétrons envolvidos na reação e o número de Avogadro N_A . Dessa forma, a carga total é obtida multiplicando-se o número total de elétrons pela carga e de cada elétron, conforme mostra a equação 46:

$$q = n N_A e \quad (46)$$

O produto entre a carga e de um elétron e o número de elétrons por mol N_A , dá a carga de um mol de elétrons, conhecida como *constante de Faraday* F . Logo:

$$q = nF \quad (47)$$

A equação do trabalho elétrico fica:

$$w_{elét} = -nF\Delta E \quad (48)$$

Como ($\Delta G = w_{elét}$), então:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (49)$$

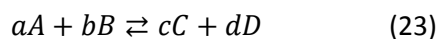
Retomando a equação 30, que relaciona a variação de energia livre de Gibbs ΔG_r com o quociente de reação Q , e substituindo-se pelo valor de ΔG obtido na equação 49, obtém-se:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln Q \quad (30)$$

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^o + RT \ln Q \quad (50)$$

$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (51)$$

Escrevendo-se a equação 51 em termos das concentrações de reagentes e produtos da reação geral dada na equação 23, obtém-se a equação de Nernst:



$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) \quad (52)$$

4. Metodologia

Foram criados ensaios didáticos para abordar dois problemas simples presentes na literatura: no primeiro deles, sobre a relação entre a termodinâmica e o equilíbrio químico, um Físico-Químico utiliza valores das constantes de equilíbrio de uma reação química obtidas em diferentes temperaturas, para indiretamente obter parâmetros termodinâmicos da reação sem a necessidade de recorrer a medidas calorimétricas; já no segundo, um aluno de Química propõe o cálculo de ΔE de uma célula eletroquímica de duas maneiras diferentes, uma delas considerando-a como sendo constituída por duas semi-reações diferentes e outra a considerando como uma célula de concentração, com duas semi-reações iguais, utilizando para isso a equação de Nernst.

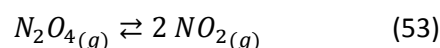
5. Ensaio I - Equilíbrio Químico

Preocupado com o prazo limite para concluir seu doutorado, um aluno de Físico-Química necessita obter com urgência medidas calorimétricas para determinar experimentalmente os valores de *variação de entalpia padrão* ΔH^o e *variação de entropia padrão* ΔS^o da reação de decomposição do gás N_2O_4 a gás NO_2 , foco de estudo de sua tese. Entretanto, o calorímetro de seu

laboratório encontra-se quebrado. Então, ele se lembra de que, alguns dias atrás, havia recebido de uma colega sua, da Química Analítica, alguns dados sobre a reação de seu interesse. Entre esses dados, ele encontra uma tabela de valores da constante de equilíbrio K da reação obtidos em diferentes condições de temperatura. Ele sabe que aqueles dados experimentais podem lhe ser úteis, mas não faz a menor ideia de como. Vamos ajudá-lo a utilizar esses dados para obter os parâmetros termodinâmicos da reação sem a necessidade de recorrer a

medidas colorimétricas, para que ele possa fechar sua tese e defendê-la a tempo?

A reação que é o foco de estudo do aluno de doutorado é dada a seguir:



Para a qual, foram obtidos valores da constante de equilíbrio K em diferentes temperaturas, conforme mostra a Tabela 1.¹⁵

Tabela 1. Valores de K e $\log K$ em função dos valores de T e $1/T$ para a reação de decomposição do N_2O_4 a NO_2

| T (K) | K (mol L ⁻¹) | $1/T$ (K ⁻¹) | $\log K$ |
|-------|----------------------------|--------------------------|----------|
| 282 | $3,548 \times 10^{-2}$ | $3,55 \times 10^{-3}$ | -1,450 |
| 298 | $9,550 \times 10^{-2}$ | $3,36 \times 10^{-3}$ | -1,020 |
| 306 | $2,588 \times 10^{-1}$ | $3,27 \times 10^{-3}$ | -0,587 |
| 325 | $9,204 \times 10^{-1}$ | $3,08 \times 10^{-3}$ | -0,036 |
| 343 | $2,393 \times 10^0$ | $2,92 \times 10^{-3}$ | 0,379 |
| 362 | $7,998 \times 10^0$ | $2,76 \times 10^{-3}$ | 0,903 |

Parte-se da equação fundamental que relaciona a variação de energia livre padrão da reação ΔG_r^o com a constante de equilíbrio K (equação 32):

$$\Delta G_r^o = -RT \ln K \quad (32)$$

Como ($\ln K = 2,3 \log K$):

$$\Delta G_r^o = -2,3 RT \log K \quad (54)$$

$$\log K = -\frac{\Delta G_r^o}{2,3 RT} \quad (55)$$

Sabendo-se que para cada valor de T , tem-se:

$$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T \Delta S_r^o \quad (56)$$

Substituindo na equação 55, obtém-se:

$$\log K = -\frac{(\Delta H_r^o - T \Delta S_r^o)}{2,3 RT} \quad (57)$$

$$\log K = -\frac{\Delta H_r^o}{2,3 R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S_r^o}{2,3 R} \quad (58)$$

A equação 58 é a equação da reta ($y = ax + b$), cujos coeficientes angular a e linear b são constantes e dados por:

$$a = -\frac{\Delta H_r^o}{2,3 R} \quad (59)$$

$$b = \frac{\Delta S_r^0}{2,3 R} \quad (60)$$

Portanto, a partir de um gráfico de valores de ($y = \log K$) em função de ($x = 1/T$),

como é mostrado na Figura 1, obtém-se uma função linear, cujos coeficientes angular e linear levam à determinação dos valores de ΔH_r^0 e ΔS_r^0 da reação, respectivamente, sem a necessidade de recorrer a medidas calorimétricas.

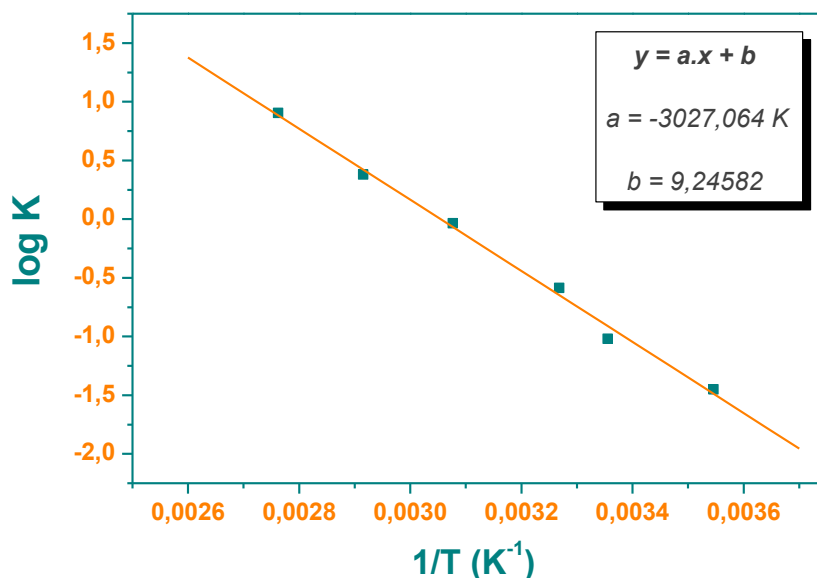


Figura 1. Gráfico de $\log K$ em função de $1/T$ para a reação de decomposição de N_2O_4 a NO_2

Os cálculos dos valores de ΔH_r^0 e ΔS_r^0 a partir dos coeficientes a e b da reta são respectivamente:

$$\begin{aligned} a &= -3027,064 \text{ K} \\ \Delta H_r^0 &= -a \cdot 2,3 R \\ \Delta H_r^0 &= -(-3027,064 \text{ K}) \cdot 2,3 \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta H_r^0 &= 57,88 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} b &= 9,24582 \\ \Delta S_r^0 &= b \cdot 2,3 R \\ \Delta S_r^0 &= 9,24582 \cdot 2,3 \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta S_r^0 &= 176,80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (62)$$

Os valores de ΔH_r^0 e ΔS_r^0 obtidos calorimetricamente para a reação são:¹

$$\begin{aligned}\Delta H_r^{\circ} &= 2 \Delta H_f^{\circ}(\text{NO}_2) - \Delta H_f^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_4) \\ \Delta H_r^{\circ} &= 2 \cdot 33,18 \text{ kJ mol}^{-1} - 9,16 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (63) \\ \Delta H_r^{\circ} &= 57,2 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_r^{\circ} &= 2 S^{\circ}(\text{NO}_2) - S^{\circ}(\text{N}_2\text{O}_4) \\ \Delta S_r^{\circ} &= 2 \cdot 240,06 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} - 304,29 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad (64) \\ \Delta S_r^{\circ} &= 175,83 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

A excelente concordância dos valores de ΔH_r° e ΔS_r° da reação, obtidos calorimetricamente e estimados graficamente a partir das constantes de equilíbrio em diferentes temperaturas, é um grande indicativo da influência da termodinâmica no estabelecimento do equilíbrio químico, além de resolver o problema do aluno de doutorado, que poderá agora defender sua tese a tempo.

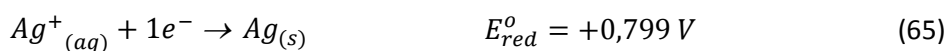
6. Ensaio II - Eletroquímica

Entusiasta sobre o tema eletroquímica, um aluno de graduação em Química observa que uma célula constituída por duas semi-reações de eletrodo diferentes: Ag/Ag^+ no cátodo e Ag/AgBr no ânodo, e que possui um valor de potencial padrão de célula ΔE° positivo, apresenta o mesmo metal (Ag) na composição dos dois eletrodos, bem como íons Ag^+ , ainda que em quantidades diferentes, nas soluções em contato com

ambos os eletrodos. Nestas circunstâncias, o aluno se questiona se essa não poderia ser considerada uma célula de concentração, ou seja, que tenha eletrodos e íons em solução em comum, e que apresente $\Delta E > 0$ devido somente à diferença de concentração de íons entre o cátodo e o ânodo, já que para esse sistema, $\Delta E^{\circ} = 0$. Vamos ajudá-lo nesta demonstração, utilizando a equação de Nernst?

A célula eletroquímica descrita neste ensaio, representada na Figura 2, é constituída por dois eletrodos de prata diferentes, um de Ag/Ag^+ e outro de Ag/AgBr , sendo que o primeiro eletrodo (o cátodo) está mergulhado em uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Ag^+ e o segundo (o ânodo) está mergulhado em uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Br^- .

O cálculo da diferença de potencial padrão da célula ΔE° é realizado a partir da combinação das semi-reações dos eletrodos, segundo o método a seguir:^{1,16}



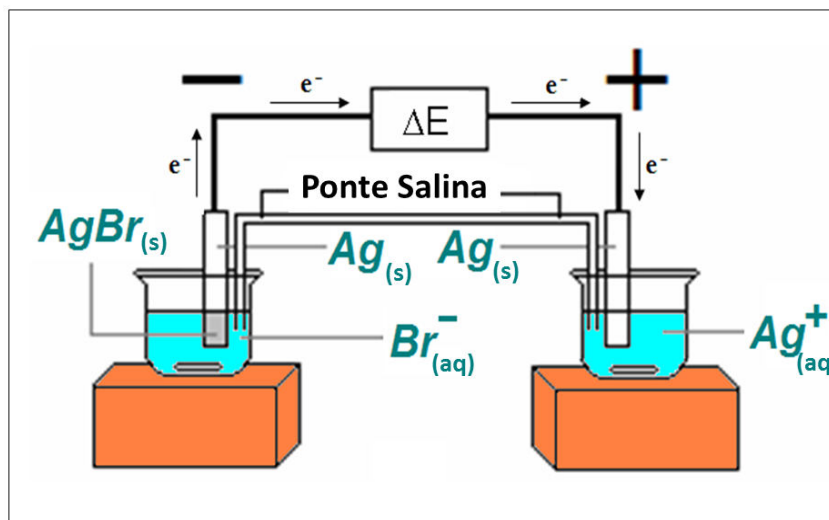
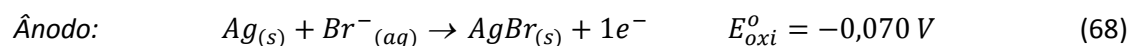
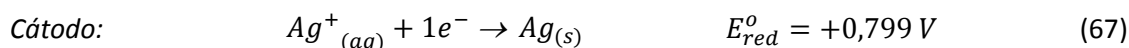


Figura 2. Célula eletroquímica constituída por um eletrodo de Ag/Ag^+ e outro de Ag/AgBr

A semi-reação com maior potencial padrão de redução é a que tem preferência pelo elétron e constituirá o cátodo (onde ocorre a redução); já a semi-reação com

menor potencial padrão de redução é a que perde o elétron e constituirá o ânodo (onde ocorre a oxidação), invertendo-se assim a equação e o sinal de seu potencial padrão:



A reação global do processo é dada pela soma das semi-reações, assim como a diferença de potencial padrão da célula é

obtida pela soma dos potenciais padrões das semi-reações de oxidação e de redução:



$$\Delta E^{\circ} = E_{red}^{\circ} + E_{oxi}^{\circ} \quad (70)$$

$$\Delta E^{\circ} = +0,799 \text{ V} + (-0,070 \text{ V})$$

$$\Delta E^{\circ} = 0,729 \text{ V}$$

Substituindo-se esse valor na equação de Nernst (equação 51), calcula-se ΔE da célula, que é igual a ΔE° porque foram utilizadas

concentrações padrões das soluções de Ag^+ e Br^- :

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (51)$$

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{[Ag^{+}][Br^{-}]} \right) \quad (71)$$

$$\Delta E = 0,729 \text{ V} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{1,0 \text{ mol L}^{-1} \cdot 1,0 \text{ mol L}^{-1}} \right)$$

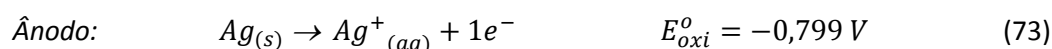
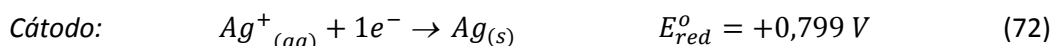
$$\Delta E = 0,729 \text{ V} - 0$$

$$\Delta E = 0,729 \text{ V}$$

Por outro lado, a célula eletroquímica em questão, por possuir o metal *Ag* tanto na composição do cátodo quanto do ânodo, bem como concentrações diferentes de íons *Ag*⁺ nas soluções em contato com ambos os eletrodos, pode ser considerada uma célula de concentração, a qual, embora seja

constituída por duas semi-reações iguais e tenha $\Delta E^{\circ} = 0$, apresenta $\Delta E > 0$ devido à diferença de concentração dos íons *Ag*⁺ nos dois eletrodos.

Combinando-se as duas semi-reações iguais para obter a reação global da célula:



A equação global da célula fica:



$$\Delta E^{\circ} = 0$$

A equação da célula mostra que, se as concentrações de íons *Ag*⁺ no cátodo e no ânodo fossem iguais, não haveria fluxo de elétrons no sistema e o processo estaria em equilíbrio ($\Delta E = 0$). Como as concentrações de íons *Ag*⁺ nos dois eletrodos são diferentes, a célula apresenta ($\Delta E > 0$), o qual é calculado a partir da equação de

Nernst. Enquanto os íons *Ag*⁺ no cátodo são considerados reagentes por serem consumidos durante a redução a *Ag* metálico, os íons *Ag*⁺ no ânodo são considerados produtos porque são produzidos durante a oxidação de *Ag* metálico. A equação de Nernst fica:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (51)$$

$$\Delta E = \Delta E^o - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ag^+]_{(\hat{a}nodo)}}{[Ag^+]_{(\hat{c}atodo)}} \right) \quad (75)$$

Enquanto a concentração de Ag^+ utilizada no cátodo é $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a concentração de Ag^+ livre em solução no ânodo é regida pela constante do produto de solubilidade K_{PS} do

sal $AgBr$ formado, em contato com uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Br^- , a partir da equação 76:

$$K_{PS} = [Ag^+] [Br^-] \quad (76)$$

$$5,49 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} = [Ag^+]_{(\hat{a}nodo)} \cdot 1,0 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[Ag^+]_{(\hat{a}nodo)} = 5,49 \cdot 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo-se os valores de concentração dos íons Ag^+ no cátodo e no ânodo, na equação de Nernst:

$$\Delta E = 0 - \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{1 \cdot 96484 \text{ C mol}^{-1}} \ln \left(\frac{5,49 \cdot 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}}{1,0 \text{ mol L}^{-1}} \right) \quad (77)$$

$$\Delta E = 0,729 \text{ V}$$

A diferença de potencial da célula, calculada tanto pelo método das semi-reações diferentes, quanto pelo método da célula de concentração, cujo $\Delta E^o = 0$, apresenta o mesmo valor, demonstrando a validade da equação de Nernst e da termodinâmica no estudo do equilíbrio em processos eletroquímicos e confirmando a suposição do aluno de Química. O mesmo raciocínio é válido para outros pares de semi-reações que tenham em comum o mesmo íon em solução em concentrações diferentes no cátodo e no ânodo, podendo-se citar como exemplos: $Cu|Cu^{2+}||Cu|Cu(OH)_2$; $H_2|H^+||H_2|H_2O$; $O_2|OH^-||O_2|H_2O$; entre outros.

7. Conclusão

O presente trabalho introduziu ensaios didáticos envolvendo duas das principais

aplicações da termodinâmica, o equilíbrio químico e a eletroquímica, com o objetivo de demonstrar a validade de suas equações nesses dois temas fundamentais da Química. No primeiro ensaio, um Físico-químico utilizou dados de constantes de equilíbrio de uma reação em diferentes temperaturas para obter parâmetros termodinâmicos da reação sem a necessidade de recorrer a medidas calorimétricas. Já no segundo ensaio, um estudante de Química abordou uma célula eletroquímica, com eletrodos iguais e um íon em comum em solução, de duas maneiras diferentes para calcular seu valor de ΔE : como sendo constituída por duas semi-reações diferentes ou considerando-a como uma célula de concentração com duas semi-reações iguais, cujo valor de $\Delta E > 0$ deu-se a partir da diferença de concentração do íon comum entre as soluções do cátodo e do ânodo.

Referências Bibliográficas

- ¹ Atkins, P. A.; de Paula, J. *Físico-Química*, 8^a ed., v. 1, LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- ² Castellan, G. *Fundamentos de Físico-Química*, 1^a ed., LTC: Rio de Janeiro, 1999.
- ³ Moreira, N. H.; Bassi, A. B. M. S. Sobre a primeira lei da termodinâmica. *Química Nova* **2001**, *24*, 563. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Nery, A. R. L.; Bassi, A. B. M. S. A primeira lei da termodinâmica dos processos homogêneos. *Química Nova* **2009**, *32*, 522. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Anacleto, J.; Anacleto, A. Sobre a primeira lei da termodinâmica: as diferenciais do calor e do trabalho. *Química Nova* **2007**, *30*, 488. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Anacleto, J.; Ferreira, J. M. Calor e trabalho: são estes conceitos invariantes sob a permuta sistema-vizinhança? *Química Nova* **2008**, *31*, 1881. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Ball, D. W. *Físico-Química*, 1^a ed., v. 1, Thomson Learning: São Paulo, 2005.
- ⁸ Levine, I. N. *Físico-Química*, 6^a ed., v. 1, LTC: Rio de Janeiro, 2012.
- ⁹ Reis, M. C.; Bassi, A. B. M. S. A segunda lei da termodinâmica. *Química Nova* **2012**, *35*, 1057. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Braga, J. P. A formulação *ab-initio* da segunda lei da termodinâmica. *Química Nova* **1998**, *21*, 499. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Nascimento, C. K.; Braga, J. P.; Fabris, J. D. Reflexões sobre a contribuição da Carnot à primeira lei da termodinâmica. *Química Nova* **2004**, *27*, 513. [[CrossRef](#)]
- ¹² Moore, W. J. *Físico-Química*, 4^a ed., v. 1, Edgard Blucher: São Paulo, 2000.
- ¹³ Sabadini, E.; Bianchi, J. C. de A. Ensino do conceito de equilíbrio químico: uma breve reflexão. *Química Nova na Escola* **2007**, *10*. [[Link](#)]
- ¹⁴ Nery, A. R. L.; Bassi, A. B. M. S. Condições de equilíbrio termodinâmico: a função disponibilidade. *Química Nova* **2011**, *34*, 160. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Mahan-Myers. *Química: Um Curso Universitário*, 1^a ed., Edgard Blucher: São Paulo, 1995.
- ¹⁶ Atkins, P. A.; Jones, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 3a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2006.
- ¹⁷ de Oliveira, R. J.; Santos, J. M. A energia e a Química. *Química Nova na Escola* **1998**, *19*. [[Link](#)]