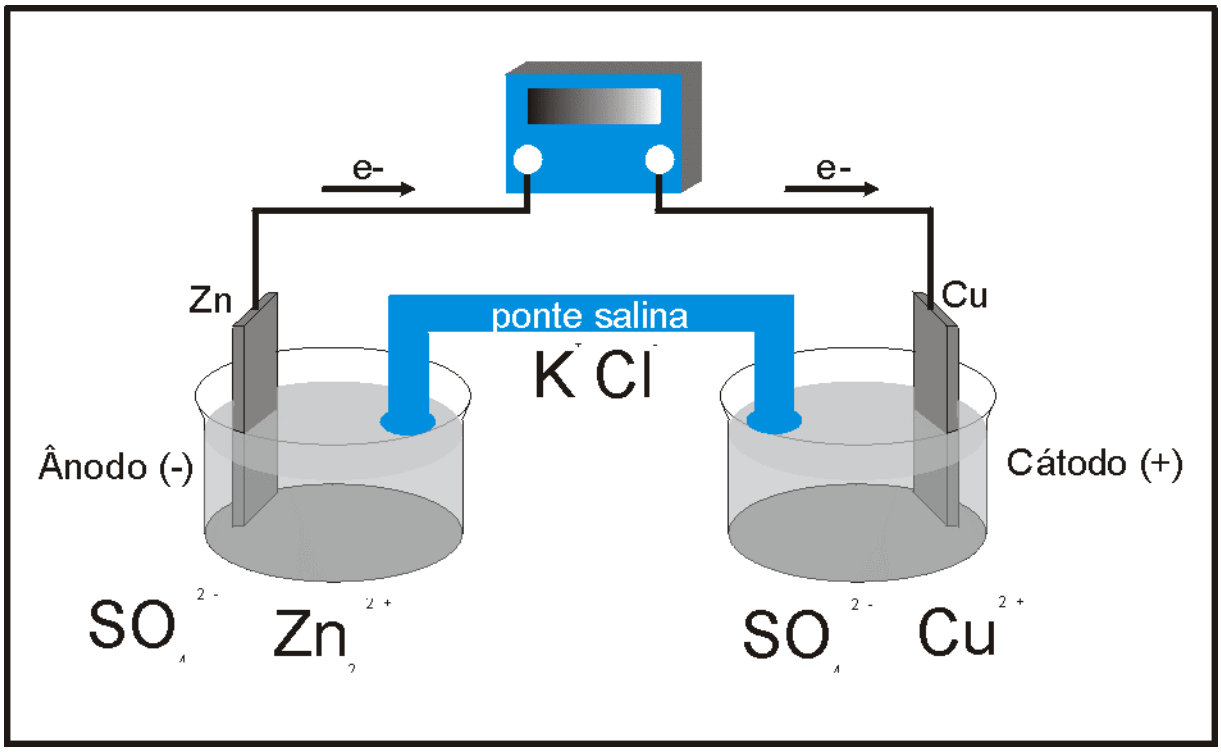
**23/03/2000**

# ELETROQUÍMICA
# PILHAS GALVÂNICAS

## a) Eletrodos ativos




| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ânodo | $Zn^0_{(S)}$ | $\rightarrow$ | $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ | (oxidação do Zn) |
| Catodo | $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ | $\rightarrow$ | $Cu^0_{(S)}$ | (redução do Cu) |
| | $Zn^0_{(S)} + Cu^{2+}_{(aq)}$ | $\rightarrow$ | $Zn^{2+}_{(aq)} + Cu^0_{(S)}$ | |

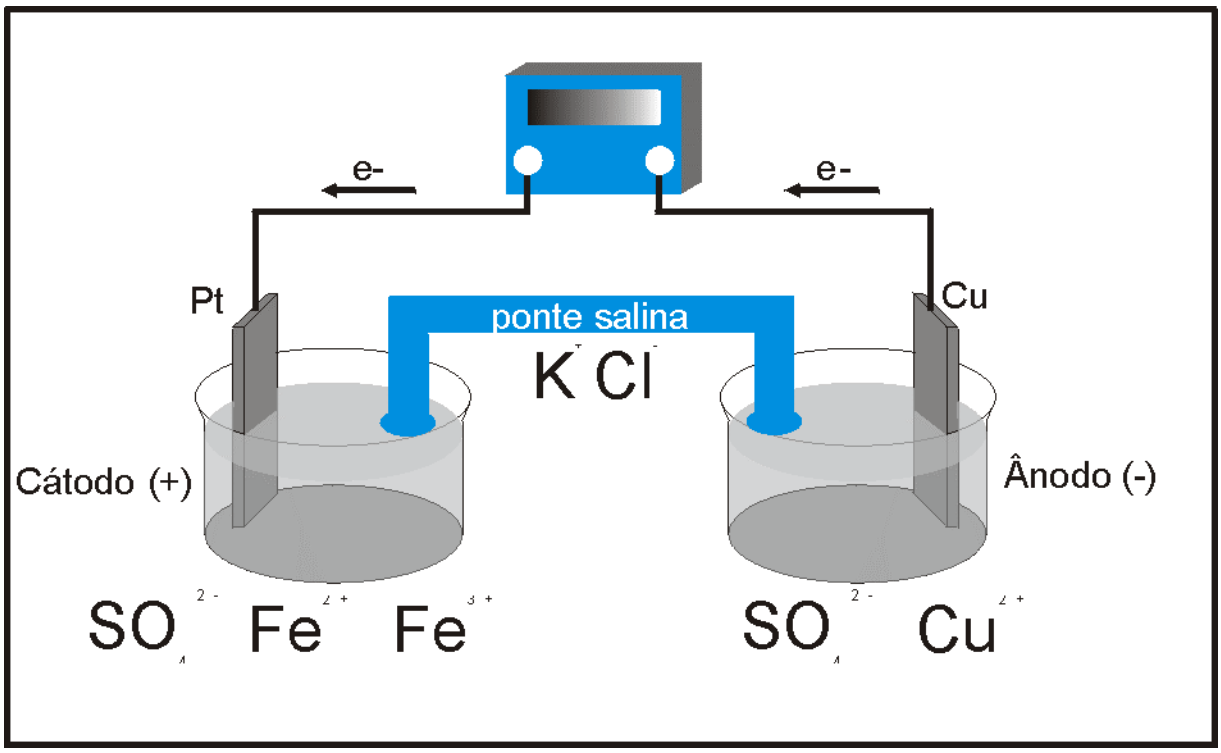
$\Delta\varepsilon^0 = 1{,}10$ volts

$\Delta\varepsilon$ = ddp

$\Delta\varepsilon^0$ = ddp padrão

Condições padrão: [1M]; p = 1 atm; T = 25 ºC

## b) Eletrodos inertes

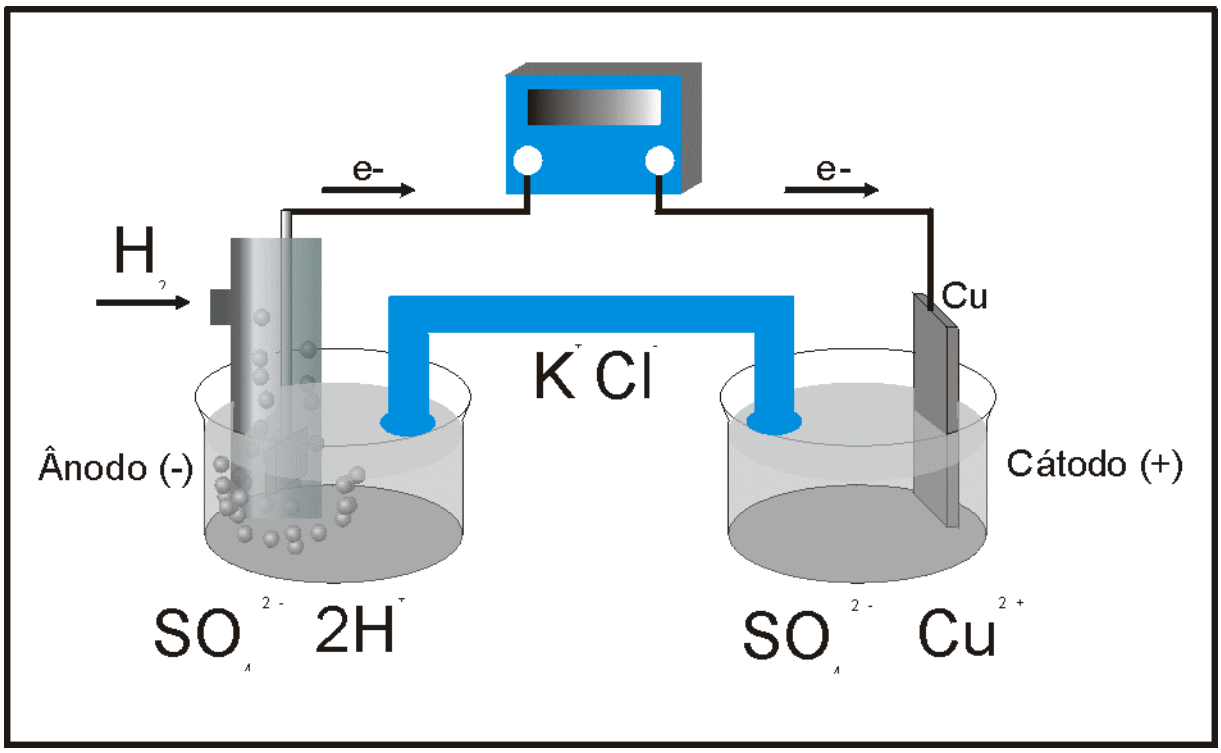



$$2Fe^{3+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} \quad \text{(redução do Fe)}$$

$$Cu^{0}_{(S)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad \text{(oxidação do Cu)}$$

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + Cu^{0}_{(S)} \rightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

## Eletrodo inerte gasoso




$\varepsilon^0 = 0{,}0$ V (padrão)

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_{2\ (1\ atm)}$ | $\rightarrow$ | $2\ H^+_{(aq,\ 1M)} + 2e^-$ | (oxidação do H) |
| $Cu^{2+}_{(aq,\ 1M)} + 2e^-$ | $\rightarrow$ | $Cu^0_{(S)}$ | (redução do Cu) |
| $Cu^{2+}_{(aq,\ 1M)} + H_{2\ (aq,\ 1\ atm)}$ | $\rightarrow$ | $Cu^0_{(S)} + H^+_{(aq,\ 1M)}$ | |

$\Delta\varepsilon^0 = x$ V

$\varepsilon^0_{Cu} = x$ V

## POTENCIAIS DE ELETRODO PADRÃO A 25 ºC
## (POTENCIAL PADRÃO DE MEIA CÉLULA)

| Semi-reação | | $\mathcal{E}^0$ (V) | |
|---|---|---|---|
| $Li^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Li^0_{(S)}$ | (sempre é redutor) | -3,045 | ↑ redutores |
| $Zn^{2+}_{(aq)} - 2e^- \rightarrow Zn^0_{(S)}$ | | -0,763 | |
| $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ | | 0 | |
| $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu^0_{(S)}$ | | +0,34 | ↓ oxidantes |
| $F2_{(g)} + 2e^- \rightarrow 2F^-_{(aq)}$ | (sempre é oxidante) | +2,65 | |

O lítio é o maior agente redutor existente (ninguém reduz o lítio, e o lítio reduz todo mundo).

**Exemplo:**

inverte e equilibra

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu^0_{(S)} \Leftrightarrow \mathcal{E}^0 = +0,34\ V$$
$$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag^0_{(S)} \Leftrightarrow \mathcal{E}^0 = +0,80\ V$$

$$Cu^0_{(S)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \Leftrightarrow \mathcal{E}^0 = -0,34\ V \quad +$$
$$2Ag^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2Ag^0_{(S)}$$
$$2Ag^+_{(aq)} + Cu^0_{(S)} \rightarrow 2Ag^0_{(S)} + Cu^{2+}_{(aq)} \Leftrightarrow \Delta\mathcal{E}^0 = +0,46\ V$$

**Equação de Nerst**

$$Co_{(S)} + Ni^{2+}_{(aq)} \rightarrow Co^{2+}_{(aq)} + Ni_{(S)} \Leftrightarrow \Delta\mathcal{E}^0 = +0,03\ V$$
$$\leftarrow$$

[1M]

[0.01M]

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}^0 - \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[Co^{2+}]}{[Ni^{2+}]}$$

onde n ⇒ número de eletrons envolvidos na reação de oxirredução

$\Delta\mathcal{E} = 0,03\ V - \frac{0.059}{2} \cdot \log \frac{1}{10^{-2}} \Rightarrow \Delta\mathcal{E} \cong -0,03\ V$ (como o $\Delta\mathcal{E} < 0$, o sentido da reação é para a esquerda)

## Genericamente

$aA + bB = cC + dD$

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^0 - \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

$\Delta\varepsilon = o \Rightarrow$ condição de equilíbrio $\Rightarrow \frac{[P]}{[R]} = k$, onde:

$[P] \Rightarrow$ concentração dos produtos

$[R] \Rightarrow$ concentração dos reagentes

Portanto, $\Delta\varepsilon^0 = \frac{0,059}{n} \cdot \log k \Rightarrow k = 10^{\frac{n\Delta\varepsilon^0}{0,059}}$

## Observações:

$\Delta\varepsilon^0 \uparrow \Rightarrow k \uparrow$

$\Delta\varepsilon^0 \downarrow \Rightarrow k \downarrow$

$\Delta\varepsilon^0 > 0 \Rightarrow k > 1$

$\Delta\varepsilon^0 < 0 \Rightarrow 0 < k < 1$

$\Delta\varepsilon^0 = 0 \Rightarrow k = 1$