

# 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

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

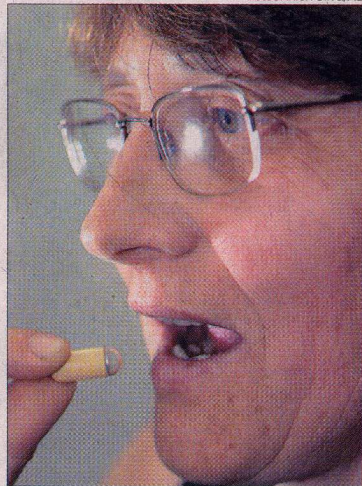
CIBELE GANDOLPHO

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.

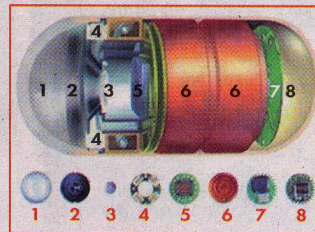
Quando caminha pelo aparelho digestivo, a cápsula envia até 50 mil imagens para um pequeno computador localizado no cinturão. O exame dura oito horas e, enquanto isso, o paciente mantém normalmente suas atividades diárias. Depois que a cápsula é evacuada (e não-reutilizada), as imagens que foram capturadas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



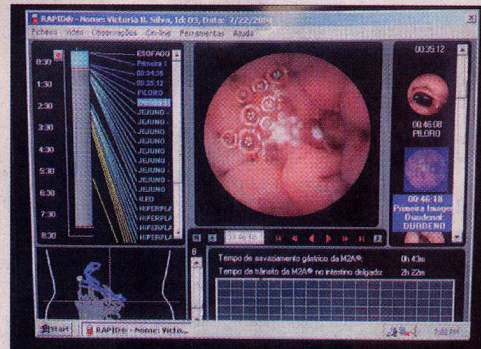
Fotos: Alex Silva/AE



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

ArtEstado

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



*Depois do exame, um programa permite analisar o filme gravado*



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

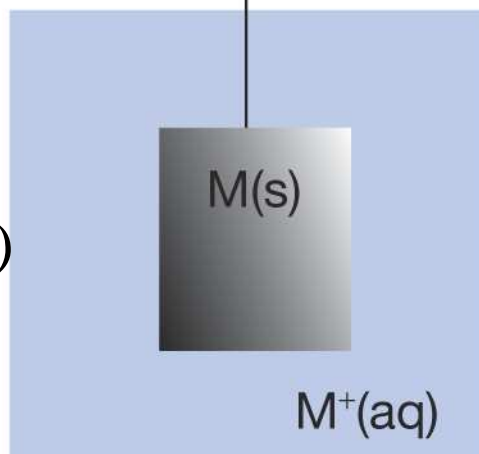
O recurso tem sido utilizado frequentemente pelo Sírio Libanês para diagnóstico das doenças do intestino delgado que, em virtude da sua grande extensão, não conseguia ter as lesões que o comprometem perfeitamente mapeadas pelas técnicas radiológicas e endoscópicas até agora disponíveis.

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.



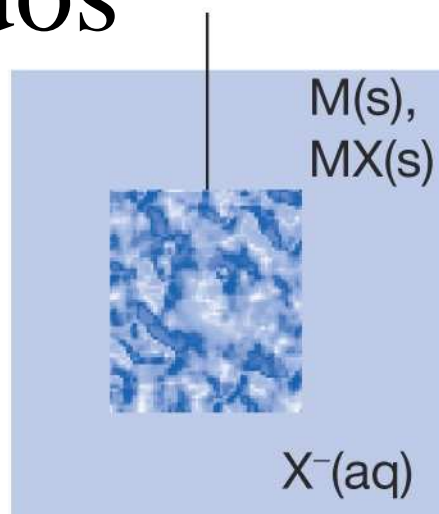
# Tipos de eletrodos

metal/íon  
 $M(s)|M^+(aq)$



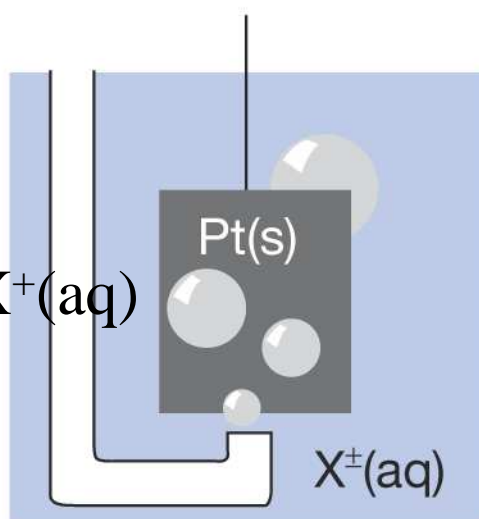
(a)

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



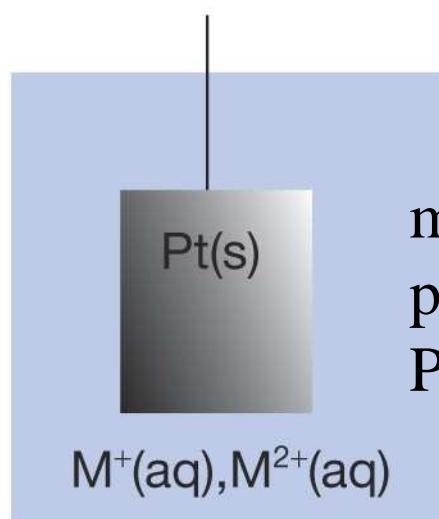
(b)

metal/gás  
 $Pt(s)|X_2(g)|X^+(aq)$



(c)

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



(d)

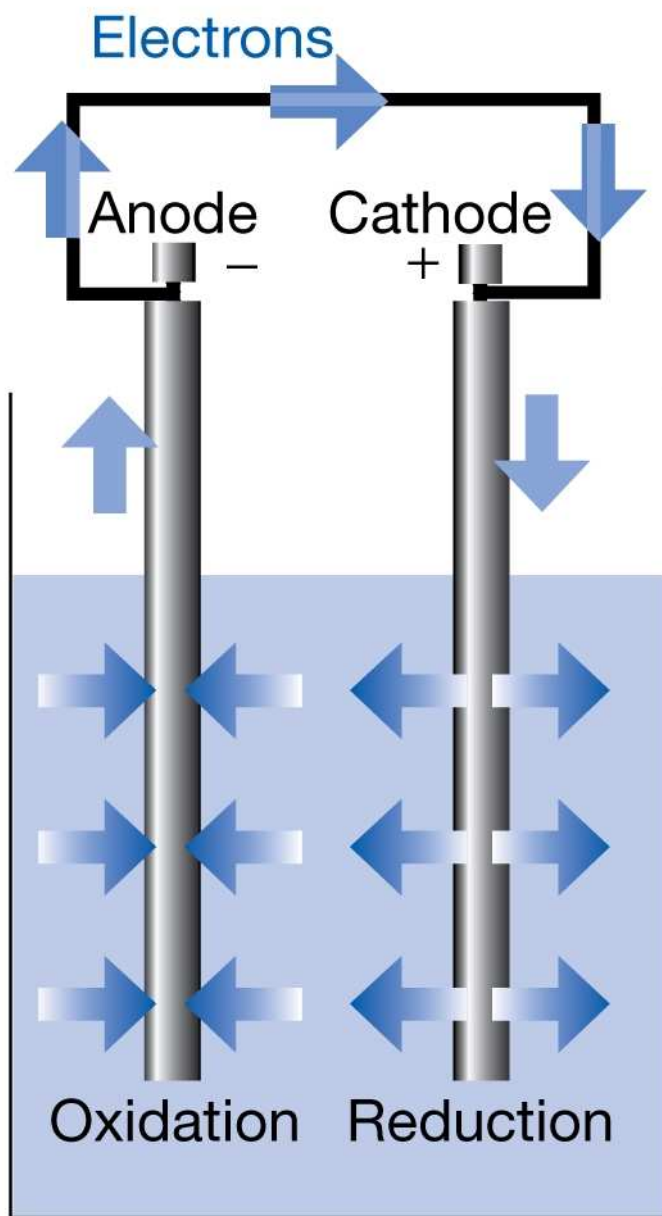
# Tipos de eletrodos

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

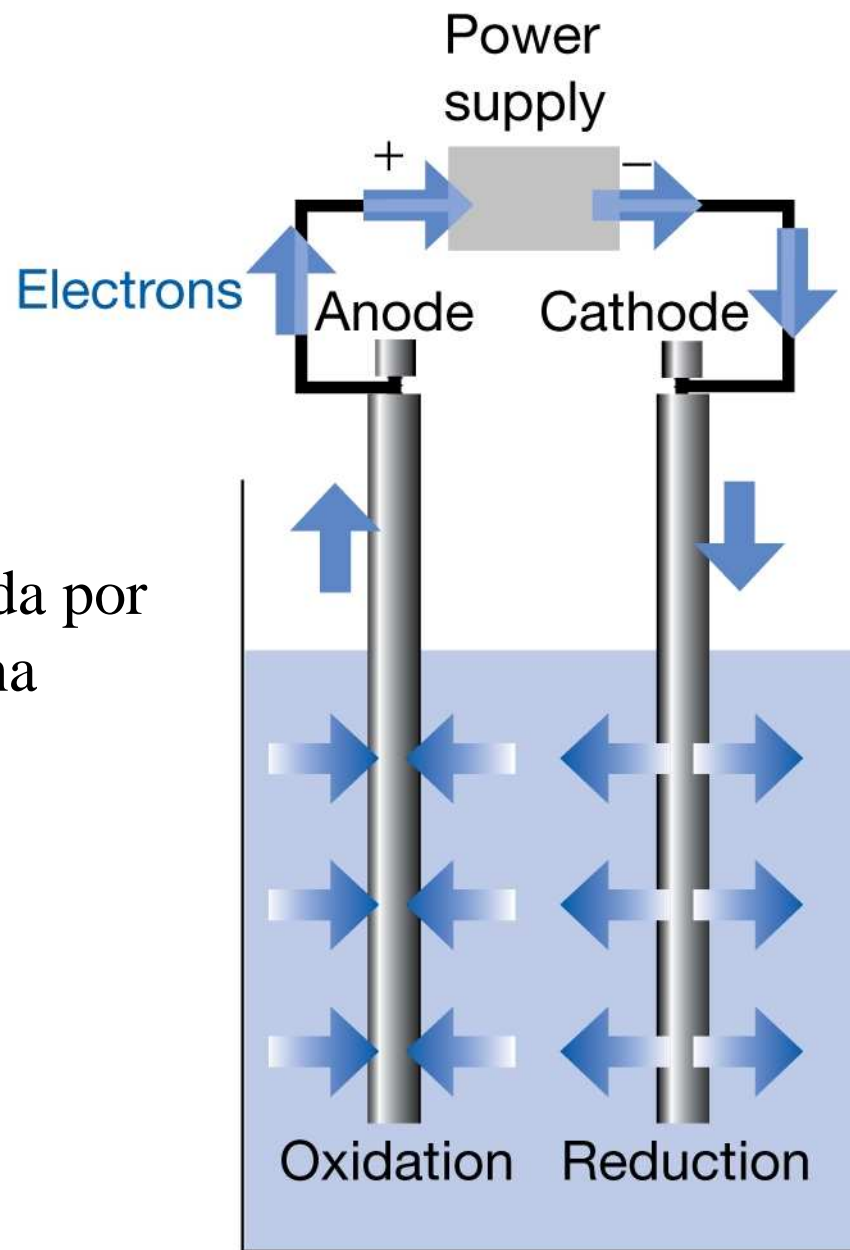
Para onde vão  
espécies  
oxidadas do  
eletrólito



Por onde  
entram elétrons  
na célula

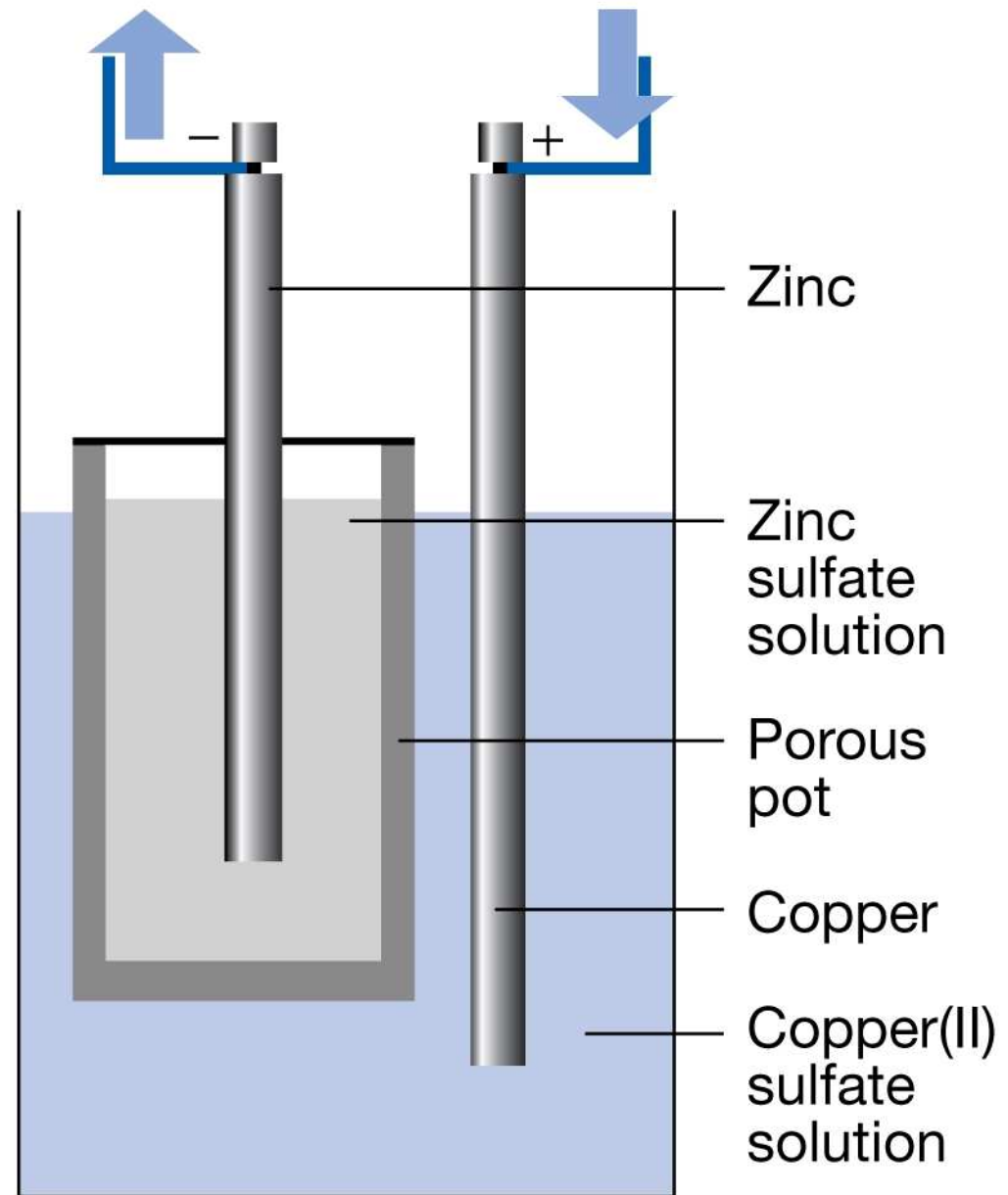
Para onde vão  
espécies  
reduzidas do  
eletrólito

Reação provocada por  
uma fonte externa



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

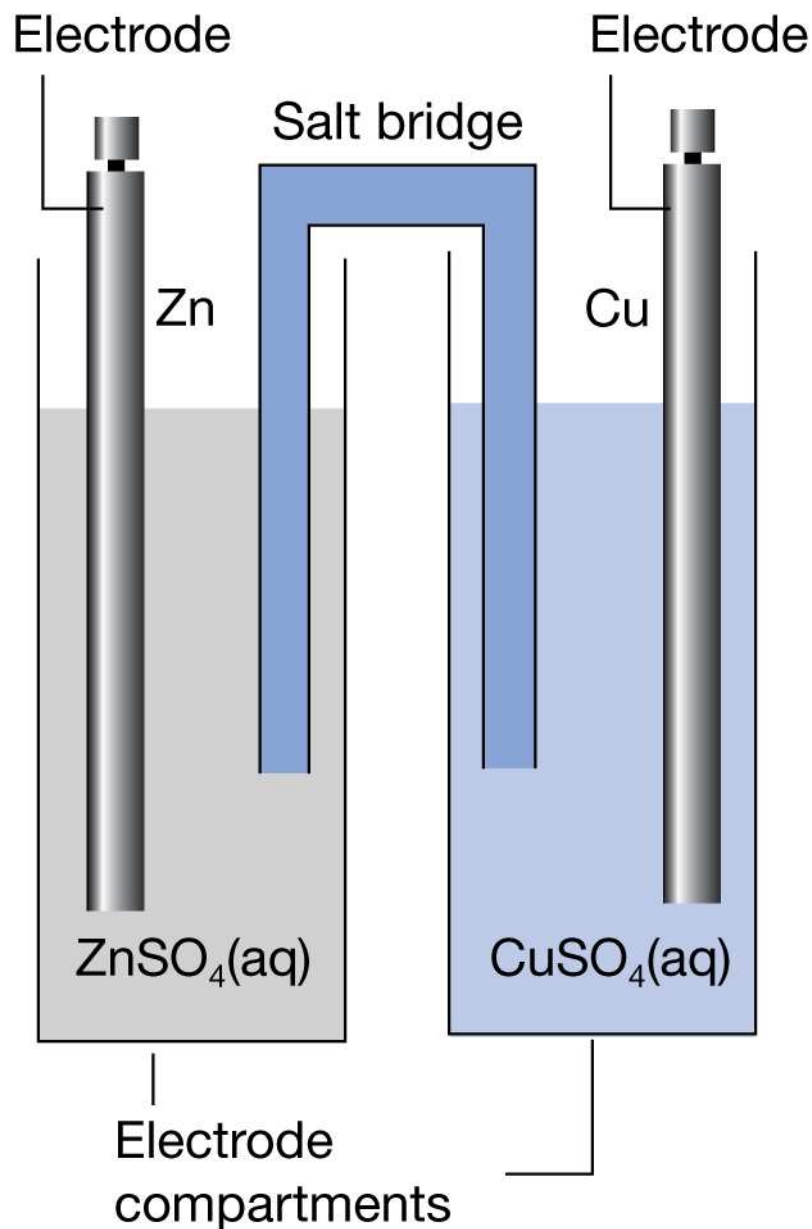
**Problema: o  
potencial de junção  
líquida**





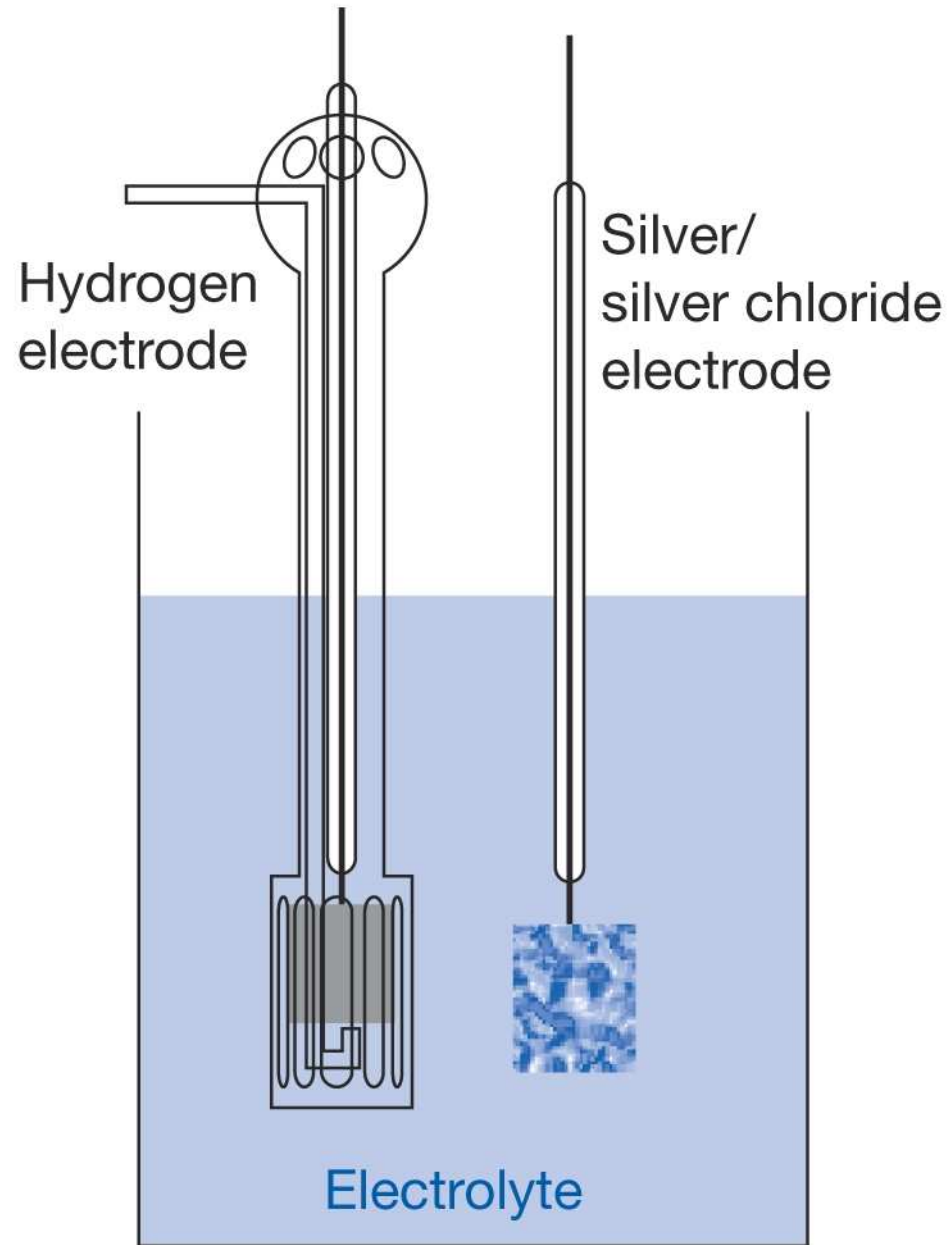
## **Pilha com ponte salina**

**O problema do potencial de junção líquida é minimizado (~1-2 mV) porque são criadas duas junções em oposição.**

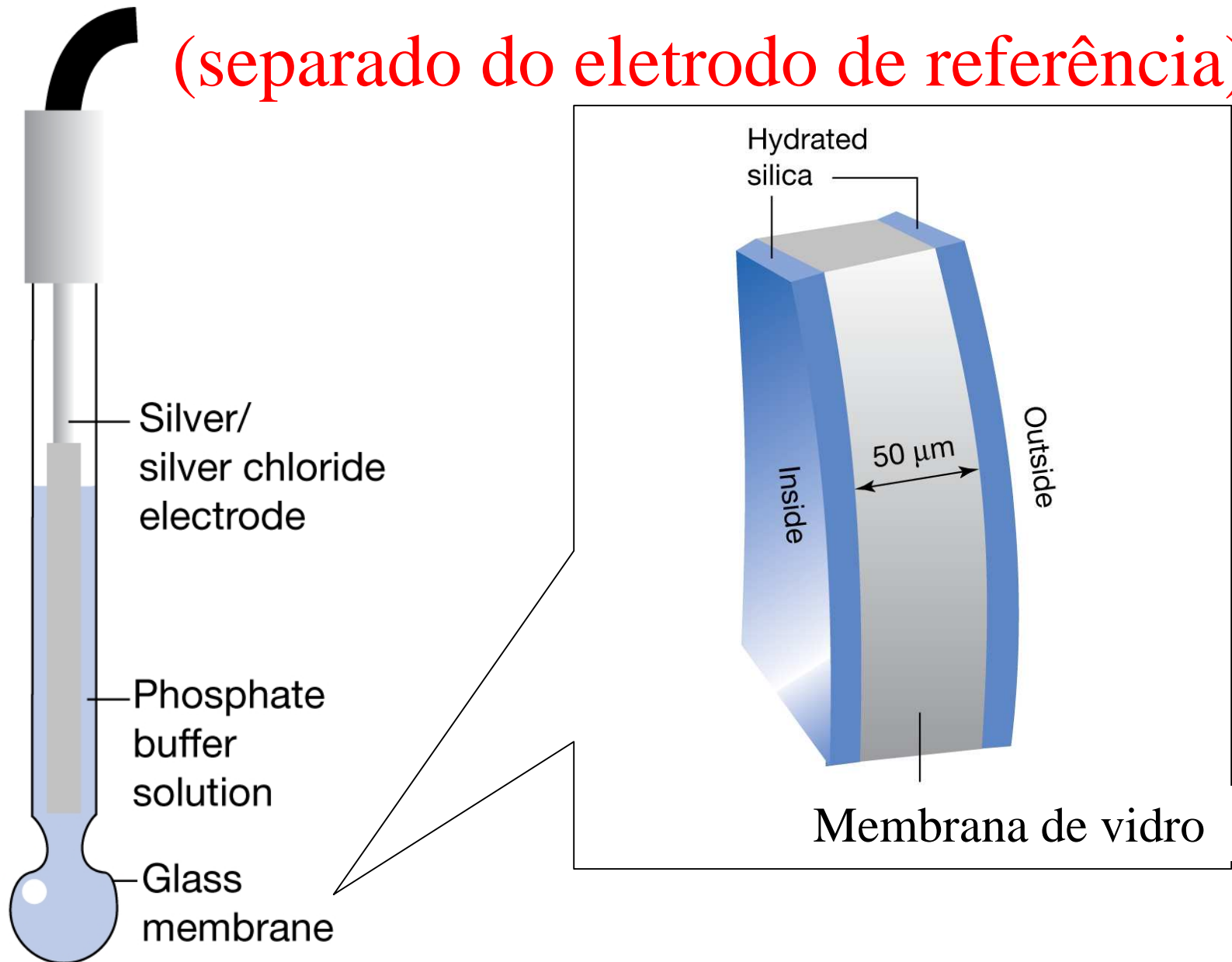


Tipos de pilhas:  
**pilha com eletrodo  
de gas**

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



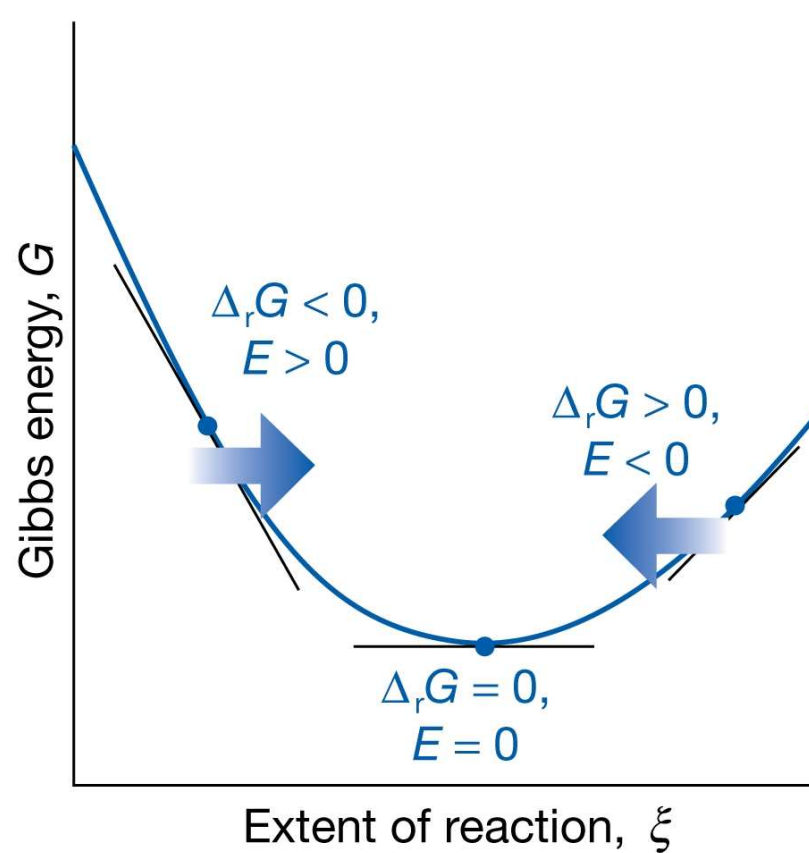
# Eletrodo de vidro (separado do eletrodo de referência)



# 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  $\nu d\xi$  moles de elétrons entre os eletrodos, portanto a carga total transferida é  $-\nu e N_A d\xi = -\nu F d\xi$
- O trabalho (gasto ou produzido) nessa transferência é  $dw_e = -\nu E F d\xi = dG$

# Equação de Nernst

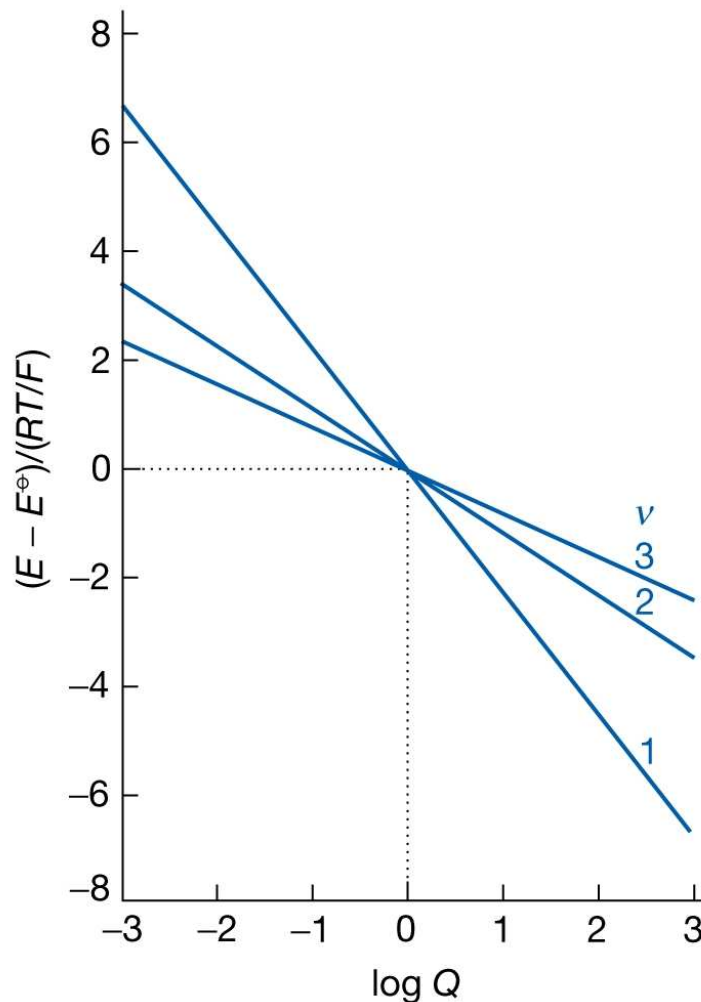
- $\Delta_r G = -\nu F E \longrightarrow E = -\frac{\Delta_r G^\circ}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$

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

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

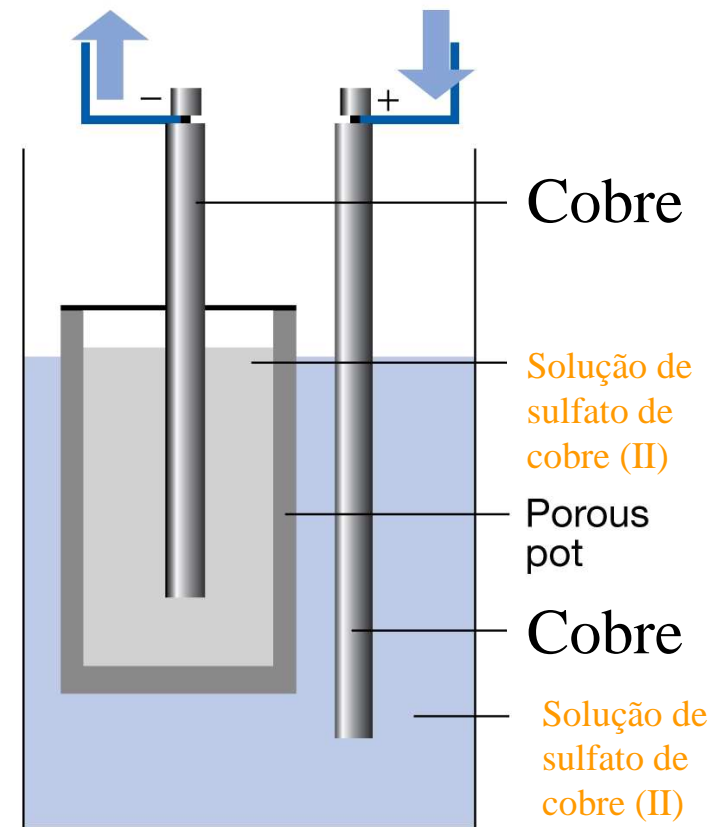
$$E^\circ = \frac{25,7 \text{ mV}}{\nu} \ln K$$

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



# 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



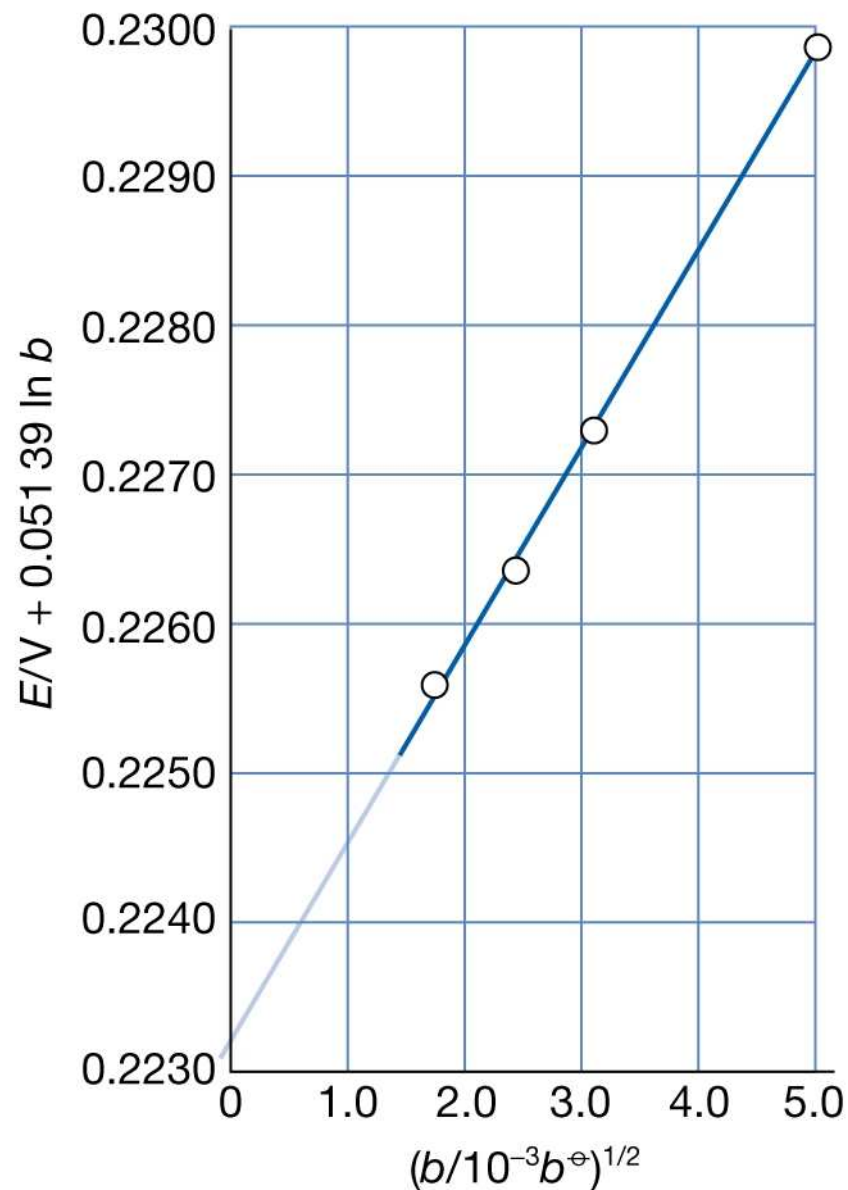


# Sinais

- $M|M^+(aq,L)||M^+(aq,R)|M$ 
  - $M^+(aq,R)+e \rightarrow M$   $\longrightarrow$  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  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ :  
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  
 $b/b^{\ominus} = 0$

Tem algo a ver com  
Debye-Huckel?

