

•Eletrodos seletivos

➤ Medida de pH

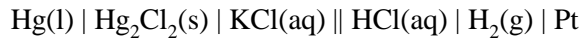
Eletrodo de hidrogênio: $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$

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

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

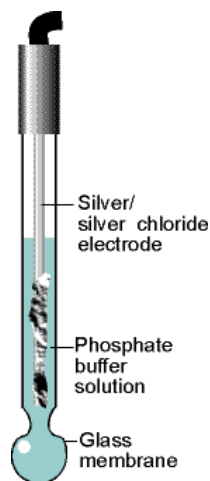
$$\rightarrow E_{\text{hid}} = -59,16 \text{ mV} \times \text{pH}$$

Medindo pH com uma célula hidrogênio/calomelano:

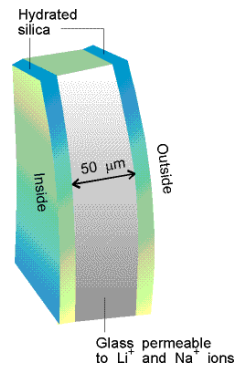


$$E = -59,16 \text{ mVpH} - E_{\text{cal}} \rightarrow \text{pH} = \frac{E + E_{\text{cal}}}{-59,16 \text{ mV}}$$

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

Medindo pH com uma célula vidro/calomelano:

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

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

→ 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)

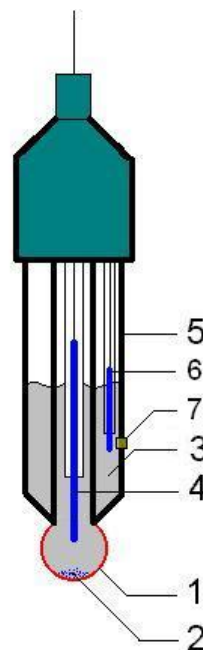
Calibração do pHmetro:

- 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.

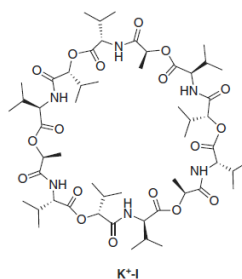
1. Membrana de vidro
2. Excesso de KCl depositado
3. Solução interna, geralmente HCl 0.1 mol L⁻¹
4. Eletrodo interno (Ag/AgCl ou calomelano)
5. Envoltório do eletrodo (vidro ou plástico)
6. Eletrodo de referência, geralmente do mesmo tipo que o interno
7. Junção elétrica com a solução de teste, geralmente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



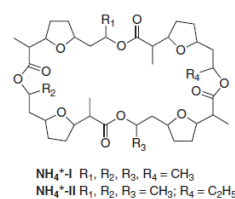
➤ Eletrodos com membrana polimérica dopada com ionóforo

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.

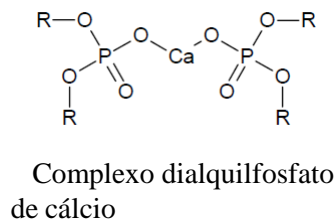


Valinomicina (K⁺)



Nonactina (NH₄⁺)

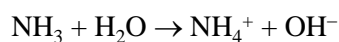
Uma membrana lipofílica líquida viscosa fica ligada a reservatório de líquido hidrofóbico que a satura (dioctilfenilfosfonato, por exemplo). O líquido contém dialquil fosfato $(RO)_2PO_2^-$ (R = cadeia com 8 a 18 carbonos), que é solúvel na membrana e solubiliza o cátion Ca^{2+} na membrana por complexação \rightarrow aparece um potencial de membrana, que é adicionado ao potencial de um eletrodo de $Ag/AgCl$ no interior da montagem.



➤ 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_2 , NH_3 etc) se difunde na solução aquosa, provoca modificação no pH.

Eletrodo seletivo para amônia dissolvida: a membrana é permeável apenas à molécula de NH_3 , mas na amostra existe o equilíbrio



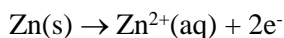
→ a amostra deve ter seu pH aumentado até $> 11,0$ com um “ajustador de força iônica” para que a amônia fique na forma não-ionizada.



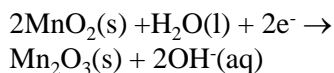
• Pilhas secas

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

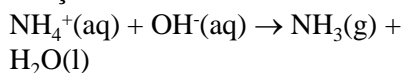
Anodo:



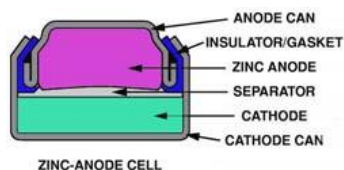
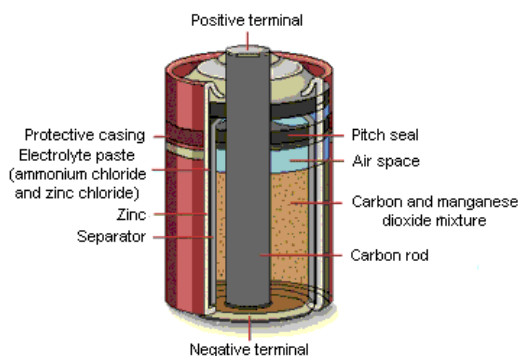
Catodo:



Reação secundária no catodo:

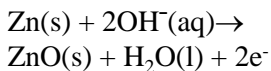


$$E = 1,5 \text{ V}$$

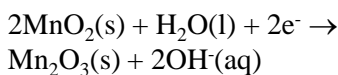


➤ Pilha alcalina:

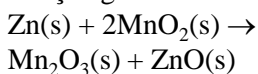
Anodo:



Catodo:

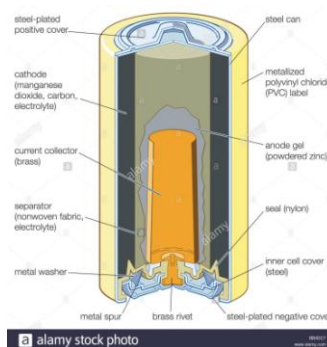


Reação global:



Eletrólito único: KOH

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



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

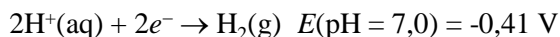
Catodo: mistura de pó de óxido de manganês e pó de carvão. Eletrodo: tambor externo de aço.

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

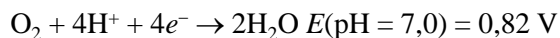
➤ Pilhas recarregáveis

Pilhas recarregáveis ou **pilhas secundárias** são pilhas em que a operação de recarga produz os mesmos materiais de partida **na mesma fase em que existiam antes** → reação deve provocar uma mínima mudança estrutural no material.

Reações concorrentes na recarga:



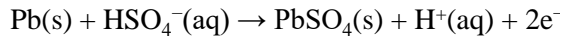
→ Se reação de recarga desejada tiver **E mais baixo** que -0,41 V, redução do H^+ é termodinamicamente mais favorecida.



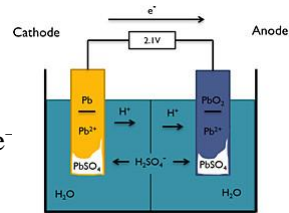
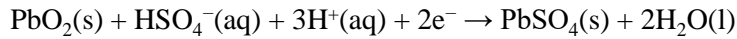
→ Se reação de recarga desejada tiver **E mais alto** que 0,82 V, oxidação da H_2O é termodinamicamente mais favorecida.

❑ Bateria de chumbo-ácido sulfúrico

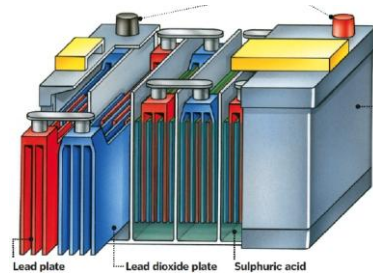
Anodo:



Catodo:

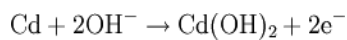


Na carga, hidrogênio também é reduzido no catodo e oxigênio gerado no anodo, mas a evolução dos gases em superfície de sulfato é cineticamente desfavorecida. Em baterias seladas, os gases terminam sendo consumidos nas reações das placas opostas àquelas em que foram formados.

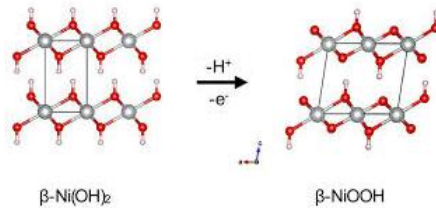
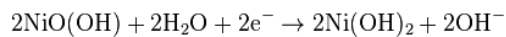


❑ Pilha de Cd-Ni

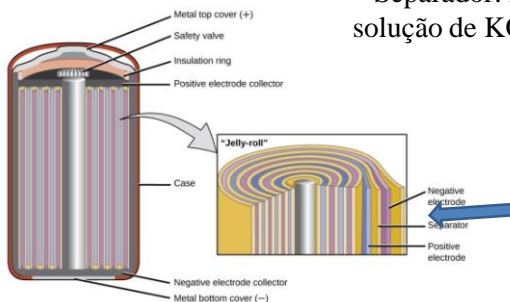
Anodo:



Catodo:



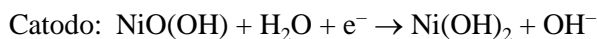
Separador: folha com solução de KOH.



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.

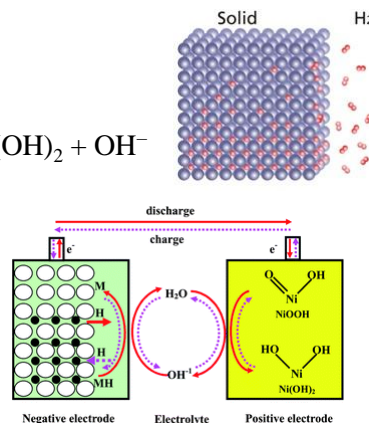


Liga metálica mais comum: AB_5

A: mistura de lantânio, cério, neodímio e praseodímio

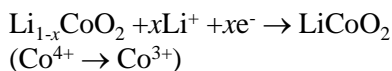
B: níquel, cobalto, manganês ou alumínio

Eletrólito único: KOH



➤ Baterias de íon lítio

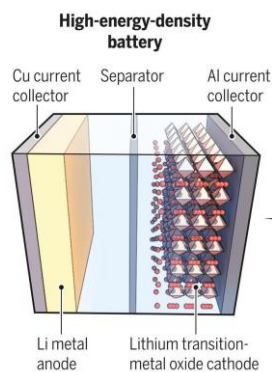
Catodo: folha de CoO_2 com Li^+ intercalado



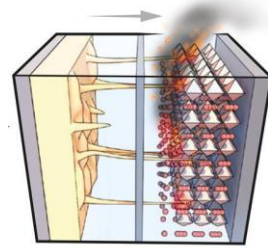
Anodo: folha de carbono



Separador: papel poroso com sais de Li (LiPF_6 , 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

