

Células eletroquímicas

Pilhas galvânicas: eletricidade produzida em consequência de uma reação **espontânea**

Células eletrolíticas: reação **não-espontânea** impelida por uma fonte externa de corrente

Importância do assunto

- Grande crescimento
 - Telefones celulares, computadores, equipamentos digitais
- Veículos híbridos
 - Bateria/combustível
- Pilhas de combustível
 - Veículos elétricos

Cápsula robô evita a endoscopia

Fotos: Alex Silva/AE

Parecido com um comprimido, aparelho registra até 50 imagens do sistema digestivo

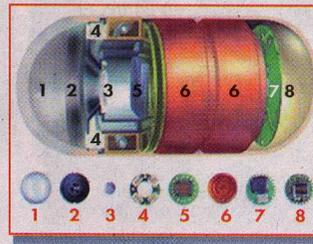
CIBELE GANDOLPHO

A endoscopia tradicional já tem seus dias contados. Há cerca de um ano, chegou ao Brasil uma novidade que prometia acabar com o exame do aparelho digestivo e que tanto incomodava os pacientes. A cápsula endoscópica fez sucesso e está sendo adotada por vários hospitais do País e os pacientes não se assustam mais com o fato de engolir um objeto eletrônico.

Quando caminha pelo aparelho digestivo, a cápsula envia até 50 mil imagens para um pequeno computador localizado no cinturão. O exame dura oito horas e, enquanto isso, o paciente mantém normalmente suas atividades diárias. Depois que a cápsula é evacuada (e não-reutilizada), as imagens que foram capturadas por meio de sensores fixados ao abdome do paciente são descarregadas para um gravador.

Em seguida, o Data Recorder é processado no Rapid Workstation, um programa que permite ao médico visualizar e analisar o intestino delgado por meio de um filme de vídeo. O recurso possibilita o congelamento das imagens e o arquivamento em CD.

Composição – A cápsula de



- 1 - Janela transparente
- 2 e 3 - Conjunto de lentes
- 4 - Leds de iluminação
- 5 - Condutor de imagem
- 6 - Baterias
- 7 - Transmissor
- 8 - Antena

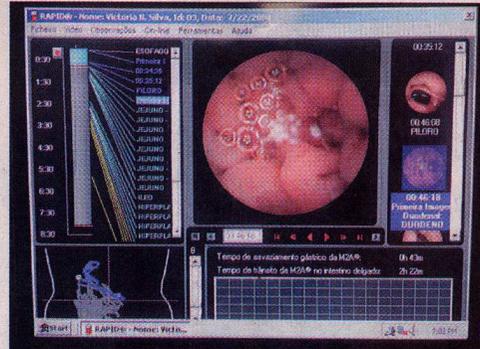
ArtEstado

Paciente engole a cápsula, que viaja por 8 horas no sistema digestivo e depois é liberada

aparelho digestivo e acabar com o sofrimento dos pacientes que passam pela endoscopia tradicional.

O recurso tem sido utilizado freqüentemente pelo Sírio Libanês para diagnóstico das doenças do intestino delgado que, em virtude da sua grande extensão, não conseguia ter as lesões que o comprometem perfeitamente mapeadas pelas técnicas radiológicas e endoscópicas até agora disponíveis.

Em São Paulo, o exame não é coberto por nenhum plano de saúde e custa entre R\$ 3 mil a R\$ 7 mil, dependendo do valor dos honorários do médico que analisa as imagens.

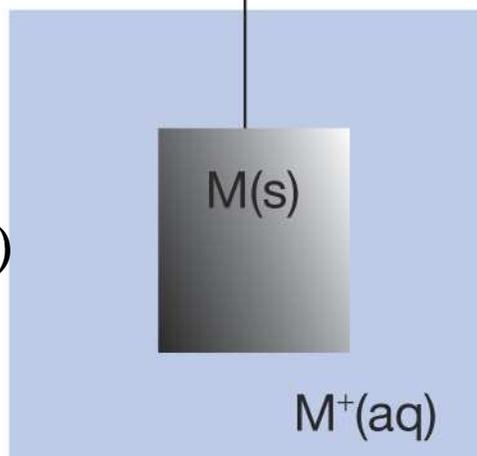


Depois do exame, um programa permite analisar o filme gravado



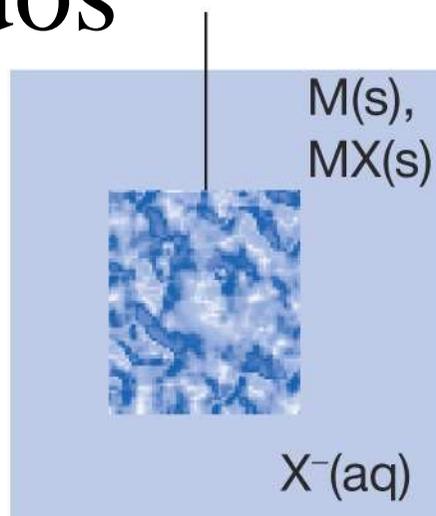
Tipos de eletrodos

metal/íon
 $M(s)|M^+(aq)$



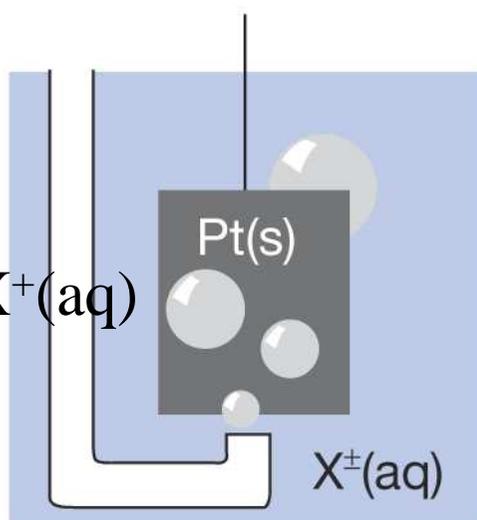
(a)

metal/
sal insolúvel
 $M(s)|MX(s)|X^-(aq)$



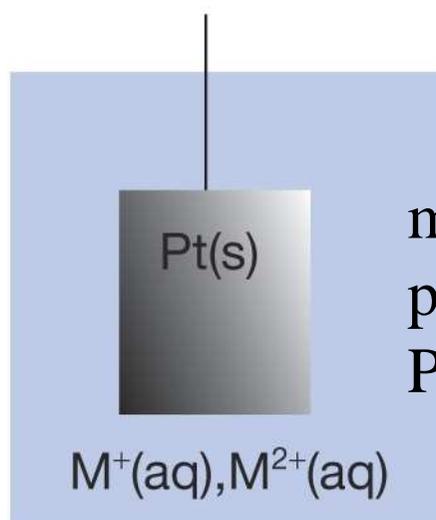
(b)

metal/gas
 $Pt(s)|X_2(g)|X^+(aq)$



(c)

metal/
par redox
 $Pt(s)|M^+(aq),M^{2+}(aq)$



(d)

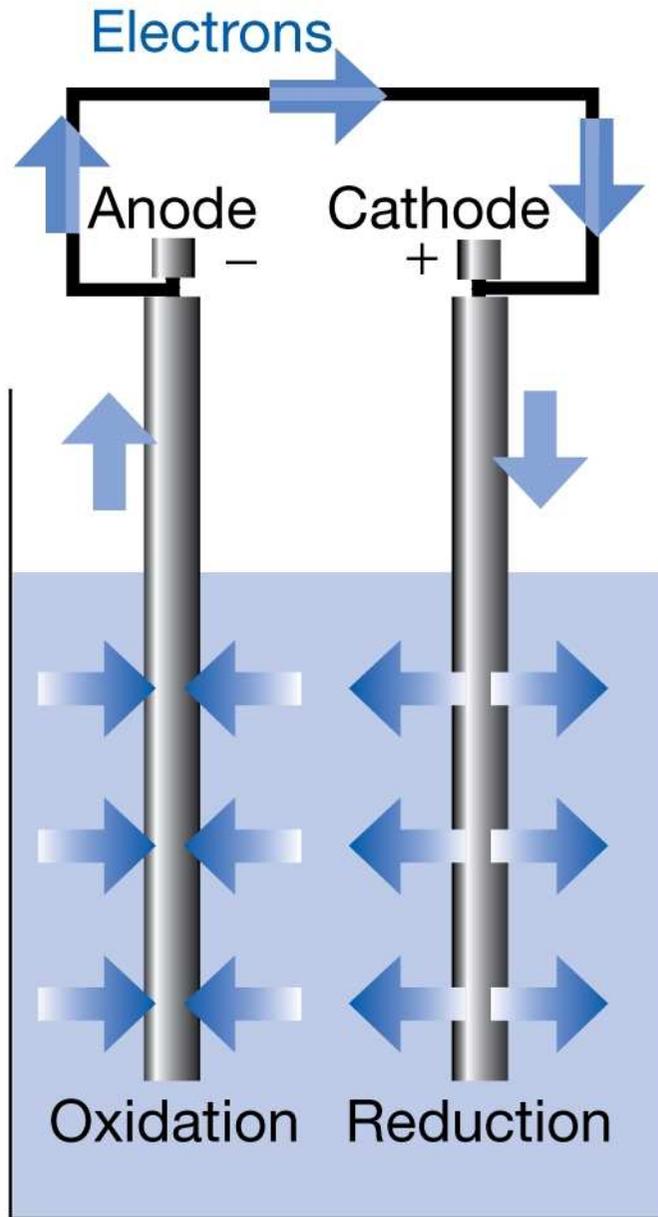
Tipos de eletrodos

TABELA 10.6 Tipos de eletrodos

Tipo do eletrodo	Notação	Par redox	Meia-reação
Metal/íon do metal	$M(s) M^+(aq)$	M^+/M	$M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$
Eletrodo a gás	$Pt(s) X_2(g) X^+(aq)$	X^+/X^2	$X^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} X_2(g)$
	$Pt(s) X_2(g) X_2(aq)$	X_2/X^-	$\frac{1}{2} X_2(g) + e^- \rightarrow X^-(aq)$
Metal/sal insolúvel	$M(s) MX(s) X^-(aq)$	$MX/M, X^-$	$MX(s) + e^- \rightarrow M(s) + X^-(aq)$
Redox	$Pt(s) M^+(aq), M^{2+}(aq)$	M^{2+}/M^+	$M^{2+}(aq) + e^- \rightarrow M^+(aq)$

Reação espontânea

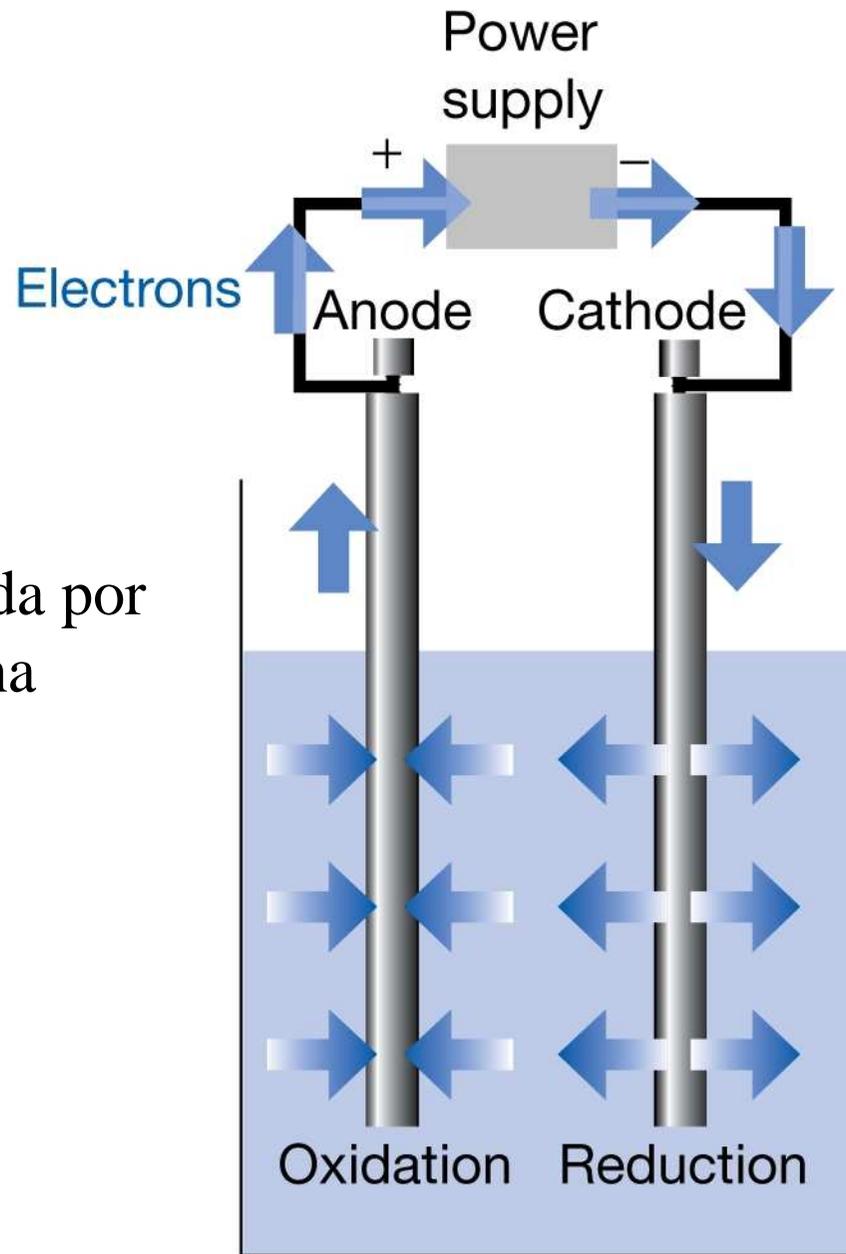
Por onde saem elétrons da célula



Por onde entram elétrons na célula

Para onde vão espécies oxidadas do eletrólito

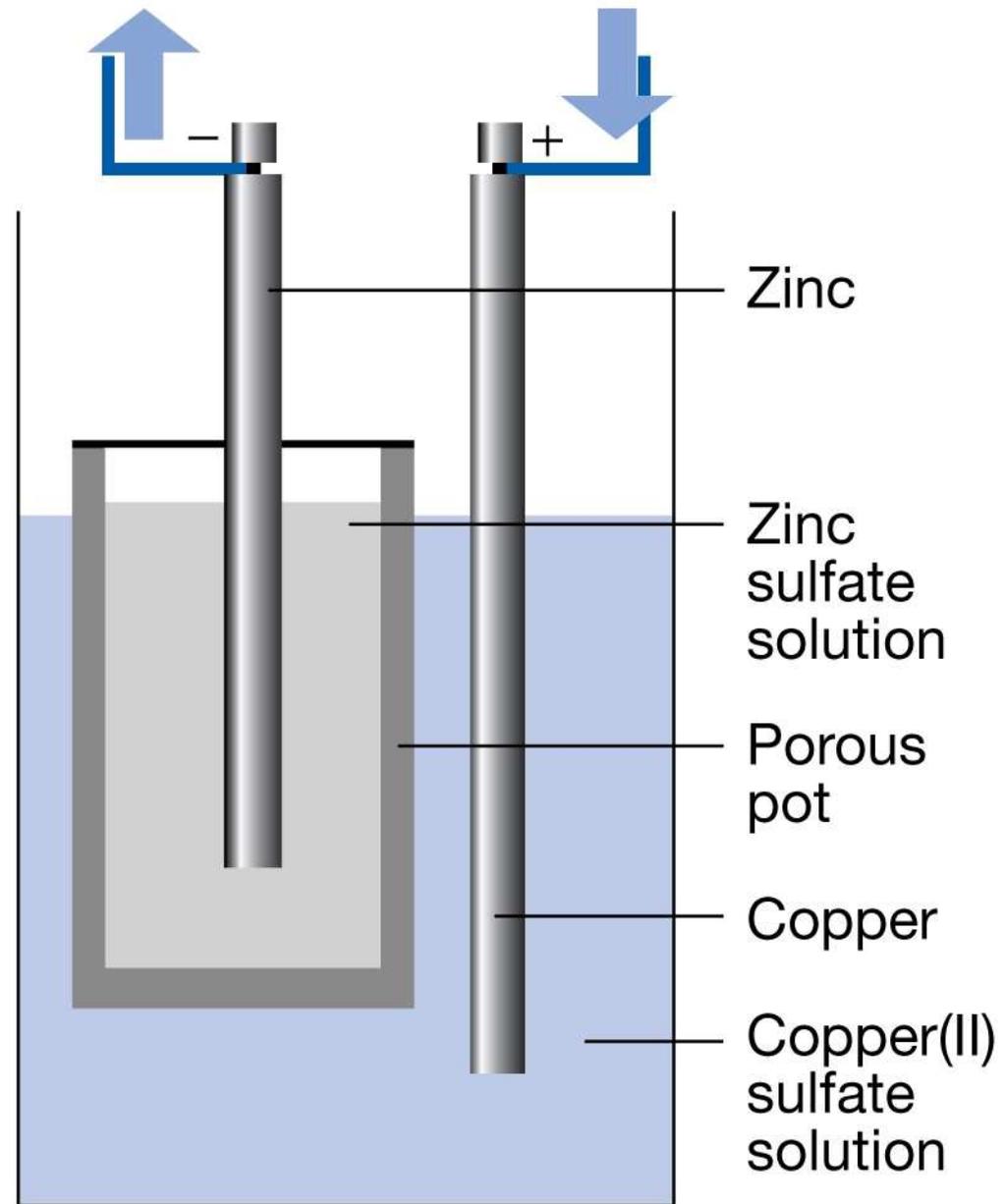
Para onde vão espécies reduzidas do eletrólito



Reação provocada por
uma fonte externa

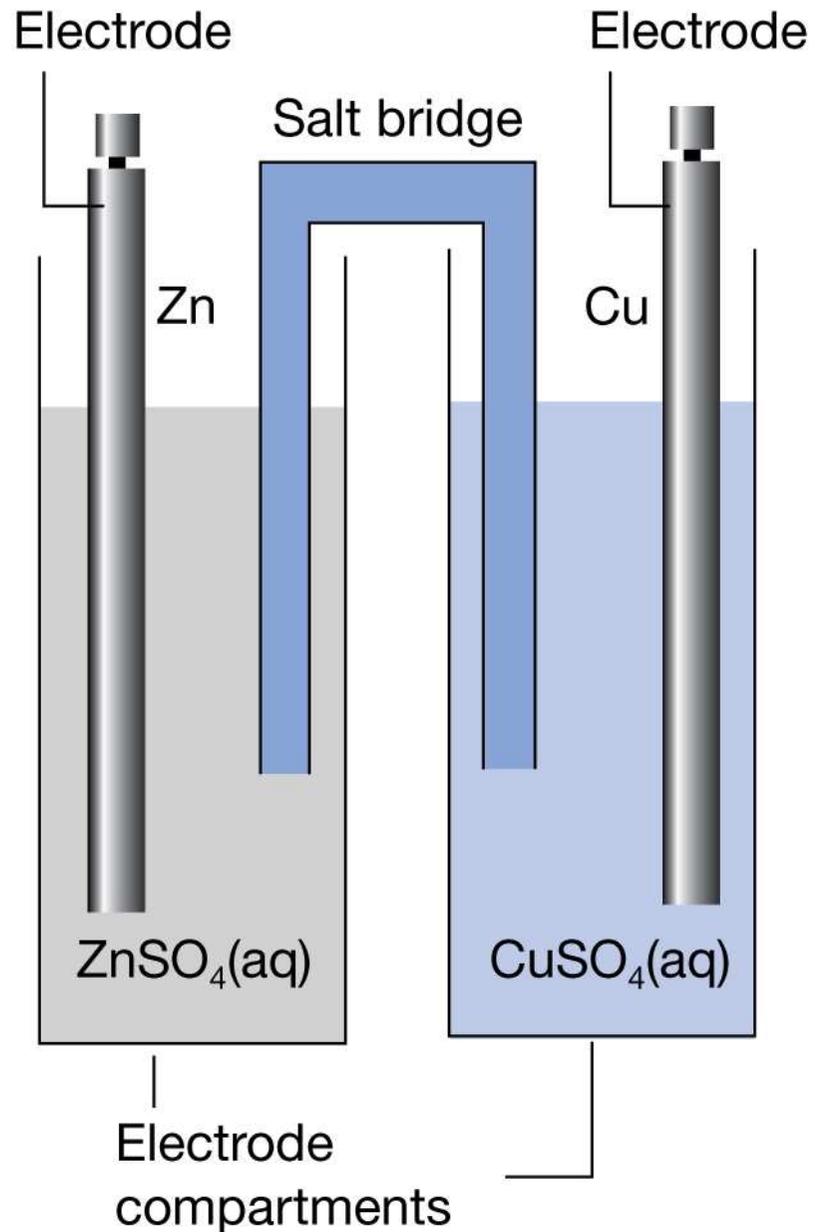
Tipos de pilhas:
**pilha com junção
líquida (notação ||)**

**Problema: o
potencial de junção
líquida**



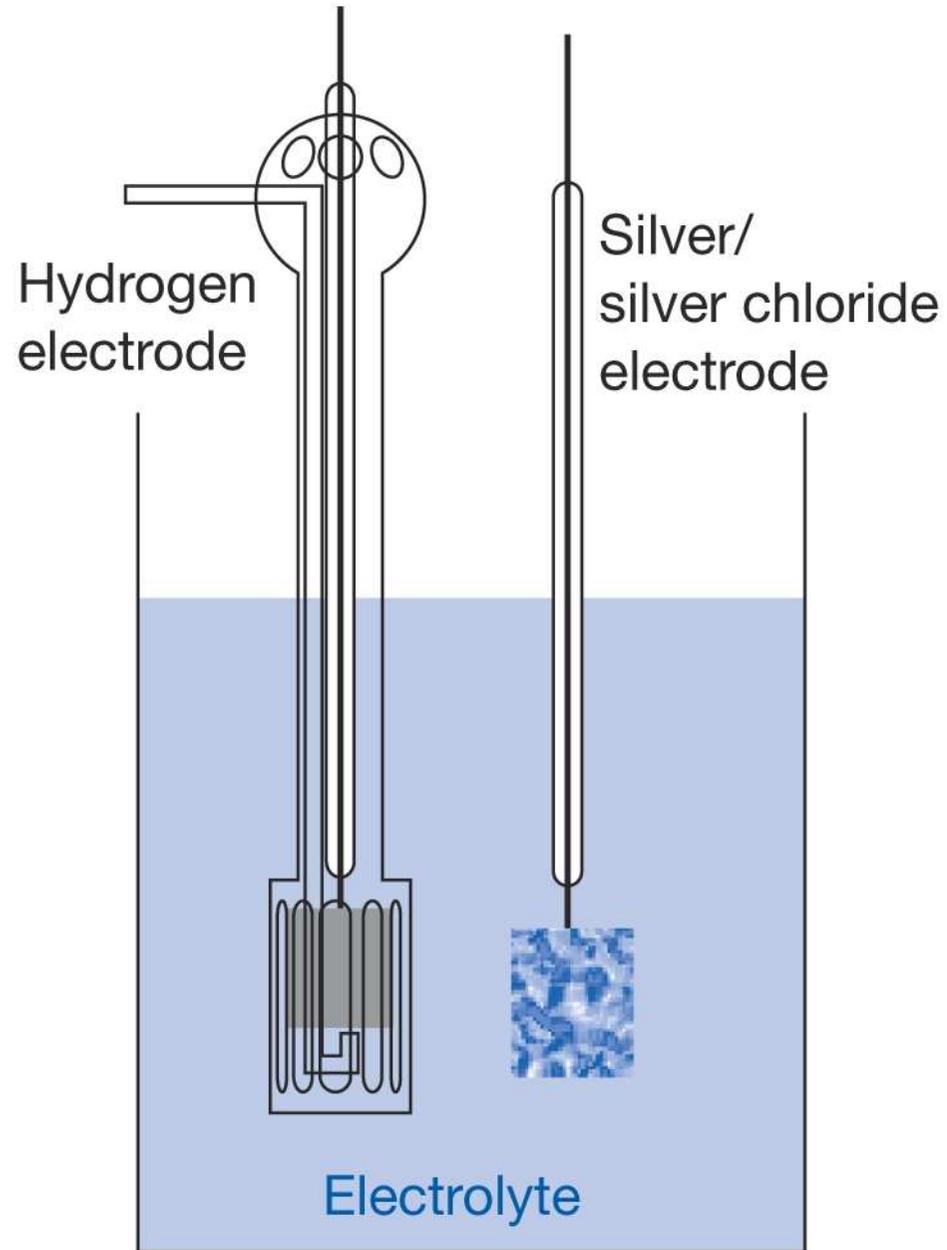
Pilha com ponte salina

O problema do potencial de junção líquida é minimizado ($\sim 1\text{-}2\text{ mV}$) porque são criadas duas junções em oposição.

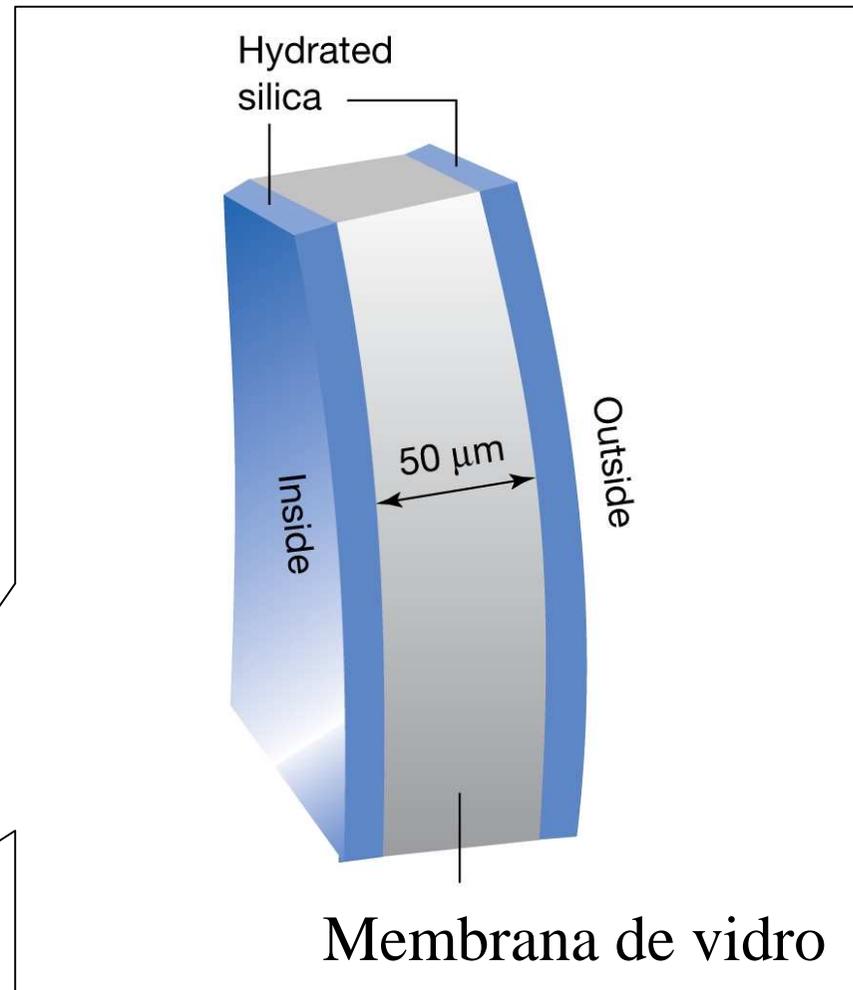
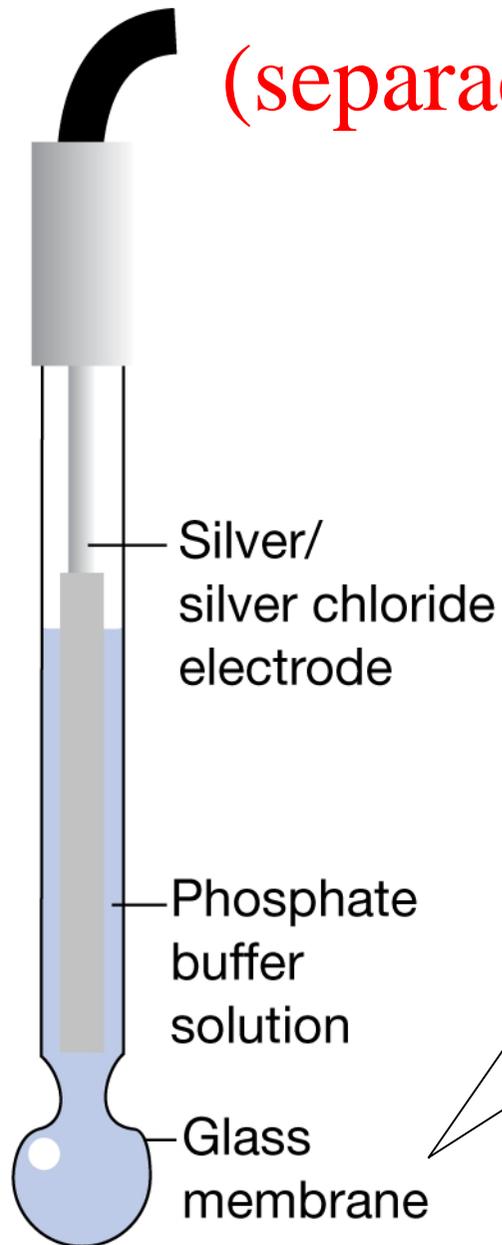


Tipos de pilhas:
**pilha com eletrodo
de gas**

**O potencial
também depende
da pressão do gas**

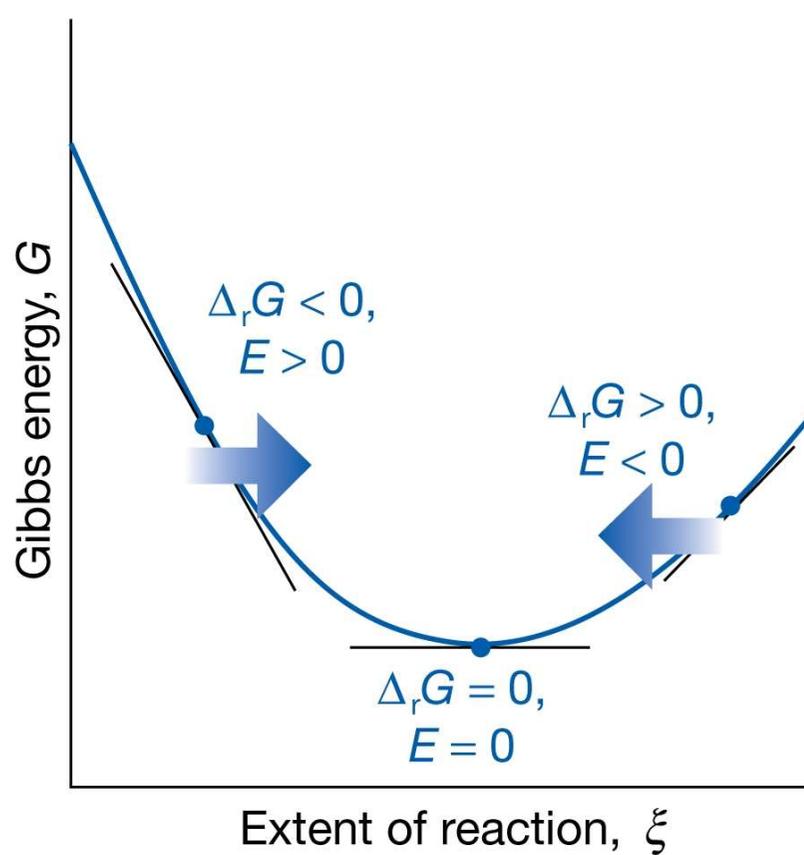


Eletrodo de vidro (separado do eletrodo de referência)



Eletrodo de vidro (combinado)





$$\Delta_r G = -vFE$$

A energia de Gibbs de uma reação eletroquímica é proporcional ao potencial da pilha.

Tipicamente,

$$100\text{kJ/mol} \approx 1.9,6 \cdot 10^4 \text{C/mol} \cdot 1\text{V}$$

Relação entre G e E

- O **trabalho máximo** que pode ser obtido de qualquer sistema P,T é: $w_{e,\max} = \Delta G$
 - é diferente do trabalho de expansão PdV
- $dG = \Delta_r G d\xi$ e $dw_e = \Delta_r G d\xi$
- Quando a reação avança $d\xi$, são transferidos $v d\xi$ moles de elétrons entre os eletrodos, portanto a carga total transferida é $-veN_A d\xi = -vF d\xi$
- O trabalho (gasto ou produzido) nessa transferência é $dw_e = -vEF d\xi = dG$

Equação de Nernst

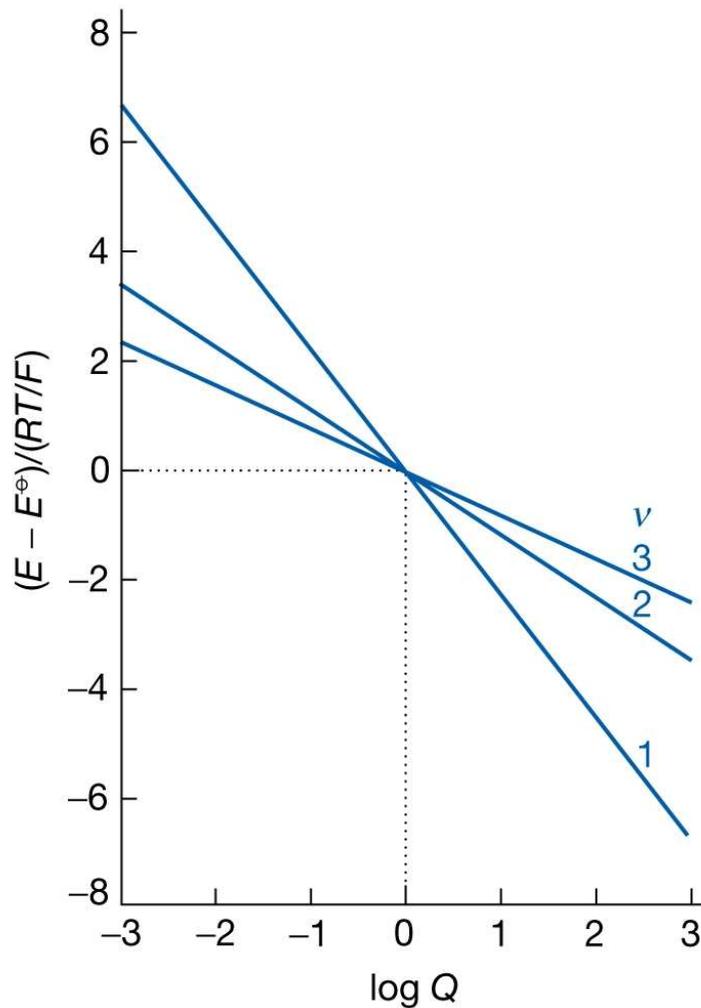
• $\Delta_r G = -vFE \longrightarrow E = -\frac{\Delta_r G^\circ}{vF} - \frac{RT}{vF} \ln Q$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{vF} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{25,7mV}{v} \ln Q$$

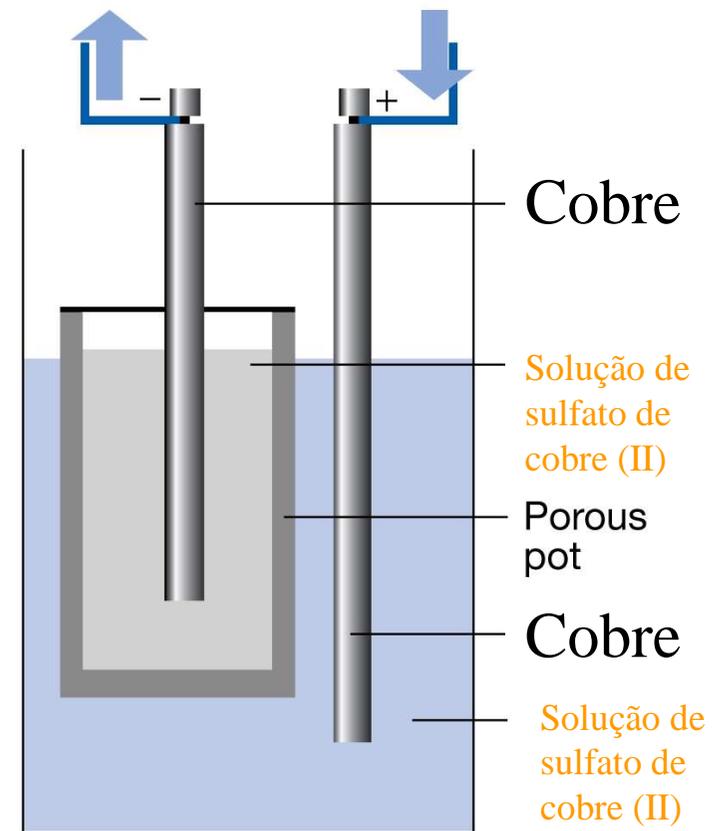
$$E^\circ = \frac{25,7mV}{v} \ln K$$

$$E^\circ = \frac{RT}{vF} \ln K$$



Potencial em uma pilha de concentração

- $M|M^{2+}(aq,L)||M^{2+}(aq,R)|M$
- Reação da pilha:
 $M^{2+}(aq,R) \rightarrow M^{2+}(aq,L)$
- $Q = a_L/a_R \quad v=2$
- Se o eletrodo da direita for o mais concentrado, será também o mais positivo
- $Q < 1, E > 0, \Delta_r G < 0$
- A tendência espontânea é a passagem de sal para a esquerda
 - Cu é oxidado à esquerda, reduzido à direita e SO_4^{2-} difunde para a esquerda

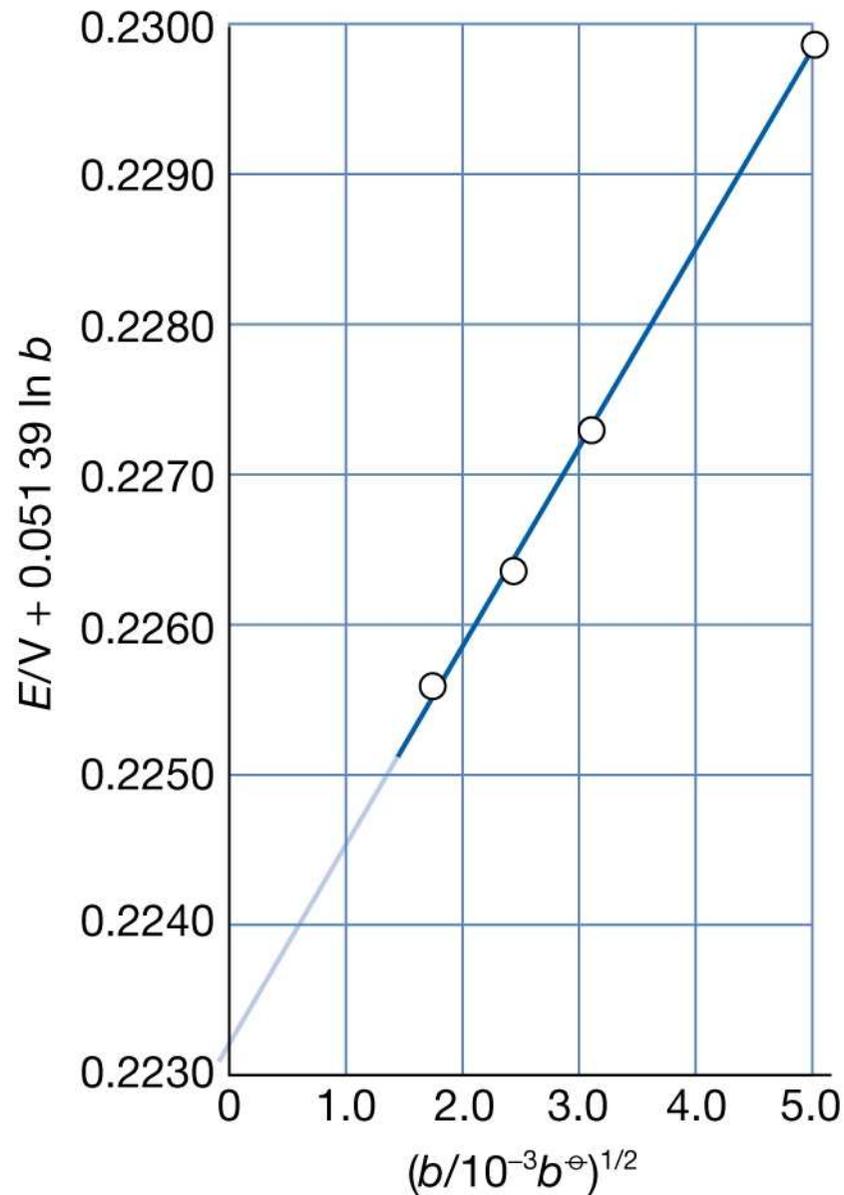


Sinais

- $M|M^+(aq,L)||M^+(aq,R)|M$
 - $M^+(aq,R)+e \rightarrow M$ \longrightarrow Se a concentração em R é maior, o eletrodo R é positivo
 - $M^+(aq,L)+e \rightarrow M$
- (direita-esquerda):
 - $M^+(aq,R) \rightarrow M^+(aq,L)$
- $Q = a_L/a_R$
- Se $Q < 1$, $\longrightarrow E = -\frac{25,7mV}{\nu} \ln Q$
 - $E > 0$
- $\Delta_r G < 0$, o aumento da concentração de sal na esquerda é um processo espontâneo (de acordo com o que ocorreria por simples difusão).

Potenciais padrão

- Eletrodo padrão de hidrogênio é a referência
- Exemplo: potencial padrão do par Ag^+/Ag :
mede-se uma pilha formada por um eletrodo de prata e um eletrodo de hidrogênio
 - $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})||\text{Ag}^+(\text{aq})|\text{Ag(s)}$
 - $E^\circ(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$



Exemplo:

Determinação da fem
padrão de uma pilha:

- 1) Mede-se potenciais em diferentes valores de b
- 2) Extrapolava-se para $b/b^{\circ} = 0$

Tem algo a ver com Debye-Huckel?

