

# Eletrólise

É a parte da química que estuda não só os fenômenos envolvidos na produção de corrente elétrica a partir da transferência de elétrons ocorrida em reações de oxirredução, mas também a utilização de corrente elétrica na produção de reações de oxirredução.

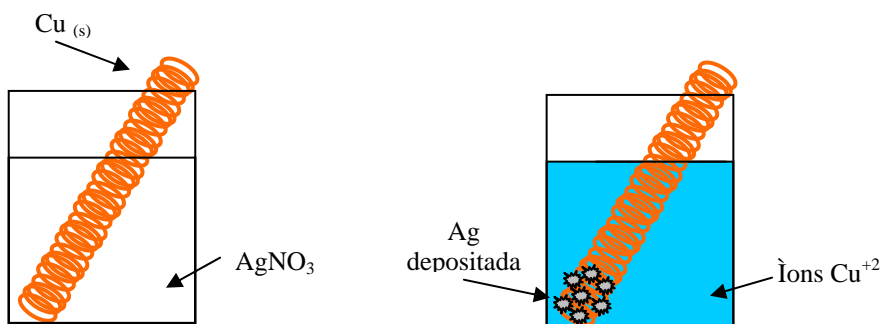
A eletroquímica é ser dividida em duas partes:

- Pilhas
- Eletrólise

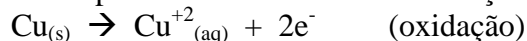
## PILHAS

**Pilha** é qualquer dispositivo no qual uma reação de oxirredução espontânea produz corrente elétrica.

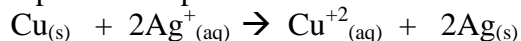
Quando introduzimos um fio de cobre em uma solução aquosa de nitrato de prata, observe o que acontece:



Nesse processo ocorre duas semi-reações:



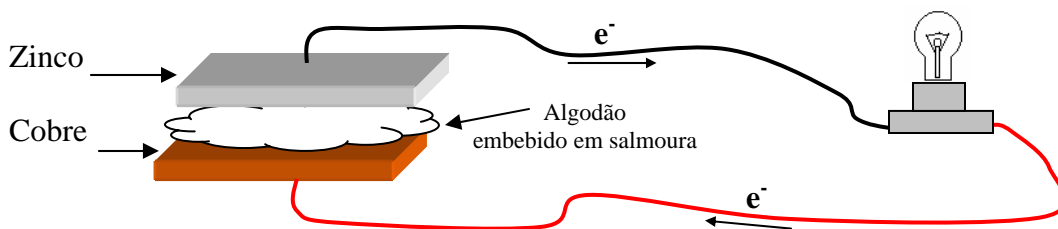
Os íons  $\text{Ag}^{+}$  retiram elétrons dos átomos de cobre (Cu) e transformam-se em prata metálica (Ag), que se deposita sobre o fio. Os átomos de cobre (Cu), ao perderem elétrons, originam íons  $\text{Cu}^{+2}$ , que passam para a solução, tornando-a azulada. Essa reação é um processo espontâneo e pode ser representada por:



Se utilizarmos um condutor externo ligando a região onde ocorre a redução com a região onde ocorre a oxidação, pode-se produzir corrente elétrica pela passagem dos elétrons por um fio.

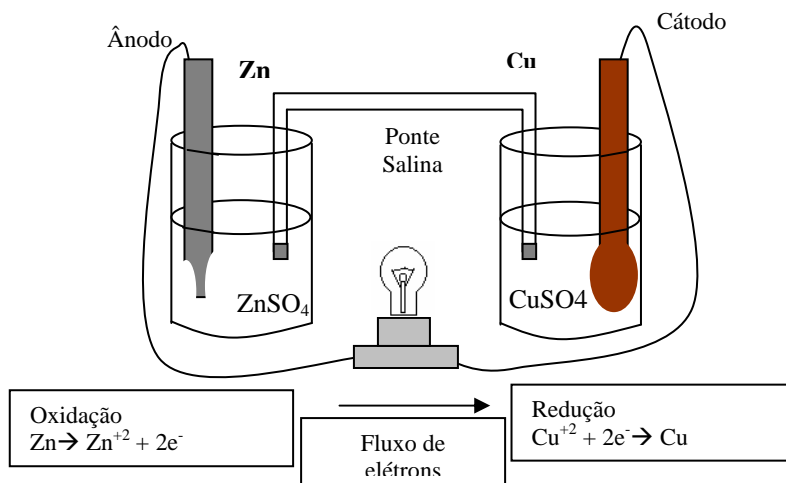
Esse procedimento foi utilizado pela primeira vez por Alessandro Volta em 1800.

Essa foi a primeira **pilha elétrica**.



As duas **placas metálicas** (chamadas de eletrodos) e o **algodão** (embebido em uma solução eletrolítica, ou seja, que conduz corrente elétrica) formam uma **célula ou cela eletrolítica**.

Em 1836, John Frederick Daniell construiu uma pilha semelhante, porém com duas células eletrolíticas, aumentando a eficiência da pilha. Observe:



**A reação Global é a soma das semi-reações:**  $\text{Zn}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$

**Alguns conceitos importantes:**

**Cátodo** é o eletrodo no qual há redução (ganho de elétrons). É o pólo **positivo** da pilha.

**Ânodo** é o eletrodo no qual há oxidação (perda de elétrons). É o pólo **negativo** da pilha.

Os elétrons saem do **ânodo** (pólo **negativo**) e entram no **cátodo** (pólo **positivo**) da pilha.

**Obs.:** A ponte salina funciona para impedir que as soluções se misturem e, através de uma corrente iônica, mantê-las eletricamente neutras. Por ela passam cátions e ânions para as células eletrolíticas.

A placa onde ocorre oxidação sofre um desgaste pela saída do metal para a solução. A placa onde ocorre redução sofre um aumento de seu volume pela deposição do metal reduzido.

**A IUPAC recomenda que seja utilizada a seguinte representação:**

**Ânodo/Solução do ânodo//Solução do cátodo/Cátodo**

**Exemplo:** Pilha de Daniell  $\rightarrow \text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

Hoje, com o avanço tecnológico, existem vários tipos de pilhas e baterias.

Exemplos:

<b>Pilhas comerciais</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pilha seca comum (<i>Leclanché</i>)</li> <li>• Pilha alcalina comum</li> <li>• Pilha de mercúrio</li> <li>• Bateria de níquel-cádmio</li> <li>• Bateria de chumbo</li> <li>• Pilha de combustível</li> </ul>

## POTENCIAL DAS PILHAS:

Apesar de qualquer íon ter a tendência de receber elétrons, ou seja, sofrer redução, observamos na pilha de Daniell que os íons  $\text{Cu}^{+2}$  são os que sofrem redução.

Podemos concluir então que existem íons que possuem maior tendência de receber elétrons quando comparado com outros.

Essa tendência de receber elétrons é denominada de **POTENCIAL DE REDUÇÃO** ( $E_{\text{red}}$ ).

Se algum íon está recebendo elétrons em uma pilha, é porque outro íon está perdendo elétrons. A tendência de perder elétrons, ou seja, sofrer oxidação, é denominada de **POTENCIAL DE OXIDAÇÃO** ( $E_{\text{oxi}}$ ).

## ELETRODO PADRÃO

**Eletrodo padrão** é aquele no qual as concentrações das substâncias em solução é igual a 1 mol/L e a temperatura é de 25°C.

No caso de um gás participar do eletrodo, sua pressão deve ser igual a 1 atm.

Por convenção, o potencial padrão de eletrodo do hidrogênio é igual a zero e o seu potencial padrão de redução é igual a zero:



Obs.: A IUPAC recomenda utilizar a expressão *potencial de redução*.

A medida do potencial padrão de redução de um dado eletrodo padrão é feita medindo-se a ddp de uma pilha padrão na qual uma das semipilhas é um eletrodo padrão de hidrogênio e a outra é o eletrodo padrão cujo  $E_{\text{red}}^0$  se quer medir. A unidade de “E” é o Volt (V) ou o elétronVolt (eV).

- Quanto **maior** for o  $E_{\text{red}}^0$ , **mais fácil** será a redução e **mais forte** será o oxidante.
- Quanto **menor** for o  $E_{\text{red}}^0$ , **mais difícil** será a redução e **mais fraco** será o oxidante.
- Quanto **maior** for o  $E_{\text{red}}^0$ , **mais difícil** será a oxidação e **mais fraco** será o redutor.
- Quanto **menor** for o  $E_{\text{red}}^0$ , **mais fácil** será a oxidação e **mais forte** será o redutor.

Na pilha, existirá sempre uma reação de oxidação e uma reação de redução. A semi-reação que possuir o maior potencial de redução é a que sofrerá a redução. Nesse caso, a outra reação deve ser invertida, e seu potencial de redução deve ter o seu sinal também invertido, já que essa sofrerá oxidação. Esse novo potencial é o potencial de oxidação

**Obs.:** O potencial de redução é numericamente igual ao potencial de oxidação, com o sinal contrário.

A reação global terá um valor de “ $\Delta E$ ”, que é a soma dos “ $E^0$ ” de cada reação.

$$\Delta E = E_{\text{red}}^0 + E_{\text{oxi}}^0$$

Se invertermos a reação mas considerarmos os potenciais normais de oxidação ou redução, teremos:

$$\Delta E = (E_{\text{red}}^0 \text{ maior}) - (E_{\text{red}}^0 \text{ menor}) \text{ ou então } \Delta E = (E_{\text{oxi}}^0 \text{ maior}) - (E_{\text{oxi}}^0 \text{ menor})$$

Uma pilha irá funcionar quando  $\Delta E > 0 \rightarrow$  reação espontânea

MENOR $E_{\text{red}}^0$	fluxo de elétrons → reação espontânea ( $\Delta E < 0$ )	MAIOR $E_{\text{red}}^0$
	fluxo de elétrons ← reação não-espontânea ( $\Delta E > 0$ )	

Marcelo Queiroz