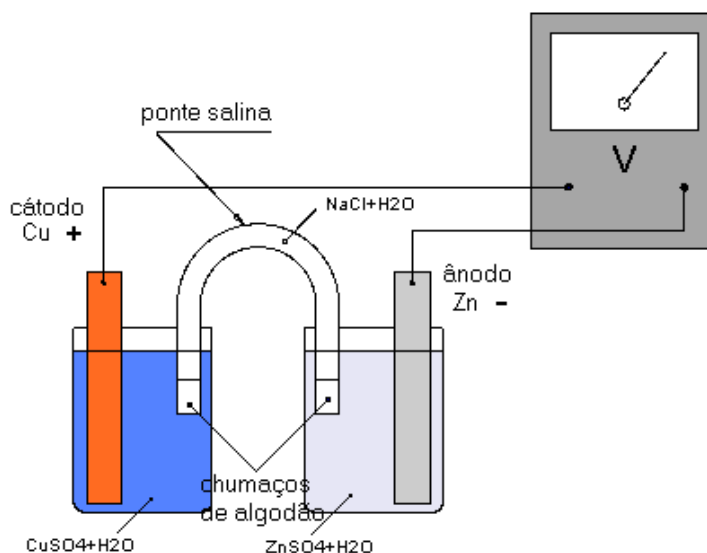


## Pilha de Daniell

As primeiras aplicações importantes da eletricidade provieram do aperfeiçoamento das **pilhas voltaicas** originais pelo cientista inglês John Frederick Daniell, em 1836.

Pilhas eletroquímicas são sistemas que produzem corrente contínua e baseiam-se nas diferentes tendências para doar e receber elétrons das espécies químicas.

A pilha de Daniell é constituída de uma placa de Zinco (Zn) em uma solução de  $ZnSO_4$ , de concentração 1mol/L, e uma placa de Cobre (Cu) em uma solução de  $CuSO_4$ , de concentração 1mol/L. As duas soluções são ligadas por uma **ponte salina**, ou por uma parede porosa, como mostra o esquema.



### Sentido dos elétrons

Os elétrons circulam do eletrodo de maior potencial de oxidação para o de menor potencial de oxidação. No caso da pilha de Daniell os elétrons vão do zinco para o cobre.

## **Pólos da pilha**

*Pólo positivo* – o de menor potencial de oxidação – Cu.

*Pólo negativo* – o de maior potencial de oxidação – Zn.

## **Cátodo e Ânodo**

*Cátodo* – placa de menor potencial de oxidação – Cu. Onde ocorre redução.

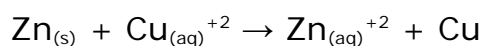
*Ânodo* – placa de maior potencial de oxidação – Zn. Onde ocorre oxidação.

## **Variação de massa nas placas**

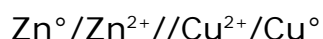
Placa de maior potencial de oxidação – diminui – Zn.

Placa de menor potencial de oxidação – aumenta – Cu.

## **Equação global da pilha**



A pilha de Daniell é representada pela seguinte notação:



Ânodo - Ponte Salina ( // ) - Cátodo

## **Ponte salina**

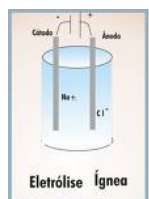
A parede porosa (de porcelana, por exemplo, chumaço de algodão) tem por função manter constante a concentração de íons positivos e negativos, durante o funcionamento da pilha. Ela permite a passagem de cátions em excesso em direção ao cátodo e também a passagem dos ânions em direção ao ânodo. Atravessando a parede porosa, os íons em constante migração estabelecem o circuito interno da pilha.

<sup>1</sup>Atkins, P.W. Jones, L.L. Princípio de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente, Ed. Bookman, 2001

# Eletrólise

## Eletrólise ígnea do NaCl:

Os produtos da eletrólise do sal comum quando fundido são os elementos sódio e cloro.



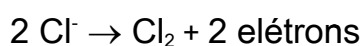
### Etapas:

O NaCl é fundido e colocado numa cuba.

Na fusão ocorre a dissociação dos íons do sal:  $2 \text{NaCl} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^-$

Dois eletrodos inertes (exemplo, grafites) são mergulhados no sal fundido e ligados a um gerador químico (pilha ou bateria)

Os ânions ( $2 \text{Cl}^-$ ) movem-se para o eletrodo positivo (ânodo) onde perdem elétrons (oxidação) tornando-se neutros, e ligando-se entre si:

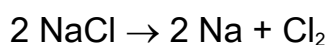


Por diferença de potencial os dois elétrons são enviados através do gerador para o polo negativo.

Os cátions ( $2 \text{Na}^+$ ) movem se para o eletrodo negativo (cátodo) onde recebem estes dois elétrons (redução) transformando-se em sódio metálico:



Encerrado o processo obteve-se a decomposição do NaCl em cloro e sódio metálico:

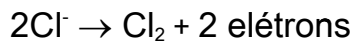


Processo industrial importante para a obtenção do sódio e cloro.

# Eletrólise Aquosa

Para o eletrodo positivo (ânodo) se dirigem os ânions  $2 \text{Cl}^-$  e  $2 \text{OH}^-$ .

Como a facilidade do íon  $\text{Cl}^-$  em perder elétrons é maior que o do  $\text{OH}^-$ , ocorre a descarga dos íons  $\text{Cl}^-$ :



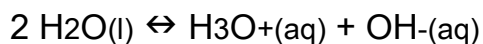
Para o eletrodo negativo (cátodo) se dirigem os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$ .

Como a facilidade do íon  $\text{H}^+$  em receber elétrons é maior que o  $\text{Na}^+$ , ocorre a redução dos íons  $\text{H}^+$ .



## Prioridade de descarga de íons

Na eletrólise aquosa, a auto-ionização da água não é desprezível, e portanto deve-se considerar as filas de prioridade de descarga. Os íons em solução deverão competir com os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ .



## Cátions

Da esquerda para a direita, aumenta a dificuldade de descarga:  $\text{Au}^{3+}$   $\text{Pt}^{2+}$   $\text{Hg}^{2+}$

$\text{Ag}^+$   $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Cd}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$   $\text{Fe}^{2+}$   $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Mn}^{2+}$   $\text{H}_3\text{O}^+$   $\text{Al}^{3+}$  (Grupos: 1A e 2A)

## Ânions

Da esquerda para a direita, aumenta a dificuldade de descarga: Ânions não oxigenados e  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{OH}^-$ , ânions oxigenados,  $\text{F}^-$

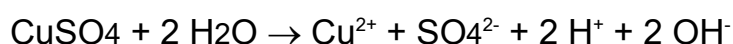
Processo industrial importante para a obtenção do hidrogênio, cloro e soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ). Pela electrólise, pode se decompor a água em hidrogênio e oxigênio. Este procedimento foi descoberto pela primeira vez pelo químico inglês Willian Nicholson em 1800, e posteriormente por Faraday em 1820.

## Eletrólise com eletrodos reativos

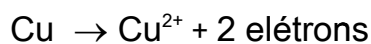
Neste caso quem sofre a oxidação (perda de elétrons) é o próprio ânodo (eletrodo positivo). Isso ocorre porque o electrodo tem mais facilidade para se oxidar que os ânions do electrólito.

Exemplo: Eletrólise do  $\text{CuSO}_4$  com eletrodos de cobre em solução aquosa:

Dissociação:



No ânodo: O cobre tem mais facilidade para perder elétrons que os ânions presentes:



No cátodo: Entre os cátions  $\text{Cu}^{2+}$  e  $2 \text{H}^+$  a facilidade do cobre em receber elétrons é maior, ocorrendo a descarga do íon  $\text{Cu}^{2+}$ :



Analisando o processo verifica-se que não ocorreu nenhuma reação química, apenas uma transferência de cobre do ânodo para o cátodo. Como no

processo não ocorre a passagem das impurezas este tipo de eletrólise é utilizado para a purificação de metais como cobre e outros. O metal purificado obtido é de altíssima pureza.

Utilizando-se o mesmo processo, poderemos realizar, Cromação, niquelação, prateação, douração, aço zincado, etc.