

# CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Prof. Harley P. Martins Filho



Dia da bateria da Tesla



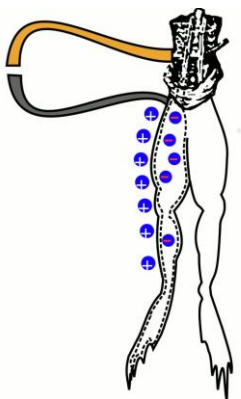
Parque de baterias de fluxo de vanádio no condado de Snohomish, Washington



Estação de recarga de hidrogênio veicular na Alemanha

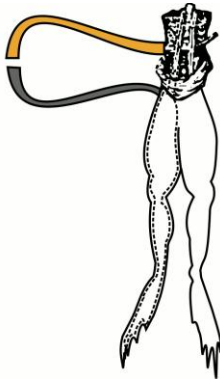
## • Células eletroquímicas

Experimento de Luigi Galvani: peça de bronze tocando nervo da perna de um sapo e peça de aço tocando o músculo da coxa → colocando-se metais em contato, o músculo se contrai.

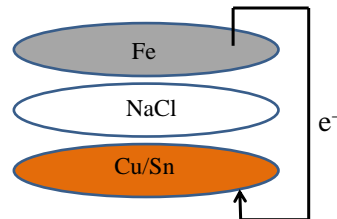


Interpretação de Galvani (eletricidade animal): o organismo gera um desbalanceamento de cargas fora e dentro do músculo e os metais conduzem as cargas no processo de neutralização.

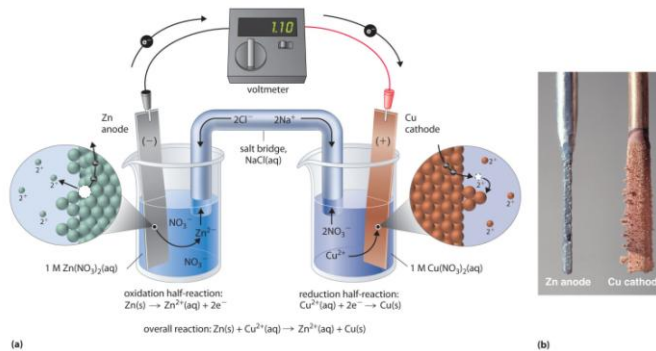
Alessandro Volta: reações químicas entre os dois metais e a umidade do organismo geram corrente elétrica. O músculo apenas indica a passagem da corrente contraíndo-se.



Substituindo o organismo animal por um pano embebido em NaCl, Volta mostra que não é necessário o organismo para a geração de corrente, inventando a pilha:



### Célula de Daniell:



Ponte de sal: solução concentrada de eletrólito imobilizada em ágar

Se as barras metálicas forem conectadas com um fio condutor, haverá fluxo de elétrons para a direita → possibilidade de trabalho elétrico

Composição de uma célula:

**Eletrodos** → condutores metálicos (ou grafite) que podem ou não participar da reação

**Eletrólitos** → condutores iônicos

Um eletrodo mais o eletrólito correspondente constituem um **compartimento eletródico**.

→ Se eletrólitos forem diferentes para cada eletrodo, acrescentar junção elétrica

Tipos de célula:

**Galvânica:** Uma reação espontânea produz corrente elétrica

**Eletrolítica:** Uma tensão aplicada externamente impele uma reação não-espontânea

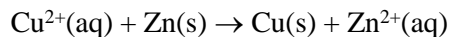
### • Meias-reações e eletrodos

➤ Meias-reações de redução:

Redução do  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

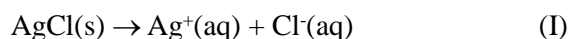
Redução do  $\text{Zn}^{2+}$ :  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$

Reação eletroquímica completa: redução do  $\text{Cu}^{2+}$  *menos* redução do  $\text{Zn}^{2+}$



Pares redox da célula:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  e  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

Exemplo: expressar a dissolução do AgCl como a diferença entre duas meias-reações



Meia-reação para a prata:



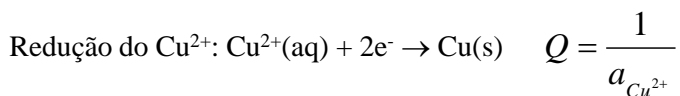
Subtraindo (II) de (I):



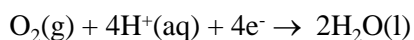
Reorganizando (II) como uma redução:  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$  (IV)

→ Reação (I) é (III) – (IV)

➤ Quociente de reação de uma meia-reação



Redução do oxigênio a água, em solução ácida diluída:



$$Q = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}^+}^4 (f_{\text{O}_2} / p^o)} \approx \frac{p^o}{a_{\text{H}^+}^4 p_{\text{O}_2}}$$

Se uma reação completa  $c$  corresponde à combinação de duas meias reações  $a - b$ ,

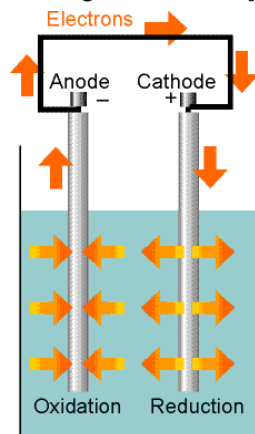
$$Q_c = Q_a Q_b^{-1}$$

➤ Reações nos eletrodos

Ânodo: acontece a reação de oxidação  $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + \text{ve}^-$

Cátodo: acontece a reação de redução  $\text{Ox}_2 + \text{ve}^- \rightarrow \text{Red}_2$

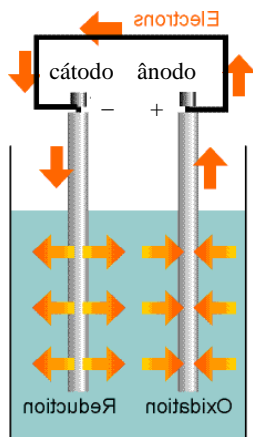
Célula galvânica: reação espontânea produz corrente elétrica.



Oxidação libera elétrons para o ânodo  
→ polaridade negativa no ânodo  
(potencial baixo)

Redução retira elétrons do cátodo →  
polaridade positiva no cátodo  
(potencial alto)

Célula eletrolítica: reação não-espontânea é impelida por uma diferença de potencial externa.



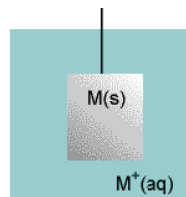
Para haver oxidação, força-se a  
retirada de elétrons do ânodo →  
polaridade positiva (potencial alto)

Para haver redução, fornece-se  
elétrons ao cátodo → polaridade  
negativa (potencial baixo)

• Tipos de eletrodos

1. Eletrodo metal/íon metálico

Exemplo: Eletrodo de cobre

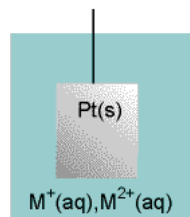


2. Eletrodo de oxi-redução: íon metálico em solução muda estado de oxidação. Eletrodo deve ser metal inerte.

Exemplo: Eletrodo  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Meia-reação:  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

$$Q = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

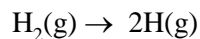


3. eletrodo de gás: gás em contato com seus íons em solução. Eletrodo deve ser metal inerte.

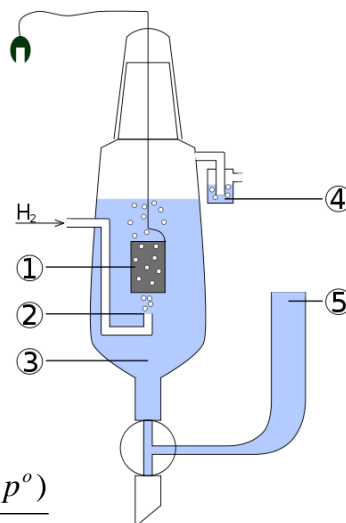
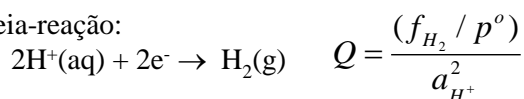
Exemplo: Eletrodo de hidrogênio

1. Eletrodo de platina
2. Borbulhamento de  $\text{H}_2$
3. Solução de  $\text{H}^+$
4. Selagem da saída de  $\text{H}_2$
5. Comunicação da solução interna com outro eletrodo

A platina catalisa a dissociação do  $\text{H}_2$ :



Meia-reação:



4. Eletrodo metal/sal insolúvel: metal é coberto com camada porosa de um sal insolúvel e o conjunto é mergulhado em solução do ânion do sal

Exemplo: Eletrodo Ag/AgCl

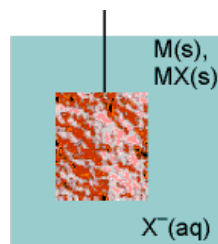
Meia-reação:  $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$$Q = a_{\text{Cl}^-}$$

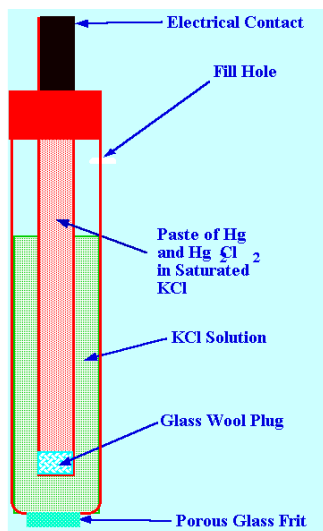
Exemplo: Eletrodo Pb/PbSO<sub>4</sub> da bateria de chumbo

Meia-reação:  $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb(s)} + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$

$$Q = \frac{a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{H}^+}}$$



Eletrodo de calomelano



Meia-reação:

$\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Hg(l)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$

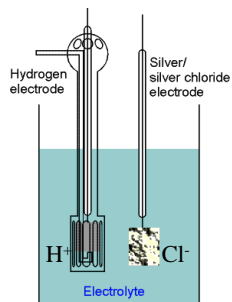
$$Q = a_{\text{Cl}^-}$$

Se solução de KCl estiver saturada em presença de cristais de KCl, concentração de Cl<sup>-</sup> é constante e eletrodo pode ser usado como **eletrodo de referência**

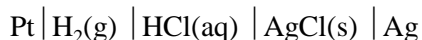
- Tipos de células

1. Células com eletrólito em comum

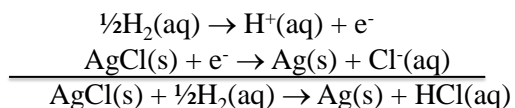
Diagrama da célula: sequência dos materiais que ficam em contato. Interfaces são representadas por barras verticais.



Cátion influencia  $E$  de um eletrodo e ânion o  $E$  do outro eletrodo.



Reação associada convencionalmente ao diagrama: Assumir que o eletrodo à esquerda é o ânodo  $\rightarrow$  oxidação. Assumir que o eletrodo à direita é o cátodo  $\rightarrow$  redução.



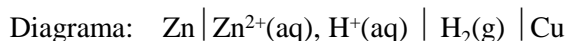
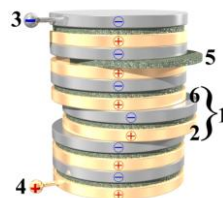
Exemplo de célula com **eletrólitos misturados**: pilha de Alessandro Volta



Eletrodos: cobre (4 e 2) e zinco (6 e 3)  
Eletrólito: solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  embebendo pano (5)

Redução:  $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$   
Oxidação:  $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

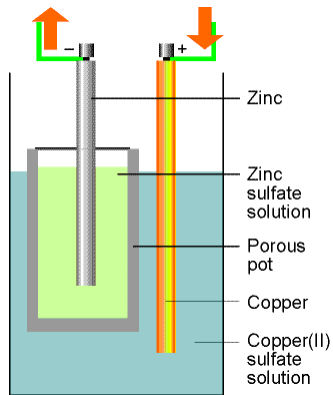
$\rightarrow$  Eletrólitos de cada eletrodo ( $\text{H}^+$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) se misturam em uma mesma solução. Reagentes dos dois eletrodos **ficam em contato direto**.



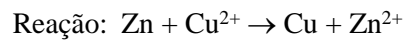
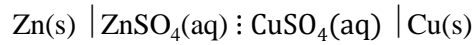


## 2. Células com eletrólito diferente

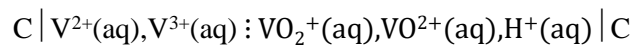
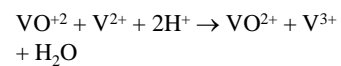
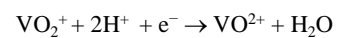
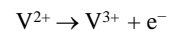
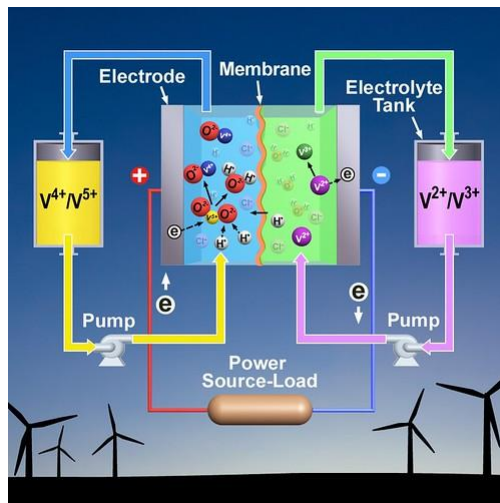
Exemplo: pilha de Daniell



No diagrama, uma junção líquida é representada por :

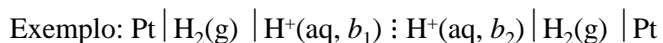


Exemplo: célula de fluxo de vanádio

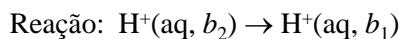
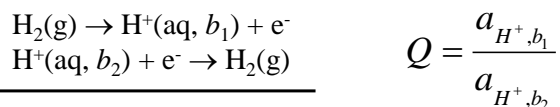


### 3. Células de concentração no eletrólito

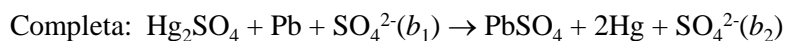
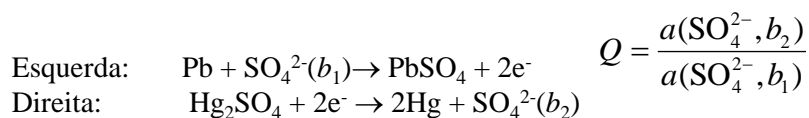
→ Dois compartimentos eletródicos iguais, mas com concentração de eletrólito diferente



Meias-reações: deve-se explicitar a concentração diferente em cada meia-reação.



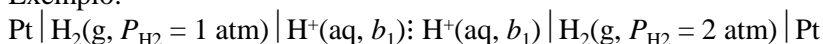
Exemplo:



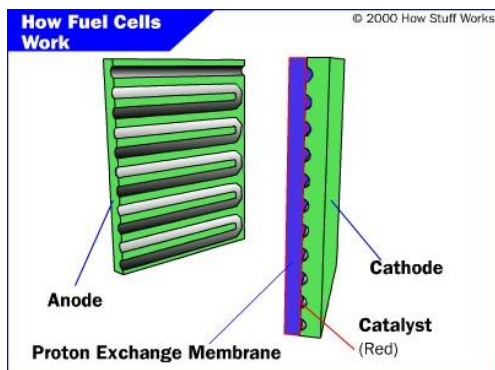
### 4. Células de concentração no eletrodo

→ Dois compartimentos eletródicos iguais, mas o eletrodo tem atividade diferente nos dois.

Exemplo:



## 5. Células de combustível



ânodo: placa metálica com canais por onde circula hidrogênio

Catalisador: papel de carbono recoberto com nanopartículas de platina

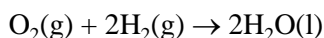
Membrana de troca de próton: polímero hidratado que permite a passagem de  $H^+$

cátodo: placa metálica com canais por onde circula oxigênio

No ânodo,  $H_2$  em contato com a platina dissocia-se em  $2H$ . Os átomos de  $H$  perdem um elétron cada e migram pela membrana até o ânodo. Elétrons são recolhidos pela placa para passarem pelo circuito:  $2H_2(g) \rightarrow 4H^+(aq) + 4e^-$

No cátodo,  $O_2$  em contato com a platina dissocia-se em  $2O$  e cada átomo combina-se com dois  $H^+$  e dois  $e^-$  que vêm do circuito para formar uma molécula de  $H_2O$ :  $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$

Reação completa:



$E = 0,7 \text{ V} \rightarrow$  geralmente liga-se várias células em série através de placas metálicas bipolares para se obter voltagens mais altas.

Diagrama:  $Pt | H_2(g) | H^+(aq) | O_2(g) | Pt$  (eletrólito único)

### ➤ Potencial de junção líquida

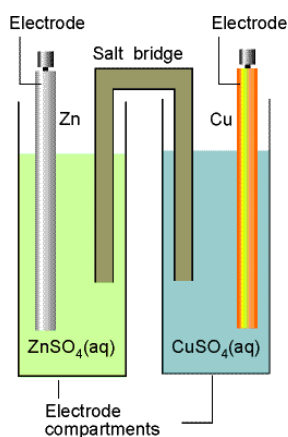
Quando se põe em contato duas soluções de eletrólitos de concentração diferente, a mais concentrada tende a se difundir na menos concentrada. Se um dos íons da mais concentrada se difunde mais rapidamente, aparece uma diferença de concentração dos dois íons na junção entre as soluções que origina uma diferença de potencial de um lado para o outro da solução, o **potencial de junção líquida**.

Ponte de sal: mistura de KCl e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentrados imobilizados em gel de ágar.

Difusão acontece da ponte para as soluções e as velocidades de difusão do  $\text{K}^+$  e do  $\text{NH}_4^+$  são quase iguais às velocidades do  $\text{Cl}^-$  e do  $\text{NO}_3^-$  → mesmo que apareçam pequenos potenciais de junção líquida em cada lado da ponte, eles se cancelam.

$u \text{ (m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$			
$\text{K}^+$	7,62	$\text{Cl}^-$	7,91
$\text{NH}_4^+$	7,63	$\text{NO}_3^-$	7,40

### Célula de Daniell com ponte salina:



Notação para interface entre soluções conectadas por ponte salina: ||



Atkins e de Paula, 7ª edição:

Exercício 10.18(b): Escreva a reação da pilha e as respectivas meias-reações, para cada uma das pilhas seguintes:

Item (c):  $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Mn}^{2+}(\text{aq}), \text{H}^{+}(\text{aq}) \mid \text{MnO}_2(\text{s}) \mid \text{Pt}$

Exercício 10.19(b): Determine as pilhas que correspondem a cada uma das reações seguintes:

Item (a):  $2\text{Na}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

Item (c):  $\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$