

# SUMÁRIO

Prefácio .....	13
1. Introdução à Eletroquímica.....	15
1.1 O que é a Eletroquímica? .....	15
1.2 Condutores Iônicos.....	18
1.3 Processos de Transporte .....	19
1.4 As Leis de Faraday .....	21
1.5 Subdivisões da Eletroquímica .....	22
2. Iônica – Transporte .....	25
2.1 Condutância.....	25
2.2 Condutância Molar .....	31
2.2.1 Relação entre a Condutividade Molar e a Concentração .....	33
2.3 Lei da Migração Independente dos Íons .....	35
2.3.1 Teoria de Arrhenius da Ionização .....	37
2.4 Mobilidade Iônica .....	41
2.4.1 Mobilidade e Condutividade .....	42
2.4.2 Número de Transporte .....	46

2.4.3	Determinação Experimental do Número de Transporte .....	48
2.4.4	Mobilidade dos Íons Hidrogênio e Hidroxila (ou Oxidrilas) .....	51
2.5	Difusão e Mobilidade Iônica. Primeira Lei de Fick .....	52
3.	Iônica – Interações .....	57
3.1	Interação Íon-Solvente .....	57
3.2	Atividades, Coeficientes de Atividade e Estados-Padrão ...	61
3.2.1	Atividades, Coeficientes de Atividade de Soluções Iônicas .....	63
3.2.2	Determinação Experimental das Atividades .....	65
3.3	Força Iônica .....	66
3.4	A Teoria de Debye-Hückel .....	67
3.4.1	Uma Interpretação da Distância Recíproca de Debye-Hückel .....	75
3.4.2	Lei-Limite de Debye-Hückel .....	76
3.4.3	Outros Efeitos das Interações .....	80
3.5	Relação de Walden .....	83
4.	Eletródica Termodinâmica .....	85
4.1	Eletrodos e Células Galvânicas .....	85
4.2	Potenciais Elétricos; Diferenças de Potenciais .....	87
4.2.1	Tensões Elétricas .....	90
4.2.2	Tensão Elétrica de Eletrodo e de Célula; Potencial de Eletrodo .....	91
4.3	Reação de Célula e Reação de Eletrodo .....	93
4.4	Densidade de Corrente Anódica e Catódica .....	94
4.5	Força Eletromotriz (fem) de uma Célula .....	95
4.6	Pilha-padrão .....	96
4.7	Pilhas Reversíveis .....	97
4.8	Energia Livre e fem Reversível; Variações de Entropia e Entalpia nas Reações de Pilha .....	99
4.9	Tipos de Eletrodos .....	103
4.9.1	Eletrodo metal-íon metálico .....	103
4.9.2	Eletrodo metal-sal insolúvel do metal .....	104
4.9.3	Eletrodo metal-óxido insolúvel do metal .....	105

4.9.4	Eletrodos de amálgama.....	105
4.9.5	Eletrodos de óxido-redução.....	106
4.9.6	Eletrodos de gás.....	106
4.9.7	Outros.....	107
4.10	Medida das Forças Eletromotrizes Padrões de Células Eletroquímicas.....	107
4.10.1	Potenciais-Padrão de Eletrodo.....	110
4.11	Pilhas de Concentração.....	113
4.11.1	Pilhas de Concentração de Eletrodo.....	113
4.11.2	Pilhas de Concentração de Eletrólito.....	114
4.12	Potenciais de Eletrodo e a Temperatura.....	115
5.	Eletródica – Interfases.....	117
5.1	Interfases.....	117
5.2	Cargas Elétricas nas Interfases.....	117
5.3	A Equação de Lippmann.....	119
5.3.1	Dedução da Equação de Lippmann pela Análise do Eletrodo Polarizado Ideal.....	120
5.3.2	Curva Eletrocapilar.....	123
5.4	Capacidade da Dupla Camada Elétrica.....	128
5.4.1	Modelo de Helmholtz da Dupla Camada Elétrica..	130
5.4.2	Modelo de Guoy-Chapman.....	132
5.4.3	Modelo de Stern.....	134
5.4.4	Influência da Adsorção Específica sobre a Dupla Camada Elétrica.....	135
6.	Eletródica – Cinética Eletroquímica.....	137
6.1	Reações Eletródicas e Eletrocatalise.....	137
6.2	Convenção de Correntes.....	138
6.3	Velocidade de Reação de Transferência de Carga e Densidade de Corrente Elétrica.....	141
6.4	Polarização e Sobretenção de Eletrodo.....	142
6.5	Polarização de Transferência de Cargas.....	145
6.6	Relação entre Corrente e Potencial.....	146
6.7	Condições de Equilíbrio na Interfase Eletródica.....	147
6.8	Aplicação da Teoria do Estado de Transição à Reação de Transferência de Carga.....	148

6.8.1	Interpretação do Fator de Simetria .....	152
6.9	A Equação Fundamental da Cinética Eletroquímica (Erdey-Grúz-Volmer) .....	153
6.9.1	Fator de Simetria e Coeficiente de Transferência ..	156
6.9.2	Dedução Cinética da Equação de Nernst.....	157
6.9.3	A Equação de Erdey-Grúz-Volmer em Condições- -Limite .....	158
6.9.4	A Equação de Tafel.....	162
Apêndices		
A.	Técnicas Eletroquímicas .....	163
B.	Tipos de Reações Estudadas Mediante Técnicas Eletroquímicas .....	165
B.1	Reação de Transferência de Carga.....	165
B.2	Reações Eletródicas Complexas .....	166
C.	Reversibilidade .....	169
D.	Conversão Eletroquímica de Energia .....	171
D.1	Sistemas Eletroquímicos no Armazenamento e na Conversão de Energia .....	171
D.2	Pilhas, Acumuladores e Baterias .....	172
E.	Células Eletroquímicas .....	177
F.	Eletrólito Suporte .....	181
G.	Revisão de Eletrologia .....	183
G.1	Lei de Coulomb. Unidade de Carga.....	183
G.2	Campo Elétrico.....	185
G.3	Potencial do Campo Elétrico .....	186
G.4	Corrente Elétrica .....	187
G.5	Tensão Elétrica .....	188
G.6	Resistência Elétrica .....	188
G.7	Capacitância.....	189
H.	Lista de Símbolos .....	191

I. Constantes Físico-Químicas .....	195
Referências Bibliográficas .....	197
Sobre o Autor .....	201