

Química



Aula 10 – Físico-Química: Eletroquímica

Elaborado e editado por: Eduarda Boing Pinheiro e Gabriela Rosângela dos Santos

Agora vamos estudar um pouco sobre a eletroquímica!

A eletroquímica é uma área da química que estuda, prioritariamente, o funcionamento de pilhas e o processo de eletrólise. Nas pilhas, acontecem reações químicas que geram uma variação positiva de energia elétrica, e esse é um processo espontâneo. A eletrólise, pelo contrário, não acontece espontaneamente, uma vez que precisa de energia (corrente elétrica) para impulsionar reações químicas. A Figura 1 mostra um esquema da relação entre pilha e eletrólise.

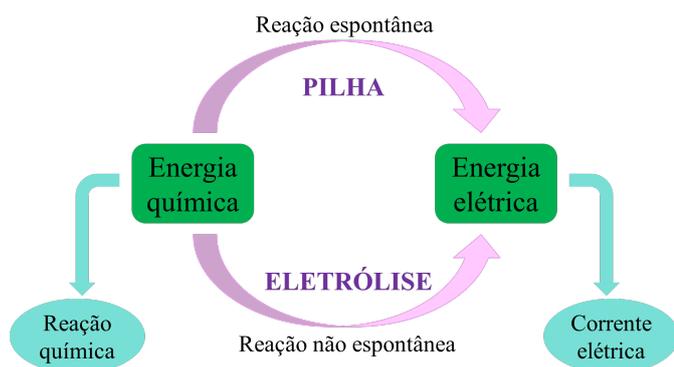


Figura 1: Esquema do comportamento de pilhas e eletrólises.

Os processos que ocorrem em pilhas e na eletrólise envolvem reações de oxirredução (ou reações redox). Essas reações se caracterizam pela transferência de elétrons entre as espécies envolvidas, através de uma variação no seu número de oxidação (NOX).

Na transferência de elétrons de uma espécie para outra, a espécie que perde elétrons sofre um processo denominado **oxidação**, tendo o seu NOX aumentado (porque perde elétrons, os quais têm carga negativa). O processo contrário a esse é dito **redução**, no qual os compostos recebem os elétrons perdidos pela outra espécie da reação, tendo o seu número de oxidação diminuído, uma vez que os elétrons têm carga negativa.

As espécies que sofrem oxidação são chamadas de **agente redutor**. Isso pode parecer estranho, porque elas recebem o nome contrário ao processo que sofrem. Mas isso acontece dessa forma, porque ao oxidarem, elas provocam a redução de outro composto e por isso recebem esse nome. Da mesma forma, quem reduz ocasiona na oxidação de outra substância, recebendo o nome de **agente oxidante**.

O NOX representa a carga elétrica dos átomos presentes em uma substância. Nas ligações iônicas esse número indica a quantidade de elétrons que o átomo cedeu ou ganhou. No caso das ligações covalentes, essa é a quantidade de elétrons que seria cedida ou recebida pelos átomos, se as ligações fossem rompidas e os elétrons ficassem com os átomos mais eletronegativos. Nas substâncias simples, o NOX é sempre igual a zero, e o NOX de íons monoatômicos é sempre igual à sua carga elétrica.

Para determinar o NOX de substâncias, devemos considerar que a soma do NOX de cada elemento é igual à carga total da espécie. Além disso, devemos

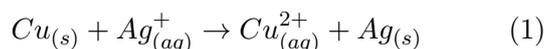
imaginar que os átomos de uma molécula ou íon poliatômico estão na forma iônica (mesmo que não seja o caso). Alguns elementos têm carga variável, de acordo com o tipo de ligação que fazem e também com os átomos aos quais estão ligados. Outros têm carga fixa em determinadas situações, e podem ser vistos na Tabela 1.

Elementos	Situação	NOX
Metais alcalinos	Em substâncias compostas	+1
Metais alcalinoterrosos	Em substâncias compostas	+2
Prata	Em substâncias compostas	+1
Zinco	Em substâncias compostas	+2
Alumínio	Em substâncias compostas	+3
Enxofre	Em sulfetos (quando o enxofre é mais eletronegativo)	-2
Halogênios	Em haletos (quando o haleto é mais eletronegativo)	-1
Hidrogênio	Ligado a ametais (quando o hidrogênio é o menos eletronegativo)	+1
	Ligado a metais (quando o hidrogênio é o mais eletronegativo)	-1
Oxigênio	Na maioria das substâncias compostas	-2
	Em peróxidos	-1
	Em fluoretos	+2 ou +1

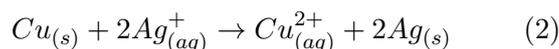
Tabela 1: Número de oxidação de alguns elementos.

Em reações de oxirredução, todos os elétrons perdidos pela espécie que está sendo oxidada são transferidos para a espécie que está sendo reduzida. Os elétrons apresentam carga e , por isso, a carga total dos reagentes deve ser igual à dos produtos. É nesse princípio que se baseia o balanceamento químico dessas reações. Observe o exemplo abaixo (Equação 1) para visualizar como se procede para balancear uma equação de oxirredução.

Ex:



Se analisarmos o número de átomos de cada espécie da Equação 1 em ambos os lados, podemos acreditar que ela esteja balanceada. No entanto, a carga total dos produtos é diferente da dos reagentes. Observe que cada átomo de cobre cedeu dois elétrons, mas a prata só recebeu um. No entanto, isso não pode acontecer, o que indica que a equação não está balanceada. Por isso, devemos balancear a carga conforme a Equação 2.



Dessa forma, todos os átomos e cargas da equação estão balanceados.

As reações de pilhas e de eletrólise acontecem no que chamamos de célula eletroquímica. Ela é um dispositivo o qual produz corrente elétrica através de reações químicas espontâneas (no caso de pilhas), ou utiliza de um circuito elétrico para potencializar reações químicas, quando se tem uma eletrólise.

1 Célula galvânica

As células galvânicas nada mais são do que os dispositivos que funcionam como pilhas. Elas são constituídas por dois eletrodos (ou condutores metálicos), que fazem contato elétrico com o conteúdo da célula, e um eletrólito (um meio condutor iônico dentro da célula). Nesse dispositivo, o **ânodo** é o eletrodo em que ocorre a oxidação e o **cátodo** é o eletrodo em que ocorre a redução.

Nesse caso, os elétrons são liberados pela meia-reação de oxidação no ânodo, passam pelo circuito externo e voltam a entrar na célula pelo cátodo, onde são usados pela meia-reação de redução.

Uma das células galvânicas mais conhecidas é a de Daniell. A Figura 2 mostra o seu funcionamento.

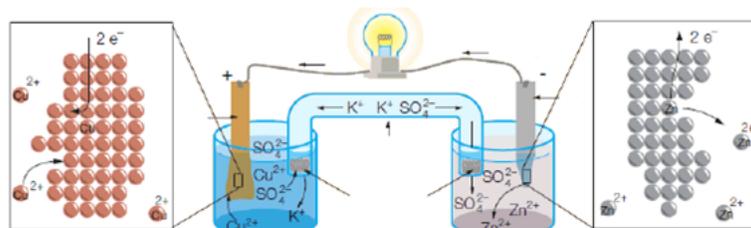
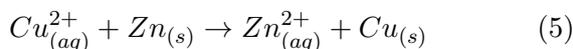
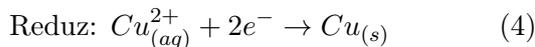
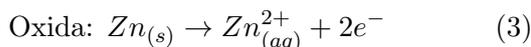


Figura 2: Pilha de Daniell. (Fonte: <https://querobolsa.com.br>)

As Equações 3 e 4 mostram quem oxida e quem reduz, respectivamente, na célula de Daniell. A Equação 5 mostra a equação global dessa pilha.

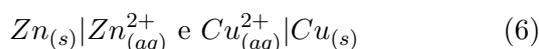


Vê-se, então, que o zinco é oxidado, porque cede elétrons, e o cobre é reduzido, porque ganha os elétrons. Ao passo em que a reação ocorre, a lâmina de zinco diminui e a do cobre aumenta. Isso ocorre porque o zinco sofre oxidação, perdendo 2 elétrons. Seu NOX varia de 0 para +2, ou seja, o zinco que era sólido ($Zn_{(s)}$) se torna íon presente em solução ($Zn_{(aq)}^{2+}$). O contrário ocorre com o cobre: os íons cobre da solução ($Cu_{(aq)}^{2+}$) reduzem e ganham 2 elétrons. Então eles se tornam sólido ($Cu_{(s)}$) e se depositam sobre a lâmina de cobre. O NOX varia de +2 para 0.

Nas pilhas, o cátodo é o polo positivo, e o ânodo é o polo negativo. Dessa forma, os elétrons saem do polo negativo (eletrodo que oxida) em direção ao polo positivo (eletrodo que reduz).

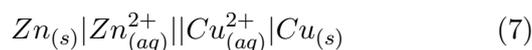
- Notação das células

Existe uma notação especial para especificar a estrutura dos compartimentos dos eletrodos e células galvânicas. Os eletrodos envolvidos na equação global da pilha de Daniell (Equação 5) podem ser escritos também de outra forma, como mostra a Equação 6.



Nessa representação, cada linha vertical indica uma interface, ou seja, meios diferentes. Nesse caso, a linha indica a separação entre metal e íons em solução de uma determinada espécie.

Na pilha de Daniell, há uma ponte entre as duas células, a qual é identificada como **ponte salina**. Essa ponte permite o fluxo de íons (mantém um equilíbrio de carga entre as células) e completa o circuito elétrico. Os íons utilizados não afetam as reações químicas envolvidas nesse processo. Essa ponte também deve ser mostrada nessa representação, e aparece através do símbolo “||” entre as duas espécies da reação. Veja a Equação 7.



Por convenção, o ânodo é sempre representado à esquerda do diagrama de barras.

- Como saber quem oxida e quem reduz?

A espécie que apresenta o menor potencial de redução (E°) irá oxidar, e a que apresentar o maior potencial de redução irá reduzir. Existem inúmeras tabelas que abordam o potencial de redução das espécies, como a tabela mostrada na Figura 3.

Oxidante	E_{RED}° (volts)
Li	-3,04
K	-2,94
Ba	-2,91
Ca	-2,87
Na	-2,71
Mg	-2,36
Al	-1,68
Zn	-0,76
Co	-0,28
Ni	-0,24
Pb	-0,13
H	0,00
Cu	0,34
Fe	0,77
Ag	0,80
Au	1,50



Figura 3: Potenciais de redução de alguns elementos em solução aquosa, a 25°C. (Fonte: <https://guiadoestudante.abril.com.br>)

Ex: O potencial de redução do zinco é $E^{\circ} = -0,76$ V e o do cobre é de $E^{\circ} = +0,34$ V. O cobre reduz, uma vez que tem maior potencial de redução, como já vimos na pilha de Daniell.

2 Célula eletrolítica

Como o nome sugere, as células eletrolíticas são os dispositivos em que acontece o processo de eletrólise. Nesse caso, utiliza-se energia elétrica para forçar reações químicas, uma vez que essas reações não são espontâneas.

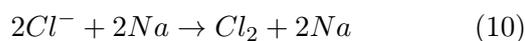
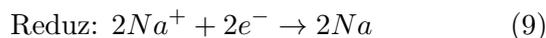
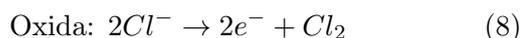
O arranjo das células eletrolíticas é diferente do arranjo das células galvânicas. Isso porque nas células eletrolíticas os dois eletrodos são inseridos no mesmo compartimento, juntamente com o eletrólito.

Da mesma forma que nas pilhas, na eletrólise, o eletrodo com o maior potencial de redução é o que irá reduzir, enquanto o outro eletrodo oxida. A diferença entre as duas células (galvânica e eletrolítica), no entanto, é dada de acordo com os polos do dispositivo. Isso porque na eletrólise o cátodo tem carga negativa e o ânodo apresenta carga positiva, ou seja, o contrário do que acontece nas pilhas. Então, os elétrons saem do polo positivo do dispositivo eletrolítico, pois é o eletrodo em que há a perda de elétrons (oxidação) e vão em direção ao polo negativo.

A eletrólise pode ser ígnea, quando a substância está fundida, ou aquosa, se estiver em meio aquoso.

- Eletrólise ígnea

Um exemplo desse tipo de eletrólise é a do cloreto de sódio fundido. Observa-se que nessa reação há formação de gás cloro no ânodo e de sódio metálico no cátodo. As Equações 8 e 9 mostram as semirreações do ânodo e do cátodo, respectivamente. A Equação 10 representa a equação global dessa reação.



A Figura 4 mostra uma ilustração desse processo eletrolítico.

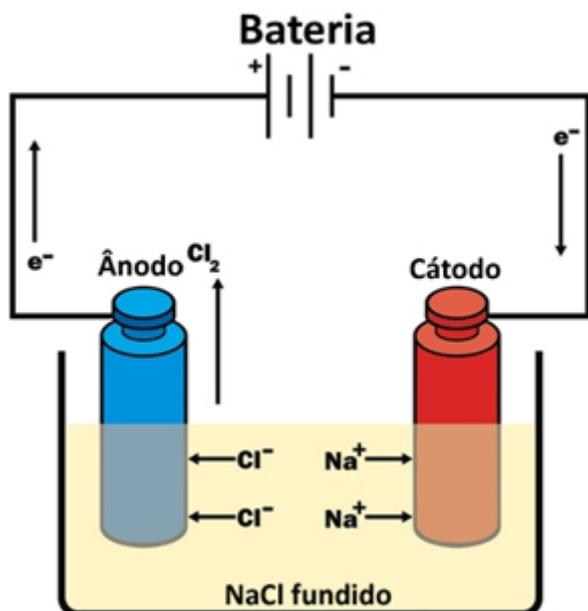
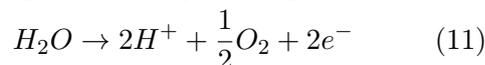


Figura 4: Eletrólise ígnea do NaCl. (Fonte: <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br>)

- Eletrólise aquosa

Em processos eletrolíticos em que há a presença de água deve-se tomar cuidado, uma vez que a própria água pode sofrer reações de oxidação e de redução, como mostram as Equações 11 e 12.

Semirreação de oxidação da água:



Semirreação de redução da água:



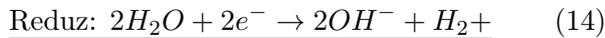
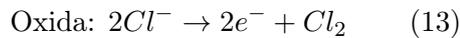
Por isso, em uma eletrólise aquosa, devemos identificar quem tem preferência de oxidação e de redução, uma vez que temos duas espécies que podem oxidar e duas que podem reduzir. A tabela abordada pela Figura 5 mostra a relação entre compostos para redução e oxidação.

Ordem decrescente de facilidade de descarga de cátions	Ordem decrescente de facilidade de descarga de ânions
<ul style="list-style-type: none"> • Au³⁺ • Pt²⁺ • Hg²⁺ • Ag¹⁺ • Cu²⁺ • Ni²⁺ • Cd²⁺ • Pb²⁺ • Fe²⁺ • Zn • Mn²⁺ • H₃O⁺ ou H⁺ • Al³⁺ Alumínio • Mg²⁺ • Na⁺ • Ca²⁺ Metais alcalinoterrosos • Ba²⁺ • K⁺ Metais alcalinos • Li⁺ • Cs⁺ 	<ul style="list-style-type: none"> • Cl⁻ • Br⁻ • I⁻ Ânions não oxigenados e o hidrogenossulfato • HSO₄⁻ • OH⁻ • NO₃⁻ • SO₄²⁻ Ânions oxigenados e o fluoreto • ClO₃⁻ • F⁻

Figura 5: Relações de preferência de redução e oxidação de espécies químicas. (Fonte: <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br>)

Para comparar a eletrólise ígnea do cloreto de sódio com a sua eletrólise aquosa, perceba que, no segundo caso, temos que determinar se o Na⁺ ou a água irá reduzir e também se o Cl⁻ ou a água irá oxidar. Com a tabela da Figura 5 podemos notar que a H₂O está mais propensa a oxidar do que o Na⁺,

mas que o íon cloreto tem maior potencial de redução do que o OH^- . Dessa forma, podemos escrever as semirreações de oxidação (Equação 13) e de redução (Equação 14) dessa reação. A equação global pode ser vista pela Equação 15.



Como na eletrólise ígnea, esse processo também forma gás cloro, mas não forma sódio metálico. Ao invés disso, forma gás hidrogênio e os íons Na^+ permanecem na forma de íons até o fim da reação.

3 Diferença de potencial (ΔE^o)

A partir dos valores de potencial de redução é possível calcular a diferença de potencial de células eletrolíticas e galvânicas. Esse cálculo é feito através da Equação 16.

$$\Delta E^o = E^o_{\text{reduz}} - E^o_{\text{oxida}} = E^o_{\text{cátodo}} - E^o_{\text{ânodo}} \quad (16)$$

Para uma célula galvânica, o ΔE^o será sempre positivo, o que é característico de reações espontâneas. As células eletrolíticas passam por um processo não espontâneo, por isso o valor da diferença de potencial é negativo, nesse caso.

4 Notas

1. _____
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____
6. _____
7. _____
8. _____
9. _____
10. _____
11. _____

12. _____
13. _____
14. _____
15. _____
16. _____
17. _____
18. _____
19. _____
20. _____
21. _____
22. _____
23. _____
24. _____
25. _____
26. _____
27. _____
28. _____
29. _____
30. _____
31. _____
32. _____
33. _____
34. _____
35. _____
36. _____
37. _____
38. _____
39. _____
40. _____
41. _____
42. _____
43. _____
44. _____
45. _____