

A.3.2 Células eletroquímicas - pilhas

Uma célula eletroquímica é um dispositivo no qual uma corrente elétrica (fluxo de cargas elétricas através de um circuito):

- Pode ser produzida a partir de uma reação de oxidação-redução espontânea – célula galvânica, vulgarmente designada por pilha;
- Pode forçar a ocorrência de uma reação de oxidação-redução não espontânea – célula eletrolítica.

Vamos estudar células galvânicas ou pilhas.

3.2.1 Célula galvânica

Uma célula galvânica consiste de dois materiais condutores, frequentemente metálicos, os **elétrodos**, que estão em contacto com um eletrólito, um meio condutor, no interior da célula. O eletrólito é, tipicamente, uma solução aquosa de um composto iónico. Ocorre uma reação de oxidação-redução, em que as semirreações, as **reações de eléctrodo**, têm lugar nos elétrodos, localizados em sítios diferentes da célula, especificamente:

- Na semirreação de oxidação, que ocorre no **ânodo, polo negativo da pilha**, as espécies que são oxidadas libertam electrões;
- Na semirreação de redução, que ocorre no **cátodo, polo positivo da pilha**, as espécies que são reduzidas captam electrões.

Da reação de oxidação-redução resulta um fluxo de electrões através de uma ligação exterior entre os dois elétrodos (Fig. 2).

- O polo positivo é o cátodo, eléctrodo no qual os electrões que passam pelo circuito externo provocam a redução.
- O polo negativo é o ânodo, eléctrodo no qual ocorre a oxidação libertando-se electrões que fluem pelo circuito exterior.

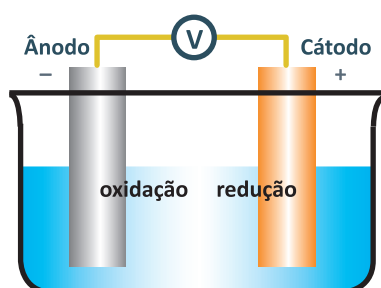


Figura 2 – Esquema de uma pilha.

As células galvânicas típicas usadas no laboratório têm cada um dos elétrodos mergulhados num eletrólito diferente, em recipientes separados. A pilha de Daniell é uma das células eletroquímicas mais antigas. É constituída por um eléctrodo de cobre mergulhado numa solução aquosa de sulfato de cobre(II), contendo portanto, iões $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, e por um eléctrodo de zinco mergulhado numa solução aquosa de sulfato de zinco, contendo portanto iões $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$. Os dois elétrodos estão ligados por um fio (circuito exterior), no qual se pode intercalar um voltímetro. O esquema da figura 3 representa esta célula.

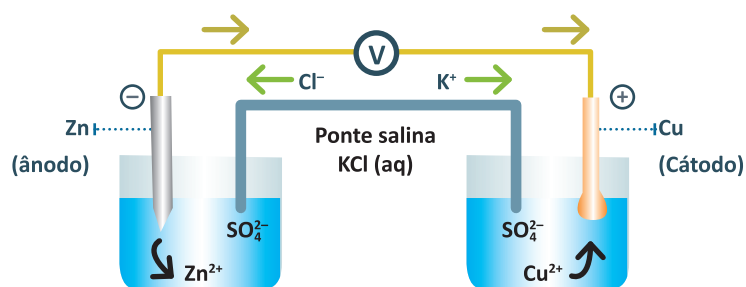


Figura 3 – Esquema da pilha de Daniell.

Analise o que se passa nesta pilha.

- Ânodo (polo negativo) – ocorre a semirreação de oxidação, representada pela equação:



- Cátodo (polo positivo) – ocorre a semirreação de redução, representada pela equação:



A reação global é traduzida por uma equação que é a soma destas duas equações das semirreações:



3.2.2 Ponte salina

Para que uma célula galvânica funcione, a solução nas duas semi-células deve manter-se eletricamente neutra. Mas, quando o zinco se transforma em cátions Zn^{2+} , a solução fica com excesso de carga positiva, necessitando de íons negativos para contrabalançar essa carga; na outra semi-célula, surge um excesso de carga negativa. É necessário, portanto, que fluam íons positivos e/ou negativos nos eletrólitos.

A eletroneutralidade dos eletrólitos é assegurada pela chamada **ponte salina** (Fig. 3). Esta consiste de um gel saturado com um sal, vulgarmente KNO_3 , NaCl ou, mais frequentemente, KCl , que está contido num tubo de vidro (ou plástico) que liga as soluções onde estão mergulhados os eletrodos.

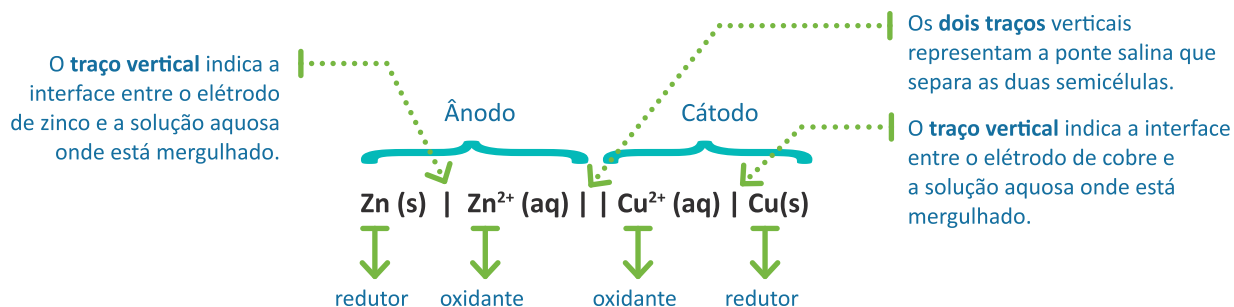
Durante o funcionamento da célula, como se ilustra na figura 3:

- Os íons negativos do sal (Cl^{-}) migram para a semi-célula de zinco;
- Os íons positivos do sal (K^{+}) migram para a semi-célula de cobre.

Assim, as soluções dos eletrólitos mantêm-se neutras.

3.2.3 Representação simbólica de células galvânicas

Para representar uma célula galvânica há uma simbologia própria. Para o caso da célula da figura 3 é a seguinte:



Neste caso, como em muitos outros, os eletrodos são sólidos e tomam parte na reação, como se ilustra na figura 3: o eletrodo de zinco desgasta-se, a sua massa diminui, e a massa do eletrodo de cobre aumenta. Contudo, há casos de células galvânicas em que não há sólidos entre reagentes e/ou os produtos das reações de eletrodo. Neste caso, é necessário utilizar eletrodos sólidos e condutores, designados por **eletrodos inertes**, como a platina ou a grafite. Estes materiais proporcionam a condução de elétrons e uma superfície de contacto para a ocorrência de reações de oxidação-redução, mas, como o nome inerte indica, não reagem.

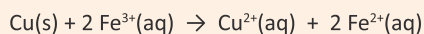
A representação esquemática da célula, com dois eletrodos de grafite, e em que reagentes e produtos da reação redox estão em solução aquosa, será:



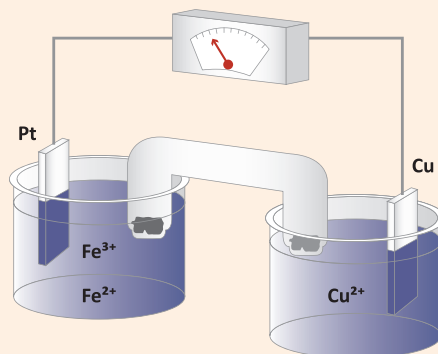
Questão



Utilizando a representação esquemática da figura, em que a equação da reação global é:



- Indica o eletrodo onde ocorre a redução e escreve a respetiva equação da semirreação;
- Indica o papel desempenhado pelo eletrodo de platina (Pt);
- Indica o eletrodo onde ocorre a oxidação e escreve a respetiva equação da semirreação;
- Indica os iões da ponte salina que migram para a solução que contém $Fe^{3+}(aq)$;
- Indica o sentido do fluxo dos elétrons no circuito exterior;
- Faz a representação simbólica da célula.



Resposta: **a)** No cátodo, que é o eletrodo de platina (Pt); $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$; **b)** eletrodo inerte; **c)** no ânodo, que é o eletrodo de cobre; $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2 e^-$; **d)** iões nitrato NO_3^- ; **e)** os elétrons fluem do cobre para a platina; **f)** $Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq) \parallel Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq) \mid C(s)$

3.2.4. Potencial padrão de eletrodo

Numa célula eletroquímica, como a esquematizada na figura 3, os eletrões deslocam-se, no circuito exterior, do ânodo (Zn), onde ocorre a oxidação, para o cátodo (Cu), onde ocorre a redução. O voltímetro inserido no circuito exterior regista uma diferença de potencial (d.d.p.).

Mas, à medida que a reação prossegue, a d.d.p. vai diminuindo e anula-se quando o sistema atinge um estado de equilíbrio. O valor máximo da d.d.p. que uma determinada célula pode gerar designa-se por **potencial da célula** ($E_{\text{célula}}^{\circ}$) ou **força eletromotriz** (f.e.m.). O valor deste potencial depende:

- Da natureza dos eletrodos;
- Da concentração dos iões nas semi-células;
- Da temperatura.

A d.d.p. entre os eletrodos da célula representa-se por $\Delta E_{\text{célula}}$ e traduz a diferença entre a capacidade de atrair eletrões por cada um dos metais que constituem as semi-células. Assim, o zinco terá um potencial mais negativo que o cobre:

$$\Delta E_{\text{célula}} = \text{Potencial do cobre} - \text{Potencial do zinco}$$

Para se poder comparar os valores dos potenciais usam-se as condições padrão:

- A concentração das espécies químicas em soluções é $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$;
- A pressão dos gases é 1 atm ou $1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$;
- A temperatura é $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($298,15 \text{ K}$)

Para uma célula galvânica, nas condições padrão, o potencial da célula designa-se por **potencial padrão** e representa-se por ΔE° :

$$\Delta E_{\text{célula}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ânodo}}^{\circ}$$

$E_{\text{cátodo}}^{\circ}$ e $E_{\text{ânodo}}^{\circ}$ representam, respetivamente, os potenciais padrão do cátodo e do ânodo e, como se referem à receção de eletrões, são **potenciais de redução**.

Nas condições padrão, a célula esquematicamente representada por:



apresenta uma d.d.p. de 1,10 V.

3.2.5. Eletrodo padrão de hidrogénio – eletrodo de referência

Dos potenciais $\Delta E_{\text{célula}}^{\circ}$, $E_{\text{cátodo}}^{\circ}$ e $E_{\text{ânodo}}^{\circ}$ o valor de $\Delta E_{\text{célula}}^{\circ}$ é o único que se pode medir. Como não é possível medir o valor absoluto do potencial E° de um eletrodo, escolheu-se um eletrodo de referência, o eletrodo padrão de hidrogénio, para o qual se convencionou $E^{\circ} = 0,00 \text{ V}$.

Deste modo:

$$\Delta E_{\text{eletrodo}}^{\circ} = E_{\text{eletrodo}}^{\circ} - E_{\text{eletrodo padrão de hidrogénio}}^{\circ}$$

Como o valor de $E^{\circ}_{\text{el\u00e9trodo padr\u00e3o de hidrog\u00e9nio}}$ \u00e9 zero, vem:

$$\Delta E^{\circ}_{\text{el\u00e9trodo}} = E^{\circ}_{\text{el\u00e9trodo}}$$

No **el\u00e9trodo padr\u00e3o de hidrog\u00e9nio** (Fig. 4), existe um fio de platina ligado a uma placa de platina esponjosa, que funcionam como el\u00e9trodo inerte; a platina conduz a corrente el\u00e9trica e a placa proporciona uma superf\u00edcie de contacto para a ocorr\u00eancia de reações de oxidação-redução. O sistema est\u00e1 mergulhado numa solu\u00e7\u00e3o aquosa em que $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, por exemplo uma solu\u00e7\u00e3o aquosa $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em HCl. O oxidante \u00e9 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, representado simplificadaamente por $\text{H}^+(\text{aq})$, e o redutor \u00e9 $\text{H}_2(\text{g})$.

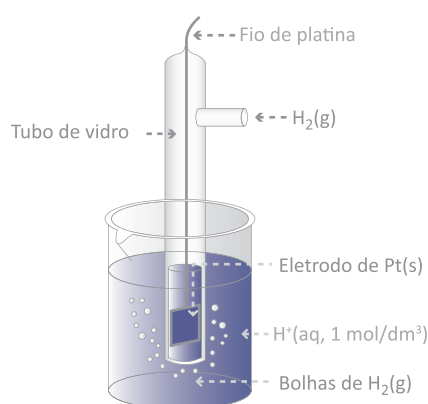


Figura 4 – El\u00e9trodo padr\u00e3o de hidrog\u00e9nio.

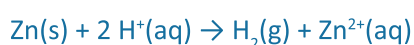
O g\u00e1s hidrog\u00e9nio \u00e9 injetado continuamente pela abertura lateral do tubo, \u00e0 press\u00e3o de 1 atm e \u00e0 temperatura de 298,15 K, sendo adsorvido \u00e0 superf\u00edcie da placa de platina. O hidrog\u00e9nio forma uma pel\u00edcula sobre a platina, imersa numa solu\u00e7\u00e3o em que $[\text{H}^+(\text{aq})] = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

3.2.6 Potencial padr\u00e3o de um el\u00e9trodo

Para se conhecer o potencial padr\u00e3o de um qualquer el\u00e9trodo, liga-se este ao el\u00e9trodo padr\u00e3o de hidrog\u00e9nio, EPH, e mede-se a diferen\u00e7a de potencial, ou for\u00e7a eletromotriz, da c\u00e9lula assim constru\u00edda.

Por conven\u00e7\u00e3o, o el\u00e9trodo padr\u00e3o de hidrog\u00e9nio \u00e9 representado \u00e0 esquerda, ou seja, como se fosse o \u00e2nodo. Contudo, o el\u00e9trodo padr\u00e3o de hidrog\u00e9nio pode ser o \u00e2nodo ou o c\u00e1todo, como se exemplifica a seguir

Caso 1 – Na c\u00e9lula eletroqu\u00edmica (Fig. 5 A) ocorre a reaç\u00e3o traduzida pela seguinte equa\u00e7\u00e3o:



O el\u00e9trodo de zinco \u00e9 o \u00e2nodo, o qual liberta el\u00e9tr\u00f5es para o el\u00e9trodo padr\u00e3o de hidrog\u00e9nio, que \u00e9 o c\u00e1todo.

Assim, Zn(s) é o redutor mais forte e H⁺(aq) é o oxidante mais forte, pelo que a representação esquemática da célula eletroquímica deverá ser:



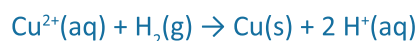
A d.d.p. medida apresenta um valor de $\Delta E^\circ = 0,760 \text{ V}$, à temperatura de 25 °C.

Como $\Delta E^\circ_{\text{célula}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}}$ e $E^\circ_{\text{cátodo}} = 0,00 \text{ V}$, vem:

$$0,760 \text{ V} = 0,00 \text{ V} - E^\circ_{\text{ânodo}} \Leftrightarrow E^\circ_{\text{ânodo}} = -0,760 \text{ V}$$

Assim, o potencial de eléctrodo será: $E^\circ (\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn(s)}) = -0,760 \text{ V}$

Caso 2 – Na célula eletroquímica (Fig. 5 B) ocorre a reação traduzida pela seguinte equação:



O ânodo é o eléctrodo padrão de hidrogénio, o qual liberta electrões para o eléctrodo de cobre, que é o cátodo. Assim, o oxidante mais forte é Cu²⁺(aq) e o redutor mais forte é H₂(g).

A d.d.p. medida apresenta um valor de $\Delta E^\circ = 0,34 \text{ V}$, à temperatura de 25 °C.

Como $\Delta E^\circ_{\text{célula}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}}$ e $E^\circ_{\text{ânodo}} = 0,00 \text{ V}$, então:

$$0,34 \text{ V} = E^\circ_{\text{cátodo}} - 0,00 \text{ V} \Leftrightarrow E^\circ_{\text{cátodo}} = 0,34 \text{ V}$$

Assim o potencial de eléctrodo será: $E^\circ (\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu(s)}) = +0,34 \text{ V}$

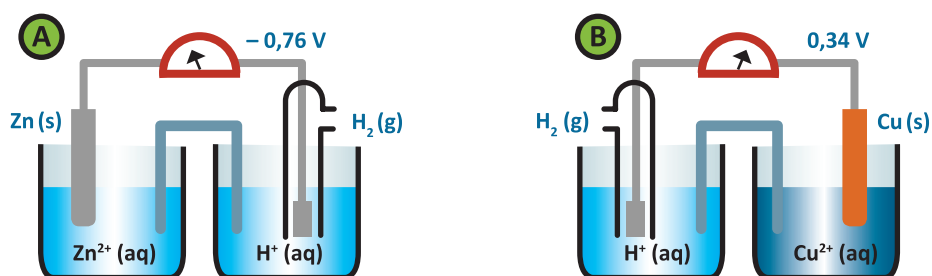


Figura 5 - Medição de E° de Zn²⁺/Zn (A); Medição de E° de Cu²⁺/Cu (B).

É agora possível construir tabelas de potenciais padrão de eléctrodo, estabelecidas com base nas forças eletromotrizes (f.e.m.) das pilhas formadas com diferentes eléctrodos padrão e o eléctrodo padrão de hidrogénio e determinadas nas condições padrão.

Numa célula eletroquímica em que um é o eletrodo padrão de hidrogénio, se o outro eletrodo:

- Fornecer eletrões, o seu potencial é negativo, sendo simétrico da f.e.m. da célula;
- Aceitar eletrões, o seu potencial é positivo e igual à f.e.m. da célula.

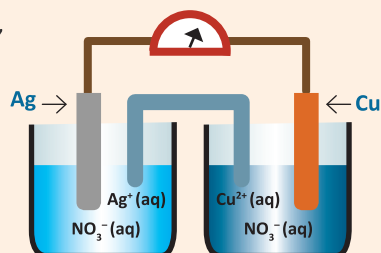
Questão



Considera a pilha esquematizada na figura e com a seguinte representação: $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$.

Sabendo que o cobre cede eletrões espontaneamente aos iões Ag^+ , classifica as frases seguintes em verdadeiras e falsas:

- (A) A concentração de iões Ag^+ na solução diminui.
- (B) A prata é o agente redutor.
- (C) O ião Cu^{2+} sofre oxidação.
- (D) O eletrodo negativo ou ânodo terá a sua massa aumentada.
- (E) O fluxo de eletrões na parte externa da pilha é de Cu para Ag.
- (F) O potencial padrão da semicélula de cobre é mais positivo do que o potencial padrão da semicélula de prata.
- (G) A ddp da pilha, ΔE° , é dada por $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$



Resposta: Verdadeiras: (A), (E), (F), (G); Falsas: (B), (C), (D).

3.2.7 Série eletroquímica

A finalidade de uma tabela de potenciais padrão é permitir comparar os potenciais E° de vários eletrodos, também designados por semi-células, com o do eletrodo padrão de hidrogénio ($E^\circ = 0,00 \text{ V}$). Os valores de diversos potenciais padrão de eletrodo apresentam-se em tabelas organizadas assim:

- Os eletrodos com potenciais padrão negativos são colocados acima do eletrodo padrão de hidrogénio, começando com o menor valor de potencial padrão de eletrodo (a que corresponde o maior valor absoluto);
- Os eletrodos com potenciais padrão positivos são colocados abaixo do eletrodo padrão de hidrogénio, começando com o menor valor de potencial.

equação	E° / V	equação	E° / V	equação	E° / V
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,23	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,04	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	-0,34	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,52
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	-0,54	$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	+2,87

Tabela 1 – Potenciais padrão de eletrodo oxidação-redução, a 25 °C.

Analisando a tabela 1, podemos concluir que:

- O flúor, F_2 , é o oxidante mais forte, pois é a espécie que mais facilmente se reduz; os iões F^- serão muito dificilmente oxidados e, por isso, são fracos redutores;
- Os iões Li^+ são os oxidantes mais fracos, pois são os que mais dificilmente se reduzem; o lítio, Li , oxida-se muito facilmente e, por isso, é um bom redutor.

3.2.8 Sensores ou sondas

Há poucos anos, a identificação e quantificação de substâncias presentes em misturas, por exemplo a vitamina C em sumos e medicamentos, exigia um conjunto de operações trabalhosas e, muitas vezes, complexas. As análises químicas necessárias envolviam diversos procedimentos laboratoriais, como titulações. A identificação e a determinação quantitativa, em geral, só eram possíveis isolando a substância ou eliminando componentes que interferissem na análise.

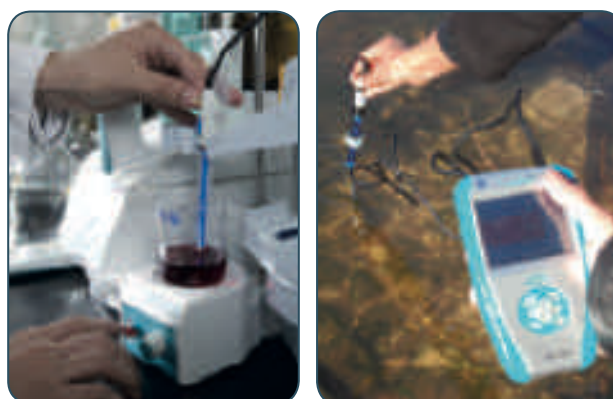


Figura 6 – Os sensores são amplamente usados na análise de alimentos e de parâmetros ambientais.

Nas últimas décadas, porém, foram desenvolvidos **sensores eletroquímicos** (Fig. 6), também chamados **elétrodos seletivos** que permitem determinar, quase instantaneamente, a presença e a concentração de diversas espécies químicas. No processo utiliza-se um elétrodo, o qual está integrado num sistema de medição e se imerge na solução em análise (por isso também se chama **sonda**). A transformação química que ocorre no elétrodo origina uma corrente elétrica, podendo medir-se a sua intensidade, ou a diferença de potencial a que está associada. Os sinais correspondentes são enviados para as outras partes do sistema de medição e transformados, de modo que fornecem, de imediato, o valor da propriedade que se pretende medir. Muitas vezes, ligam-se a computadores com software apropriado, de modo que comparam os dados que chegam ao computador com os de padrões, possibilitando identificação e quantificação imediatas.

A utilização de sensores constitui, assim, um meio poderoso para resolver problemas em química analítica, especialmente por apresentarem vantagens como:

- Elevada sensibilidade das determinações;
- Rapidez e facilidade de utilização;
- Robustez e portabilidade;
- Compatibilidade com proteção ambiental, pois não requer a utilização de reagentes.