



Prof. Ricardo Honda

<http://www.professorhonda.com.br>

Resumão do Hondinha

Pilhas

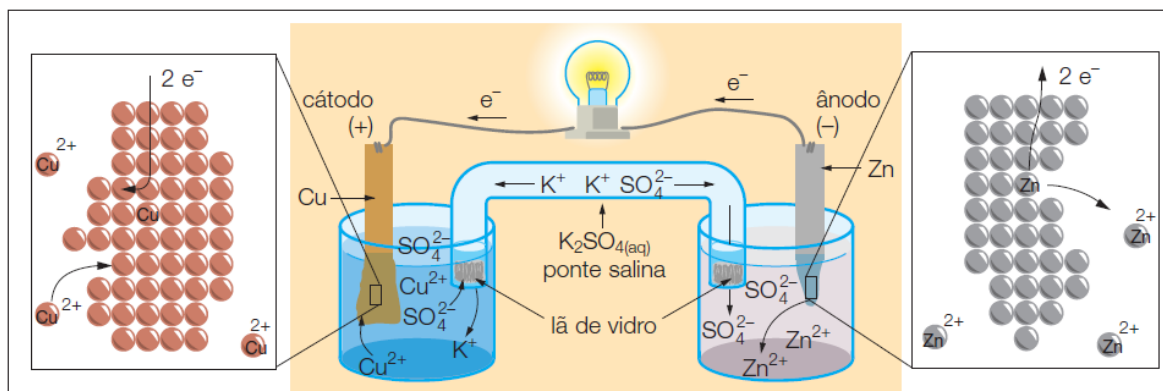
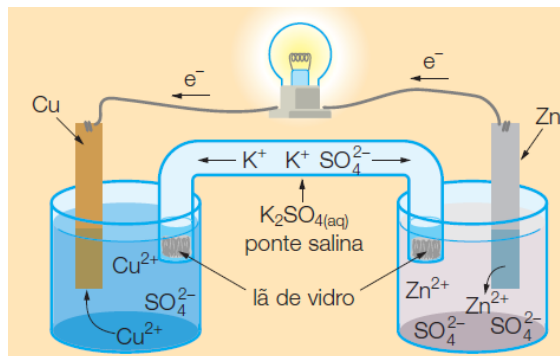
“A eletroquímica é a parte da Química que estuda não só os fenômenos envolvidos na produção de corrente elétrica a partir da transferência de elétrons em reações de oxirredução, mas também a utilização de corrente elétrica na produção dessas reações. **Pilhas e baterias** são dispositivos nos quais uma reação espontânea de oxirredução produz corrente elétrica”.

Pilha de Daniell

Em 1836, John Frederick **Daniell** aperfeiçoou a primeira pilha elétrica criada por Alessandro Volta em 1800.

Na pilha de Daniell, 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). Inicialmente, o sistema apresentava o aspecto ao lado.

Após certo tempo de funcionamento, a pilha apresenta o seguinte aspecto:

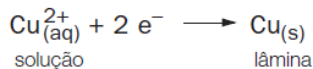


Modificações e explicações

eletrodo de cobre

- espessamento da lâmina de Cu
- diminuição da cor azul

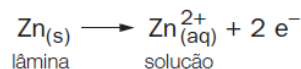
Esses dois fatos podem ser explicados pela semi-reação de redução:



O eletrodo em que ocorre a **redução** é o **cátodo**.

eletrodo de zinco

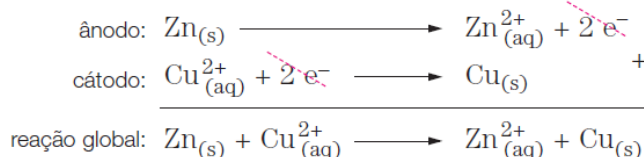
- corrosão da lâmina de Zn
- Esse fato pode ser explicado pela semi-reação de oxidação:



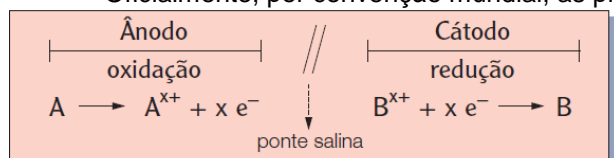
O eletrodo em que ocorre a **oxidação** é o **ânodo**.

Pela análise dessas duas semirreações, podemos concluir que os elétrons fluem, no circuito externo, do eletrodo de zinco para o eletrodo de cobre, ou seja, os elétrons, por apresentarem carga negativa, migram para o eletrodo positivo (polo positivo), que, nesse caso, é a lâmina de cobre.

A equação global dos processos ocorridos nessa pilha pode ser obtida pela soma das duas semirreações:



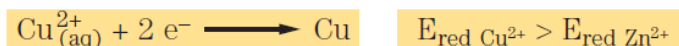
Oficialmente, por convenção mundial, as pilhas são representadas da seguinte maneira:



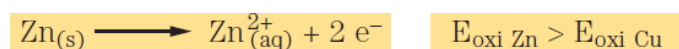
Usando essa notação, a pilha estudada pode ser representada por: $Zn / Zn^{2+} // Cu^{2+} / Cu^0$

Potencial das pilhas

Na pilha de Daniell, os eletrodos são de zinco (Zn) e cobre (Cu). Tanto os íons $Zn^{2+}(aq)$ como os íons $Cu^{2+}(aq)$ têm uma certa tendência de receber elétrons; porém, os íons $Cu^{2+}(aq)$ são os que sofrem redução. Podemos concluir, então, que a tendência do $Cu^{2+}(aq)$ em sofrer redução é maior que a do $Zn^{2+}(aq)$. Assim, dizemos que os íons Cu^{2+} têm maior potencial de redução (E_{red}).



Nessa pilha, como os íons Cu^{2+} sofreram redução, o zinco sofrerá oxidação, o que nos permite concluir que ele apresenta maior potencial de oxidação (E_{oxi}).



Em uma pilha, a espécie que apresenta maior E_{red} sofre redução e, portanto, a outra espécie, de maior E_{oxi} , sofre oxidação.

Cálculo da voltagem (ΔE) das pilhas

A diferença de potencial ou ddp (ΔE) de uma pilha depende das espécies envolvidas, das suas concentrações e da temperatura. Por esse motivo, o ΔE é medido na chamada condição-padrão, que corresponde a espécies com concentração 1 mol/L e possíveis gases envolvidos com pressão de 1 atmosfera a 25 °C. Nessas condições, a diferença de potencial da pilha será representada por ΔE^0 .

O ΔE^0 de uma pilha corresponde à diferença entre os potenciais de redução ou de oxidação das espécies envolvidas, e seu cálculo pode ser feito pelas equações a seguir:

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

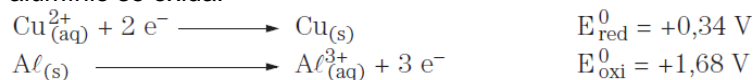
Vamos considerar uma pilha formada por eletrodos de alumínio e cobre, cujos E^0_{red} são:

$$E^0_{Al^{3+}_{(aq)}, Al_{(s)}} = -1,68 \text{ V} \quad E^0_{Cu^{2+}_{(aq)}, Cu_{(s)}} = +0,34 \text{ V}$$

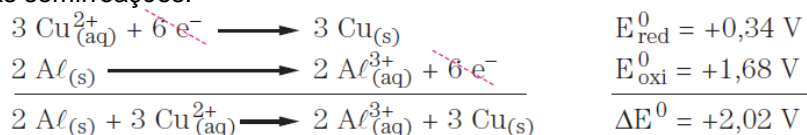
Para efetuarmos o cálculo do ΔE^0 dessa pilha, podemos utilizar a equação:

$$\Delta E^0 = (E^0_{red \text{ maior}}) - (E^0_{red \text{ menor}}) \\ \Delta E^0 = (+0,34 \text{ V}) - (-1,68 \text{ V}) \Rightarrow \Delta E^0 = +2,02 \text{ V}$$

Observando os potenciais, podemos perceber que o cobre, por apresentar o maior potencial de redução, se reduz, ao passo que o alumínio se oxida:



A equação global da pilha pode ser obtida pelo uso de coeficientes que igualem o número de elétrons cedidos e recebidos nas semirreações:



Note que os valores dos E_0 não dependem do número de mol das espécies envolvidas e são sempre constantes nas condições-padrão para cada espécie.

Outro fato interessante é que podemos calcular o ΔE^0 da pilha utilizando a equação:

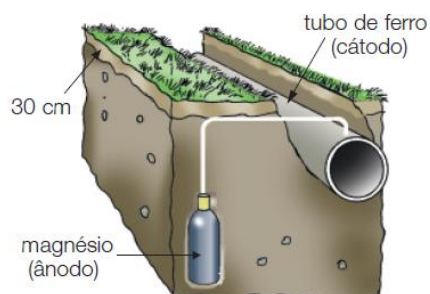
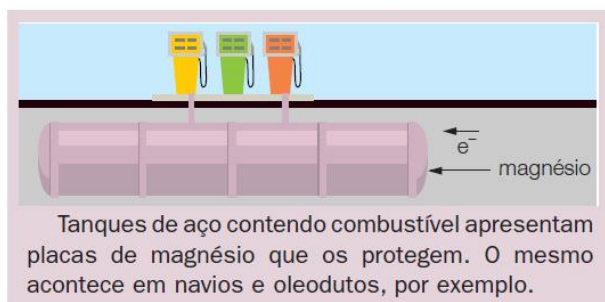
$$\Delta E^0 = E^0_{oxi} + E^0_{red} \\ \Delta E^0 = E^0_{oxi Al_{(s)}} + E^0_{red Cu^{2+}_{(aq)}} \\ \Delta E^0 = (+1,68 \text{ V}) + (+0,34 \text{ V}) \Rightarrow \Delta E^0 = +2,02 \text{ V}$$

A representação desta pilha pode ser feita por:

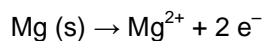


Metal de sacrifício

Para proteger o metal — ferro ou aço — da corrosão, podemos utilizar um metal que apresente maior tendência a perder elétrons (maior potencial de oxidação). Esse metal se oxida e evita a corrosão do ferro, sendo, por isso, chamado de metal de sacrifício. Um metal normalmente utilizado com essa finalidade é o magnésio.



De acordo com a equação:



podemos perceber que o magnésio, quando se oxida, perde elétrons para o ferro, que permanece protegido. As placas de magnésio devem, portanto, ser substituídas por outras, esporadicamente.