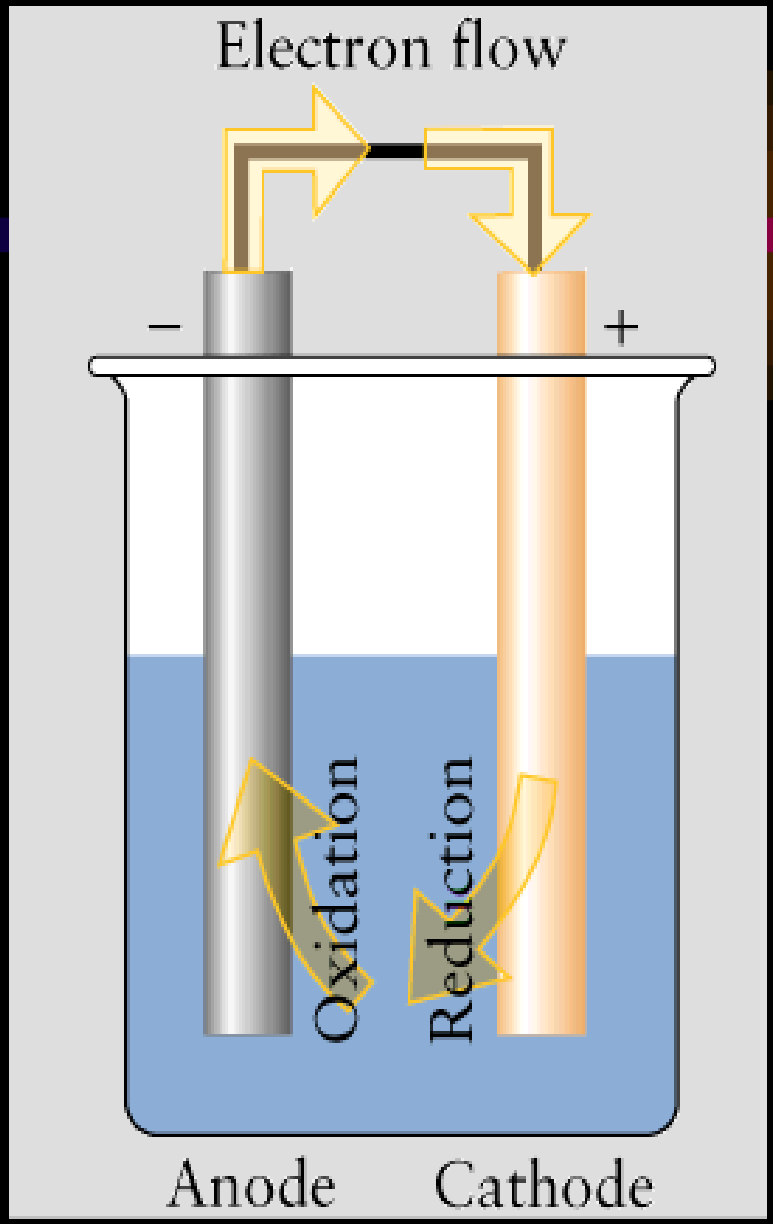
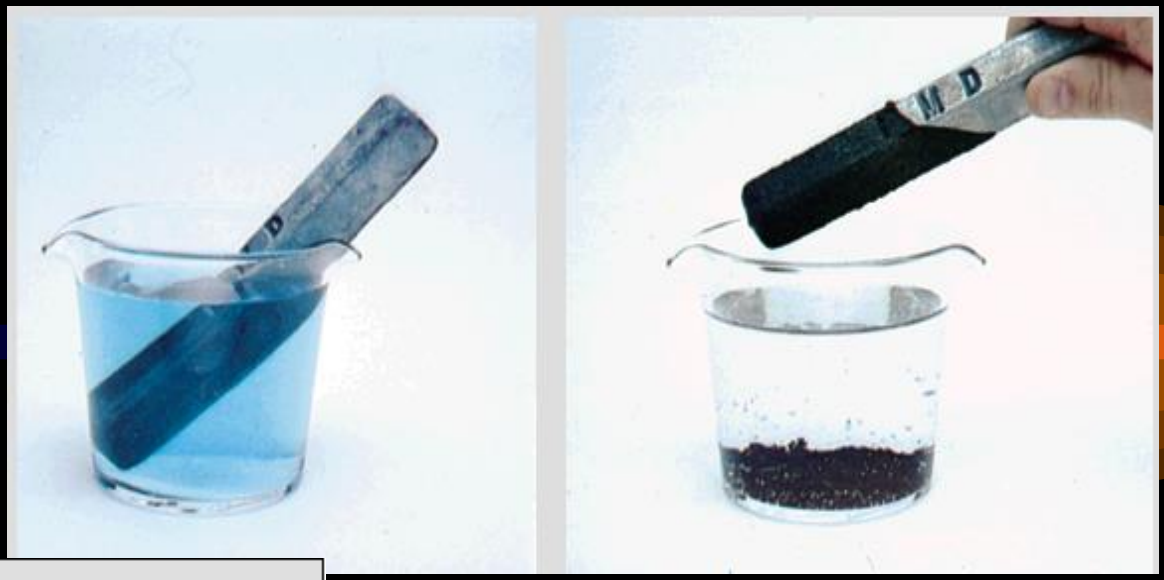
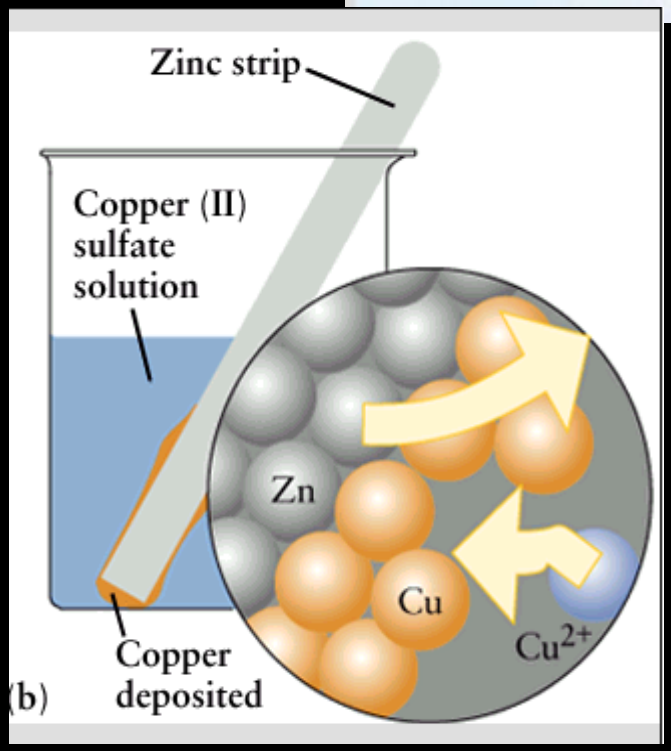
Eletroquímica estuda reações químicas que envolvem transferência de elétrons

Célula eletroquímica ou galvânica: permite interconversão de energia química e elétrica

Pilha: química → elétrica
Célula eletrolítica: elétrica → química


Electron flow
–
+
Oxidation
Reduction
Anode
Cathode



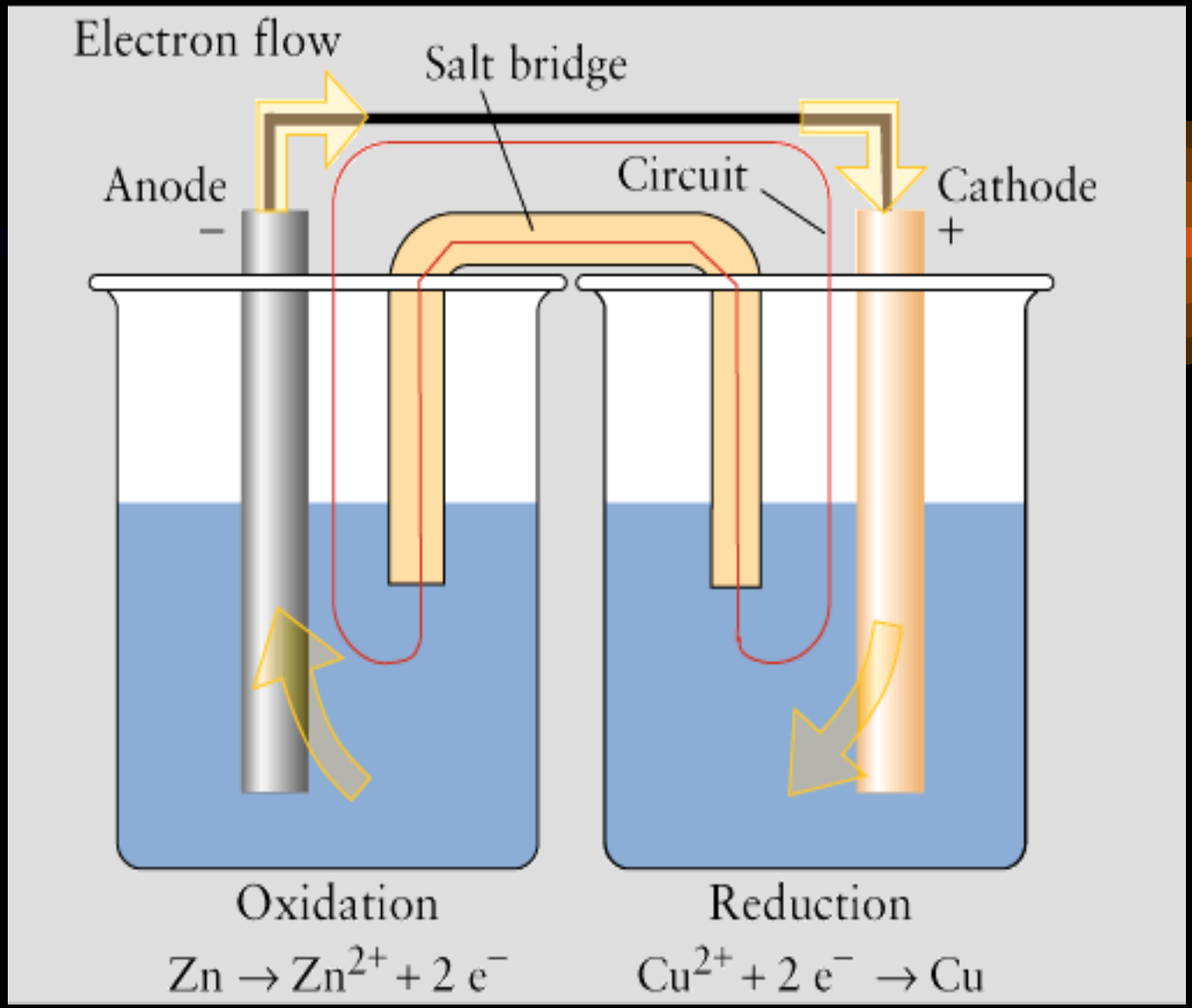


$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$$

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu_{(s)}$$

Pilha de Daniell



Eletrodo de zinco
Reação anódica

Eletrodo de cobre
Reação catódica

https://www.youtube.com/watch?v=8Qxu__Pq8Ms

Qual o papel da ponte salina (KCl)?

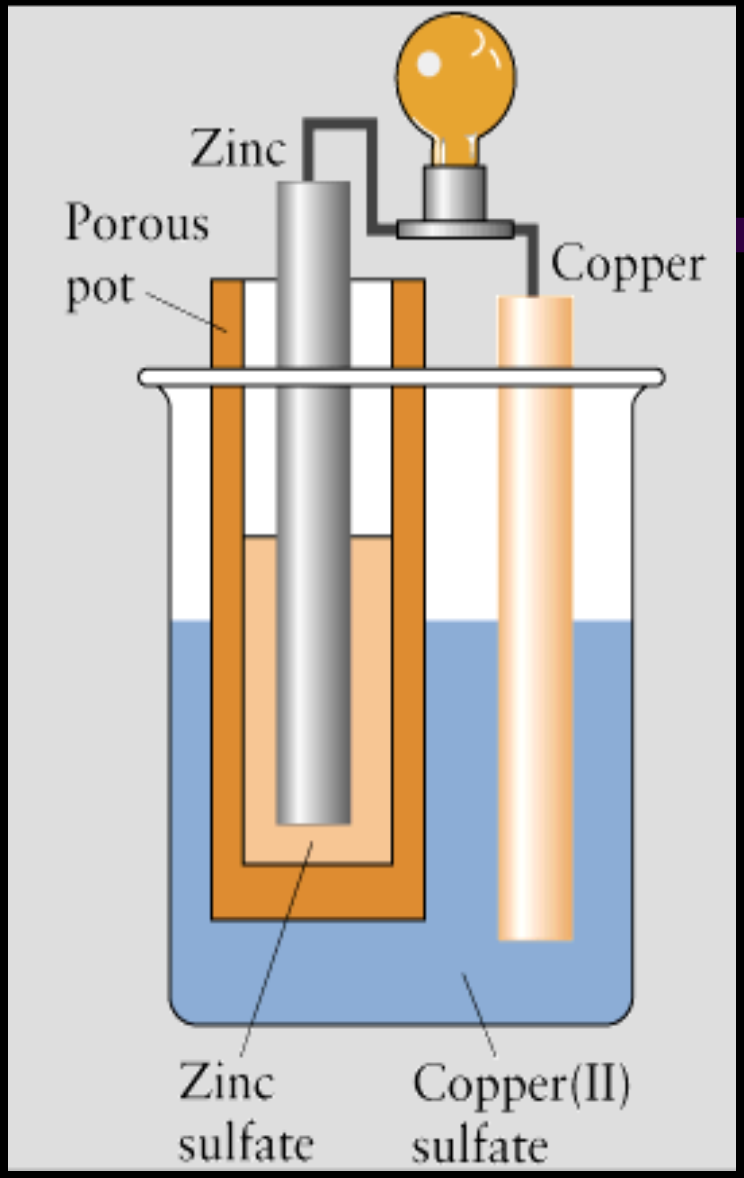
- Separar fisicamente os compartimentos eletródicos
- Mantem o fluxo de ânions e cátions, fechando o circuito elétrico
- Diminuir o potencial de junção líquida, decorrente dos diferentes coeficientes de difusão dos íons

Diagrama de células

$$Zn(s)|ZnSO_4(aq)||CuSO_4(aq)|Cu(s)$$

ânodo cátodo

ponte salina

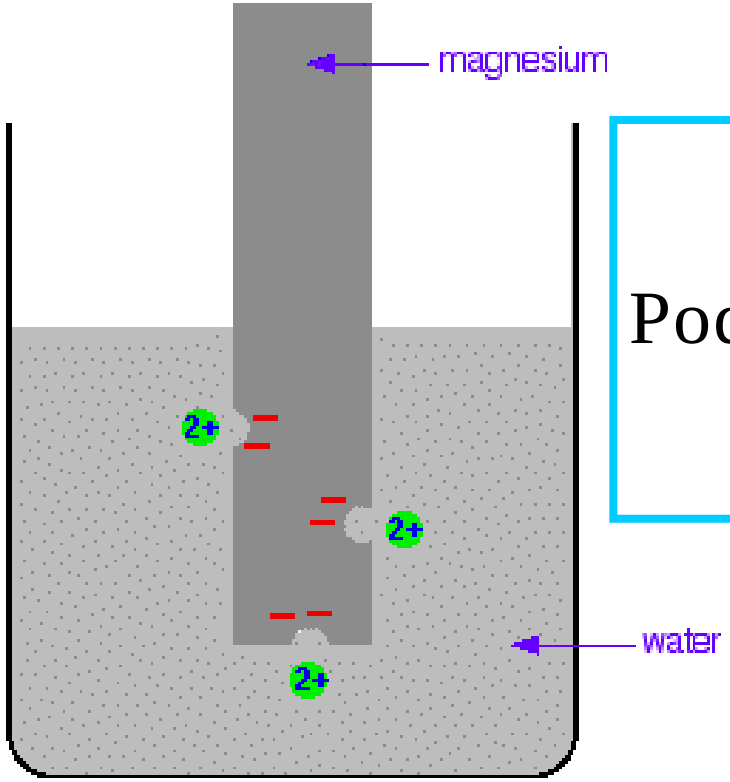


Pilha de Daniell

Pilhas: as reações químicas são espontâneas com elétrons migrando do anodo para o catodo

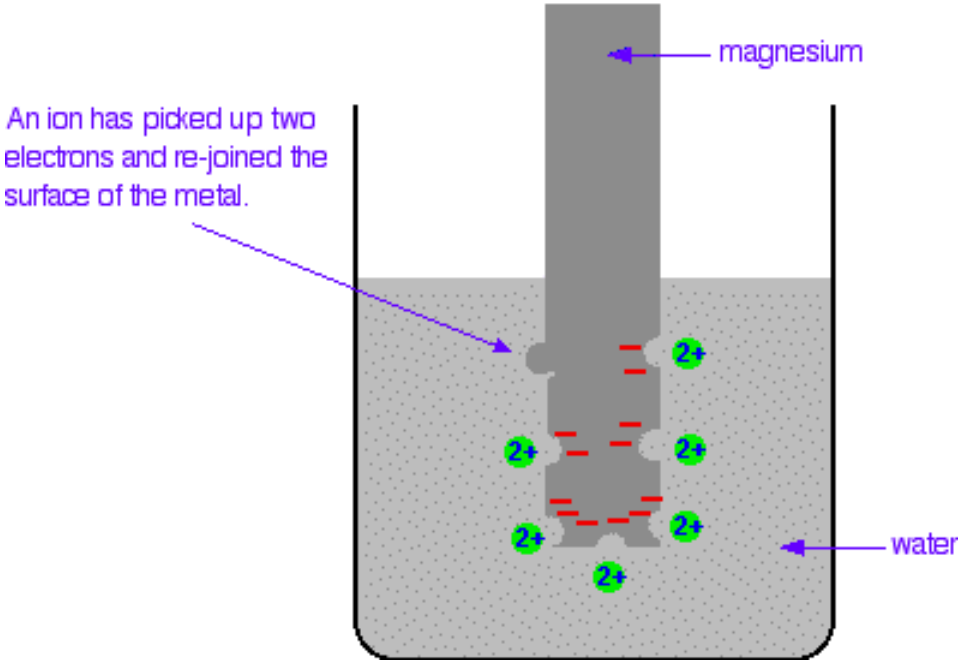

.551
VDC
OFF
V~
V⎓
300mV⎓
Ω
A⎓
A~
10A

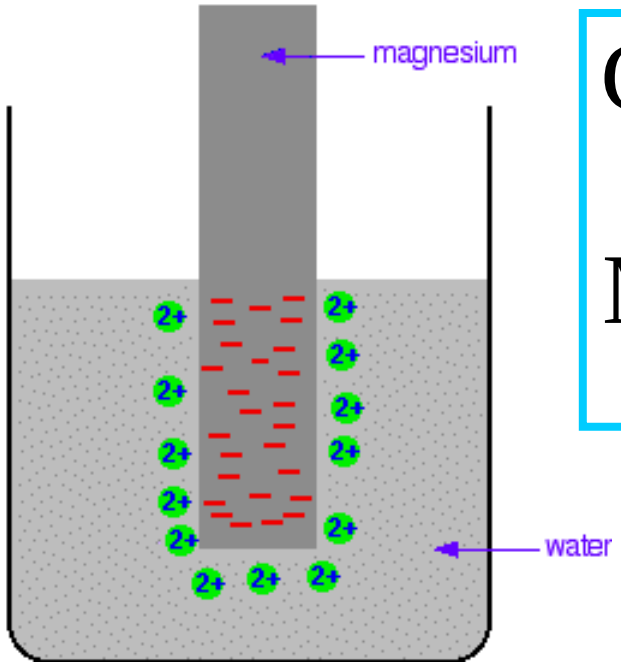
Origem dos potenciais de eletrodo



$$\text{Pode ocorrer} \begin{cases} Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^-_{metal} \rightarrow Mg \\ Mg \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^-_{metal} \end{cases}$$

Pode ocorrer
$$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}_{metal} \rightarrow Mg$$
$$Mg \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}_{metal}$$



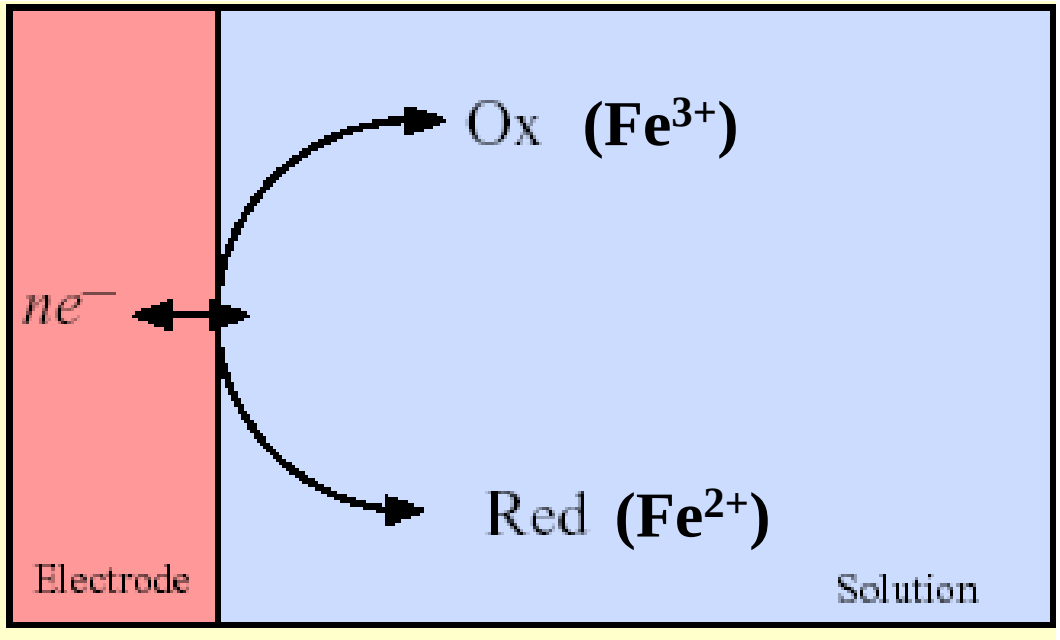


Condição de equilíbrio

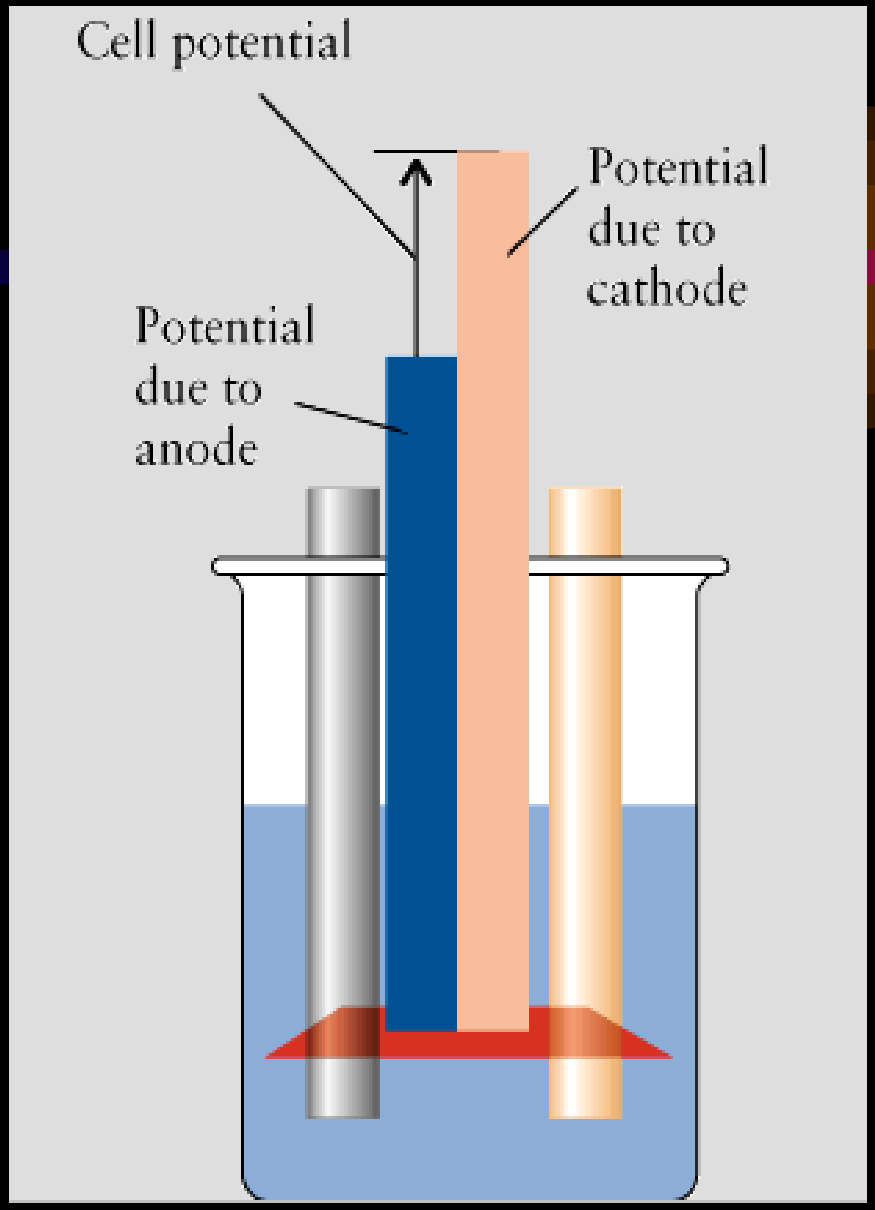
$$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}_{metal} \rightleftharpoons Mg$$

Potencial de eletrodo ⇚ diferença de potencial ⇚ separação de cargas

Como é a transferência de cargas na interface eletrodo/solução



$$Fe^{3+}_{(aq)} + e^{-}_{metal} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$$


Cell potential
Potential due to cathode
Potential due to anode

Potenciais de redução padrão, 25 °C

$M^+ + e^- \rightleftharpoons M(s)$

			H 0				He
Li –3.05	Be -1.85	B	C	N	O +1.23	F +2.87	Ne
Na –2.71	Mg –2.36	Al –1.66	Si	P	S -0.48	Cl +1.36	Ar
K –2.93	Ca –2.87	Ga –0.49	Ge	As	Se -0.67	Br +1.09	Kr
Rb –2.93	Sr –2.89	In –0.34	Sn –0.14	Sb	Te -0.84	I +0.54	Xe
Cs –2.92	Ba –2.91	Tl -0.34	Pb –0.13	Bi +0.20	Po	At	Rn
Fr	Ra –2.92						

Potenciais de redução padrão, 25 °C

$M^+ + e^- \rightleftharpoons M(s)$

metal / metal ion	E° (volts)
Mg^{2+} / Mg	- 2.37
Zn^{2+} / Zn	- 0.76
Cu^{2+} / Cu	+0.34
Ag^{+} / Ag	+0.80

Potenciais de eletrodo:

Estado padrão:

Espécies em solução: a = 1

gases : p = 1 atm

sólidos puros

Os potenciais são referidos ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH):

$$Pt\left|H_{2(g,1\,atm)}\right|H^{+}_{(aq,a=1)} \qquad E^{o}_{H^{+}|H_2} = 0V \text{ a } 298\ K$$

Convenção: o potencial da célula é dado pela diferença entre o potencial do eletrodo da direita e o da esquerda

$$E_{cel} = \Delta E = E_d - E_e$$

$$Pt\left|H_{2(1\,atm)}\right|H^{+}_{(a=1)}\left\|Cu^{2+}_{(a=1)}\right|Cu$$

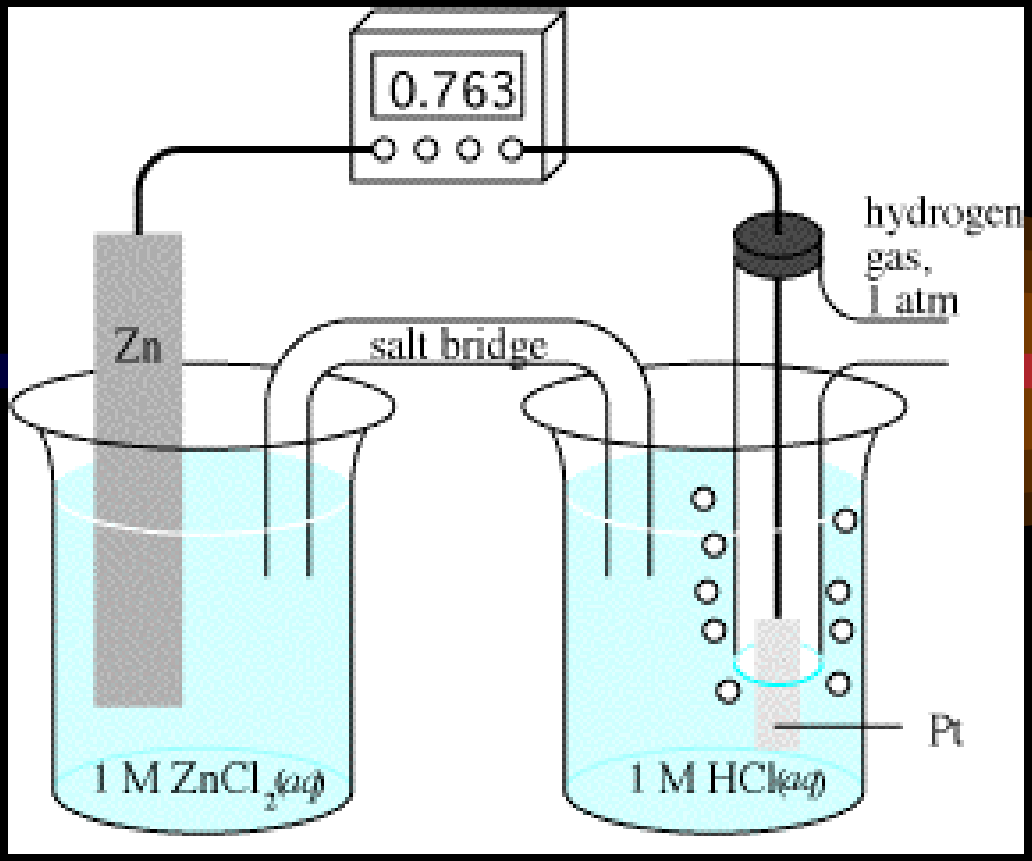
$$\Delta E^{o}_{medido} = E^{o}_{cel} = E^{o}_{Cu^{2+}|Cu} - E^{o}_{H^{+}|H_2} = 0{,}34V$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu_{(s)} \qquad E_d = E^{o}_{Cu^{2+}|Cu}$$

$$2\,H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad E_e = E^{o}_{H^{+}|H_2} = 0V$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + H_2 \rightleftharpoons Cu + 2\,H^{+}_{(aq)} \qquad E_{cel} = E_d - E_e = E^{o}_{Cu^{2+}|Cu} = 0{,}34V$$

$$E_{cel} = \left(E^{o}_{Cu^{2+}|Cu} - \cancel{E_{EPH}}\right) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^{2}_{H^{+}}}{a_{Cu^{2+}}\,f_{H_2}}$$



Determinação do $E^{o}_{Zn^{2+}|Zn}$

$$Zn^{2+}_{(aq,\ a=1)} \left| Zn \right\| Pt \left| H_{2(1atm)} \right| H^{+}_{(aq,\ a=1)}$$

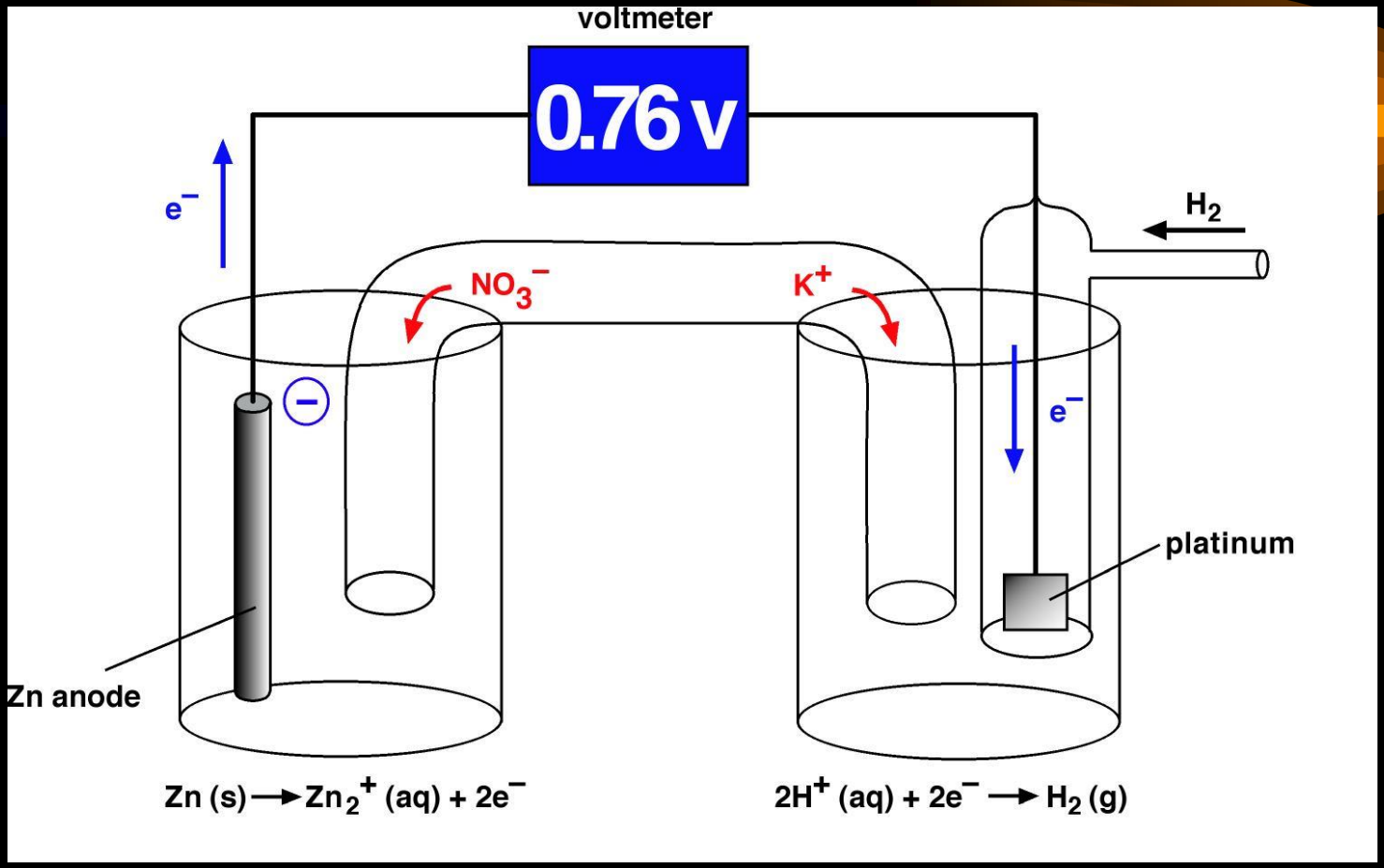

voltmeter
0.76 v
e⁻
H₂
NO₃⁻
K⁺
e⁻
platinum
Zn anode
Zn (s) → Zn₂⁺ (aq) + 2e⁻
2H⁺ (aq) + 2e⁻ → H₂ (g)

Table 17.1 Standard potentials at 25° C, (pg.1)*

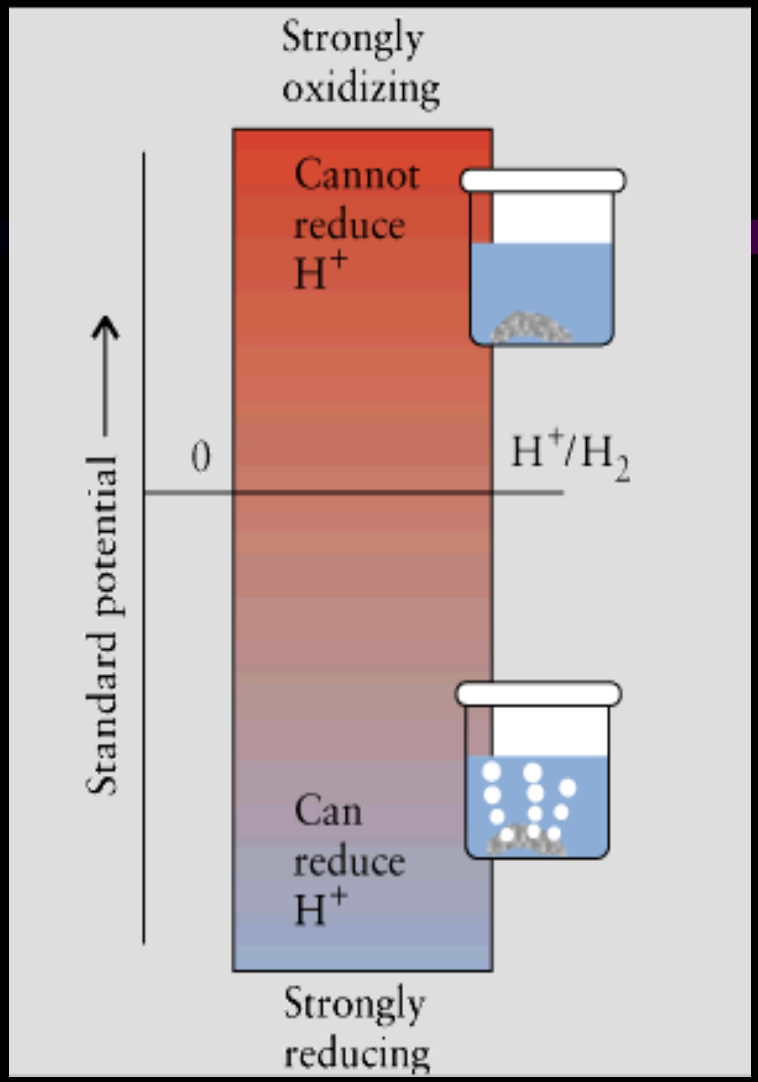
Species†	Reduction half-reaction	E°, V
OXIDIZED FORM IS STRONGLY OXIDIZING		
F_2 / F^-	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2.87
Au^+ / Au	$Au^+(aq) + e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.69
Ce^{4+} / Ce^{3+}	$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$MnO_4^-, H^+ / Mn^{2+}$	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.51
Cl_2 / Cl^-	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}, H^+ / Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1.33
$O_2, H^+ / H_2O$	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	+1.23 +0.81 at pH = 7
Br_2 / Br^-	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1.09
$NO_3^-, H^+ / NO$	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$	+0.96
Ag^+ / Ag	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
I_2 / I^-	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0.54
O_2 / OH^-	$O_2(aq) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40 +0.81 at pH = 7
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl / Ag, Cl^-$	$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
H^+ / H_2	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0, by definition
Fe^{3+} / Fe	$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.04
$O_2 / HO_2^-, OH^-$	$O_2(g) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow HO_2^-(aq) + OH^-(aq)$	−0.08
Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.13
Sn^{2+} / Sn	$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.14
Fe^{2+} / Fe	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.44

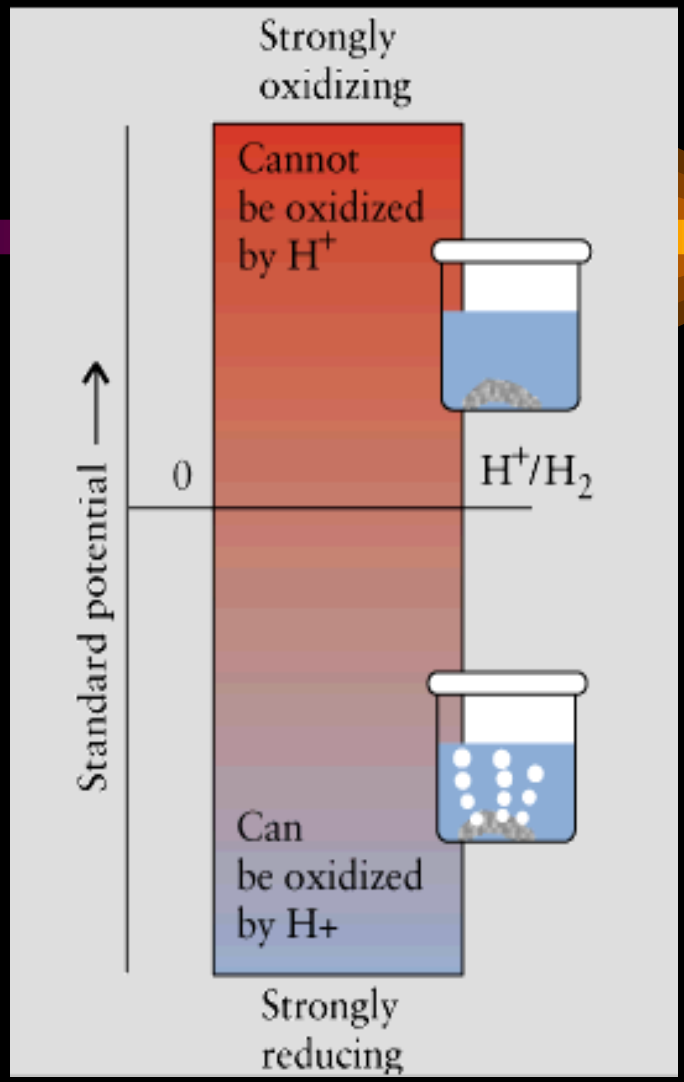
Table 17.1 Standard potentials at 25° C, (pg. 3)*

Species†	Reduction half-reaction	E°, V
Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.76
H_2O / H_2, OH^-	$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	−0.83 −0.42 at pH = 7
Al^{3+} / Al	$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66
Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.36
Na^+ / Na	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.71
K^+ / K	$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2.93
Li^+ / Li	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3.05
REDUCED FORM IS STRONGLY REDUCING		

* For a more extensive table, see Appendix 2B.

† In the notation X / Y, X is the oxidized species (the reactant, the oxidizing agent) and Y is the reduced species (the product, the reducing agent) in the half-reaction.


Strongly oxidizing
Cannot reduce H^+
0
H^+/H_2
Standard potential
Can reduce H^+
Strongly reducing


Strongly oxidizing
Cannot be oxidized by H^+
0
H^+/H_2
Standard potential
Can be oxidized by H+
Strongly reducing

Pilha: Energia química → energia elétrica

Célula galvânica: Energia elétrica → energia química

$$Zn(s)|ZnSO_4(aq)||CuSO_4(aq)|Cu(s)$$

$$Zn(s) + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu(s)$$

$\Delta E^0 = E^0_{cátodo} - E^0_{ânodo} = + 0{,}34\ V - (-0{,}76V) = + 1{,}10V$

ΔE^0 = positivo → reação espontânea

$$Zn^{2+} + Cu(s) \rightarrow Zn(s) + Cu^{2+}$$

$\Delta E^0 = -1{,}10\ V$ → metal cobre não é oxidado por íons zinco

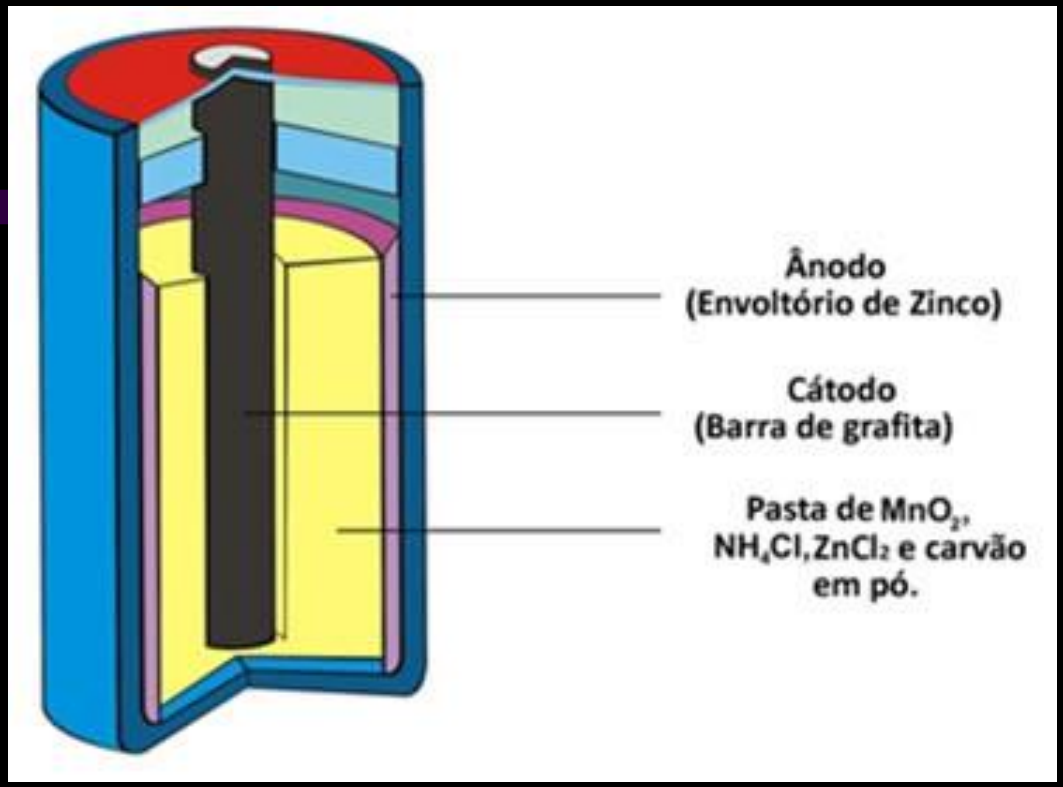
ΔE^0 = negativo → reação não-espontânea

precisa de uma fonte externa

Table 17.2 Reactions in commercial galvanic cells , (pg. 1)

dry cell	$Zn\,(s) \mid ZnCl_2\,(aq), NH_4Cl\,(aq) \mid MnO(OH)\,(s) \mid MnO_2\,(s) \mid$ graphite, 1.5 V
	Anode: $Zn\,(s) \longrightarrow Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^-$
	followed by $Zn^{2+}\,(aq) + 4\,NH_3\,(g) \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}\,(aq)$
	Cathode: $MnO_2\,(s) + H_2O\,(l) + e^- \longrightarrow MnO(OH)\,(s) + OH^-\,(aq)$
	followed by $NH_4^+\,(aq) + OH^-\,(aq) \longrightarrow H_2O\,(l) + NH_3\,(g)$
lead-acid battery	$Pb\,(s) \mid PbSO_4\,(s) \mid H^+\,(aq), HSO_4^-\,(aq) \mid PbO_2\,(s) \mid PbSO_4\,(s) \mid Pb\,(s)$, 2 V
	Anode: $Pb\,(s) + HSO_4^-\,(aq) \longrightarrow PbSO_4\,(s) + H^+\,(aq) + 2\,e^-$
	Cathode: $PbO_2\,(s) + 3\,H^+\,(aq) + HSO_4^-\,(aq) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4\,(s) + 2\,H_2O\,(l)$
nicad cell	$Cd\,(s) \mid Cd(OH)_2\,(s) \mid KOH\,(aq) \mid Ni(OH)_3\,(s) \mid Ni(OH)_2\,(s) \mid Ni\,(s)$ 1.2 V
	Anode: $Cd\,(s) + 2\,OH^-\,(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2\,(s) + 2\,e^-\,(aq)$
	Cathode: $2\,Ni(OH)_3\,(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2\,(s) + 2\,OH^-\,(aq)$

Pilha de zinco/dióxido de manganês (**(Leclanché)** (1,5 V)
Bateria primária = não recarregável



dry cell $Zn(s) \mid ZnCl_2(aq), NH_4Cl(aq) \mid MnO(OH)(s) \mid MnO_2(s) \mid$ graphite, 1.5 V

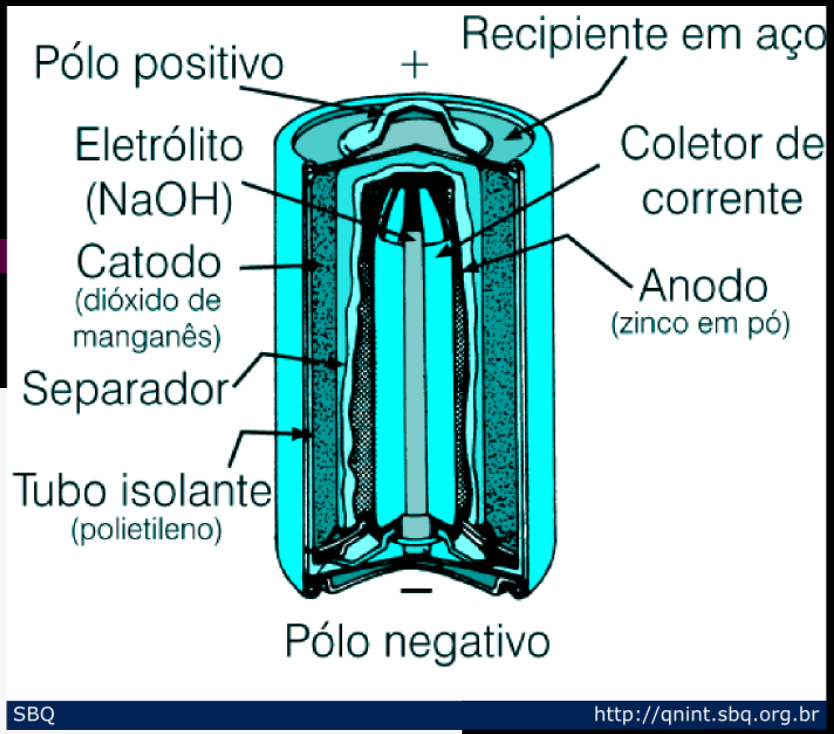
Anode: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

followed by $Zn^{2+}(aq) + 4NH_3(g) \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq)$

Cathode: $MnO_2(s) + H_2O(l) + e^- \longrightarrow MnO(OH)(s) + OH^-(aq)$

followed by $NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + NH_3(g)$

Pilha de zinco/dióxido de manganês (alcalina) (1,5 V)



Eletrólito = NaOH (30 % m/m)

Ânodo:

$Zn_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2e^-$

Cátodo:

$MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow 2MnOOH_{(s)} + 2OH^-_{(aq)}$

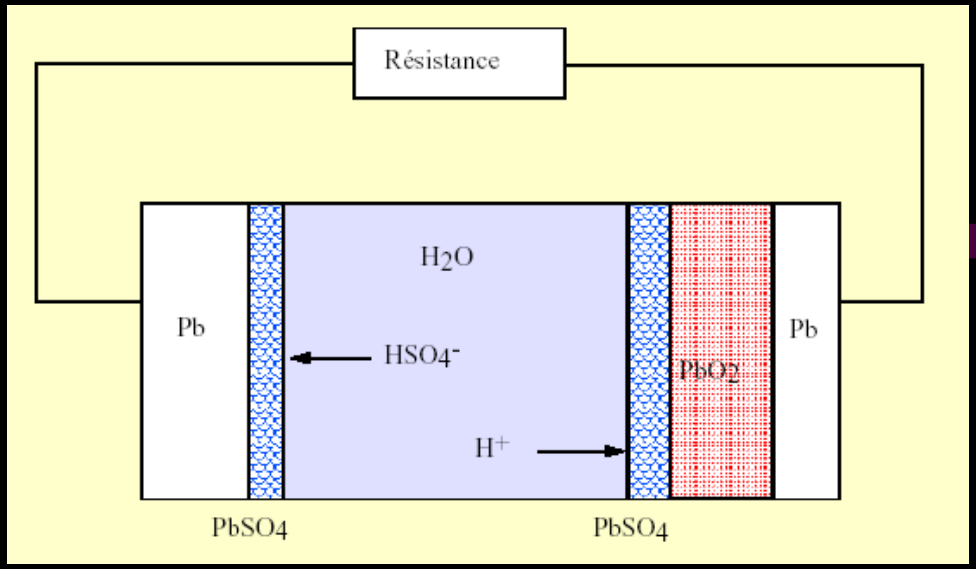
Global:

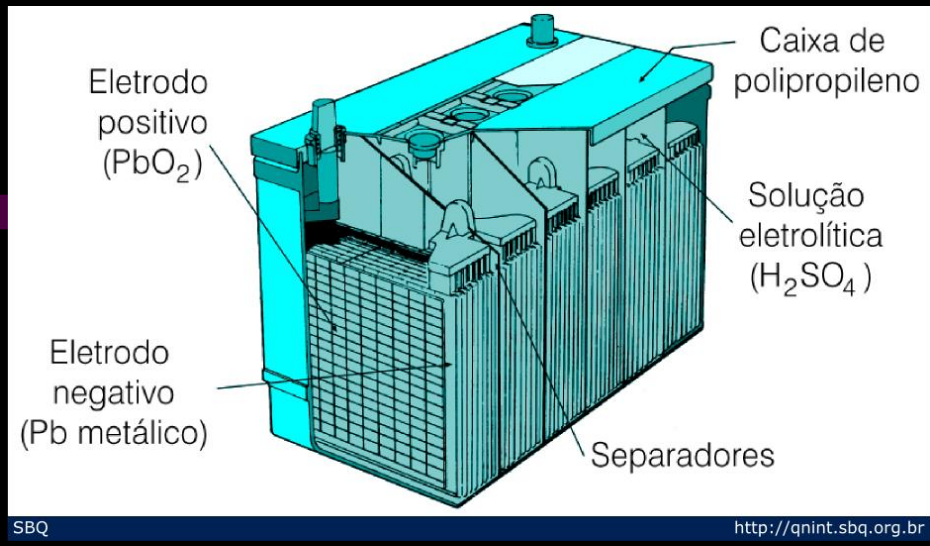
$Zn_{(s)} + 2MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2MnOOH_{(s)}$

Reação reversível → pode ser recarregável (bateria secundária)

http://qnint.sbq.org.br/novo/index.php?hash=conceito.45

Bateria de chumbo ácido





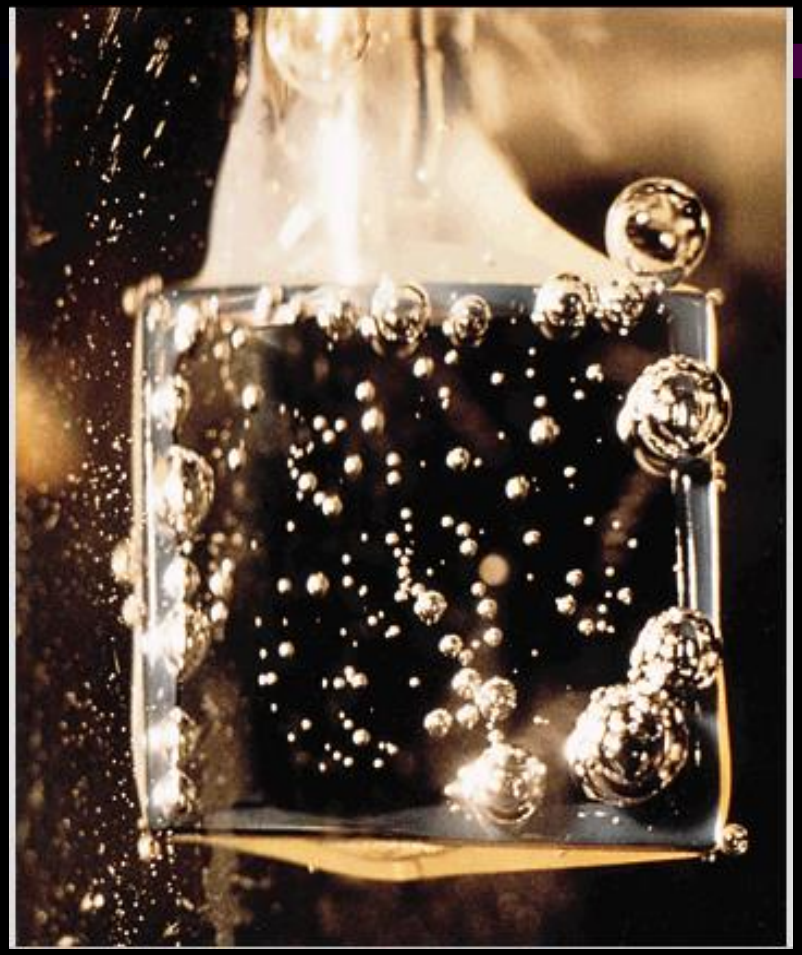
lead-acid battery

$$Pb(s) \mid PbSO_4(s) \mid H^+(aq), HSO_4^-(aq) \mid PbO_2(s) \mid PbSO_4(s) \mid Pb(s), 2\,V$$

$$\text{Anode: } Pb(s) + HSO_4^-(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2\,e^-$$

$$\text{Cathode: } PbO_2(s) + 3\,H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$$

Eletrólise da água



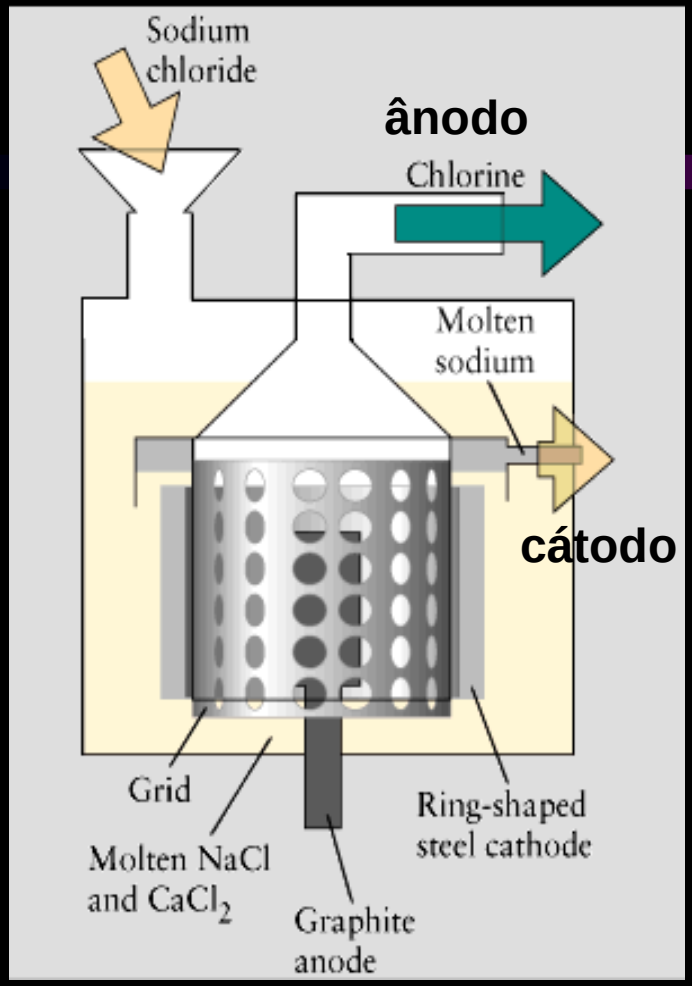
Redução

$$2\,e^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$$

Oxidação

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$$

Eletrólise do NaCl fundido (T > 800 ^{o}C)



$Cl^- \rightarrow Cl + 1e^-$

$2\ Cl \rightarrow Cl_2(g)$

Reação anódica completa:

$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

Reação catódica

$Na^+ + e^- \rightarrow Na(l)$

$2Na^+ + 2\ Cl^- \rightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$

As Leis de Faraday

1ª Lei: a quantidade de substância produzida pela eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade utilizada

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na(l)$$

1 e^- → 1 átomo de sódio

1 mol de e^- → 1 mol de átomos de sódio

1 mol de e^- = 1 F = 96485 C/mol (e x N_A)

1 A = 1 C/s

2ª Lei: para uma dada quantidade de eletricidade a quantidade de substância produzida é proporcional ao seu peso equivalente

$$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$

2 e^- → 1 molécula de Cl_2

2 moles de e^- → 1 mol de Cl_2

1 F de eletricidade vai gerar 0,5 mol de Cl_2

Exemplo:

Uma solução aquosa de $CuSO_4$ sofre eletrólise por 1,5 h com corrente de 5 A. Quantas gramas de Cu(s) e O_2 serão formados?

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$ ânodo

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$ cátodo

Calcular a carga: 5 C/s → 1,5 h (= 5400 s) → 27000 C
Se 1 mol de e^- = 1 F = 96485 C/mol, 27000 C = 0,28 F

2 F para produzir 1 mol de Cu(*s*), então 0,28 F produzem 0,14 moles de Cu(s). Massa = 0,14 x 63,5 = 8,9 g

4 F para produzir 1 mol de O_2(*g*), então 0,28 F produzem 0,07 moles de O_2(*g*). Massa = 0,07 x 32 = 2,24 g

O potencial do eletrodo

O trabalho elétrico máximo que pode ser produzido por uma pilha é a tensão produzida multiplicada pela quantidade de eletricidade, que no circuito externo passa pelo motor

$w_e = n\, e_o\, E$

Em condições de equilíbrio:

$\Delta G_{p,T} = - w$

$\Delta G_{p,T} = - n\, e_o\, N_A\, E$

F

$\Delta G = - n\, F\, E$

n = nº. de *e* transferidos

Para a célula:

No equilíbrio: $\Delta E = 0$

Sentido espontâneo: $\Delta E > 0$

Equação de Nernst e constante de equilíbrio

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

$$\Delta G = -n F E$$

$$\Delta G^0 = -n F E^0$$

$$-n F E = -n F E^0 + RT \ln Q$$

$$- E = - E^0 + (RT \ln Q) / nF$$

$$E = E^0 - (RT \ln Q) / nF$$

R = 8,314 J K-1 mol-1; T = 298,2 K; F = 96485 C/mol, ln = 2,303 log

$$E = E^0 - (0{,}0592/n) \log Q$$

No equilíbrio Q = K

$$E^0 = (0{,}0592/n) \log K$$

Equação de Nernst e constante de equilíbrio

$$Ox_1 + Red_2 \underset{\longleftarrow}{\overset{ne^-}{\longrightarrow}} Red_1 + Ox_2$$

$$E_{cel} = E^o_{cel} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red_1}\, a_{ox_2}}{a_{red_2}\, a_{ox_1}} = E^o_{cel} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

No equilíbrio $E_{cel} = 0$

$$0 = E_{cel} = E^o_{cel} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red_1}(e)\, a_{ox_2}(e)}{a_{red_2}(e)\, a_{ox_1}(e)} = E^o_{cel} - \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$E^o_{cel} = \frac{RT}{nF} \ln K$$

Cell potential	Free Energy	Spontaneity
Positive E_{cell}	**$\Delta_r G < 0$**	**Spontaneous**
Negative E_{cell}	**$\Delta_r G > 0$**	**Not**
Zero E_{cell}	**$\Delta_r G = 0$**	**Equilibrium**

- $\Delta_r G$: free energy of change
- amount of available *(electrical)* work

Connection to work: ΔG^0, E^0, and K

From thermodynamics: $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$

From electrochemistry: $\Delta_r G^0 = -nFE^0$

So: $-RT \ln K = -nFE^0$

So: $$E^0 = \frac{RT \ln K}{nF}$$

At equilibrium: $\Delta_r G^0 = 0$ and $K_{eq} = Q$

$$E^0_{cell} = \frac{0.0591V}{n} \log \frac{[\,products\,]}{[\,reactants\,]} = \frac{0.0591V}{n} \log \frac{[\,M^{x+}_{ox}\,]}{[\,M^{y+}_{red}\,]}$$

n = #moles of e^- transferred

Equação de Nernst e constante de equilíbrio

Corrosão

$$Fe_{(s)} \rightleftarrows Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^o = 0,44V$$

$$4H^+_{(aq)} + O_{2(g)} + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O_{(l)} \qquad E^o = 1,23V$$

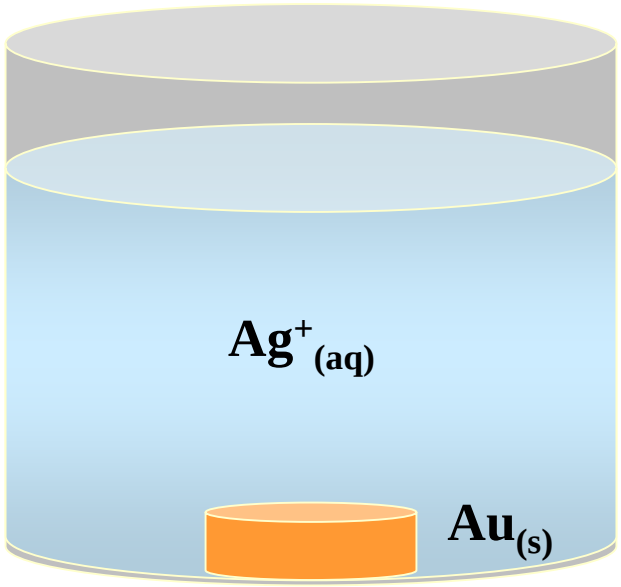
$$4H^+_{(aq)} + O_{2(g)} + 2Fe_{(s)} \rightleftarrows 2Fe^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \qquad E^o = 1,67V$$

$$E^o_{cel} = \frac{RT}{nF} \ln K \qquad K = e^{\frac{E^o_{cel}\, n\, F}{R\, T}} = e^{\frac{1,67\,V \times 4 \times 96487\,C\,mol^{-1}}{8,314\,V\,C\,mol^{-1}\,K^{-1}\,298\,K}}$$

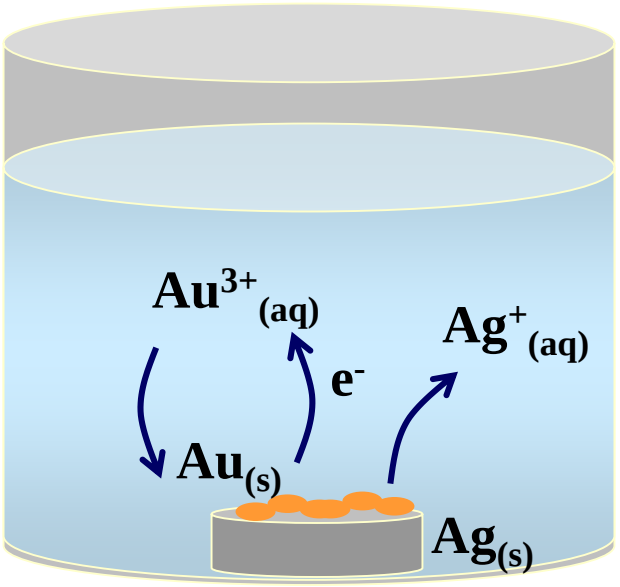
$$K = e^{260}$$

Example

- Gold will plate onto silver (not *vice versa*) – why?



No reaction



$3Ag + Au^{3+} \rightarrow 3Ag^+ + Au$

Example – Au plating on Ag

Spontaneous reaction:

$3Ag + Au^{3+} \rightarrow 3Ag^{+} + Au$

$$E_{cell} = E^{0} - \frac{0.0591}{n} log \frac{[Ag^{+}]^{3}}{[Au^{3+}]}$$

Given (tables):

$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$ $\quad E^{0} = +0.80\ V$

$Au^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Au$ $\quad E^{0} = +1.50\ V$

$$E^{0} = +1.50V + (-0.80V)$$

$$E^{0} = +0.70V$$

Aplicações de medidas de potenciais de eletrodo

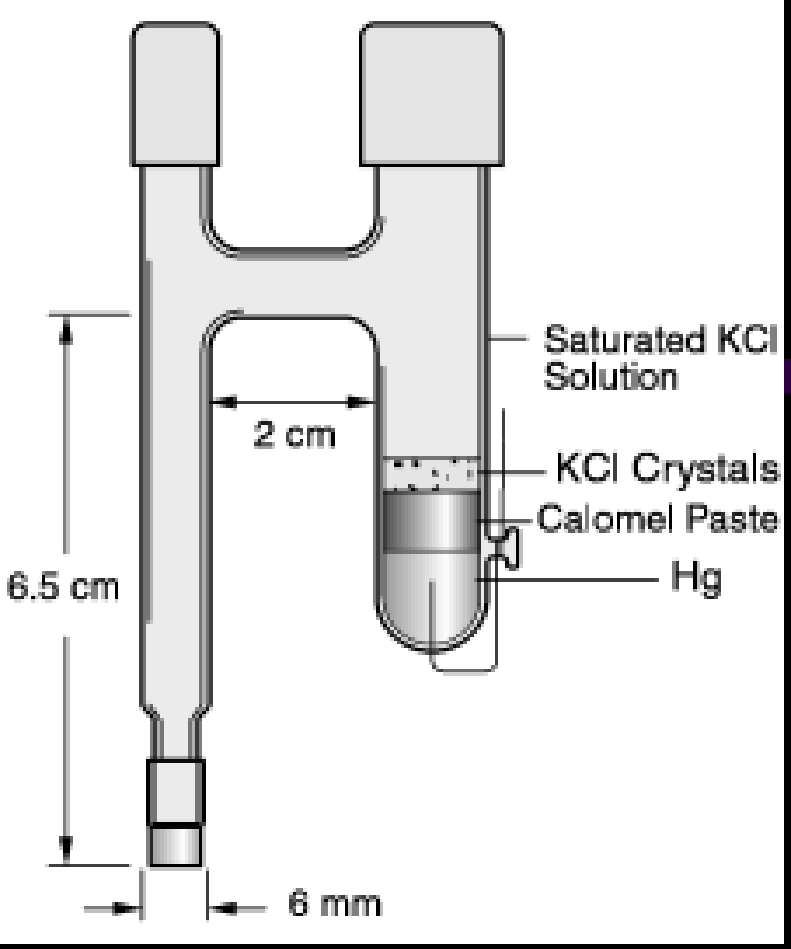
- Determinação de potenciais padrão
- Determinação de coeficientes de atividade
- Determinação de constantes de equilíbrio
- Titulações potenciométricas
- Equilíbrio em membranas
- Determinação de propriedades termodinâmicas

Eletrodo de referência/eletrólito/eletrodo de estudo

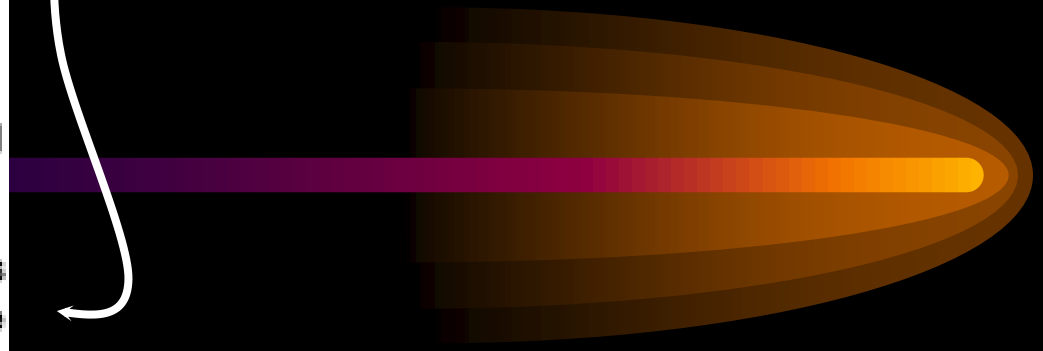
$$\Delta E = E - E_R = \varphi - \varphi_R$$

Tem que ser constante

Composição constante



Pasta de calomelano: Hg/Hg_2Cl_2



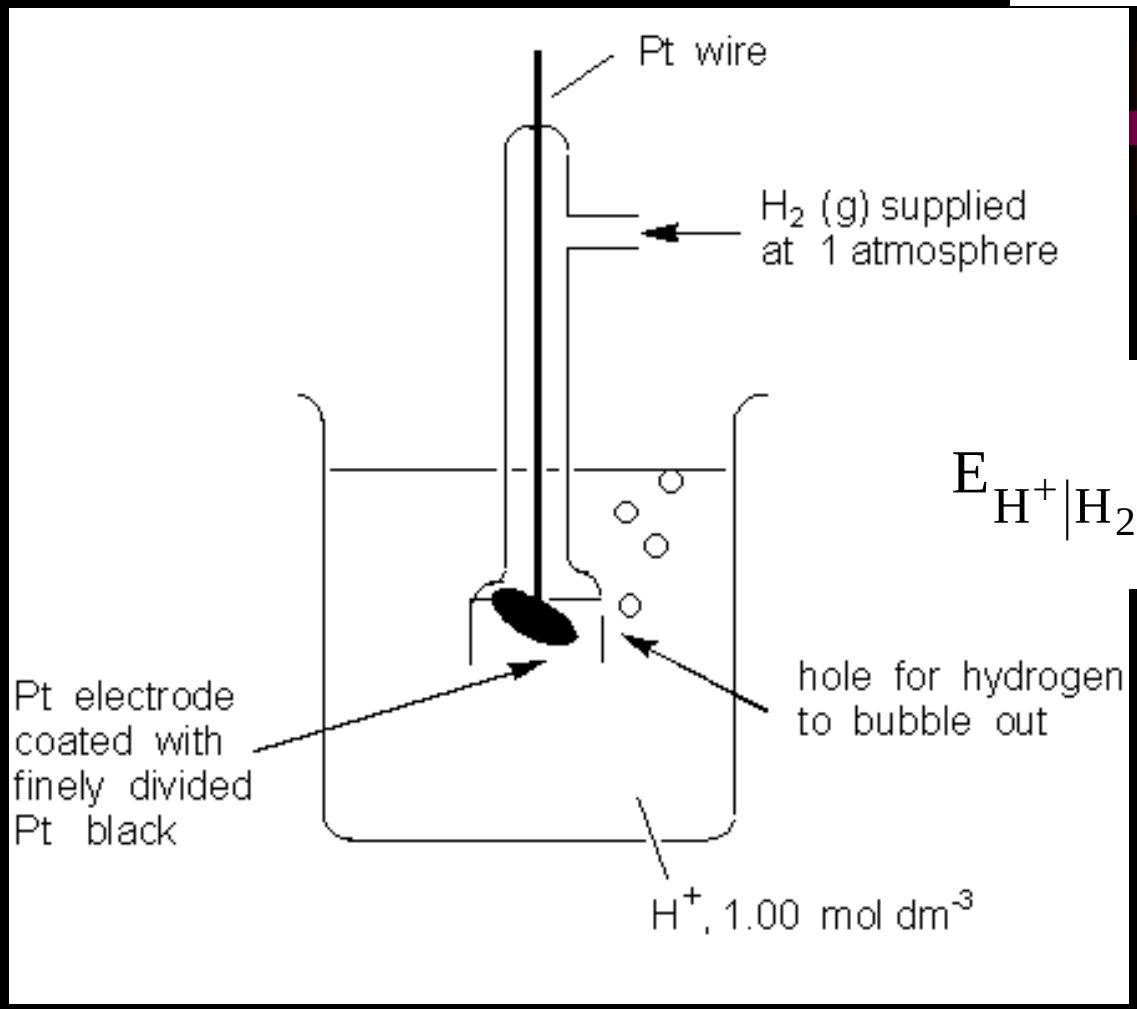
$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\,Hg_{(l)} + 2\,Cl^{1-}_{(aq)}$$

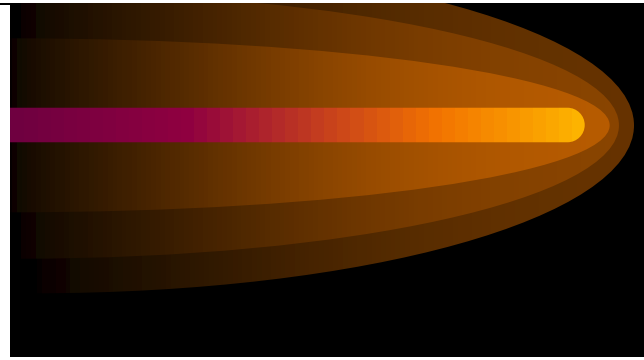
Eletrodo de calomelano saturado

$$E_{Hg_2Cl_2|Cl^{1-}} = E^{o}_{Hg_2Cl_2|Cl^{1-}} - \frac{RT}{2F} \ln a^{2}_{Cl^{1-}}$$

Eletrodo padrão de hidrogênio

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_{2(g)}$$





$$E_{H^+|H_2} = E^o_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\sqrt{f_{H_2}}}{a_{H^+}} \right)$$

Distintos tipos de eletrodos

$$1\text{- metal}\,|\,\text{íons do metal}: M^{z+}\,|\,M$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$$

$$E_{Cu^{2+}|Cu} = E^{o}_{Cu^{2+}|Cu} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

Convenção: o potencial da célula é dado pela diferença entre o potencial do eletrodo da direita e o da esquerda

$$E_{cel} = \Delta E = E_d - E_e$$

$$Pt\left|H_{2(1\,atm)}\right|H^{+}_{(a=1)}\left\|Cu^{2+}_{(a=1)}\right|Cu$$

$$\Delta E^{o}_{medido} = E^{o}_{cel} = E^{o}_{Cu^{2+}|Cu} - E^{o}_{H^{+}|H_2} = 0{,}34V$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu_{(s)} \qquad E_d = E^{o}_{Cu^{2+}|Cu}$$

$$2\,H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad E_e = E^{o}_{H^{+}|H_2} = 0V$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + H_2 \rightleftharpoons Cu + 2\,H^{+}_{(aq)} \qquad E_{cel} = E_d - E_e = E^{o}_{Cu^{2+}|Cu} = 0{,}34V$$

$$E_{cel} = \left(E^{o}_{Cu^{2+}|Cu} - \cancel{E_{EPH}}\right) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^{2}_{H^{+}}}{a_{Cu^{2+}}\,f_{H_2}}$$

Distintos tipos de eletrodos

$$2\text{-gás}: Pt\left|H^{+}\right|H_2$$

$$H^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_{2(g)}$$

$$E_{H^{+}|H_2} = E^{o}_{H^{+}|H_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{f_{H_2}}}{a_{H^{+}}}$$

Distintos tipos de eletrodos

$$3\text{-}\,\text{metal}\,|\,\text{sal insolúvel}\,|\,\text{ânion comun}: \text{Ag}\,|\,\text{AgCl}\,|\,Cl^{1-}$$

$$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow Ag_{(s)}$$

$$AgCl_{(s)} \longrightarrow Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{1-}_{(aq)}$$

$$AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{1-}_{(aq)}$$

$$E_{AgCl|Ag} = E^{o}_{AgCl|Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^{1-}}$$

Ag/AgCl