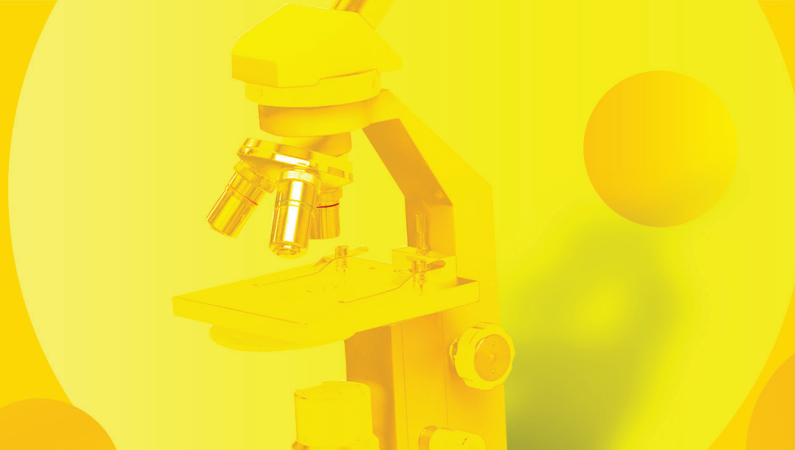


# QUÍMICA

MODULO 2 FÍSICO-QUÍMICA

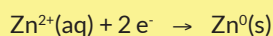
CAPÍTULO 2.6 ELETROQUÍMICA



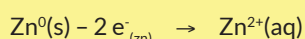
## O EQUILÍBRIO ELETROQUÍMICO

Quando mergulhamos parcialmente uma lâmina metálica numa solução aquosa que contém um sal onde o cátion é desse metal, ocorre um fenômeno que não é percebido a olho nu, mas que pode ser descrito da seguinte maneira:

Considere uma solução aquosa de sulfato de zinco, um sal solúvel na água, na qual existem cátions zinco e ânions sulfato dissolvidos. Quando uma lâmina de zinco (pode também ser um fio, ou uma placa) é imersa parcialmente nessa solução, os cátions  $Zn^{2+}$  dissolvidos, mais próximos da superfície do metal, são atraídos e retiram elétrons desta superfície, depositando-se no metal como átomos de zinco,  $Zn^0$ . O processo é uma redução dos cátions de zinco e pode ser representado pela equação:

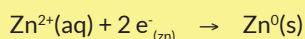


O processo inverso também ocorre ao mesmo tempo. Alguns átomos de zinco ( $Zn^0$ ), presentes na superfície do metal, passam para a solução sob a forma de cátions de zinco ( $Zn^{2+}$ ) deixando seus elétrons correspondentes na superfície do metal. O processo descrito agora é a oxidação dos átomos de zinco:



Os dois processos simultâneos ocorrem inicialmente com velocidades diferentes. Aos poucos, o mais rápido vai ficando mais lento, enquanto que o mais lento vai se tornando mais rápido. Chega-se finalmente a um estado de equilíbrio, onde as velocidades de redução e de oxidação alcançam velocidades iguais. Esta situação é conhecida como **equilíbrio eletroquímico**.

O equilíbrio eletroquímico é representado com uma **dupla seta** e, pelas recomendações da IUPAC, devemos escrever o **NOx mais alto do átomo no primeiro membro**. Desse modo, no sentido direto, temos o processo de redução.



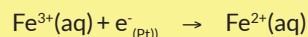
No equilíbrio eletroquímico, há uma diferença de potencial elétrico entre a lâmina de zinco e a solução na qual ela está parcialmente imersa. Essa diferença é chamada **Potencial de Eletrodo**. Entretanto, o valor absoluto do potencial de eletrodo não pode ser obtido em medidores elétricos, uma vez que não é possível fazer o contato elétrico entre o metal e a solução. O potencial de eletrodo é uma **propriedade intensiva** porque seu valor não depende da massa do metal ou da solução. Como

veremos adiante, seus valores são relativos a uma referência (ENH) e aparecem nas tabelas como **Potenciais de Redução**.

Para cada metal diferente (Cobre, Prata, Ouro, Estanho, Chumbo etc) em contato com a solução aquosa dos seus íons, há um Potencial de Eletrodo diferente, que é uma característica das espécies (metal + íons em solução). Portanto, em relação à solução de cátions de zinco, o metal zinco tem um Potencial de Eletrodo. De modo semelhante, o metal cobre tem **outro** Potencial de Eletrodo em relação a uma solução de cátions de cobre e assim por diante.

Nos casos em que a solução aquosa contém uma mistura de espécies químicas iônicas do mesmo elemento, como a solução contendo cátions  $Fe^{3+}$  misturados com cátions de  $Fe^{2+}$ , ou como a solução de  $MnO_4^-$  (manganês com  $NOx = +7$ ) e cátions de  $Mn^{2+}$  (manganês com  $NOx = +2$ ), o metal empregado como contato elétrico é uma lâmina de metal resistente à corrosão, como a platina ou o ouro.

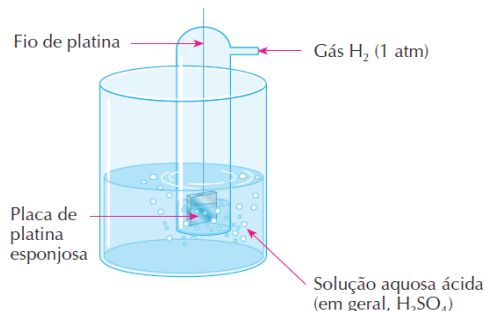
Por exemplo, no equilíbrio:



Observe que o elétron envolvido na redução, ou na oxidação, encontra-se na superfície da platina.

Para superar o problema de não poder medir o valor absoluto do Potencial de Eletrodo, os químicos escolheram um sistema de referência (um padrão) para o qual foi **convencionado** um valor de Potencial de Eletrodo de 0,00 volts, a 25°C e a 1 atm. Esse padrão escolhido é conhecido como Eletrodo Normal de Hidrogênio(ENH). Em laboratórios, devido a razões de simplicidade de uso, existem padrões secundários.

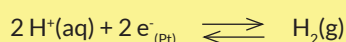
## ★ O ELETRODO NORMAL DE HIDROGÊNIO (DESCRIÇÃO)



FELTRE, R. Química, volume 2. São Paulo: Moderna, 2004.

(a) Uma solução aquosa de ácido sulfúrico (pode ser ácido clorídrico, ou nítrico) na concentração de 1mol/L e a 25°C, está contida num recipiente cilíndrico (veja figura).

- (b) Um tubo de vidro, cilíndrico, de menor diâmetro, aberto na base inferior e lateralmente, na parte superior, está parcialmente mergulhado na solução.
- (c) Uma placa de platina esponjosa está presa na parte inferior do fio de platina. Esse fio, por sua vez, atravessa o vidro do tubo pela parte superior.
- (d) Quando esse sistema é, em alguma medição, o gás hidrogênio (1 atm) entra no tubo pela lateral (figura) para borbulhar na solução, de modo que possa fazer contato físico com a superfície esponjosa da platina e a solução ao seu redor.
- (e) Na superfície da platina esponjosa, existe o equilíbrio eletroquímico descrito por:



O Potencial de um Eletrodo depende da natureza das espécies químicas, da concentração das mesmas na solução e da temperatura (no caso de um gás, depende da pressão desse gás). Outro ponto interessante a assinalar é que existem equilíbrios eletroquímicos que ocorrem em meios ácidos e/ou básicos. Nesses equilíbrios, o valor do Potencial de Eletrodo depende também do pH da solução.

### ★ A EQUAÇÃO DE NERNST

É a equação que permite obter o Potencial de Eletrodo quando trabalhamos afastados da chamada condição padrão de concentração, temperatura e pressão. A dedução foge ao programa do ensino médio. Portanto, vamos apenas mostrar a equação e uma breve explicação para as grandezas:

$$E = E^0 + (0,06/n) \cdot \log [\text{Ox}]/[\text{Red}] \text{ (volts)}$$

A grandeza  $E^0$  representa o Potencial Padrão de Redução do sistema em estudo. Esse valor é determinado experimentalmente como se mostrará adiante. O número 0,06 é uma constante que envolve fatores de conversão de unidades, temperatura e mudança de base na escala de logaritmos. O valor "n" é o número inteiro de elétrons que aparece no equilíbrio eletroquímico ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). As representações em colchetes são as concentrações molares das espécies do elemento: [Ox] é a concentração da espécie química onde o elemento tem maior NOx, e [Red] é a concentração da espécie onde o elemento tem o menor NOx. No caso de um metal, toma-se [Red] = 1.

Quando aplicamos a equação para uma solução aquosa na qual existem 0,8 mols/L de  $\text{Fe}^{3+}$  e 0,2 mols/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , em temperatura ambiente:

$$E = E^0 + 0,06 \cdot \log (0,8/0,2) = E^0 + 0,04$$

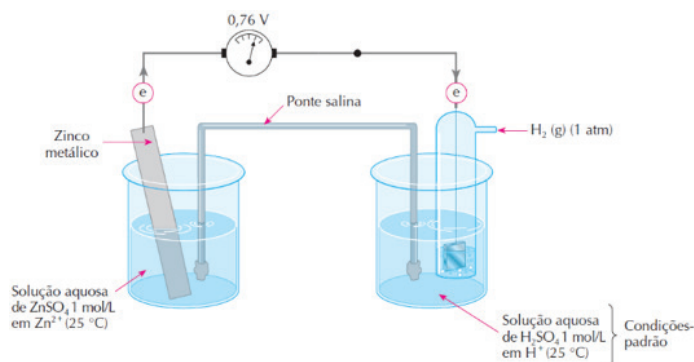
Para o sistema do zinco (metal mergulhado parcialmente na solução de sulfato de zinco), e considerando que a concentração do cátion é de 0,8 mol/L, teremos:

$$E = E^0 + (0,06/2) \cdot \log (0,4) = E^0 - 0,04$$

### ★ MEDIDAS DE POTENCIAIS DE ELETRODOS PADRONIZADOS

Para obtermos o valor de  $E^0$  (Potencial Padrão de Redução) para um dado equilíbrio eletroquímico, realizamos a montagem em laboratório descrita abaixo, onde aparecem dois equilíbrios eletroquímicos. É recomendável que um dos equilíbrios seja o do ENH. Esse tipo de montagem, no qual há dois sistemas de oxirredução unidos fisicamente por uma ponte, é chamado **Pilha Eletroquímica**.

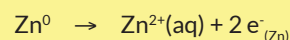
Seja a medida do **Potencial Padrão de Redução** para o equilíbrio eletroquímico do  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ .



À esquerda, temos o sistema que desejamos medir o Potencial Padrão de Redução. À direita temos a referência, o ENH. A ponte salina conecta uma solução à outra (sua função será discutida posteriormente). Ligamos externamente a lâmina de zinco ao fio de platina e intercalamos um **medidor elétrico**. O medidor aponta o valor inicial de 0,76 volts. Uma observação visual mais atenta desse conjunto mostra que a parte mergulhada da lâmina de zinco está sofrendo um desgaste (corrosão). Podemos então concluir que, externamente, **o sentido dos elétrons é do zinco para a platina**.

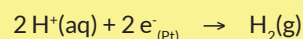
A interpretação dos dados mostra que:

- (a) A parte submersa do zinco sofre desgaste; significa que está ocorrendo a oxidação do metal.



Os cátions  $\text{Zn}^{2+}$  passam para a solução, e os elétrons, deixados na superfície do metal, são enviados para o fio de platina.

- (b) Portanto, a massa de zinco metálico vai diminuindo, enquanto que a concentração de cátions zinco na solução vai aumentando.
- (c) O eletrodo por onde saem os elétrons para o circuito externo é chamado de **Ânodo da Pilha**, sendo o polo negativo da mesma. A meia-pilha da esquerda ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ ) é o ânodo dessa pilha.
- (d) Os elétrons chegam ao fio de platina, e daí à placa porosa. Os cátions hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) na solução recebem esses elétrons e sofrem redução:



Logo, nessa montagem, eletrodo de platina funciona como cátodo, ou polo positivo da pilha, ou seja, é o eletrodo por onde chegam os elétrons vindos do circuito externo.

(e) A força eletromotriz da pilha é o valor lido no medidor. A fem mede sempre a diferença entre o **Potencial de Redução do cátodo (valor mais alto)** e o **Potencial de Redução do ânodo (valor mais baixo)**. A fem é sempre um número positivo.

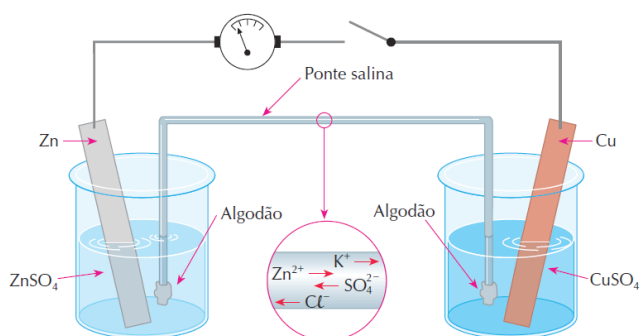
$$fem = E^0 \text{ cátodo} - E^0 \text{ ânodo}$$

No presente caso,  $0,76 = 0,00 - E^0_{(Zn^{2+}/Zn^0)}$

Dessa forma, o Potencial Padrão de Redução para o sistema  $Zn^{2+}/Zn^0$  é negativo e igual a  $-0,76$  volts. Isso significa que ele está  $0,76$  volts abaixo do Potencial de Redução do ENH (referência).

Em outras palavras, o Potencial Padrão de redução de um cátion indica sua maior ou menor facilidade para sofrer redução: Valores mais altos significam maior facilidade de se obter o metal. Valores baixos mostram que a redução é difícil.

Considere agora numa outra experiência, na qual montamos uma pilha (conhecida como Pilha de Daniel) com a meia-pilha do zinco e a meia-pilha de cobre ( $Cu^{2+}/Cu^0$ ) como ilustra a figura abaixo:

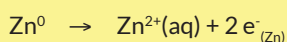


Com o interruptor desligado o medidor não acusa nenhuma leitura, porque o circuito está aberto. Ligando-se o interruptor, o medidor indicará um valor inicial de  $1,10$  volts. Uma observação mais atenta do sistema mostra que a lâmina de zinco (parte imersa) está sofrendo desgaste (ou seja, sua massa está diminuindo) e que a lâmina de cobre está aumentando sua massa (parte imersa). Além disso, é possível notar que a intensidade da solução azul vai diminuindo.

As observações são suficientes para esclarecer o seguinte:

(a) Os elétrons saem para o circuito externo pelo lado do zinco porque o metal sofre oxidação. Isso explica a diminuição de massa do metal. A concentração de cátions zinco na solução da meia-pilha vai aumentando. A meia-pilha  $Zn^{2+}/Zn^0$  funciona como ânodo da pilha, o polo negativo.

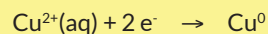
A reação que ocorre na meia-pilha é descrita como:



Os elétrons saem da lâmina de zinco para a lâmina de cobre, estabelecendo uma corrente elétrica no circuito externo.

(b) Os elétrons vindos do circuito externo chegam à lâmina de cobre e permitem que os cátions de cobre sofram redução,

depositando-se como átomos no metal. Isso explica o aumento de massa da lâmina e diminuição da cor azul da solução. A meia-pilha  $Cu^{2+}/Cu^0$  funciona como cátodo, o polo positivo da pilha. A reação que ocorre no local é representada por:



(c) A fem da pilha no estado padrão é dada por:

$$fem = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}}$$

$$1,10 = E^0(Cu^{2+}/Cu^0) - 0,076 \text{ e}$$

$$E^0(Cu^{2+}/Cu^0) = +0,34 \text{ volts}$$

O resultado mostra que o potencial de redução do sistema do cobre está  $0,34$  volts acima do potencial de redução do ENH, e  $1,10$  volts acima do potencial de redução do sistema do zinco. Além disso, comparando-se a facilidade de redução dos dois cátions metálicos, percebe-se que o cátion de cobre tem maior potencial para sofrer redução ( $+0,34 \text{ v} > -0,76 \text{ v}$ ).

### ★ A PONTE SALINA

A ponte salina é um tubo em forma da letra U cheio com uma solução saturada de um sal (geralmente KCl). As extremidades do tubo são fechadas com lã de vidro.

A ponte salina faz o contato físico entre as duas meias-pilhas, permitindo que ocorra, a cada instante, a neutralidade elétrica das duas soluções aquosas. Tomando por exemplo a Pilha de Daniel, ela funciona da seguinte maneira:

À medida que o zinco metálico ( $Zn^0$ ) se oxida e os cátions de zinco ( $Zn^{2+}$ ) passam para a solução passa a existir um excesso de carga positiva nesta solução. Para anular o excesso de carga positiva ânions da ponte ( $Cl^-$ ) migram para este local. Inversamente, na outra meia-pilha, devido ao processo de redução dos cátions de cobre ( $Cu^{2+}$ ) que vão desaparecendo desse local, fica um excesso de carga negativa (dos ânions sulfato). Os cátions da ponte migram para o local para anular essa carga negativa.

Em algumas montagens de pilhas em laboratório, podemos substituir a ponte salina por uma divisória do tipo vidro poroso, que permite a passagem dos íons da ponte, mas dificultam a mistura das duas soluções das meias-pilhas.

### ★ TABELA DE POTENCIAIS NORMAIS DE REDUÇÃO

Medidas do tipo relatadas anteriormente, seja usando o ENH ou outra meia-pilha conhecida, podem ser empregadas para a obtenção de um grande número de Potenciais Padrão de Redução, como mostra a tabela a seguir:

Potencial de oxidação em volts (V)	POTENCIAIS-PADRÃO DE ELETRODO			Potencial de redução (E°) em volts (V)
+3,04	e <sup>-</sup> + Li <sup>+</sup>	⇌	Li	-3,04
+2,92	e <sup>-</sup> + K <sup>+</sup>	⇌	K	-2,92
+2,90	2 e <sup>-</sup> + Ba <sup>2+</sup>	⇌	Ba	-2,90
+2,87	2 e <sup>-</sup> + Ca <sup>2+</sup>	⇌	Ca	-2,87
+2,71	e <sup>-</sup> + Na <sup>+</sup>	⇌	Na	-2,71
+2,36	2 e <sup>-</sup> + Mg <sup>2+</sup>	⇌	Mg	-2,36
+1,66	3 e <sup>-</sup> + Al <sup>3+</sup>	⇌	Al	-1,66
+1,18	2 e <sup>-</sup> + Mn <sup>2+</sup>	⇌	Mn	-1,18
+0,76	2 e <sup>-</sup> + Zn <sup>2+</sup>	⇌	Zn	-0,76
+0,74	3 e <sup>-</sup> + Cr <sup>3+</sup>	⇌	Cr	-0,74
+0,48	2 e <sup>-</sup> + S	⇌	S <sup>2-</sup>	-0,48
+0,44	2 e <sup>-</sup> + Fe <sup>2+</sup>	⇌	Fe	-0,44
+0,41	e <sup>-</sup> + Cr <sup>3+</sup>	⇌	Cr <sup>2+</sup>	-0,41
+0,28	2 e <sup>-</sup> + Co <sup>2+</sup>	⇌	Co	-0,28
+0,25	2 e <sup>-</sup> + Ni <sup>2+</sup>	⇌	Ni	-0,25
+0,14	2 e <sup>-</sup> + Sn <sup>2+</sup>	⇌	Sn	-0,14
+0,13	2 e <sup>-</sup> + Pb <sup>2+</sup>	⇌	Pb	-0,13
0,00	2 e <sup>-</sup> + 2 H <sup>+</sup>	⇌	H <sub>2</sub>	0,00
-0,14	2 e <sup>-</sup> + 2 H <sup>+</sup> + S	⇌	H <sub>2</sub> S	+0,14
-0,15	2 e <sup>-</sup> + Sn <sup>4+</sup>	⇌	Sn <sup>2+</sup>	+0,15
-0,34	2 e <sup>-</sup> + Cu <sup>2+</sup>	⇌	Cu	+0,34
-0,40	2 e <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 1/2 O <sub>2</sub>	⇌	2 OH <sup>-</sup>	+0,40
-0,52	e <sup>-</sup> + Cu <sup>+</sup>	⇌	Cu	+0,52
-0,54	2 e <sup>-</sup> + I <sub>2</sub>	⇌	2 I <sup>-</sup>	+0,54
-0,68	2 e <sup>-</sup> + 2 H <sup>+</sup> + O <sub>2</sub>	⇌	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0,68
-0,77	e <sup>-</sup> + Fe <sup>3+</sup>	⇌	Fe <sup>2+</sup>	+0,77
-0,80	e <sup>-</sup> + Ag <sup>+</sup>	⇌	Ag	+0,80
-0,80	2 e <sup>-</sup> + 4 H <sup>+</sup> + 2 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	⇌	2 H <sub>2</sub> O + 2 NO <sub>2</sub>	+0,80
-0,85	2 e <sup>-</sup> + Hg <sup>2+</sup>	⇌	Hg	+0,85
-0,96	3 e <sup>-</sup> + 4 H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	⇌	2 H <sub>2</sub> O + NO	+0,96
-1,07	2 e <sup>-</sup> + Br <sub>2</sub>	⇌	2 Br <sup>-</sup>	+1,07
-1,33	6 e <sup>-</sup> + 14 H <sup>+</sup> + CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	⇌	2 Cr <sup>3+</sup> + 7 H <sub>2</sub> O	+1,33
-1,36	2 e <sup>-</sup> + Cl <sub>2</sub>	⇌	2 Cl <sup>-</sup>	+1,36
-1,50	3 e <sup>-</sup> + Au <sup>3+</sup>	⇌	Au	+1,50
-1,51	5 e <sup>-</sup> + 8 H <sup>+</sup> + MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	⇌	Mn <sup>2+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	+1,51
-1,78	2 e <sup>-</sup> + 2 H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	⇌	2 H <sub>2</sub> O	+1,78
-2,87	2 e <sup>-</sup> + F <sub>2</sub>	⇌	2 F <sup>-</sup>	+2,87

FELTRE, R. Química, volume 2. São Paulo: Moderna, 2004.

### INTERPRETAÇÃO DA TABELA

Cada linha **horizontal** mostra um par conjugado oxidante-redutor. O oxidante do par (NOx mais alto) se encontra à esquerda da seta. O redutor do par (NOx mais baixo) está à direita da seta. Por exemplo, na primeira linha, o cátion Li<sup>+</sup> é o oxidante, e o átomo Li<sup>0</sup> é seu redutor conjugado. E vice-versa.

Veja que o cátion Li<sup>+</sup> tem um potencial muito baixo para sofrer redução (-3,04v), ou seja, é muito difícil obter lítio metálico. Em compensação a oxidação do metal desse metal (Potencial padrão de Oxidação de +3,04v) ocorre com extrema facilidade. É sempre assim:

Na linha **vertical** da esquerda, temos os oxidantes de cada par conjugado. Na linha vertical da direita, temos os redutores de cada par conjugado como mostramos abaixo.

Os oxidantes ficam cada vez mais fortes quando subimos o lado esquerdo (Potencial de Redução cresce). Os redutores ficam cada vez mais fortes quando descemos o lado direito (Potencial de Redução diminui). É possível comparar e interpretar as forças dos oxidantes.

Por exemplo, considere os três cátions Ni<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ag<sup>+</sup> com Potenciais de Redução respectivos de -0,24, -2,36 e +0,80 volts. O oxidante mais forte tem o maior potencial para sofrer redução (Ni<sup>2+</sup>), e o oxidante mais fraco é o cátion Mg<sup>2+</sup>, de potencial de redução mais baixo.

Quanto maior o Potencial de Redução, mais fácil é a redução do cátion e mais difícil é a oxidação do metal. No exemplo, o cátion de níquel é mais fácil de reduzir enquanto o cátion de magnésio é mais difícil de fazer a redução.

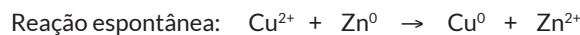
### ★ PREVISÃO DA REAÇÃO DE OXIRREDUÇÃO

Uma reação de oxirredução espontânea, seja ela química ou eletroquímica, envolve dois pares conjugados de oxirredução: O Oxidante **mais forte** de um par reage com o Redutor **mais forte** do outro par. Os conjugados respectivos são os produtos da reação. Quando tiver dúvidas sobre isso, relembre a Pilha de Daniel:

Potencial Padrão de Redução do Zn<sup>2+</sup> = -0,76 volts.  
Potencial Padrão de Redução do Cu<sup>2+</sup> = +0,34 volts.

Oxidante do par	Redutor do par
Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>0</sup>

Cu<sup>2+</sup> tem maior potencial (veja o valor) para sofrer redução do que o Zn<sup>2+</sup>:



O oxidante à esquerda reage espontaneamente com qualquer redutor que está à direita e abaixo dele.

## QUESTÕES ORIENTADAS

### QUESTÃO 01

Consultando a tabela de Potenciais Padrão de Redução, indique qual dos íons a seguir aceita elétrons com maior facilidade sendo, portanto, o melhor oxidante?



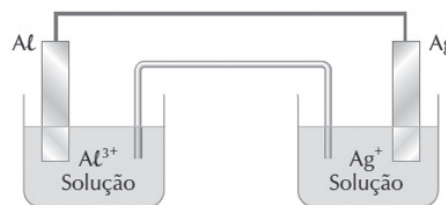
### QUESTÃO 02

Mais uma vez, consultando a tabela de Potenciais Padrão de Redução, estabeleça a ordem de facilidade de sofrer corrosão (do menor para o maior) entre os seguintes metais:

ferro; alumínio; estanho; magnésio; potássio; cobre; zinco.

### QUESTÃO 03

Um estudante montou em laboratório uma pilha cujo esquema é descrito na figura



Consultando a tabela de potenciais padrão de redução dada no texto, ele fez as seguintes afirmativas:

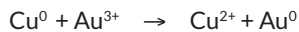
I. Os elétrons fluem pelo circuito externo no sentido do alumínio para a prata.

- II. Em condições padrão, a FEM da pilha é de próxima de 2,5 volts.
- III. A placa de alumínio é o polo negativo e ânodo da pilha.
- IV. No funcionamento da pilha a lâmina de prata aumentará sua massa.

Discutir em grupo cada afirmativa feita pelo estudante, justificando as suas conclusões.

### QUESTÃO 04

A equação dada a seguir representa uma reação que ocorre espontaneamente em laboratório:



- a) Faça o balanceamento da equação com os menores números inteiros.
- b) Veja o balanceamento de cargas.
- c) Qual dos dois metais é redutor mais forte?
- d) Qual dos dois cátions é o oxidante mais forte?


### QUESTÃO 05

Considere os Potenciais Padrão de Redução das meias-pilhas no quadro abaixo

Metal	Semi-reação	E° <sub>redução</sub> (V)
Prata	Ag <sup>+</sup> + e → Ag	+0,8
Cobre	Cu <sup>2+</sup> + 2 e → Cu	+0,3
Chumbo	Pb <sup>2+</sup> + 2 e → Pb	-0,1
Zinco	Zn <sup>2+</sup> + 2 e → Zn	-0,8

Suponha que existem quatro soluções aquosas, separadas, contendo cada uma contendo um sal solúvel do cátion de metal. Há, ainda, a disponibilidade dos quatro metais puros, separados no laboratório.

Discutir em grupo sobre a possibilidade de reação quando se adiciona cada um dos metais cada uma das soluções. Por exemplo, quando se adiciona cobre metálico à solução que contém os íons de prata há reação química.



### PILHAS ELETROQUÍMICAS

As pilhas eletroquímicas são dispositivos que empregam uma reação espontânea de oxirredução para produzir eletricidade. Por se tratar de um gerador elétrico, a Força Eletromotriz da pilha é sempre um número positivo. Lembrar que para as reações espontâneas, ΔG < 0.

Para que possa haver a geração de eletricidade, o processo de oxidação deve ocorrer num local da pilha, enquanto que o processo de redução deve ocorrer em outro local. A pilha utiliza dois sistemas eletroquímicos de oxirredução, onde cada um deles apresenta um Potencial Elétrico de Redução diferente.

Cada sistema de oxirredução, ou seja, cada par conjugado, pode ser representado por:

$$\text{Ox} + n e^- \leftrightarrow \text{Red}$$

No primeiro membro, escreve-se o oxidante do par (NOx mais alto) e o número de elétrons correspondentes. No segundo membro, escreve-se o redutor do par (NOx mais baixo). Observe a tabela dada no capítulo anterior.

Lembrar sempre que:

1. Os potenciais E° (volts) são Potenciais Normais (padrão) de redução, de acordo com as normas da IUPAC.
2. Os potenciais são medidos em relação à referência chamada Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH), cujo E°, por convenção é 0,00 volts.
3. Quanto maior o E° de redução de um par mais FORTE é o oxidante (à esquerda) e mais FRACO o seu redutor conjugado (à direita.) De outra forma, o processo de redução (→) é mais fácil, enquanto o de oxidação (←) é mais difícil. E vice-versa.
4. Quando se inverte a escrita do processo de redução para o processo de oxidação, troca-se o sinal de E°.



5. Quando se multiplica a equação eletroquímica do par conjugado por x (x>0), o valor de E° não se altera.

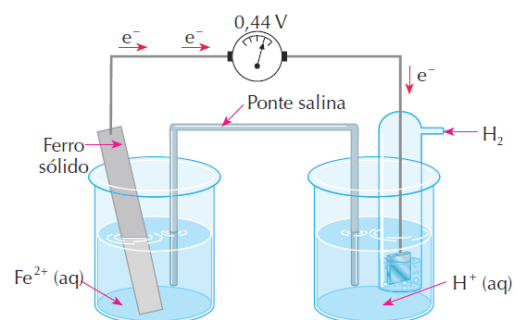
A força eletromotriz de uma pilha mede a **espontaneidade** da reação que ocorre na pilha. Para calcular a FEM basta calcular a diferença entre os Potencial de Redução mais alto e o Potencial de redução mais baixo:

$$\text{FEM padrão da pilha} = E^{\circ} \text{ mais alto} - E^{\circ} \text{ mais baixo}$$

A meia-pilha com maior Potencial de Redução é chamada **cátodo** (polo positivo da pilha) e a outra, com menor potencial de redução, é o **ânodo**, ou polo negativo da pilha. Quanto maior for a FEM mais espontânea é a reação.

### ★ REPRESENTAÇÃO DE UMA PILHA ELETROQUÍMICA

Seja a pilha descrita na figura abaixo, formada pelas meias-pilhas Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>0</sup> e o ENH:



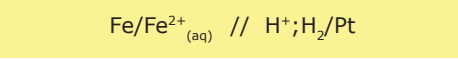
- A análise da figura revela que (1) o ferro metálico atua como ânodo (polo negativo da pilha); (2) que esse metal sofre corrosão; (3) que a concentração dos íons Fe<sup>2+</sup> na solução vai aumentando; (4) que o fio de platina atua com cátodo; (5) que os íons H<sup>+</sup> sofrem redução; (6) que a concentração dos íons H<sup>+</sup> vai diminuindo.

A fem da pilha é de 0,44 volts e o Potencial de Redução do sistema do ferro é de -0,44 volts.

Nem sempre precisamos desenhar a figura para representar

uma pilha. Podemos empregar as normas da IUPAC para fazer uma representação mais simples: O ânodo deve ser escrito à esquerda. A fase sólida é separada da líquida por uma barra. No caso de fase gasosa e líquida, separamos por ponto e vírgula. A ponte salina é simbolizada por uma dupla barra. À direita representamos o cátodo.

A pilha representada acima pode ser simbolizada como:

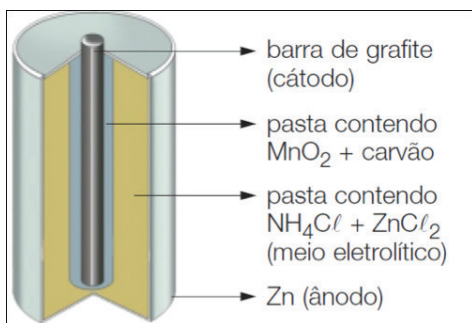


Os elétrons saem pela esquerda (ânodo, polo negativo) para o circuito externo devido à oxidação dos átomos de ferro. Os elétrons chegam à direita, no fio de platina (cátodo, ou polo positivo) onde provocam a redução dos íons  $\text{H}^+$ .

### ★ AS PILHAS COMERCIAIS

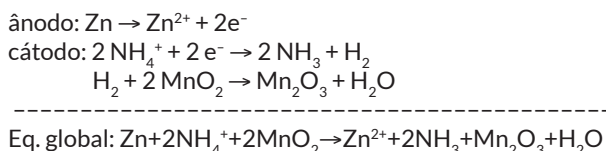
#### Pilhas não-recarregáveis

##### a) Pilha seca comum (pilha de Leclanché)



USBERCO, J; SALVADOR, E. Química. São Paulo: Saraiva, 2002.

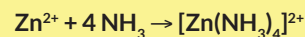
Este tipo de pilha foi inventado em 1866 por George Leclanché. É muito utilizada em rádios portáteis, brinquedos, relógios, lanternas etc. A pilha de Leclanché é formada por um invólucro de zinco, que funciona como ânodo da cela e que é separado das demais espécies químicas, presentes na pilha, por um papel poroso. O eletrodo central, o cátodo, é formado de grafita e está envolvido por uma camada de dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ), por carvão em pó (C) e por uma pasta úmida contendo cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). As reações que ocorrem quando o circuito está fechado são realmente complexas; porém, as mais prováveis são:



#### Uso diário das pilhas comuns

Se você deixar uma pilha dentro de um aparelho, o invólucro de zinco pode sofrer corrosão, acarretando vazamento da pasta úmida (eletrólito) e pode danificar o aparelho.

Quando você utiliza continuamente uma pilha, a amônia ( $\text{NH}_3$ ) formada na reação do cátodo envolve o bastão de grafita, dificultando a descarga e, com isso, diminui a voltagem. Retirando a pilha do aparelho, após certo tempo, ela irá funcionar de novo relativamente bem, pois os íons  $\text{Zn}^{2+}$  removem o  $\text{NH}_3$ :



Colocando uma pilha, depois de utilizada, num refrigerador, a diminuição da temperatura irá favorecer a solubilidade da amônia que está envolvendo a grafita na pasta úmida e, assim, a descarga ocorre mais facilmente, o que garante um melhor funcionamento temporário.

Essa pilha deixa de funcionar quando todo o  $\text{MnO}_2$  se transforma em  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

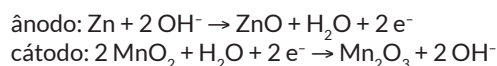
USBERCO, J; SALVADOR, E. Química. São Paulo: Saraiva, 2002.

##### b) Pilha alcalina



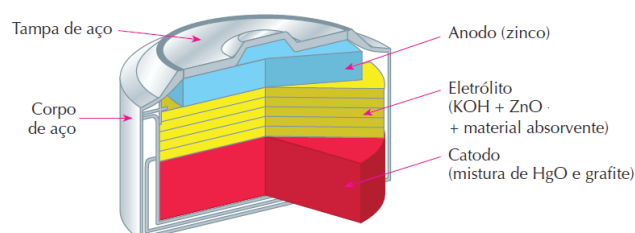
Disponível em: <http://qnint.sbgq.org.br>.

Este tipo de pilha é semelhante à de Leclanché. A diferença é que a sua mistura eletrolítica contém hidróxido de potássio, uma base fortemente alcalina, que substituiu o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das pilhas comuns. As reações que ocorrem nessa pilha são:



Este tipo de pilha apresenta uma durabilidade maior que as pilhas comuns, mas também não é recarregável.

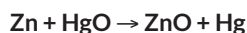
##### c) Pilha de mercúrio



FELTRE, R. Química, volume 2. São Paulo: Moderna, 2004.

As pilhas de mercúrio são muito utilizadas em relógios, câmaras fotográficas, aparelhos para melhorar a audição, calculadoras etc.

O ânodo desse tipo de pilha é constituído de zinco; o cátodo é o óxido de mercúrio II (HgO) e a solução eletrolítica é o hidróxido de potássio [KOH(aq)]. A reação global que ocorre na pilha de mercúrio é representada por:



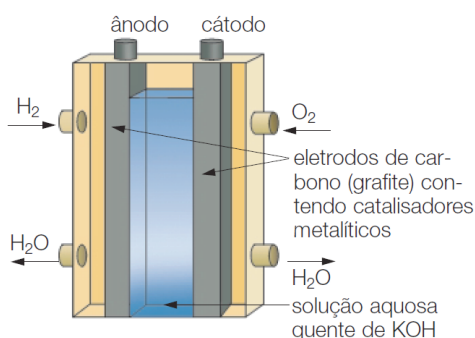
#### d) Pilha de lítio



As pilhas de lítio são leves e originam uma grande voltagem (≈3,4volts), sendo muito usadas em marca-passos. O ânodo dessa pilha é o lítio, enquanto o cátodo é uma mistura complexa de substâncias, entre elas o cloreto de sulfurila (SOCl<sub>2</sub>). A reação global dessa pilha pode ser representada por:



#### e) Pilhas de combustíveis

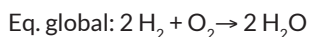
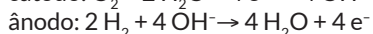
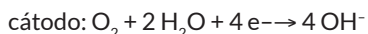


USBERCO, J; SALVADOR, E. Química. São Paulo: Saraiva, 2002.

Essa pilha utiliza combustíveis gasosos, como o gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), que reage com o gás oxigênio (O<sub>2</sub>), em um ambiente apropriado, podendo-se obter energia elétrica. Essas pilhas são muito utilizadas em veículos espaciais.

As pilhas de combustíveis apresentam três compartimentos separados uns dos outros por eletrodos porosos e inertes. O H<sub>2</sub> é injetado num compartimento e o O<sub>2</sub>, em outro (veja a figura). Esses gases se difundem pelos eletrodos e reagem com uma solução eletrolítica de caráter básico contida no compartimento central.

Os eletrodos inertes são formados de grafita e impregnados de platina. As reações que ocorrem são representadas por:

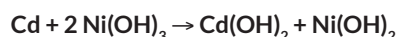


#### Baterias (recarregáveis)

#### a) Baterias de níquel-cádmio

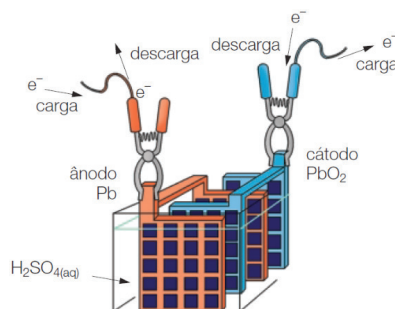


Essa bateria é muito utilizada em filmadoras, flashes, aparelhos eletrônicos portáteis, telefones etc. O ânodo da bateria de níquel-cádmio é feito do metal cádmio (Cd); o cátodo contém hidróxido de níquel [Ni(OH)<sub>2</sub>] e a solução eletrolítica é hidróxido de potássio. A reação global dessa bateria durante a sua descarga é:



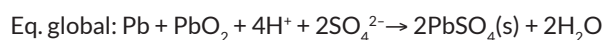
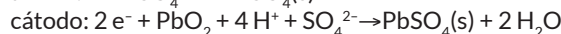
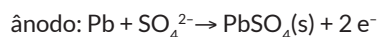
Como os hidróxidos de Ni e de Cd são insolúveis na água, eles acabam se depositando nos eletrodos. Quando isso ocorre, a bateria para de funcionar, mas, se fornecermos energia elétrica de uma fonte externa, a reação ocorre no sentido oposto, regenerando o Cd e o Ni(OH)<sub>2</sub>. Assim, a bateria funciona novamente.

#### b) Baterias ou acumuladores de chumbo



USBERCO, J; SALVADOR, E. Química. São Paulo: Saraiva, 2002.

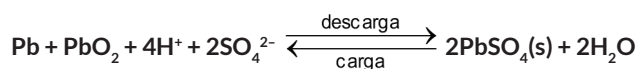
A bateria comum de automóvel geralmente gera 6 ou 12 volts, dependendo do número de células usadas em sua construção. Internamente, a bateria contém um certo número de células, ligadas em série, cada uma gerando 2 volts. Nessa bateria, o ânodo é feito de chumbo e o cátodo, de óxido de chumbo IV (PbO<sub>2</sub>), ambos mergulhados em uma solução aquosa de ácido sulfúrico [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq)], de concentração igual a 30% em massa, o que corresponde a uma densidade de 1,28 g/cm<sup>3</sup>. Quando o circuito externo está completo e a bateria está em operação (descarregando), ocorrem as seguintes reações:



Note que o ácido sulfúrico vai sendo consumido durante a descarga e, com isso, a concentração do ácido na solução diminui gradativamente. Além disso, o PbSO<sub>4</sub> deposita-se, aos poucos, sobre os dois eletrodos. A recarga da bateria é feita pela aplicação de uma diferença de potencial de uma outra fonte, externa, invertendo-se os polos. Desse modo, grande parte do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> consumido na descarga será regenerada, o que é feito pelo dínamo ou alternador do automóvel.

A reação global apresenta a descarga e a carga da bateria pode

ser representada pela equação:



Para se estimar o grau de descarga de uma bateria, mede-se a densidade da solução ácida. Caso a bateria esteja descarregada, essa solução apresentará uma densidade inferior a 1,20 g/cm<sup>3</sup>. A medida da densidade pode ser feita com a utilização de um densímetro.

### O Lixo Eletrônico

Muitas pessoas entendem por lixo eletrônico os SPAM's que são enviados em seus e-mails. Mas, quando você descarta um equipamento eletrônico que não possui mais utilidade, você está gerando um lixo eletrônico, também conhecido como "e-lixo". São materiais como pilhas, baterias, celulares, computadores, televisores, DVD's, CD's, rádios, lâmpadas fluorescentes e muitos outros, que, se não tiverem uma destinação adequada, vão parar em aterros comuns e contaminar o solo e as águas, trazendo danos para o meio ambiente e para a saúde humana.

Com a rápida modernização das tecnologias, os aparelhos tornam-se ultrapassados em uma velocidade assustadora. No Brasil, por exemplo, o tempo médio de uso de um celular é inferior a dois anos e o de um computador é de quatro anos nas empresas e cinco anos nas residências. A boa notícia é que boa parte deste lixo pode ser reutilizado em equipamentos novos ou reciclado em outros produtos. Basta que as pessoas deem um destino adequado ao seu "e-lixo".

Na composição dos equipamentos eletrônicos, existem substâncias tóxicas como mercúrio, chumbo, cádmio, berílio e arsênio – altamente perigosos à saúde humana. Além disso, para se produzir os aparelhos, também, são utilizados compostos químicos retardantes de chamas e PVC, que demoram séculos para se decompor no meio ambiente. Em contato com o ar, as águas e o solo e, por exposição direta ou indireta via água de abastecimento e alimentos, essas substâncias podem causar distúrbios no sistema nervoso, problemas renais e pulmonares, câncer e outras doenças.

### Perigos

Os metais pesados, com alta concentração no lixo eletrônico, têm a propriedade da bioacumulação nos organismos vivos e, dessa forma, se estender por toda a cadeia trófica, isto é, toda a cadeia alimentar afetando, assim, o ser humano.

Veja o que cada um desses elementos químicos pode causar no organismo humano:

**Chumbo** – Provavelmente, o elemento químico mais perigoso; acumula-se nos ossos, cabelos, unhas, cérebro, fígado e rins; causa dores de cabeça e anemia, mesmo em baixas concentrações; age no sistema nervoso, renal e hepático.

**Cobre** – Causa intoxicações; afeta o fígado.

**Mercúrio** – Altamente tóxico. Concentrações entre 3 g e 30 g podem ser fatais ao homem; é de fácil absorção por via cutânea e pulmonar; tem efeito cumulativo; provoca lesões no cérebro; tem ação teratogênica - malformação de fetos durante a gravidez.

**Cádmio** – Acumula-se nos rins, fígado, pulmões, pâncreas, testículos e coração; causa intoxicação crônica; provoca descalcificação óssea, lesões nos rins e afeta os pulmões; tem efeito teratogênico e cancerígeno.

**Bário** – Tem efeito vasoconstritor, eleva a pressão arterial e age no sistema nervoso central; causa problemas cardíacos.

**Alumínio** – favorece a ocorrência do mal de Alzheimer e tem efeito tóxico sobre as plantas.

**Arsênio** – Acumula-se nos rins, fígado, sistema gastrointestinal, baço, pulmões, ossos e unhas; pode provocar câncer da pele e dos pulmões, anormalidades cromossômicas; tem efeito teratogênicos.

**Cromo** – Acumula-se nos pulmões, pele, músculo e tecido adiposo; pode causar anemia, afeta o fígado e os rins; favorece a ocorrência de câncer pulmonar.

**Níquel** – Tem efeito cancerígeno.

**Zinco** – Entra na cadeia alimentar afetando principalmente os peixes e as algas.

**Prata** – Tem efeito cumulativo; 10 g de nitrato de prata são letais ao ser humano.

A contaminação no homem pode ocorrer pelo contato direto com os elementos químicos, que entram na fabricação dos equipamentos eletrônicos. Isso acontece principalmente com os que manipulam as placas e os circuitos eletrônicos sem os devidos cuidados. É o caso de muitos trabalhadores que, sem outras fontes de recursos, dedicam-se a recuperar aparelhos do lixo para derreter as placas e comercializar o metal.

Ocorre também de outra forma: com o lixo eletrônico jogado em aterros não controlados. Os metais tóxicos podem contaminar o solo e atingir o lençol freático, interferindo na qualidade dos mananciais. Caso a água venha a ser utilizada na irrigação, criação de gado ou mesmo no abastecimento público, o homem pode ser afetado.

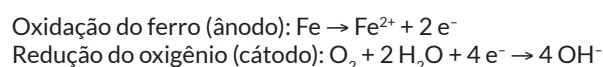
Disponível em: <http://www.unep.org>.

## ★ A CORROSÃO METÁLICA

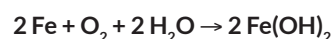
Quanto mais baixo o E<sub>0</sub> de redução de um metal mais fácil é sua corrosão. Se E<sub>0</sub> é negativo, o metal é atacado por ácido forte. Quanto mais negativo for o potencial de redução, mais fácil é a corrosão.

### Corrosão do Ferro

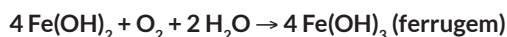
O ferro oxida-se facilmente quando exposto ao ar úmido. As reações envolvidas na formação da ferrugem são:



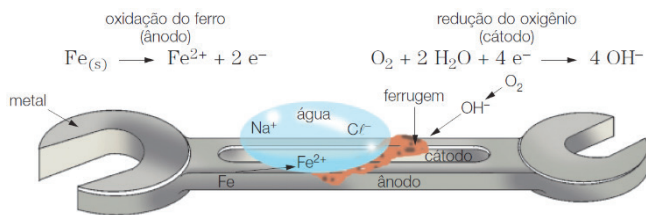
A soma das duas reações permite obter a reação global:



O Fe(OH)<sub>2</sub> é normalmente oxidado a Fe(OH)<sub>3</sub>:



Muitas vezes, a ferrugem é representada por  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .

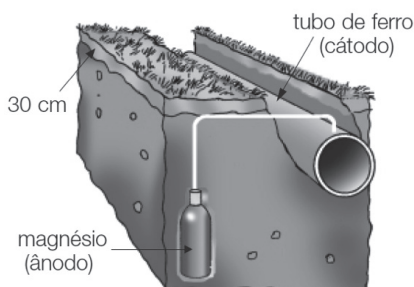


USBERCO, J; SALVADOR, E. Química. São Paulo: Saraiva, 2002.

### ★ A PROTEÇÃO CATÓDICA E ÂNODOS DE SACRIFÍCIO

Se um metal M é ligado a outro metal M' que possui  $E^0_{\text{red}}$  mais baixo, o metal M fica protegido da corrosão porque funciona como cátodo. O metal M' funciona como ânodo e sofre corrosão no lugar de M. Essa técnica de proteção de M é conhecida por Proteção Catódica e o metal M' é o ânodo de sacrifício.

Podemos empregar o zinco ou o magnésio metálico para proteger o ferro em tubulações, estruturas, cascos de navios etc. uma vez que os potenciais de redução dos cátions daqueles metais são mais baixos que o do sistema do ferro. Na figura abaixo, o magnésio metálico atua como ânodo de sacrifício, sofrendo oxidação. Isso impede a oxidação (corrosão) do ferro.



USBERCO, J; SALVADOR, E. Química. São Paulo: Saraiva, 2002.

## QUESTÕES ORIENTADAS

### QUESTÃO 01

Quando se mergulha parcialmente uma placa de cobre numa solução de nitrato de prata, observa-se a formação de uma coloração azulada na solução, característica da presença de  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  e de um depósito de prata metálica.

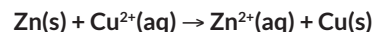
Sobre essa reação, resolva o seguinte:

- Descrever a equação química da reação ocorrida.
- Balancear a equação com os menores números inteiros.
- Verificar o balanceamento de cargas.
- Identificar o elemento que sofreu oxidação, e o elemento que sofreu redução.
- Identificar o oxidante e o redutor.
- Analisar se é possível guardar soluções de nitrato de prata em

recipientes de cobre metálico.

### QUESTÃO 02

A equação seguinte indica as reações que ocorrem em uma pilha:

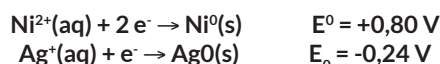


Discutir:

- A reação é espontânea? Por que?
- A reação de oxirredução é química ou eletroquímica?
- No funcionamento da pilha quem é o ânodo e quem é o cátodo?
- Quais as polaridades dos eletrodos?
- Qual o metal que sofre corrosão e qual o cátion que sofre redução?
- Se a ponte salina é uma solução saturada de KCl, o que ocorre com os íons deste sal durante o funcionamento da pilha?

### QUESTÃO 03

Considere os dados a seguir e as afirmações de um estudante:



- Os íons de prata reagem espontaneamente com níquel metálico para formar prata metálica e íons de níquel.
- Entre os dois metais, a prata se oxida com maior facilidade.
- A pilha eletroquímica criada com os dois sistemas gera uma força eletromotriz inicial de 1,04 volts.
- O níquel metálico pode ser usado como ânodo de sacrifício para a proteção catódica da prata metálica.

Analisar individualmente e, depois, em grupo, cada afirmativa como verdadeira ou falsa.

### QUESTÃO 04

O quadro mostra os elementos de duas pilhas diferentes.

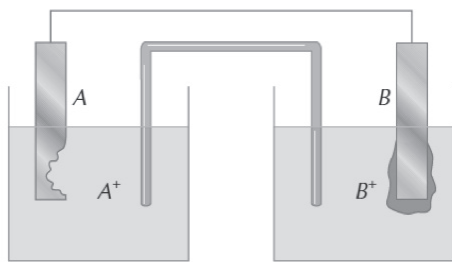
Eletrodos da pilha 1			
$\text{Al}^{3+}$	$+ 3\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Al} \quad (E^0_{\text{red.}} = -1,66 \text{ V})$
$\text{S}$	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{S}^{2-} \quad (E^0_{\text{red.}} = -0,48 \text{ V})$

Eletrodos da pilha 2			
$\text{Co}^{3+}$	$+ 1\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Co}^{2+} \quad (E^0_{\text{red.}} = +1,84 \text{ V})$
$\text{Zn}^{2+}$	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Zn} \quad (E^0_{\text{red.}} = -0,76 \text{ V})$

- Qual a FEM de cada pilha?
- Se as duas pilhas forem ligadas em série, qual a FEM da bateria?

### QUESTÃO 05

Considere a figura a seguir que mostra o esquema de uma pilha eletroquímica, onde A e B são metais diferentes mergulhados parcialmente nas soluções respectivas de seus íons  $\text{A}^+$  e  $\text{B}^+$ :



- Quem é o ânodo e quem é o cátodo dessa pilha.
- No funcionamento da pilha, a concentração dos cátions  $A^+$  aumenta ou diminui? E a concentração dos cátions  $B^+$ .
- Se a ponte salina é de solução saturada de KCl, indique os movimentos dos íons de potássio e de cloreto durante o funcionamento da pilha.

## ELETROLÍSES

Eletrólises são reações de oxirredução **não-espontâneas** ( $\Delta G > 0$ ) que consomem energia elétrica para que possam ocorrer. As eletrólises podem ser **ígneas** ou **aquosas**. As eletrólises ígneas são realizadas em meios fundidos, na ausência de água e em temperaturas elevadas. São importantes industrialmente na produção de metais alcalinos, metais alcalinos-terrosos e alumínio. As eletrólises aquosas empregam soluções aquosas de sais, ácidos e hidróxidos, em temperatura ambiente ou próxima, na obtenção de várias substâncias de grande interesse, como os gases  $H_2$  e  $Cl_2$ , os hidróxidos alcalinos (NaOH e KOH), e os metais Cu, Zn, Ag, Au e Ni, entre outros.

As eletrólises aquosas são também empregadas para purificar metais bem como para o recobrimento de um metal por outro, mais nobre, através da técnica conhecida como galvanoplastia.

O recipiente no qual se realiza a eletrólise é chamado de **cuba eletrolítica**. A corrente elétrica utilizada é produzida por um gerador de corrente contínua (uma bateria). A corrente deve ser contínua para que as polaridades dos **dois eletrodos**, positiva e negativa, sejam mantidas por todo o tempo de eletrólise. Na montagem clássica do equipamento para se realizar uma eletrólise, devem constar, além da cuba eletrolítica, dois eletrodos (condutores metálicos ou grafite), um medidor da **tensão** elétrica aplicada a esses eletrodos (como um voltímetro, ligado em paralelo com o gerador), um medidor de **intensidade de corrente** elétrica (amperímetro, ligado em série com o gerador) e uma **chave** (interruptor elétrico). O material contido na cuba é um líquido eletrolítico, que pode ser um sal fundido ou uma solução aquosa contendo íons.

Quando o interruptor é ligado, ocorrem os seguintes fenômenos:

- O gerador elétrico estabelece uma determinada tensão entre os eletrodos, criando-se um campo elétrico no meio eletrolítico.
- Os elétrons que saem do gerador **chegam ao cátodo (eletrodo negativo) da cuba eletrolítica**.
- Os cátions do meio eletrolítico migram para o cátodo e aceitam elétrons, ocorrendo o processo de redução catódica.
- Os ânions do meio eletrolítico migram para o ânodo, para

entregar elétrons. No ânodo, ocorre o processo de oxidação anódica.

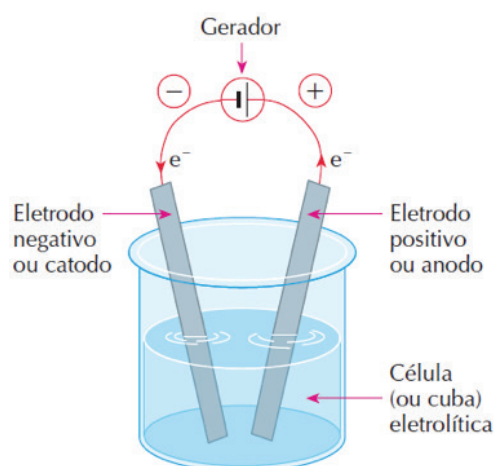
- Os elétrons **saem do ânodo (eletrodo positivo) da cuba eletrolítica** e retornam para o gerador, completando-se o circuito elétrico.

Seja numa eletrólise, seja numa pilha, o cátodo é **sempre** o eletrodo por onde chegam elétrons e ânodo é sempre o eletrodo por onde saem os elétrons. As polaridades, no entanto, são invertidas, o que é fácil de compreender, uma vez que a pilha é um gerador **elétrico**, enquanto que o processo de **eletrólise** é um receptor (consumidor) elétrico.

Os processos de redução catódica e de oxidação anódica numa eletrólise são chamados de **reações primárias** da eletrólise. Qualquer outra reação que possa ocorrer posteriormente é uma **reação secundária**.

Na figura a seguir, utilizamos um esquema para representar uma eletrólise. É importante compreender que:

- Os medidores elétricos e o interruptor não foram indicados no sentido de simplificar a figura.
- O círculo na cor vermelha simboliza o **gerador** de corrente contínua. A barra maior representa o polo positivo da pilha (ânodo da pilha), por onde chegam os elétrons. A barra menor representa o polo negativo da pilha (ânodo), por onde saem os elétrons.
- O trecho em cor azul mostra a cuba de eletrólise, os dois eletrodos e o meio eletrolítico.
- Observe as setas de saída e de chegada dos elétrons tanto no gerador quanto na cuba. As linhas curvas em vermelho indicam o movimento de elétrons em relação ao gerador. Os elétrons saem do ânodo da pilha (ou da cuba) e chegam no cátodo da cuba (ou da pilha).
- No interior do meio eletrolítico, a corrente é conduzida pelo movimento dos íons em sentidos contrários. Não esqueça que os elétrons não sabem nadar.



FELTRE, R. Química, volume 2. São Paulo: Moderna, 2004.

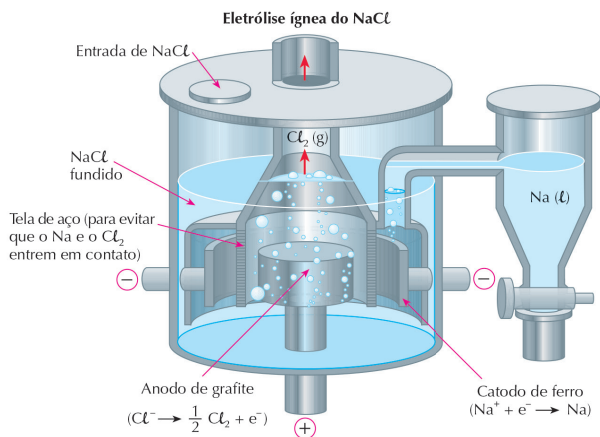
## ★ AS ELETROLÍSES ÍGNEAS

A substância iônica (sal, ou hidróxido, encontra-se fundida, em temperaturas geralmente elevadas. Para existir condução elétrica num meio, deve haver íons com **liberdade de movimento**.

A eletrólise ígnea é empregada na obtenção dos metais alcalinos, alcalinos terrosos e alumínio, uma vez que os cátions dessas não sofrem redução catódica em solução aquosa. Os eletrodos usados são quase sempre de ligas metálicas ou de

grafite.

A figura mostra a cuba eletrolítica industrial (Célula Downs) de produção de sódio metálico.

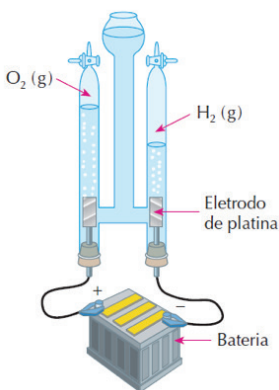
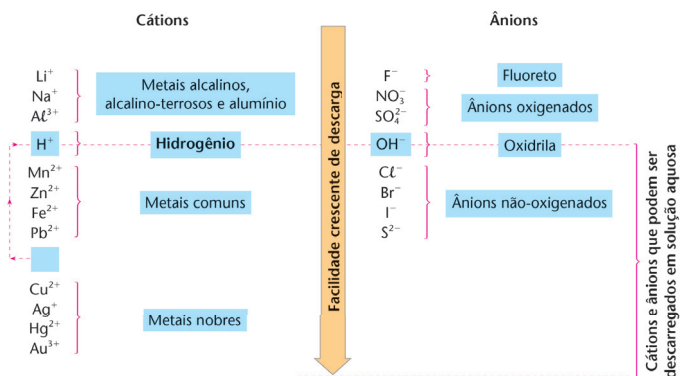


FELTRE, R. Química, volume 2. São Paulo: Moderna, 2004.

### ★ AS ELETRÓLISES AQUOSAS

Neste tipo de eletrólise, deve-se considerar tanto os íons provenientes do soluto, como também os íons da água (H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>). Geralmente são utilizados eletrodos inertes como platina e ouro, que não reagem com qualquer espécie durante o processo. Os mais utilizados são: grafite e platina.

Devido a essa concorrência dos íons do soluto com os íons da água, podemos ter reações primárias diferentes. A experiência mostra que as reduções dos cátions e a oxidação dos ânions obedecem à sequência dada abaixo:



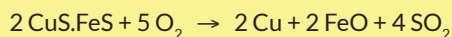
Decomposição eletrolítica da água a partir de uma solução aquosa de KOH.

### ★ ELETRÓLISES COM ELETRODOS ATIVOS

Algumas eletólises são conduzidas com eletrodos ativos, isto é, eletrodos que participam da redução catódica, ou da oxidação anódica, ou dos dois processos. Os dois casos que merecem destaque são a refinação eletrolítica do cobre e a galvanoplastia.

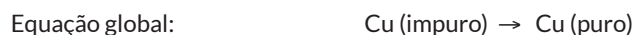
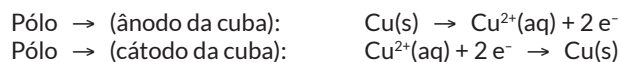
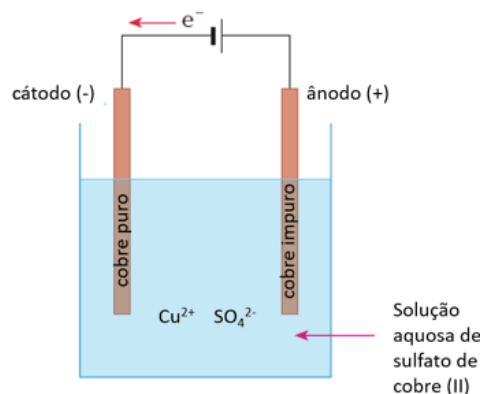
#### REFINAÇÃO ELETROLÍTICA DO COBRE

A metalurgia do cobre é iniciada pelo aquecimento do minério de calcopirita sob uma corrente de ar, num processo conhecido como **ustulação**:



O cobre metálico obtido na ustulação é impuro, sendo refinado posteriormente através da eletrólise aquosa, de acordo com a figura a seguir:

O cobre impuro deve ser o eletrodo positivo (ânodo), enquanto uma pequena peça de cobre puro deve ser o cátodo. A solução aquosa é de sulfato de cobre (II), de cor azul. As reações que ocorrem nas superfícies dos eletrodos são representadas logo abaixo da figura:



A placa de cobre impuro se desgasta e os íons Cu<sup>2+</sup> passam deste local para a solução, substituindo um número igual de cátions Cu<sup>2+</sup> que migram da solução para o cátodo (placa de cobre puro).

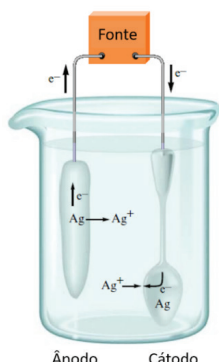
Alguns pontos merecem destaque no processo:

- (1) a massa do ânodo vai diminuindo com o tempo;
- (2) a massa do cátodo vai aumentando com o tempo;
- (3) a concentração de cátions de Cu<sup>2+</sup>(aq) na solução permanece constante.
- (4) forma-se uma lama anódica no fundo da cuba à medida que o ânodo vai reagindo. A lama é posteriormente processada para a obtenção de metais nobres como prata, ouro etc.

Por processos semelhantes ao do cobre, são purificados outros metais que se oxidam mais facilmente que a água, como zinco, cobalto e níquel.

#### Galvanoplastia

Consiste no revestimento de um metal M com um metal M', onde o último pode ser prata (pratear), níquel (niquelar), cobre(cobrear) etc. O metal M (quase sempre o ferro) deve atuar como cátodo, e o metal M' usado no recobrimento, atua como ânodo. Observe a figura abaixo:



ZUMDAHL, S. S.; ZUMDAHL, S. A.; DECOSTE, D.J. Chemistry. Boston: Cengage Learning, 2016.

### ★ AS LEIS DA FARADAY DA ELETRÓLISE

Em 1909, Milikan determinou que a carga elétrica de um elétron é igual a  $1,6 \times 10^{-19}$  C. Logo, a carga de 1mol de elétrons equivale a, aproximadamente, 96500 C. Essa carga de 1 mol de elétrons é denominada constante de Faraday (1 F).

#### Relações Importantes da Física

$$Q = i \cdot t \quad \text{e} \quad Q = n \cdot e$$

- onde: Q: carga elétrica (em coulombs);  
 i: intensidade da corrente (em ampères);  
 t: tempo (em segundos);  
 n: número de elétrons;  
 e: carga elétrica elementar.

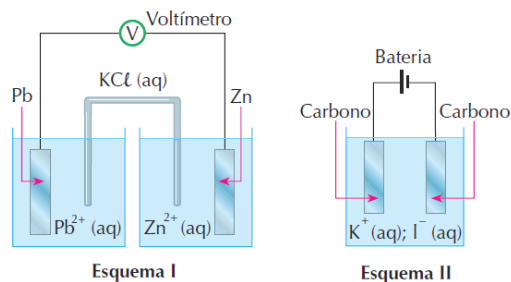
A primeira lei de Faraday estabelece que a massa da substância depositada, ou liberada, num eletrodo, é diretamente proporcional à carga que chega ou que sai da cuba. A segunda lei afirma que, numa ligação de cubas em série, a carga que chega no cátodo da primeira delas deve ser igual à carga que sai do ânodo da última.

Quando você escreve a equação que ocorre na superfície do eletrodo, indica o número de elétrons participantes. Assim, ao tratar de quantidades maiores, a equação permite conhecer o número de Faradays envolvidos. Empregando-se esse raciocínio é possível resolver problemas de eletrólises sem o uso das leis de Faraday. Por exemplo, no processo de obtenção de alumínio, cada cátion "reage" com 3 elétrons para produzir 1 átomo do metal. Desse modo, 1 mol de cátions "reage com 3 Faradays para produzir 3 mols de átomos do metal, ou seja,  $3 \times 27 = 81$  gramas. Lembre-se que cada Faraday é igual a 96.500 coulombs e que o número de coulombs pode ser calculado pelo produto da corrente pelo tempo (em segundos).

## QUESTÕES ORIENTADAS

### QUESTÃO 01

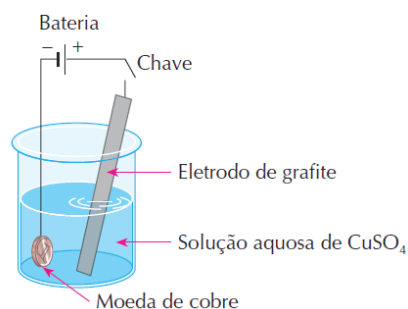
As figuras mostram duas montagens eletroquímicas em laboratório:



Observando-se os esquemas, identifique o gerador e o consumidor de energia elétrica, respectivamente.

### QUESTÃO 02

A figura abaixo mostra um esquema utilizado para recuperar moedas de cobre antigas, parcialmente oxidadas.



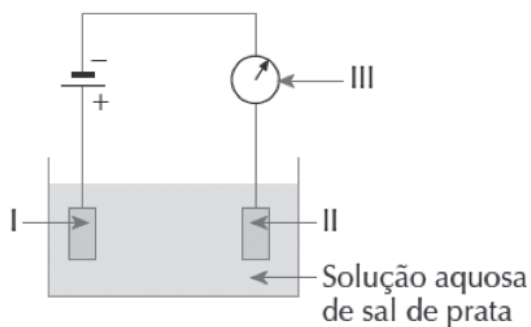
- Qual o nome dado a esse processo?
- O que ocorre na superfície da moeda?
- A concentração dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$  aumenta ou diminui?

### QUESTÃO 03

Uma célula eletrolítica industrial, para produzir alumínio, utiliza uma corrente de 19.300 A. Admitindo uma eficiência de 90% no processo industrial, calcule a produção diária do metal, expressa em quilogramas.

### QUESTÃO 04

Deseja-se pratear eletroliticamente um objeto de cobre e controlar a massa de prata depositada no objeto, foi montada a aparelhagem esquematizada na figura a seguir:



Nessa figura, I, II e III são o que, respectivamente?

Discutir sobre o significado dos itens I, II e III.

### QUESTÃO 05

Um químico quer extrair todo o ouro contido em 68,50 g de cloreto de ouro (III) di-hidratado,  $\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , através da eletrólise de solução aquosa do sal. Identifique a massa de ouro obtida, após a redução de todo o metal

(Dados: massas molares:

$\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 342,5 \text{ g/mol}$ ;  $\text{Au} = 200,0 \text{ g/mol}$ ).

### REVISÃO NA PLATAFORMA



**AULAS** 10



2 FÍSICO-QUÍMICA  
2.6 Eletroquímica

APOSTILAS: 1 resumo + 20 questões

EXERCÍCIOS ONLINE: 30 questões

CAIU NO ENEM: 02 questões

CAIU NA CONSULTEC + STRIX: 33 questões