

Eletroquímica: pilha

Quer ver esse material pelo Dex? clique [aqui](#)

Resumo

A **Eletroquímica** é a parte da química que estuda a produção de energia elétrica a partir de reações que ocorrem com transferência de elétrons: as reações de oxirredução, que já conhecemos. Na eletroquímica estudaremos dois processos, as pilhas e a eletrólise.

Pilha

O primeiro processo eletroquímico – o que estudaremos neste material – é a **pilha** (esse processo ocorre tanto nas conhecidas pilhas como nas baterias). Ela se caracteriza pela formação de corrente elétrica a partir de uma **reação espontânea de oxirredução**. Nesta reação, uma das espécies químicas utilizadas sofre redução – isto é, recebe elétrons – e a outra sofre oxidação – isto é, perde elétrons. O que se faz é forçar esses elétrons transferidos a transitarem por um fio, um circuito externo.

- ➔ Cada espécie possui um **potencial de oxidação (E_{oxi})**, que é a sua tendência em perder elétrons (oxidar) e um **potencial de redução (E_{red})**, que é a sua tendência em ganhar elétrons (reduzir).
- ➔ O potencial de oxidação de uma espécie tem sempre o mesmo módulo (valor) do seu potencial de redução, mas com sinal oposto. Sendo assim, se o E_{oxi} de X é n , seu E_{red} é $-n$.
- ➔ A espécie que possuir **maior potencial de redução** (ou seja, menor potencial de oxidação) será a que **sofrerá redução**. A que possuir **menor potencial de redução** (ou seja, maior potencial de oxidação) será a que **sofrerá oxidação**.
- ➔ O que força os elétrons a transitarem da **espécie redutora** (ou seja, a que faz a outra reduzir, portanto, **a que é oxidada**) para a **espécie oxidante** (ou seja, a que faz a outra oxidar, portanto, **a que é reduzida**) é a diferença entre o potencial que a primeira tem de oxidar (E_{oxi}) e o potencial que a última tem de reduzir (E_{red}). Essa diferença chamamos de **diferença de potencial** (ddp ou ΔE) ou **força eletromotriz** (fem), porquanto força a movimentação dos elétrons. Sua unidade é *volt* (V). Se liga só nas duas maneiras com que podemos calculá-la:

$$\begin{aligned} \text{i) } \Delta E^{\circ} &= E^{\circ}_{\text{red}} + E^{\circ}_{\text{oxi}} \\ \text{ii) } \Delta E^{\circ} &= (E^{\circ}_{\text{red maior}}) - (E^{\circ}_{\text{red menor}}) \end{aligned}$$

Onde:

E°_{red} = potencial de redução de quem se reduz;

E°_{oxi} = potencial de oxidação de quem se oxida;

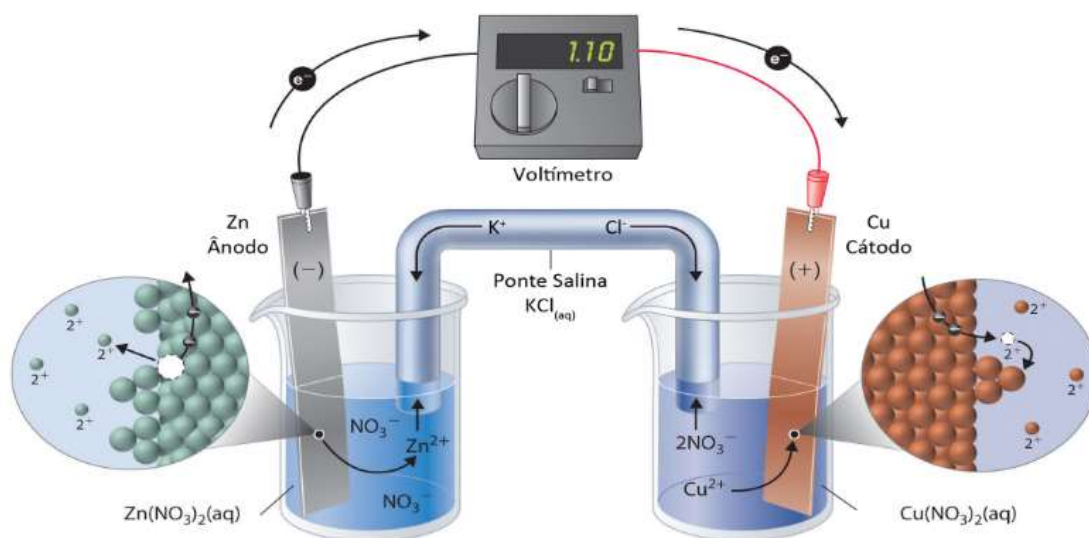
$E^{\circ}_{\text{red maior}}$ = maior potencial de redução, entre as espécies envolvidas;

$E^{\circ}_{\text{red menor}}$ = menor potencial de redução, entre as espécies envolvidas;

→ Como a reação redox na pilha ocorre de maneira **espontânea**, a ddp ou ΔE° **sempre terá valor positivo**.

A pilha mais importante para o estudo da eletroquímica é a **Pilha de Daniell**, composta por:

- Duas **placas metálicas**, uma de cobre (Cu) e uma de zinco (Zn), as quais chamamos de **eletrodos**;
- Um recipiente com **solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$** , contendo a placa de cobre;
- Um recipiente com **solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$** , contendo a placa de zinco;
- Um **fio condutor** unindo externamente os eletrodos, no qual um voltímetro era conectado;
- Uma **ponte salina** – conexão entre os dois recipientes – contendo uma **solução saturada de KCl**.

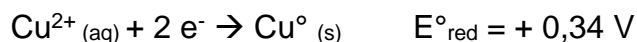
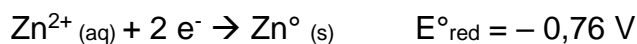


Disponível em: <http://www.aulasdequimica.com.br/infografico-pilha-de-daniell/>

O que ocorre:

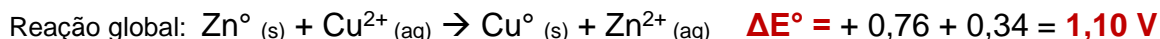
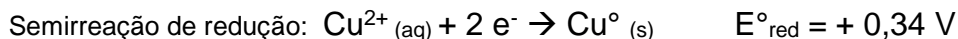
→ Analisamos os potenciais de cada espécie para sabermos quem oxida e quem reduz:

Reações de redução Potenciais de



→ Como o cobre possui maior potencial de redução, é ele quem reduz. O zinco, portanto, oxida, motivo pelo qual devemos inverter sua reação, na forma como está representada acima. Se invertemos o E° também, ele deixa de ser de redução e passa a ser de oxidação, por isso, invertemos seu sinal:

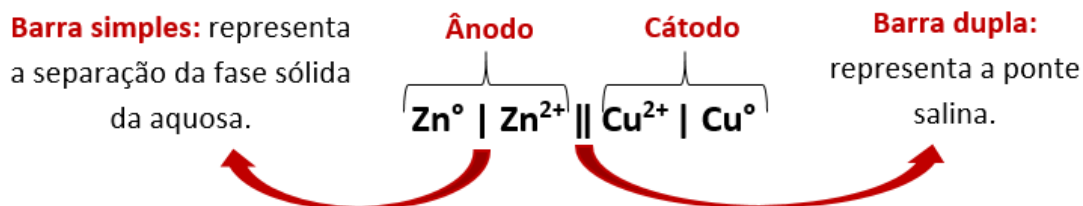




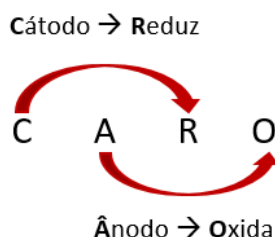
Observação: Nunca se multiplica o valor do E° de uma espécie, ainda que multipliquemos sua semirreação por algum fator a fim de balancear a reação global.

- ➔ Perceba que cada átomo de zinco transfere 2 elétrons para um átomo de cobre, através do fio externo que conecta esses eletrodos. Como uma placa metálica contém muitos átomos, o fluxo de elétrons pelo fio é considerável e, portanto, capaz de fazer funcionar um aparelho eletrônico.
- ➔ A **forma oxidada** (iônica) de cada um desses metais é a que fica **dissolvida** nas soluções. Já a **forma reduzida** (neutra) é a que **compõe a placa metálica** sólida.
- ➔ Sendo assim, uma vez que o zinco está passando da sua forma reduzida para a sua forma oxidada, **a placa de zinco está sofrendo corrosão**, isto é, está perdendo átomos/matéria sólida para a solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, a qual, por isso, fica mais concentrada, com o tempo
- ➔ O cobre, em contrapartida, está passando da sua forma oxidada para a sua forma reduzida, ou seja, a **placa de cobre está ganhando átomos** da solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, a qual, por isso, fica mais diluída, com o tempo.
- ➔ Como os elétrons são negativos, eles migram para o **polo positivo**, que, no caso apresentado aqui, é o eletrodo de cobre. Logo, é fácil entender que o eletrodo de zinco será o **polo negativo**, de onde os elétrons partem.
- ➔ Então, o eletrodo onde ocorre **oxidação** é o **ânodo** (polo negativo) e o eletrodo onde ocorre **redução** é o **cátodo** (polo positivo).
- ➔ As soluções, tanto de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, no início do processo possuem iguais quantidades de ânions e cátions (já que só possuem os sais dissolvidos). Durante o processo, no entanto, ambas as **soluções tendem a perder sua neutralidade**, já que: a solução de Cu^{2+} vai perdendo cátions para a placa metálica, o que faz com que a concentração de ânions (carga negativa) supere a de cátions (carga positiva); a solução de Zn^{2+} vai ganhando cátions da placa metálica, o que faz com que a concentração de cátions (carga positiva) supere a de ânions (carga negativa). A **ponte salina** serve para compensar esses desequilíbrios de carga, enviando ânions para a solução de Zn^{2+} e cátions para a de Cu^{2+} .
- ➔ A todo o sistema da pilha, os químicos deram o nome de cela ou **célula eletrolítica**. John Frederick Daniell, particularmente, chamou cada lado da célula (um contendo placa de cobre com solução de sal de cobre e outro contendo placa de zinco com solução de sal de zinco) de **semicélula**.

A **IUPAC** (União Internacional da Química Pura e Aplicada) estabelece um **padrão para representarmos uma pilha**. Vamos vê-lo com o exemplo da Pilha de Daniell:



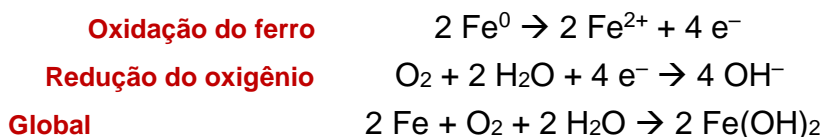
MACETE:



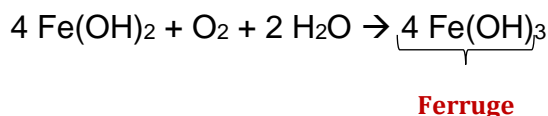
Corrosão de metais

É evidente que os processos de oxidação de certas espécies, nas reações de oxirredução que estudamos, são muito importantes para nós. Mas como quase tudo na vida tem seu lado negativo, alguns desses processos nos prejudicam no dia a dia. Ninguém deseja que seus talheres de ferro sofram corrosão, por exemplo. No entanto, é muito comum vermos a **formação de ferrugem** neles, devido à **reação do ferro com a umidade do ar**. Vamos entender como isso funciona?

→ No sistema ferro + ar úmido, ocorrem as seguintes semirreações:



→ O hidróxido de ferro II é oxidado novamente pelo ar, formando a ferrugem, da seguinte forma:



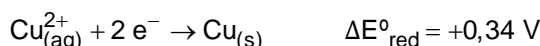
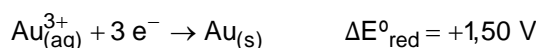
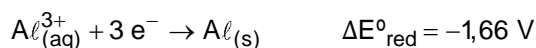
Proteção dos metais contra a oxidação

Existem basicamente três formas de proteger um metal contra a corrosão. São elas:

- **Revestimento:** consiste em revestir a superfície metálica com tinta, óleos, graxa, entre outros **produtos isolantes**, que evitem o contato do metal com o ar atmosférico (que contém oxigênio, altamente oxidante), com a umidade e outros agentes oxidantes;
- **Galvanização:** é um tipo de revestimento, mas mais específico. Consiste em revestir a superfície metálica com um **outro metal**, que, ao sofrer oxidação, não perca massa, mas forme produtos (óxidos) que continuem a isolar o metal protegido do ambiente externo. Muitos materiais de ferro como pregos, por exemplo, são recobertos com zinco. Também é muito utilizado o estanho para revestir latas de ferro, ao que se nomeou “folhas de flandres”;
- **Metais de sacrifício:** consiste em colocar em contato com o metal que se deseja proteger um outro **metal, com maior potencial de oxidação**. Esse metal, por ser mais redutor, sempre **oxida no lugar do outro**, não permitindo que seja corroído, ou seja, “sacrifica-se” pelo metal protegido. Em muitos cascos de navios, feitos de ferro, coloca-se magnésio, mais redutor que o ferro, que é oxidado, evitando a corrosão deste último.

Exercícios

1. Células galvânicas (pilhas) são dispositivos nos quais reações espontâneas de oxidorredução geram uma corrente elétrica. São dispostas pela combinação de espécies químicas com potenciais de redução diferentes. Existem milhares de células galvânicas possíveis. Considere as semirreações abaixo e seus respectivos potenciais de redução nas condições padrão (25 °C e 1 atm).



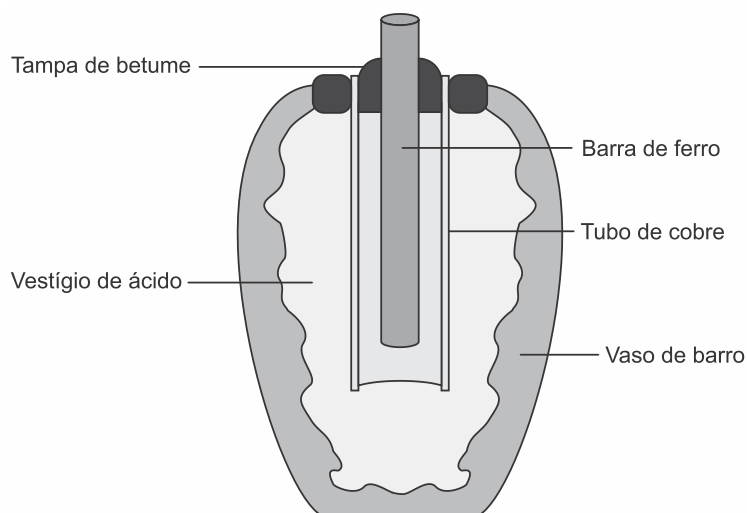
Baseado nas possibilidades de combinações de células galvânicas e suas representações esquemáticas recomendadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), são feitas as seguintes afirmativas:

- a) diferença de potencial (d.d.p.) da pilha formada pelas espécies químicas alumínio e cobre e representada esquematicamente por $\text{Al}_{(\text{s})} | \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} || \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} | \text{Cu}_{(\text{s})}$ é de +1,52 V (nas condições-padrão);
- b) na pilha formada pelas espécies químicas cobre e ouro e representada esquematicamente por $\text{Cu}_{(\text{s})} | \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} || \text{Au}_{(\text{aq})}^{3+} | \text{Au}_{(\text{s})}$, a reação global corretamente balanceada é:
- $$3 \text{Cu}_{(\text{s})} + 2 \text{Au}_{(\text{aq})}^{3+} \rightarrow 3 \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{Au}_{(\text{s})}$$
- c) na pilha formada pelas espécies químicas cobre e ouro e representada esquematicamente por $\text{Cu}_{(\text{s})} | \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} || \text{Au}_{(\text{aq})}^{3+} | \text{Au}_{(\text{s})}$, o agente oxidante é o $\text{Cu}_{(\text{s})}$;
- d) a representação IUPAC correta de uma pilha de alumínio e ouro ($\text{Al} - \text{Au}$) é $\text{Au}_{(\text{s})} | \text{Au}_{(\text{aq})}^{3+} || \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} | \text{Al}_{(\text{s})}$.
- e) A pilha com maior DDP será a formada entre o cobre e o ouro.

2. De acordo com os conceitos de eletroquímica, é correto afirmar que

- a) a ponte salina é a responsável pela condução de elétrons durante o funcionamento de uma pilha.
- b) na pilha representada por $\text{Zn}_{(\text{s})} / \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} // \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})}$, o metal zinco representa o cátodo da pilha.
- c) o resultado positivo da ddp de uma pilha, por exemplo, +1,10 V, indica a sua não espontaneidade, pois essa pilha está absorvendo energia do meio.
- d) na eletrólise o ânodo é o polo positivo, onde ocorre o processo de oxidação.
- e) a eletrólise ígnea só ocorre quando os compostos iônicos estiverem em meio aquoso.

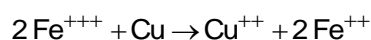
3. Em 1938 o arqueólogo alemão Wilhelm König, diretor do Museu Nacional do Iraque, encontrou um objeto estranho na coleção da instituição, que poderia ter sido usado como uma pilha, similar às utilizadas em nossos dias. A suposta pilha, datada de cerca de 200 a.C., é constituída de um pequeno vaso de barro (argila) no qual foram instalados um tubo de cobre, uma barra de ferro (aparentemente corroída por ácido) e uma tampa de betume (asfalto), conforme ilustrado. Considere os potenciais-padrão de redução: $E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^{\circ}_{\text{red}}(\text{H}^+ | \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; e $E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$.



As pilhas de Bagdá e a acupuntura. Disponível em: <http://jornalgggn.com.br>. Acesso em: 14 dez. 2014 (adaptado).

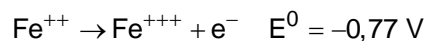
Nessa suposta pilha, qual dos componentes atuaria como cátodo?

- A tampa de betume.
 - O vestígio de ácido.
 - A barra de ferro.
 - O tubo de cobre.
 - O vaso de barro.
4. Considere que a reação abaixo ocorra em uma pilha.



Assinale a alternativa que indica o valor correto do potencial padrão dessa pilha.

Dados:



- +1,20 V
- 0,43 V
- +1,88 V
- 1,20 V
- +0,43 V

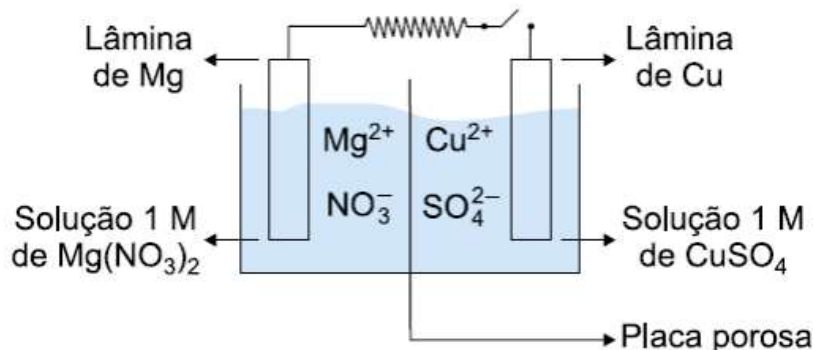
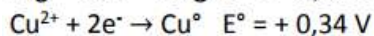
5. Pessoas que apresentam dentes com restaurações metálicas podem sentir um pequeno choque ao colocarem na boca pedaços de metal, como, por exemplo, o papel alumínio de um chocolate. O alumínio, com meio ácido da boca, provoca a transferência de elétrons para o metal da restauração, causando esse choque. Com base no fenômeno descrito, pode-se afirmar que o alumínio
- a) sofre redução, funcionando com cátodo.
 - b) provoca a oxidação do metal da restauração.
 - c) é o agente oxidante, pois sofre redução.
 - d) é o agente redutor, pois sofre redução.
 - e) sofre oxidação, funcionando como ânodo
6. Da mesma forma que trabalhamos com potenciais de oxidação, podemos fazê-lo com os de redução. Observe que, nas mesmas condições experimentais, os valores absolutos dos dois potenciais são iguais, mas de sinais contrários. Os valores são tabelados a 25°C, 1 atm e solução 1,0 mol/L.

Semi-reação de redução	Potencial de redução
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	$E^0 = -1,66 \text{ V}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	$E^0 = -0,76 \text{ V}$
$2\text{H}^{1+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E^0 = 0,00 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	$E^0 = +0,34 \text{ V}$

Das espécies químicas fornecidas, o melhor agente oxidante e o melhor agente redutor são, respectivamente:

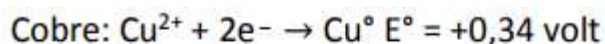
- a) Al e Cu
- b) Cu e Al
- c) Cu e Al^{3+}
- d) Cu^{2+} e Al^{3+}
- e) Cu^{2+} e Al

7. Considere os potenciais-padrão de redução dos eletrodos abaixo e o esquema da pilha constituída por esses eletrodos:



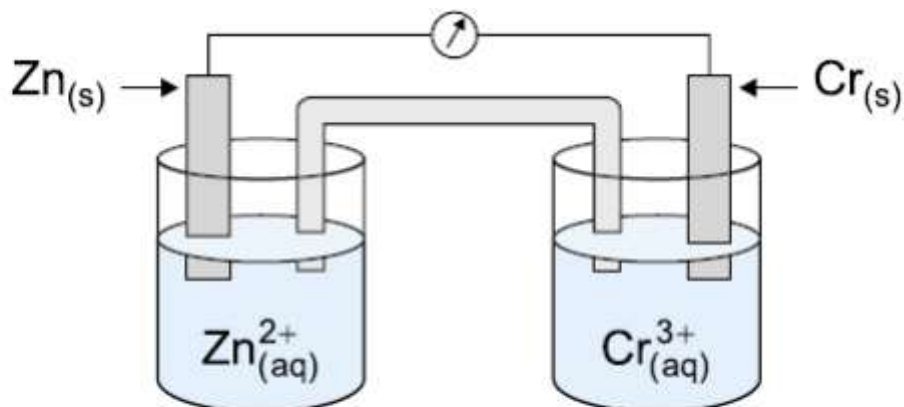
Quando se fecha o circuito elétrico durante algum tempo, verifica-se que houve:

- aumento na concentração de íons Cu^{2+} .
 - redução de íons Mg^{2+} .
 - oxidação do cobre metálico.
 - diminuição na concentração de íons NO_3^- .
 - diminuição na massa da lâmina de magnésio.
8. Em uma pilha galvânica, um dos eletrodos é cobre imerso em uma solução de Cu^{2+} 1,0 mol/L, e o outro é chumbo imerso em uma solução 1,0 mol/L de íons Pb^{2+} . Baseando-se nos potenciais de redução padrão, a afirmativa correta é:

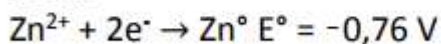


- O chumbo cede elétrons ao cobre.
- O eletrodo de chumbo funciona como o cátodo da pilha.
- O eletrodo de cobre funciona como ânodo da pilha.
- A representação da reação da pilha é $\text{Cu}^\circ/\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^\circ$
- A diferença de potencial da pilha é de +0,21 volt

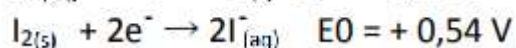
9. Assinale a opção que contém, respectivamente, o ΔE° , ânodo, cátodo e número de elétrons envolvidos na reação total da pilha galvânica padrão representada abaixo.



Dados:



- a) $-0,02 \text{ V}$; Zn; Cr; 3
 b) $+0,02 \text{ V}$; Zn; Cr; 6
 c) $-0,7 \text{ V}$; Zn; Cr; 6
 d) $+0,7 \text{ V}$; Cr; Zn; 3
 e) $+0,02 \text{ V}$; Cr; Zn; 2
10. Marcapasso é um dispositivo de emergência para estimular o coração. A pilha utilizada nesse dispositivo é constituída por eletrodos de lítio e iodo. A partir dos valores dos potenciais de redução padrão, afirma-se:



A partir dos valores dos potenciais de redução padrão, afirma-se:

- a) O fluxo eletrônico da pilha irá do lítio para o iodo, pois o lítio tem o menor potencial de redução.
 b) A semi-reação de oxidação pode ser representada pela equação
 c) A diferença de potencial da pilha é de $-3,05 \text{ V}$.
 d) O iodo, por ter menor potencial de redução que o Li, tende a sofrer redução, formando o polo positivo da pilha.
 e) A diferença de potencial da pilha é de $-2,51 \text{ V}$.

Gabarito

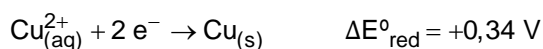
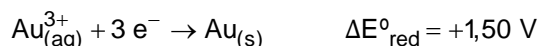
1. B

[a] Incorreta. A diferença de potencial (d.d.p.) da pilha formada pelas espécies químicas alumínio e cobre e representada esquematicamente por $\text{Al}_{(\text{s})} | \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} || \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} | \text{Cu}_{(\text{s})}$ é de +2,0 V (nas condições-padrão).

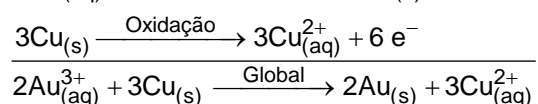
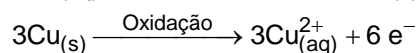
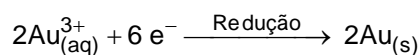
$$\Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$$

$$\Delta E = +0,34 - (-1,66) = 2,0 \text{ V}$$

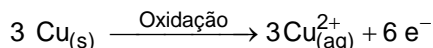
[b] Correta. Na pilha formada pelas espécies químicas cobre e ouro e representada esquematicamente por $\text{Cu}_{(\text{s})} | \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} || \text{Au}_{(\text{aq})}^{3+} | \text{Au}_{(\text{s})}$, a reação global corretamente balanceada é:



$$+1,50 \text{ V} > +0,34 \text{ V}$$

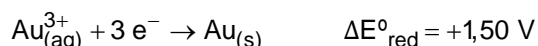
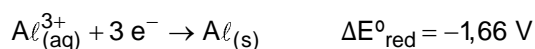
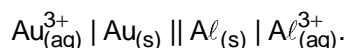


[c] Incorreto. Na pilha formada pelas espécies químicas cobre e ouro e representada esquematicamente por $\text{Cu}_{(\text{s})} | \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} || \text{Au}_{(\text{aq})}^{3+} | \text{Au}_{(\text{s})}$, o agente redutor é o $\text{Cu}_{(\text{s})}$.

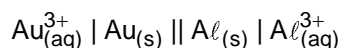
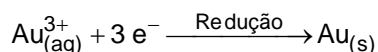
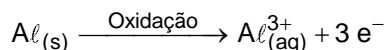


Redutor

[d] Incorreta. A representação IUPAC correta de uma pilha de alumínio e ouro ($\text{Al} - \text{Au}$) é



$$+1,50 \text{ V} > -1,66 \text{ V}$$



[e] Incorreto. A pilha com maior DDP será a formada entre o alumínio e o ouro.

2. D

[A] Incorreta. A ponte salina é a responsável pela condução de íons durante o funcionamento de uma pilha.

[B] Incorreta. Na pilha representada por $\text{Zn}_{(\text{s})} / \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} || \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})}$, o metal zinco representa o ânodo da pilha, pois sofre oxidação, ou seja, seu número de oxidação aumenta.

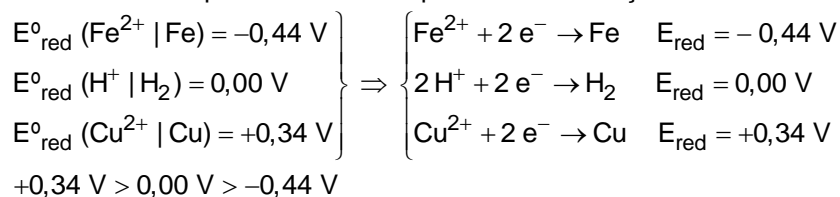
[C] Incorreta. O resultado positivo da ddp de uma pilha, por exemplo, +1,10 V, indica a sua espontaneidade, pois neste processo a pilha está liberando energia para o meio.

[D] Correta. Na eletrólise o ânodo é o polo positivo, onde ocorre o processo de oxidação e o cátodo é o polo negativo onde ocorre o processo de redução.

[E] Incorreta. A eletrólise ígnea só ocorre quando os compostos iônicos estiverem fundidos, ou seja, no estado de agregação líquido.

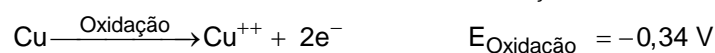
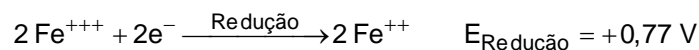
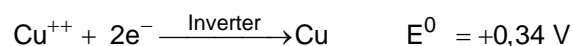
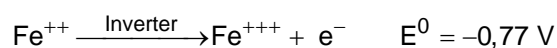
3. D

O cátodo deve apresentar o maior potencial de redução.



Como a barra de ferro (menor potencial de redução) foi, aparentemente, corroída pelo ácido (H^{+}), conclui-se que esta atuou como ânodo e que o tubo de cobre atuou como cátodo.

4. E



$$\Delta E = E_{\text{Redução}} + E_{\text{Oxidação}}$$

$$\Delta E = +0,77 \text{ V} + (-0,34 \text{ V})$$

$$\Delta E = +0,43 \text{ V}$$

5. E

Segundo o texto: O alumínio, com meio ácido da boca, provoca a transferência de elétrons para o metal da restauração, sendo assim, constitui o ânodo, sofre oxidação (agente redutor) polo negativo

6. E

O melhor agente oxidante (sofre redução) possui maior E° redução: $+0,34 \text{ V} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

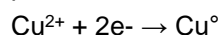
O melhor agente redutor (sofre oxidação) possui menor E° redução: $-1,66 \text{ V} \rightarrow \text{Al}$

7. E

Eletrodo de magnésio ($E_{\text{red}} = -2,37 \text{ V}$): menor potencial de redução → ânodo – oxidação (redutor) – polo negativo



Eletrodo de cobre ($E_{\text{red}} = +0,34 \text{ V}$): maior potencial de redução → cátodo – redução (oxidante) – polo positivo

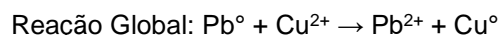
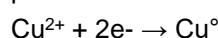


8. A

Eletrodo de chumbo ($E_{\text{red}} = -0,13 \text{ V}$): menor potencial de redução → ânodo – oxidação (redutor) – polo negativo



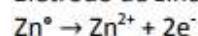
Eletrodo de cobre ($E_{\text{red}} = +0,34 \text{ V}$): maior potencial de redução → cátodo – redução (oxidante) – polo positivo



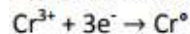
$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{red maior}} - E_{\text{red menor}} = (+0,34) - (-0,13) = +0,47 \text{ V}$$

9. B

Eletrodo de zinco ($E_{\text{red}} = -0,76 \text{ V}$): menor potencial de redução → ânodo – oxidação (redutor) – polo negativo



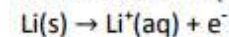
Eletrodo de cobre ($E_{\text{red}} = -0,74 \text{ V}$): maior potencial de redução → cátodo – redução (oxidante) – polo positivo



10. A

O fluxo de elétrons é de quem oxida para quem reduz.

Eletrodo de lítio ($E_{\text{red}} = -3,05 \text{ V}$): menor potencial de redução → ânodo – oxidação (redutor) – polo negativo



Eletrodo de iodo ($E_{\text{red}} = +0,54 \text{ V}$): maior potencial de redução → cátodo – redução (oxidante) – polo positivo

