



Eletroquímica

Energia elétrica, de onde vem?

A energia elétrica é obtida da conversão de outras formas de energia, como nas usinas hidrelétricas, termelétricas e nucleares, do vento, das mares e outros.

Existe uma maneira bastante convencional de se gerar energia elétrica, através das reações químicas nas pilhas e baterias. Sendo esta parte da química chamada de eletroquímica.

Pilhas

É um dispositivo que aproveita a transferência de elétrons de uma reação de oxirredução e propicia o aparecimento de uma corrente elétrica através de um condutor. A pilha tem a função de gerar energia elétrica através de um processo químico.

A pilha idealizada e construída utilizada como modelo é a de John F. Daniell formada por uma barra de zinco e outra de cobre, unidas por um fio metálico. Essas barras eram chamadas de eletrodos.

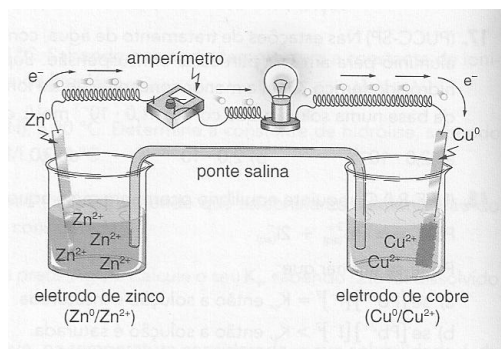


Figura 1

Na pilha de Daniell (Figura 1) os dois eletrodos metálicos eram unidos externamente por um fio condutor, e as duas semicelas eram unidas por uma ponte salina, contendo uma solução saturada de $K_2SO_4(aq)$. A corrente elétrica é contrária ao fluxo de elétrons. A ponte salina que é um tubo de vidro que contém gelatina saturada com um sal que tem a função de balancear as cargas deficientes dos eletrodos, não participando da reação. Sem a ponte salina, a pilha não funciona.

Observando a pilha, notamos:

- A lâmpada acende, o que prova a existência de corrente elétrica, pois os elétrons percorrem o circuito;
- Após certo tempo, a barra de zinco diminui de tamanho, ao passo que a de cobre torna-se maior;
- A solução de zinco fica mais concentrada (mais azul), pois os íons de zinco da barra passam para a solução na forma iônica, enquanto que a solução de cobre fica mais diluída, pois os íons de cobre estão saindo da solução;
- O amperímetro acusa um fluxo de elétrons pelo circuito externo, da barra de zinco para a de cobre.

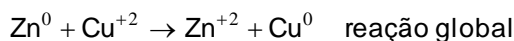
Quando a solução do eletrodo de zinco fica com cor mais intensa, tem-se o seguinte processo:



Ao mesmo tempo em que no eletrodo de cobre acontece a seguinte etapa:



Ao somarmos as duas equações acima, teremos a equação global do processo

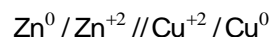


No eletrodo em que ocorre a oxidação é chamado de anodo (pólo negativo e lado esquerdo da pilha), enquanto onde ocorre a redução, cátodo (pólo positivo e lado direito).

No anodo ocorre o aumento do número de elétrons livres na placa metálica, perda de massa do eletrodo devido à corrosão e aumento da concentração da solução.

Já no cátodo ocorre a diminuição do número de elétrons livres na placa metálica, aumento de massa do eletrodo e diluição da solução do eletrodo.

Além do desenho esquemático, mostrado na Figura, a pilha pode ser representada através da seguinte notação, sempre do anodo para o cátodo, ou do eletrodo emissor para o receptor de elétrons:



O símbolo "//" da notação da pilha indica a presença de ponte salina ou parede porosa.



A pilha para ocorrer deve obedecer a ordem de reatividade que é separada para metais e não metais.

Para os metais temos: *Alcalinos > Alacinos terrosos > Al > Mn > Zn > Cr > Fe > Co > Ni > Sn > Pb > H > Bi > Cu > Hg > Ag > Pt > Au.*

Já para os não metais, temos a seguinte ordem de reatividade para doarem elétrons: *I > Br > Cl > F*

Potencial do eletrodo

A tendência a deslocar o equilíbrio num dos sentidos foi denominado de potencial de eletrodo, simbolizado pela letra "E", e pode ser de dois tipos:

- Potencial de oxidação (E_{oxid}): tendência de deslocar o equilíbrio no sentido da oxidação;
- Potencial de redução (E_{red}): tendência de deslocar o equilíbrio no sentido da redução.

Esses potenciais são medidos na temperatura de 25°C em solução com concentração de 1 mol/L e à pressão de 1 atm. Nessas condições o potencial é chamado de potencial normal de eletrodo, simbolizado por E^0 , e o eletrodo padrão escolhido foi o de hidrogênio sendo a unidade de medida volt (V). A esse potencial de hidrogênio adotou-se o valor de potencial nulo.

Na pilha apresentada ($Zn^0/Zn^{+2} // Cu^{+2}/Cu^0$), o Cu^{+2} tem maior potencial de redução, enquanto que o zinco apresenta o maior potencial de oxidação.

Será medido agora o potencial normal do eletrodo de zinco e depois o de cobre, de acordo com a Figura 2. O potencial de redução do zinco foi de 0,76 V, indicando que o movimento de elétrons é do eletrodo Zn^0/Zn^{2+} , indicando uma oxidação.

Como o eletrodo de zinco tem uma maior tendência de se oxidar, logo o sinal de seu potencial é positivo, então a sua capacidade em se reduzir é menor.

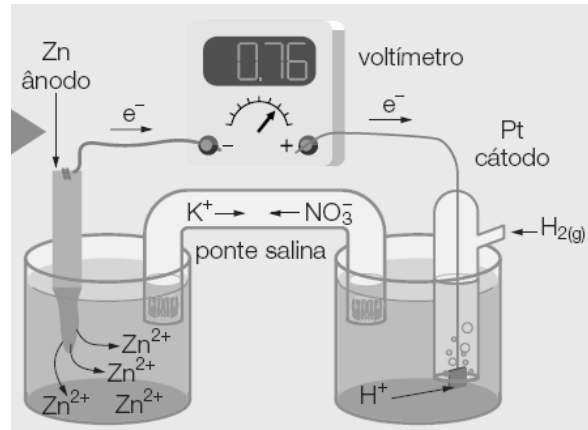


Figura 2

Os potenciais de redução e suas respectivas semi-reações de redução para diferentes elementos químicos estão relacionados na tabela abaixo:

Tabela de potenciais de redução (E_{red}^0) com solução aquosa a 25 °C (em V)		
$Li^+_{(aq)} + e^-$	\longrightarrow	$Li(s)$ -3,04
$K^+_{(aq)} + e^-$	\longrightarrow	$K(s)$ -2,94
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$Ca(s)$ -2,87
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$Mg(s)$ -2,36
$Al^{3+}_{(aq)} + 3 e^-$	\longrightarrow	$Al(s)$ -1,68
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$Zn(s)$ -0,76
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$Fe(s)$ -0,41
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$Ni(s)$ -0,24
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$Sn(s)$ -0,14
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$Pb(s)$ -0,13
$2 H^+_{(aq)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$H_2(g)$ 0,00
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$Sn^{2+}_{(aq)}$ +0,15
$Cu^{2+}_{(aq)} + e^-$	\longrightarrow	$Cu^+_{(aq)}$ +0,16
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$Cu(s)$ +0,34
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^-$	\longrightarrow	$Fe^{2+}_{(aq)}$ +0,77
$Ag^+_{(aq)} + e^-$	\longrightarrow	$Ag(s)$ +0,80
$Br_{2(l)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$2 Br^-_{(aq)}$ +1,10
$O_{2(g)} + 4 H^+_{(aq)} + 4 e^-$	\longrightarrow	$2 H_2O$ +1,23
$Cl_{2(g)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$2 Cl^-_{(aq)}$ +1,36
$Au^{3+}_{(aq)} + 3 e^-$	\longrightarrow	$Au(s)$ +1,50
$F_{2(g)} + 2 e^-$	\longrightarrow	$2 F^-_{(aq)}$ +2,89

Cálculo da diferença de potencial (ddp)

A diferença de potencial (ddp) está relacionada com a capacidade de gerar corrente elétrica, e esta por sua vez está relacionada com a capacidade dos eletrodos envolvidos na reação.

Os valores fornecidos na tabela estão voltados para o potencial de redução das espécies, isto é, capacidade de um eletrodo de receber elétrons.



Para se obter a equação global de uma pilha devemos seguir os seguintes passos:

- Manter a equação de maior E_{red}^0 ;
- Inverter a equação de menor E_{red}^0 ;
- Se necessário, multiplicar as equações por números adequados para igualar o número de elétrons perdidos com o número de elétrons ganhos, ou seja, balanço de cargas;
- Somar os membros para obter a equação global.

Feito isso, podemos calcular a **ddp** (ΔE^0 ou força eletromotriz, **fem**) através da seguinte fórmula:

$$\Delta E^0 = E_{\text{oxid}}^0 + E_{\text{red}}^0 \quad \text{ou} \quad \Delta E^0 = E_{\text{oxid}}^0 (\text{maior}) - E_{\text{red}}^0 (\text{menor})$$

Assim para a pilha de Daniell, teremos:

$$\text{Eletrodo Zn}^0/\text{Zn}^{2+}: E_{\text{oxid}}^0 = 0,76 \text{ V ou } E_{\text{red}}^0 = -0,76 \text{ V}$$

$$\text{Eletrodo Cu}^{2+}/\text{Cu}^0: E_{\text{red}}^0 = 0,34 \text{ V}$$

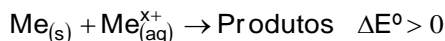
$$\Delta E^0 = E_{\text{oxid}}^0 + E_{\text{red}}^0 \rightarrow 0,76 + 0,34 = 1,10 \text{ V}$$

$$\Delta E^0 = E_{\text{oxid}}^0 (\text{maior}) - E_{\text{red}}^0 (\text{menor}) \rightarrow 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

Pilhas e Espontaneidade

As reações que ocorrem em uma pilha são espontâneas, pois a espontaneidade de uma reação de oxirredução está diretamente associada à voltagem da pilha formada quando ânodo e cátodo são colocados em contato.

Então para reações espontâneas, teremos:



E para reações não espontâneas



Com isso podemos prever antes de se fazer a experiência se uma pilha vai ocorrer ou não, somente, analisando o diferencial de potencial entre os eletrodos.

As pilhas após usadas, causam graves transtornos ao meio ambiente, devido a contaminação por metal pesado. Pela Resolução do CONAMA, as pilhas devem ser fabricadas com no máximo 0,010% de Hg, 0,015% de Cd e 0,20% Pb, podendo desta forma ser colocadas em lixos doméstico em aterros licenciados.

Exercício resolvido: Análise os seguintes dados, e responda o que se pede.

Semi-reação	E_{red}^0 (V)
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^0$	-1,66
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$	-0,28

- Qual deles se reduz mais facilmente?
- Qual deles se oxida mais facilmente?
- Qual o melhor agente redutor?
- Qual o melhor agente oxidante?

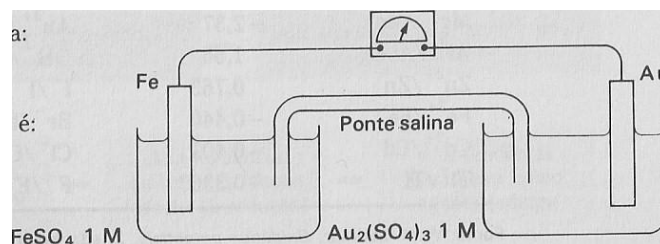
Resposta:

- Reduz-se com maior facilidade aquele que apresenta maior E_{red}^0 . Então os íons cobalto II se reduzem mais facilmente que os de alumínio III, pois $-0,28 \text{ V} > -1,66 \text{ V}$.
- Oxida-se com maior facilidade aquele que apresenta menor E_{red}^0 , então o alumínio se oxida mais facilmente que o cobalto, pois $1,66 \text{ V} < -0,28 \text{ V}$.
- O melhor agente redutor é aquele que se oxida mais facilmente, sendo este o Al^0 .
- O melhor agente oxidante é aquele que se reduz mais facilmente, sendo este o Co^{2+} .

Exercício resolvido: (PUC-MG) Observe a célula eletroquímica e considere os seguintes potenciais de redução e responda o que se pede:

$$E_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ V} \quad E_{\text{Au}^{3+}, \text{Au}^0}^0 = 1,50 \text{ V}$$

- Qual a reação catódica?
- Qual a reação anódica?
- A reação global da célula
- A ddp da célula

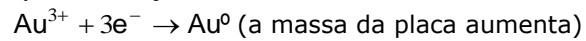


Resposta

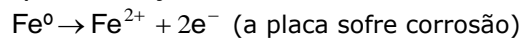
No eletrodo de ouro (maior E_{red}^0) haverá o fenômeno da redução. Ele será o cátodo (cargas positivas). No eletrodo de ferro (menor E_{red}^0) teremos o fenômeno da oxidação. Ele será o ânodo (cargas negativas).



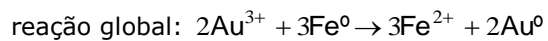
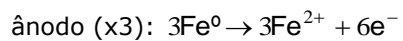
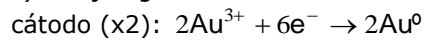
a) Semi reação catódica



b) Semi-reação anódica



c) Reação global



d) cálculo da ddp:

$$\Delta E^0 = E_{\text{red}}^0 + E_{\text{oxid}}^0 \rightarrow 1,50 - (-0,44) = 1,99\text{V}$$