

# ELETROQUÍMICA: APLICAÇÕES

Prof. Harley P. Martins Filho

## • Série eletroquímica

Pilha genérica:  $\text{Red}_1 \mid \text{Ox}_1 \parallel \text{Ox}_2 \mid \text{Red}_2$   $E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1$

Reação:  $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \rightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$

Reação é espontânea se  $E^\circ > 0$ , ou  $E^\circ_1 < E^\circ_2 \rightarrow \text{Red}_1$  reduzirá  $\text{Ox}_2$  se  $E^\circ_1$  for mais baixo que  $E^\circ_2$

Série eletroquímica:

Ouro

Prata

Cobre

Chumbo

Níquel

Zinco

Alumínio

Sódio



menos redutores  
ou  
 $E^\circ$  mais alto

Exemplo:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} < E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

→ Zn reduz íons  $\text{Cu}^{2+}$  (desloca o cobre de soluções)

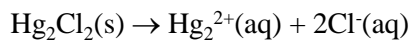
Limitações da previsão:

- Estado de equilíbrio não é previsto
- Fatores cinéticos podem retardar reação

### • Constantes de solubilidade

→ Expressar dissolução de um sal como soma de duas meias-reações, calcular valor de  $K$  para o processo e através deste a solubilidade

Exemplo: cálculo da solubilidade do cloreto de mercúrio (I)  
(mercúrio (I) em solução é a espécie  $\text{Hg}_2^{2+}$ )



Meias-reações:



Pilha:  $\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}(\text{l}) \quad E^\circ = -0,52 \text{ V}$

$$\ln K = \frac{2 \cdot 96485 \cdot (-0,52)}{8,314 \cdot 298} = -40,50 \rightarrow K = 2,6 \times 10^{-18}$$

$$K = a_{\text{Hg}_2^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2$$

molalidade de sal dissolvido (solubilidade) =  $s$

Pelo valor da constante, solubilidade é muito baixa  $\rightarrow \gamma_{\pm} \approx 1$

$$K = \left( \frac{m_{\text{Hg}_2^{2+}}}{m^\circ} \right) \left( \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m^\circ} \right)^2 = \left( \frac{s}{m^\circ} \right) \left( \frac{2s}{m^\circ} \right)^2 = 4 \left( \frac{s}{m^\circ} \right)^3$$

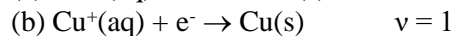
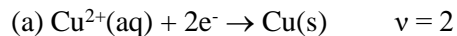
$$\rightarrow s = \left( \frac{K}{4} \right)^{1/3} m^\circ = 8,6 \times 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$$

➤ Cálculo de um potencial padrão a partir de outros potenciais padrões

Se uma combinação de duas meias-reações de redução  $a - b$  leva a uma terceira meia-reação  $c$ ,  $\Delta G_c^\circ = \Delta G_a^\circ - \Delta G_b^\circ$ .

$$\rightarrow -v_c F E_c^\circ = -v_a F E_a^\circ - (-v_b F E_b^\circ) \rightarrow E_c^\circ = \frac{v_a E_a^\circ - v_b E_b^\circ}{v_c}$$

Exemplo: O potencial padrão do par redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  é 0,340 V e o do par  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  é 0,552 V. Estimar  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ .



Reação desejada é (a) – (b):  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq}) \quad v = 1$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) = \frac{2 \cdot 0,340 - 1 \cdot 0,522}{1} = 0,160 \text{ V}$$

➤ Entropia e entalpia de uma reação eletroquímica

Da equação de estado para energia livre:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

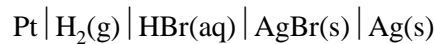
$$\text{Mas } \Delta G_r^\circ = -vFE^\circ \rightarrow -\Delta S_r^\circ = -vF\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p$$

$$\rightarrow \Delta S_r^\circ = vF\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right)$$

Entalpia da reação:  $\Delta H_r^\circ = \Delta G_r^\circ + T\Delta S_r^\circ$

$$\rightarrow \Delta H_r^\circ = -vF\left(E^\circ - T\frac{dE^\circ}{dT}\right)$$

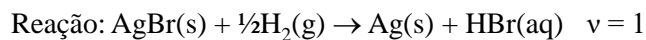
Exemplo: O potencial padrão da pilha



foi medido em várias temperaturas e os dados obtidos ajustaram-se ao seguinte polinômio:

$$E^\circ/\text{V} = 0,07131 - 4,99 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298) - 3,45 \times 10^{-6}(T/\text{K} - 298)^2$$

Estimar a energia livre padrão, a entropia padrão e a entalpia padrão da reação a 298 K.



Substituindo 298 K no polinômio,  $E^\circ = 0,07131 \text{ V}$

$$\rightarrow \Delta G_r^\circ = -1F(0,07131) = -6,880 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Derivando a expressão para  $E^\circ$ :

$$\frac{dE^\circ}{dT} = -4,99 \times 10^{-4} - 6,90 \times 10^{-6}(T - 298)$$

$$\rightarrow \text{A } 298 \text{ K, } dE^\circ/dT = -4,99 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta S_r^\circ = 1F(-4,99 \times 10^{-4}) = -48,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Entalpia:

$$\Delta H_r^\circ = -1F(0,07131 - 298(-4,99 \times 10^{-4})) = -21,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## •Eletrodos seletivos

### ➤ Medida de pH

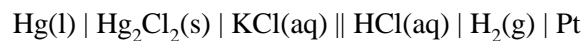
Eletrodo de hidrogênio:  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$

$$E_{hid} = E_{hid}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{(f_{\text{H}_2} / P^\circ)^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(f_{\text{H}_2} / P^\circ)^{1/2}}$$

Considerando  $f_{\text{H}_2} = P^\circ$  (1 bar) e  $\ln a_{\text{H}^+} = 2,303 \log a_{\text{H}^+} = -2,303 \text{pH}$

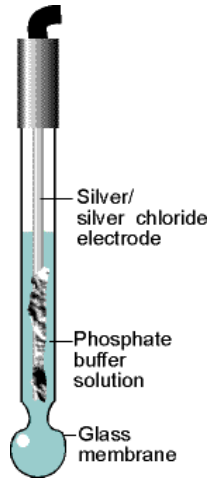
$$\rightarrow E_{hid} = -59,16 \text{ mV} \times \text{pH}$$

Medindo pH com uma célula hidrogênio/calomelano:

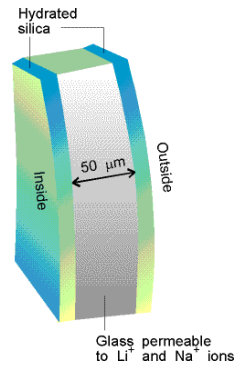


$$E = -59,16 \text{ mVpH} - E_{cal} \quad \rightarrow \text{pH} = \frac{E + E_{cal}}{-59,16 \text{ mV}}$$

Eletrodo de vidro:



Membrana de vidro do eletrodo: silicato de lítio e sódio.



Íons  $H^+$  na sílica hidratada deslocam o lítio e o sódio dos grupos aniônicos  $SiO_6^{4-}$ . Lítio e sódio migram para dentro da membrana de vidro → Aparece um **potencial de membrana** devido ao desbalanceamento de carga no interior e exterior da membrana.

Verifica-se que para o eletrodo de vidro é válida uma equação de Nernst na forma

Nernst:  $E_{\text{vidro}} = E^{\circ}_{\text{vidro}} - BpH$  onde  $B$  = constante do eletrodo

Medindo pH com uma célula vidro/calomelano:

$$E = E^{\circ}_{\text{vidro}} - BpH - E_{\text{cal}}$$

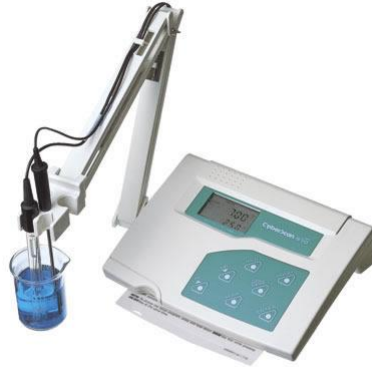
$$\rightarrow pH = \frac{E^{\circ}_{\text{vidro}} - E_{\text{cal}}}{B} - \frac{1}{B} E$$

→ Uma variação de uma unidade de pH provoca uma variação no potencial do eletrodo de vidro de ~ 60 mV.

pHmetro: medidor da diferença de potencial entre os eletrodos de vidro e calomelano (ou outro eletrodo de referência)

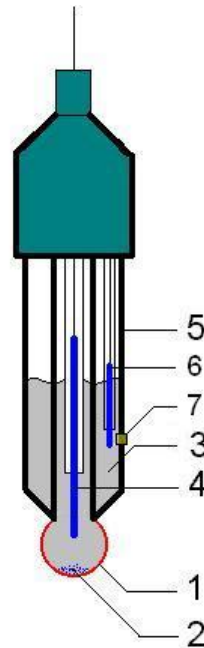
Calibração do pHmetro:

- Mede-se a diferença de potencial associada a dois padrões de pH (soluções-tampão)
- Um programa interno faz a regressão linear correspondente à relação  $\text{pH} \times E$ .



Eletrodo combinado de vidro: eletrodo de referência é montado em torno do eletrodo de vidro. Contato elétrico deste com solução de teste é feito por um ponto de cerâmica porosa no envoltório externo.

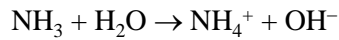
1. Membrana de vidro
2. Excesso de KCl depositado
3. Solução interna, geralmente  $\text{HCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$
4. Eletrodo interno (Ag/AgCl ou calomelano)
5. Envoltório do eletrodo (vidro ou plástico)
6. Eletrodo de referência, geralmente do mesmo tipo que o interno
7. Junção elétrica com a solução de teste, geralmente cerâmica porosa



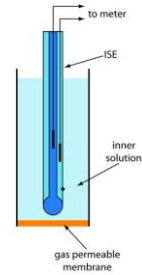
➤ Eletrodos sensíveis a gás dissolvido:

Eletrodo de vidro contido numa manga externa com solução aquosa e separada da solução de teste por membrana permeável a gás → Quando um gás dissolvido (SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> etc) se difunde na solução aquosa, provoca modificação no pH.

Eletrodo seletivo para amônia dissolvida: a membrana é permeável apenas à molécula de NH<sub>3</sub>, mas na amostra existe o equilíbrio



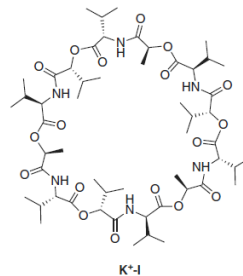
→ a amostra deve ter seu pH aumentado até > 11,0 com um “ajustador de força iônica” para que a amônia fique na forma não-ionizada.



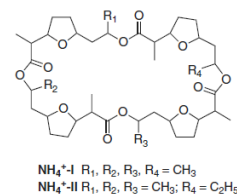
➤ Eletrodos com membrana polimérica dopada com ionóforo

Um tubo contendo um eletrodo (Ag/AgCl com solução de KCl, por exemplo) é fechado com uma membrana polimérica dopada com um **ionóforo** específico para um dado íon.

Ionóforo: molécula lipossolúvel capaz de capturar íons por quelação e transportá-los em materiais de natureza lipofílica.



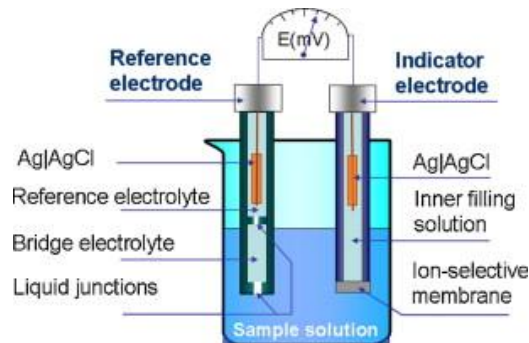
Valinomicina (K<sup>+</sup>)



Nonactina (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)



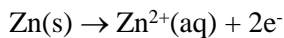
O íon é transportado da solução para a membrana, que fica com excesso de carga, enquanto na solução aparece um excesso da carga oposta → cria-se um **potencial de membrana**, proporcional à concentração do íon na solução, que adiciona-se ao potencial natural do eletrodo. Com mais um eletrodo de referência em contato com a solução de teste, mede-se a diferença de potencial, que inclui o potencial de membrana.



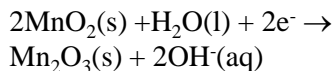
### • Pilhas secas

➤ Pilha de zinco – carbono  
(célula de Leclanché):

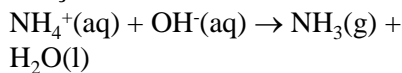
Anodo:



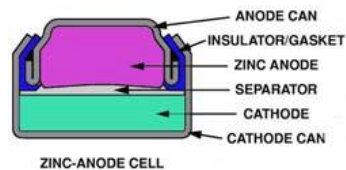
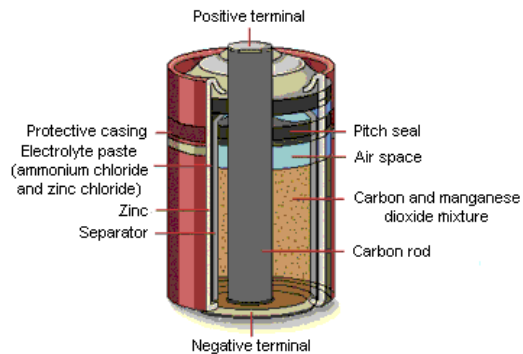
Catodo:



Reação secundária no catodo:

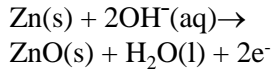


$$E = 1,5 \text{ V}$$

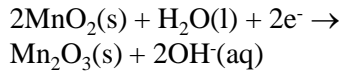


➤ Pilha alcalina:

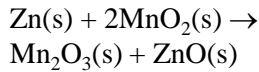
Anodo:



Catodo:

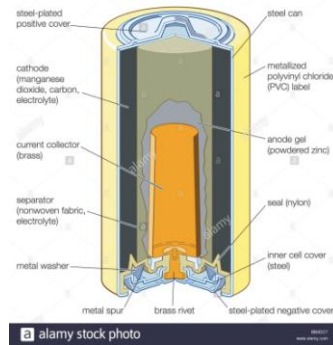


Reação global:



Eletrólito único: KOH

$$E = 1,5 \text{ V}$$



Anodo: pó de zinco com hidróxido de potássio. Eletrodo: pino central de latão.

Catodo: mistura de pó de óxido de manganês e pó de carvão. Eletrodo: tambor externo de aço.

→ Capacidade até oito vezes mais alta que a pilha de Leclanché.

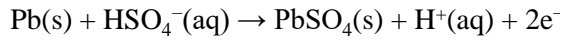
➤ Pilhas recarregáveis

Pilhas recarregáveis ou **pilhas secundárias** são pilhas em que as semi-reações que acontecem na operação de carga são exatamente as mesmas que acontecem na operação de descarga, apenas no sentido inverso e produzindo os mesmos materiais de partida **na mesma fase em que existiam antes**.

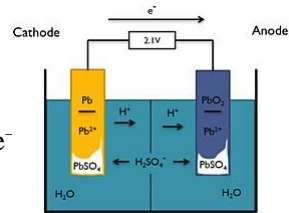
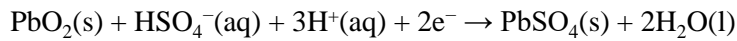
Na pilha de Zn-MnO<sub>2</sub>, potencial de redução do H<sup>+</sup> (0) é mais alto que o do zinco (-0,76) e a redução de hidrogênio em superfície de zinco é cineticamente favorecida → produção de H<sub>2</sub> pode explodir a pilha.

### ☐ Bateria de chumbo-ácido sulfúrico

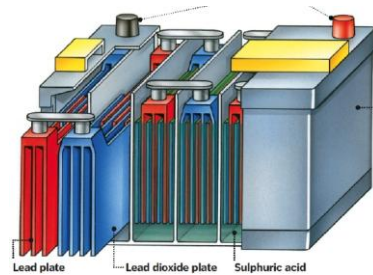
Anodo:



Catodo:

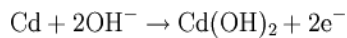


Na carga, hidrogênio também é reduzido no catodo e oxigênio gerado no anodo, mas a evolução dos gases em superfície de sulfato é cineticamente desfavorecida. Em baterias seladas, os gases terminam sendo consumidos nas reações das placas opostas àquelas em que foram formados.



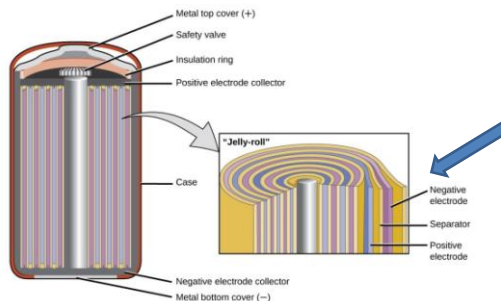
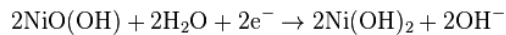
### ☐ Pilha de Cd-Ni

Anodo:



Separador: folha com solução de KOH.

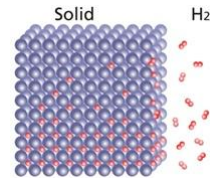
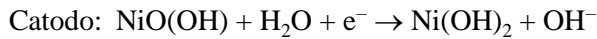
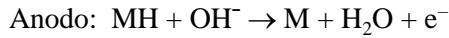
Catodo:



Arranjo de folhas dos eletrodos em “jelly-roll” (eletrodos com separador enrolados em espiral)

### ❑ Pilha de níquel-hidreto metálico

Pesquisas em armazenagem de hidrogênio descobriram que certas ligas metálicas contendo terras raras podiam armazenar hidrogênio em forma de hidreto, em volumes até mil vezes menores que o hidrogênio gasoso.

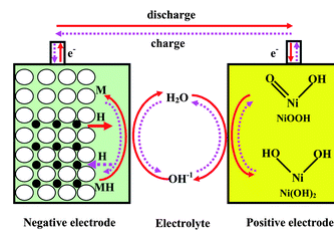


Liga metálica mais comum:  $\text{AB}_5$

A: mistura de lantânio, cério, neodímio e praseodímio

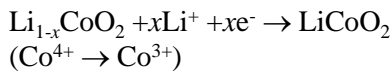
B: níquel, cobalto, manganês ou alumínio

Eletrólito único: KOH

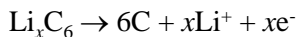


### ➤ Baterias de íon lítio

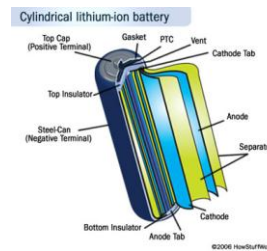
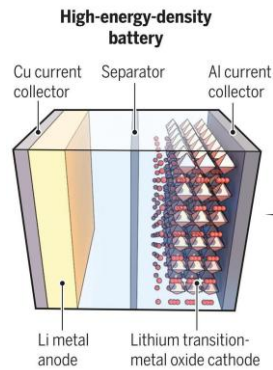
Catodo: fita de  $\text{CoO}_2$  com  $\text{Li}^+$  intercalado



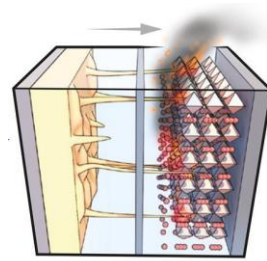
Anodo: fita de carbono



Separador: papel poroso com sais de Li ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$  etc) em solvente orgânico (etileno carbonato, dimetil carbonato ou dietil carbonato, por exemplo).  $E = 3,7 \text{ V}$ .



Na recarga, o lítio pode crescer em **dendritos** que podem perfurar a folha separadora → curto-circuito entre catodo e anodo → com o calor, o solvente orgânico inflama-se.



Dendrites pierce separator, causing short-circuiting

Em 2010, um incêndio iniciou-se no voo 6 da UPS Airlines pouco após a decolagem. Por causa da fumaça, não foi possível conduzir o avião de volta. O incêndio iniciou-se em uma carga de 81000 baterias de íon lítio.



Bateria comercial de íon de lítio tem várias pilhas ligadas em paralelo, com circuito de monitoramento de todas as funções e condições de trabalho (temperatura, quantidade de carga etc)



- A. Temperature sensors
- B. Lithium ion cell
- C. Voltage converter/ regulator circuit
- D. Notebook connector
- E. Voltage tap
- F. (obscured): Battery charge state monitor

