

## Eletroquímica

### 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 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 ( $E_{\text{oxi}}$ )**, que é a sua tendência em perder elétrons (oxidar) e um **potencial de redução ( $E_{\text{red}}$ )**, 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  $E_{\text{oxi}}$  de X é  $n$ , seu  $E_{\text{red}}$  é  $-n$ .
- A espécie que possuir **maior potencial de redução** (ou seja, menor potencial de oxidação) será a que **sofrerá redução, ou seja, ganhará elétrons**. A que possuir **menor potencial de redução** (ou seja, maior potencial de oxidação) será a que **sofrerá oxidação, ou seja, perderá elétrons**.
- O somatório do potencial de quem sofre a redução somado ao potencial de quem sofre a oxidação em uma pilha forma o que chamamos de **diferença de potencial (DDP) ou  $\Delta E^\circ$** . Sua unidade é o **volt (V)**. Se liga só nas duas maneiras com que podemos calculá-la:

$$\text{i) } \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{oxi}}$$

ou

$$\text{ii) } \Delta E^\circ = (E^\circ_{\text{red maior}}) - (E^\circ_{\text{red menor}})$$

#### Onde:

$E^\circ_{\text{red}}$  = potencial de redução de quem se reduz;

$E^\circ_{\text{oxi}}$  = potencial de oxidação de quem se oxida;

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

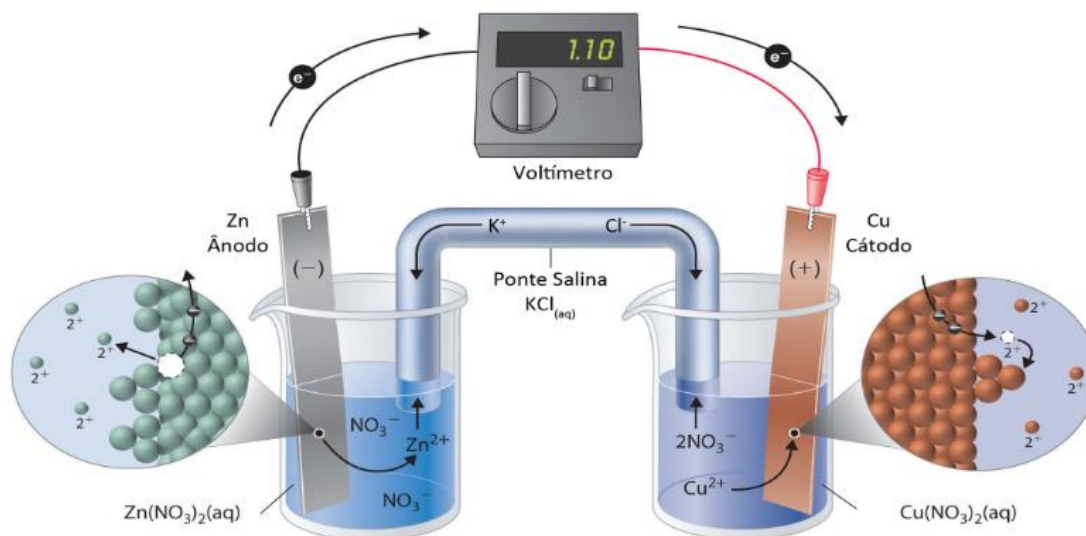
$E^\circ_{\text{red menor}}$  = menor potencial de redução, entre as espécies envolvidas;

- Como a reação redox na pilha ocorre de maneira **espontânea**, a DDP ou  **$\Delta E^\circ$  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**.

Se liga no esquema dessa pilha:

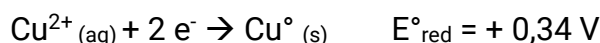
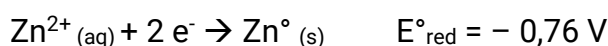


Disponível em: <http://www.aulasdequimica.com.br/infografico-pilha-de-daniell/>

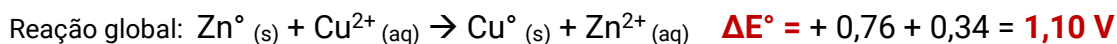
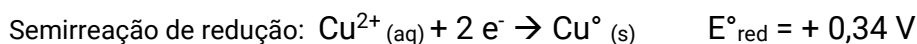
O que ocorre:

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

**Reações de redução      Potenciais de redução**



- **Como o cobre possui maior potencial de redução, é ele quem reduz. O zinco possui menor potencial de redução, portanto, oxida**, motivo pelo qual devemos inverter sua reação. Se invertemos o  $E^\circ$  também, ele deixa de ser de redução e passa a ser de oxidação, por isso, invertemos seu sinal:

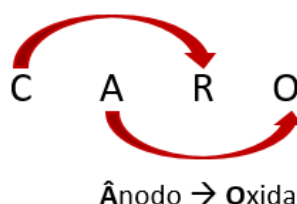


**Nunca se multiplica o valor do  $E^\circ$**  de uma espécie, ainda que multipliquemos sua semirreação por algum fator (na maioria das vezes para igualar as quantidades de elétrons entre as reações) a fim de balancear a reação global.

- 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 (diminuindo a massa da placa)**, 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 (aumentando a massa da placa)** 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).

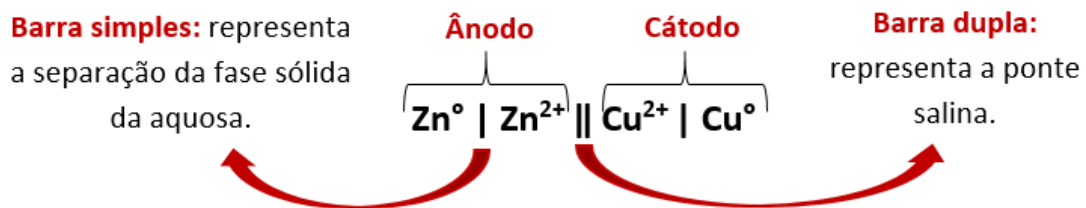
## Macete

Cátodo → Reduz



- 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  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{Zn}^{2+}$  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  $\text{Zn}^{2+}$  e cátions para a de  $\text{Cu}^{2+}$ .
- 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**.

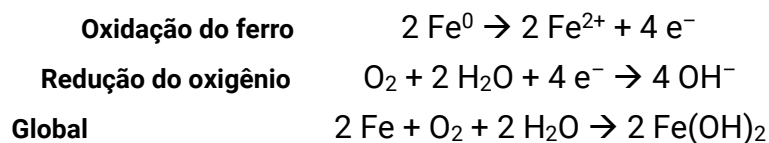
A IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada) estabelece um **padrão para representarmos uma pilha**. Vamos vê-lo com o exemplo da Pilha de Daniell:



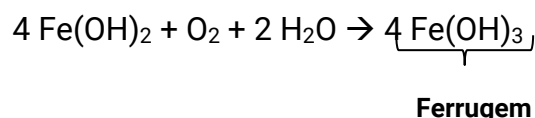
### Corrosão de metais

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.

### Eletrolise

**Eletrólise**, em primeira análise, é o processo que **decompõe um eletrólito através da eletricidade**. O sufixo “lise” significa “quebra”, “decomposição”, “ruptura”, assim como em hidrólise (decomposição de um composto químico pela água), em pirólise (decomposição de um composto químico pelo fogo ou altas temperaturas), em hemólise (quebra ou ruptura da hemácia), etc.

A **eletrólise** consiste no processo eletroquímico que, ao contrário da pilha, **converte energia elétrica em energia química**. Como assim? Simples, usa-se a eletricidade – corrente elétrica – para promover uma reação de oxirredução, por meio da qual se produzem substâncias químicas a partir de outras. Vejamos suas principais características:

- Ocorre em **sistemas líquidos**: eletrólitos fundidos, quando for eletrólise ígnea, ou em solução aquosa, quando for eletrólise aquosa.
- Ao contrário da pilha novamente, ocorre de maneira **não espontânea**, ou seja, é necessário um **gerador** (pilha) para forçar a reação redox a ocorrer, forçar as espécies envolvidas a reduzirem ou oxidarem. Isso já nos diz algo muito importante: se a espécie que se reduz não o faz naturalmente, é porque seu potencial de redução não é superior ao da outra; da mesma maneira, se a espécie que se oxida não o faz naturalmente, é porque seu potencial de oxidação não é superior ao da outra. Logo, na eletrólise:

$$\begin{array}{l} \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{oxi}} \\ \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{red menor}} - E^\circ_{\text{red maior}} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{red}} + E^\circ_{\text{oxi}} \\ \Delta E^\circ = E^\circ_{\text{red menor}} - E^\circ_{\text{red maior}} \end{array}} \right\} \text{ Resulta em } \left\{ \Delta E^\circ < 0 \rightarrow \text{ddp sempre é negativa.} \right.$$

### Onde:

$E^\circ_{\text{red}}$  = potencial de redução de quem reduziu;

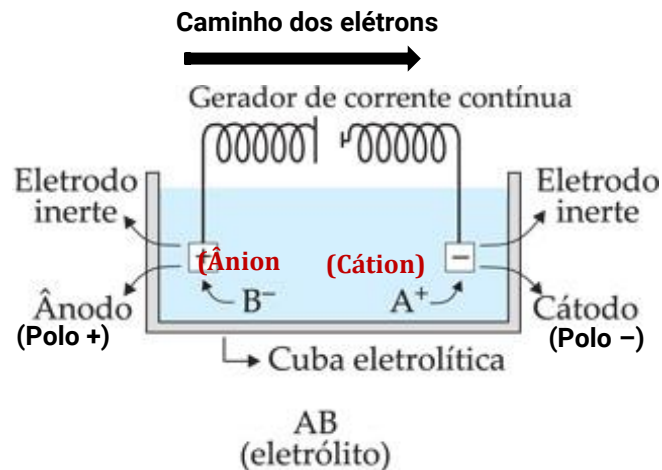
$E^\circ_{\text{oxi}}$  = potencial de oxidação de quem oxidou;

$E^\circ_{\text{red menor}}$  = potencial de redução de quem reduziu, pois, na eletrólise, quem reduz é quem tem menor potencial de redução;

$E^\circ_{\text{red maior}}$  = potencial de redução de quem oxidou, pois, na eletrólise, quem oxida é quem tem maior potencial de redução.

- Sendo assim, **o fluxo de elétrons é inverso** na eletrólise, isto é, vai **do polo positivo para o polo negativo**, também ao contrário do que ocorre na pilha.
- Os **eletrodos são inertes**, isto é, **não reagem**, não fazem parte da reação redox, não oxidam nem reduzem. Estão ali apenas para fazerem a transferência de elétrons do agente redutor para o agente oxidante. Geralmente as substâncias usadas como eletrodos são **platina e grafita** (tipo de carvão).

- O **cátodo** é onde ocorre a **redução dos cátions**, ou seja, os cátions recebem elétrons e ficam neutros ( $\text{NOX} = 0$ ); o **ânodo** é onde ocorre a **oxidação dos ânions**, ou seja, os ânions perdem elétrons e ficam neutros ( $\text{NOX} = 0$ ). Sendo assim, vemos que o fluxo de elétrons, também na eletrólise, vai do que oxida para o que reduz, do ânodo para o cátodo. Então, como vimos que também ocorre do polo positivo para o negativo, concluímos que **o ânodo será o polo positivo** (de onde os elétrons partem) e **o cátodo será o polo negativo** (para onde os elétrons vão), o que é **oposto à pilha**. Olha só:



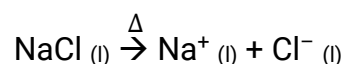
Disponível em: <http://www.profpc.com.br/eletroquímica.htm>

### Eletrólise ígnea

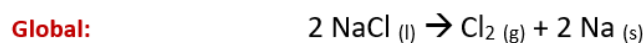
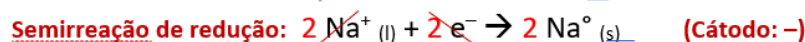
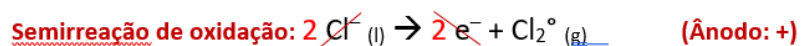
O esquema exposto acima representa com perfeição uma eletrólise ígnea, em que sempre o **ânion do eletrólito ( $\text{B}^-$ )** sofre **oxidação** e o **cátion do eletrólito ( $\text{A}^+$ )** sofre **redução**. Mas por quê? Porque nesse tipo de eletrólise o eletrólito se encontra fundido e **não dissolvido em água**; o sistema é um líquido puro. Assim, os únicos íons possíveis nesse tipo de sistema são os que compõem a molécula do eletrólito.

**Exemplo:** eletrólise ígnea do cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ).

- Ao fundir-se o eletrólito, os íons se dissociam, segundo a reação:



- Ao ligarmos um gerador associado ao fio externo que conecta os eletrodos inertes, o fluxo de elétrons se inicia, do polo positivo ao polo negativo, **oxidando o ânion  $\text{Cl}^-$**  e **reduzindo o cátion  $\text{Na}^+$** , o que produz as formas neutras de cada um desses íons ( $\text{Cl}_{2(g)}$  e  $\text{Na}_{(s)}$ ), seguindo as equações:

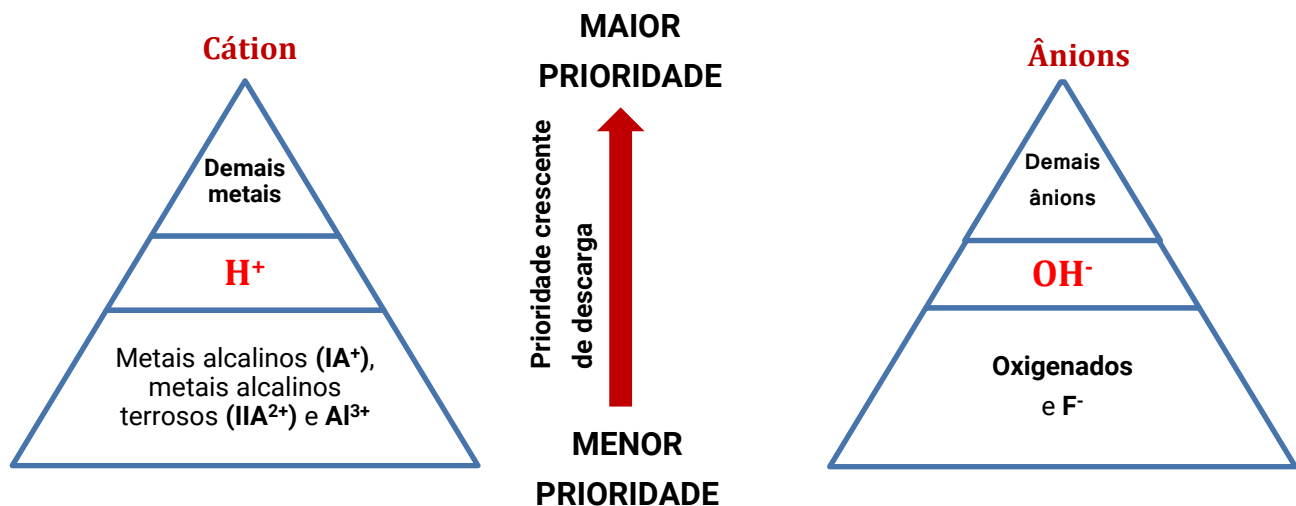


- Com isso, vê-se a **borbulhação** desse sistema nas proximidades do **ânodo** inerte, porquanto há gás cloro sendo formado, ao mesmo tempo em que o **sódio metálico** vai ficando aderido ao **cátodo** inerte.

### Eletrólise aquosa

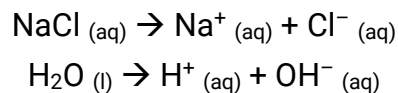
Aqui, nem sempre os íons do eletrólito sofrem a reação redox, uma vez que ele está dissolvido em água – **solução aquosa** –, a qual sofre **autoionização**, gerando cátions  $H^+$  e ânions  $OH^-$ , lembra? Dessa forma, a solução conterá os cátions  $H^+$  e os do soluto ( $A^+$ ) e os ânions  $OH^-$  e os do soluto ( $B^-$ ). Então, quem sofre oxidação e redução?

Experimentos mostraram aos químicos que, na **concorrência** entre os **cátions** pela **redução**, há uma **prioridade de descarga** entre eles. Mostraram também que o mesmo ocorre com os **ânions**, na **concorrência** pela **oxidação**, e mostraram, ainda, que as prioridades são de acordo com a seta:

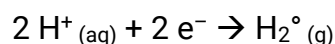


**Exemplo:** eletrólise aquosa do cloreto de sódio (NaCl).

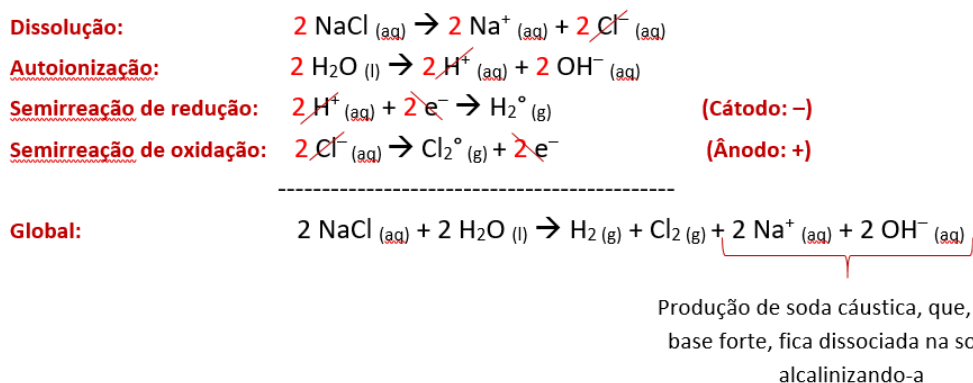
- Ao dissolvermos o NaCl em água, ocorrem a dissociação do eletrólito e a autoionização da água, segundo as reações:



- Ao ligarmos o gerador, o fluxo de elétrons se inicia, mais uma vez do polo positivo ao polo negativo, induzindo a reação redox.
- Entre os cátions dissolvidos, é o  $H^+$  que ganha a competição pela redução, já que tem prioridade de descarga sobre o  $Na^+$ , que pertence à família IA da tabela periódica e, portanto, está “abaixo” na pirâmide. Sua semirreação de redução ocorre assim:



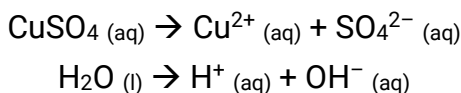
- Entre os ânions dissolvidos, é o  $\text{Cl}^-$  que ganha a competição pela oxidação, já que tem prioridade de descarga sobre o  $\text{OH}^-$ , pois, por ser não oxigenado, está "acima" na pirâmide. Sua reação de oxidação já conhecemos, pelos exemplos anteriores.
- Assim, somamos todas as equações químicas para chegarmos à global:



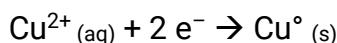
- Com isso, vê-se o **borbulhamento** desse sistema nas proximidades do **ânodo** inerte, porquanto há gás cloro sendo formado, e também nas proximidades do cátodo **inerte**, porquanto há gás oxigênio sendo formado.

## Exemplo 2: eletrólise aquosa do sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ).

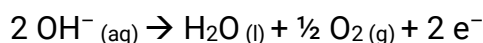
- Ao dissolvermos o  $\text{NaCl}$  em água, ocorrem a dissociação do eletrólito e a autoionização da água, segundo as reações:



- Ao ligarmos o gerador, o fluxo de elétrons se inicia, mais uma vez do polo positivo ao polo negativo, induzindo a reação redox.
- Entre os cátions dissolvidos, é o  $\text{Cu}^+$  que ganha a competição pela redução, já que tem prioridade de descarga sobre o  $\text{H}^+$ , pois, por não pertencer às famílias IA e IIA está "acima" na pirâmide. Sua semirreação de redução ocorre assim:

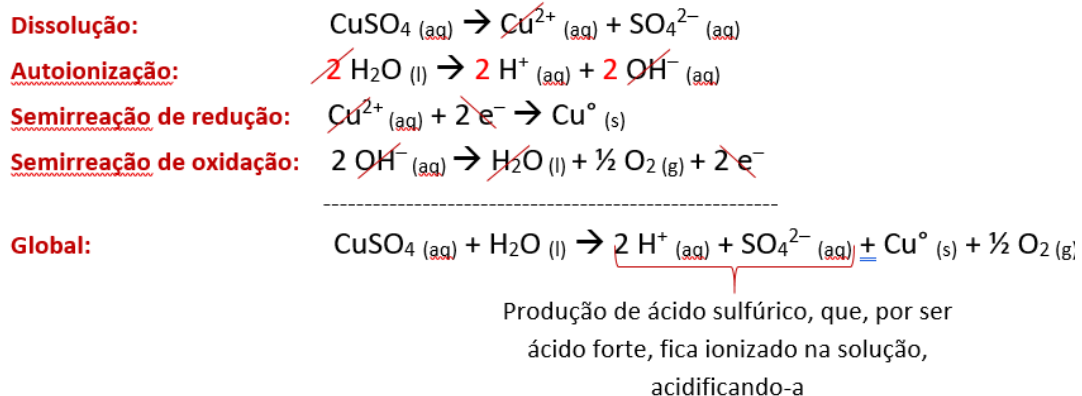


- Entre os ânions dissolvidos, é o  $\text{OH}^-$  que ganha a competição pela oxidação, já que tem prioridade de descarga sobre o  $\text{SO}_4^{2-}$ , que, por ser oxigenado, está "abaixo" na pirâmide. Sua semirreação de oxidação ocorre assim:





- Assim, somamos todas as equações químicas para chegarmos à global:



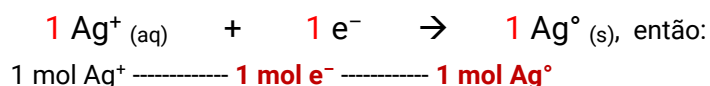
- Com isso, vê-se o borbulhamento desse sistema nas proximidades do **ânodo** inerte, porquanto há gás oxigênio sendo formado, ao mesmo tempo em que o **cobre metálico** vai ficando aderido ao **cátodo** inerte.

## Aspectos quantitativos

Dentro de uma eletrólise é possível calcular a **quantidade de matéria** das espécies oxidadas e reduzidas em uma célula eletrolítica a partir da **quantidade de elétrons** que são transferidos, e vice-versa. É possível também, calcular o **tempo** de funcionamento do processo, a **quantidade de carga** envolvida e a **quantidade de corrente elétrica** envolvida, tudo isso em relação à transferência de elétrons na reação redox.

Sabemos que a quantidade de elétrons sendo transferida do ânodo para o cátodo, pelo fio externo, é somente a necessária para tornar os ânions e cátions do sistema em espécies neutras.

**Exemplo:** na eletrólise de solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), o cátion  $\text{Ag}^+$  sofre redução, havendo deposição de  $\text{Ag}^0$  metálico (prata), segundo a semirreação de redução seguinte.



- Aqui, 1 mol de elétrons provoca a deposição de 1 mol de prata ( $\text{Ag}^0$ ). Pela tabela periódica e usando a estequiometria, sabemos que 1 mol de Ag corresponde a 108 gramas do metal, ou seja, é depositado 108g de prata metálica.

Como aprendemos em física, um elétron possui uma carga de  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  (*coulombs*), e, havendo vários elétrons, a carga total (Q) é a carga de um elétron (e) multiplicada pela quantidade de elétrons (n).

$$Q = n \cdot e$$

- Dessa forma, se um mol de elétrons corresponde a  $6,02 \cdot 10^{23}$  elétrons, a quantidade de carga transportada pela transferência de um mol de elétrons será

$$\underset{e}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}} \times \underset{n}{6,02 \cdot 10^{23}} = \underset{Q}{9,65 \cdot 10^4 \text{ C ou } 96500 \text{ C}}$$

- A este valor, foi dado o nome de **constante de Faraday** (uma vez que esses estudos foram realizados por Michael Faraday), e simplificado pela unidade *faraday* (1 F).

$$1 \text{ F} = 96500 \text{ C} = \text{carga transferida por 1 mol de elétrons}$$

- Como a carga de um circuito elétrico (Q) está relacionada com a intensidade da corrente (i) contendo espécies carregadas durante o tempo (t) em que o tal circuito fica ligado, utilizamos a fórmula:

$$Q = i \cdot t$$

**Onde:**

Q = carga expressa em *coulomb* (C)

i = intensidade de corrente expressa em *ampère* (A)

t = tempo expresso em segundos (s)

**Exemplo:** Eletrodeposição de cobre em um fio metálico a partir de solução de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ). A intensidade de corrente envolvida no processo foi de 0,536 A. Calcular a massa de cobre depositada sobre a placa em 30min do processo.

(Massa atômica do cobre = 63,5 g/mol)

1 min ----- 60 s

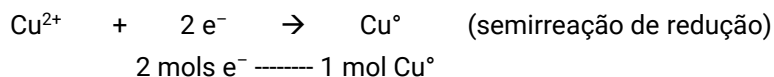
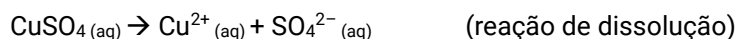
30 min ----- **1800 s**

$$Q = i \times t$$

$$Q = 0,536 \text{ A} \times 1800 \text{ s}$$

$$Q = 965 \text{ C}$$

**\*repare que o tempo utilizado foi em segundos.**



$$2 \times (96500 \text{ C}) \text{ --- } 63,5 \text{ g Cu}^0$$

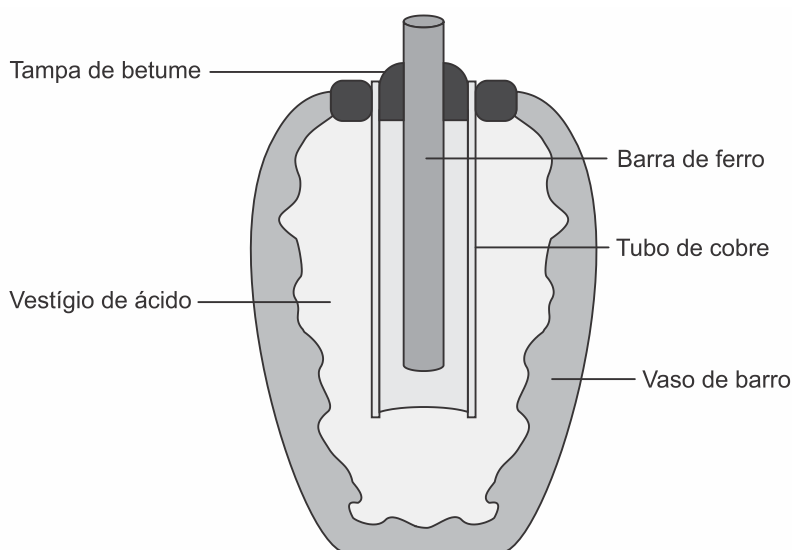
$$965 \text{ C} \text{ ----- } \mathbf{X}$$

$$\mathbf{X} = 965 \times 63,5 / 2 \times 96500$$

$$\mathbf{X} = 0,3175 \text{ g} = \mathbf{3,175 \cdot 10^{-1} \text{ g de Cu}}$$

## Exercícios

1. (Enem 2018) 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  $E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ .

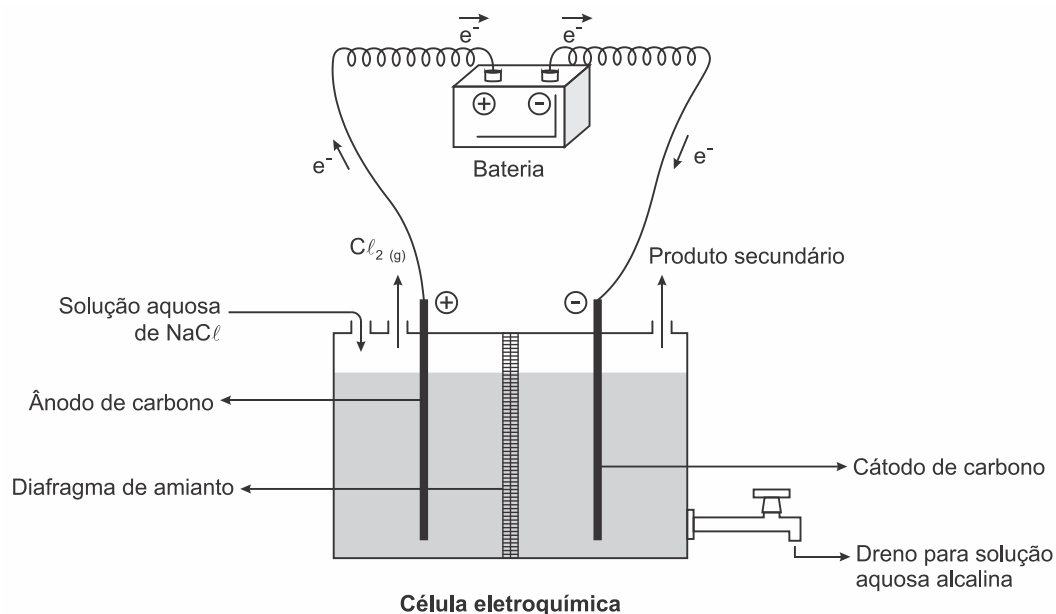


As pilhas de Bagdá e a acupuntura. Disponível em: <http://jornalgggn.com.br>. Acesso em: 14 dez. 2014 (adaptado).

Nessa suposta pilha, qual dos componentes atuaria como cátodo?

- a) A tampa de betume.
- b) O vestígio de ácido.
- c) A barra de ferro.
- d) O tubo de cobre.
- e) O vaso de barro.

2. (Enem 2017) A eletrólise é um processo não espontâneo de grande importância para a indústria química. Uma de suas aplicações é a obtenção do gás cloro e do hidróxido de sódio, a partir de uma solução aquosa de cloreto de sódio. Nesse procedimento, utiliza-se uma célula eletroquímica, como ilustrado.



SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A. *Indústrias de processos químicos*, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997 (adaptado).

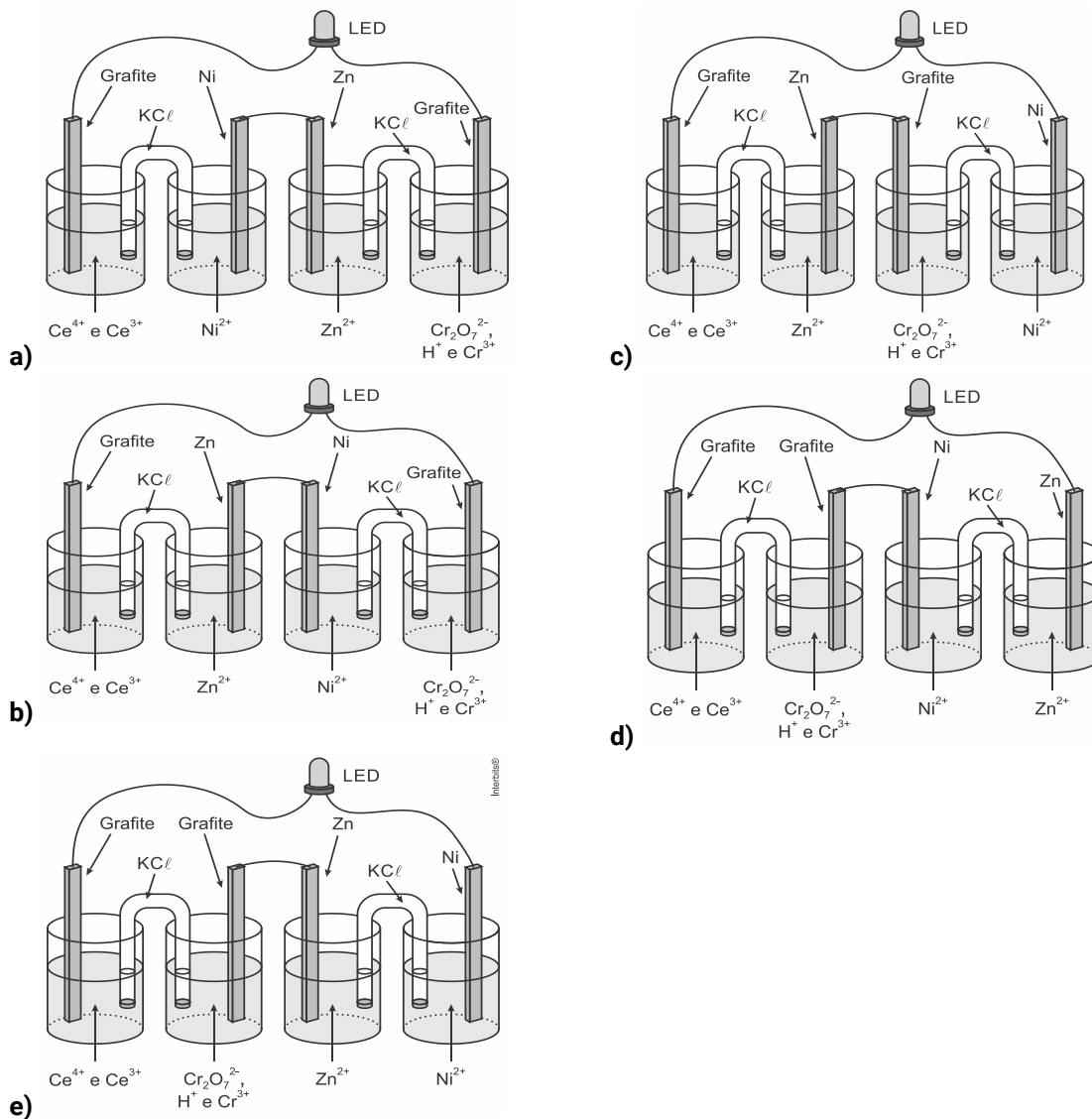
No processo eletrolítico ilustrado, o produto secundário obtido é o

- a) vapor de água.
- b) oxigênio molecular.
- c) hipoclorito de sódio.
- d) hidrogênio molecular.
- e) cloreto de hidrogênio.

3. (Enem 2017) A invenção do LED azul, que permite a geração de outras cores para compor a luz branca, permitiu a construção de lâmpadas energeticamente mais eficientes e mais duráveis do que as incandescentes e fluorescentes. Em um experimento de laboratório, pretende-se associar duas pilhas em série para acender um LED azul que requer 3,6 volts para o seu funcionamento. Considere as semirreações de redução e seus respectivos potenciais mostrados no quadro.

Semirreação de redução	$E^0$ (V)
$\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$	+1,61
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 14 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 7 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	+1,33
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$	-0,25
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,76

Qual associação em série de pilhas fornece diferença de potencial, nas condições-padrão, suficiente para acender o LED azul?



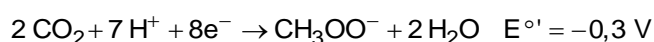
**4. (Enem 2016) texto I**

Biocélulas combustíveis são uma alternativa tecnológica para substituição das baterias convencionais. Em uma biocélula microbiológica, bactérias catalisam reações de oxidação de substratos orgânicos. Liberam elétrons produzidos na respiração celular para um eletrodo, onde fluem por um circuito externo até o cátodo do sistema, produzindo corrente elétrica. Uma reação típica que ocorre em biocélulas microbiológicas utiliza o acetato como substrato.

AQUINO NETO. S. *Preparação e caracterização de bioanodos para biocélula e combustível etanol/ O<sub>2</sub>*. Disponível em: [www.teses.usp.br](http://www.teses.usp.br). Acesso em: 23 jun. 2015 (adaptado).

**Texto II**

Em sistemas bioeletroquímicos, os potenciais padrão ( $E^\circ$ ) apresentam valores característicos. Para as biocélulas de acetato, considere as seguintes semirreações de redução e seus respectivos potenciais:



SCOTT, K.; YU, E. H. *Microbial electrochemical and fuel cells: fundamentals and applications*. Woodhead Publishing Series in Energy. n. 88, 2016 (adaptado).

Nessas condições, qual é o número mínimo de biocélulas de acetato, ligadas em série, necessárias para se obter uma diferença de potencial de 4,4 V?

- a) 3
- b) 4
- c) 6
- d) 9
- e) 15

5. (Enem 2015) A calda bordalesa é uma alternativa empregada no combate a doenças que afetam folhas de plantas. Sua produção consiste na mistura de uma solução aquosa de sulfato de cobre(II),  $\text{CuSO}_4$ , com óxido de cálcio,  $\text{CaO}$ , e sua aplicação só deve ser realizada se estiver levemente básica. A avaliação rudimentar da basicidade dessa solução é realizada pela adição de três gotas sobre uma faca de ferro limpa. Após três minutos, caso surja uma mancha avermelhada no local da aplicação, afirma-se que a calda bordalesa ainda não está com a basicidade necessária. O quadro apresenta os valores de potenciais padrão de redução ( $E^0$ ) para algumas semirreações de redução.

Semirreação de redução	$E^0$ (V)
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,04
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77

MOTTA, I. S. *Calda bordalesa: utilidades e preparo*. Dourados: Embrapa, 2008 (adaptado).

A equação química que representa a reação de formação da mancha avermelhada é:

- a)  $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Cu}_{(\text{aq})}^+ \rightarrow \text{Ca}_{(\text{s})} + 2\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ .
- b)  $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{s})} + 2\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ .
- c)  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + 2\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ .
- d)  $3\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Fe}_{(\text{s})} \rightarrow 3\text{Ca}_{(\text{s})} + 2\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ .
- e)  $3\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Fe}_{(\text{s})} \rightarrow 3\text{Cu}_{(\text{s})} + 2\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ .

6. (Enem 2014) A revelação das chapas de raios X gera uma solução que contém íons prata na forma de  $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ . Para evitar a descarga desse metal no ambiente, a recuperação de prata metálica pode ser feita tratando eletroquimicamente essa solução com uma espécie adequada. O quadro apresenta semirreações de redução de alguns íons metálicos.

Semirreação de redução	$E^0(V)$
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq)$	+0,02
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,34
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$	+1,20
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1,66
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	-0,14
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0,76

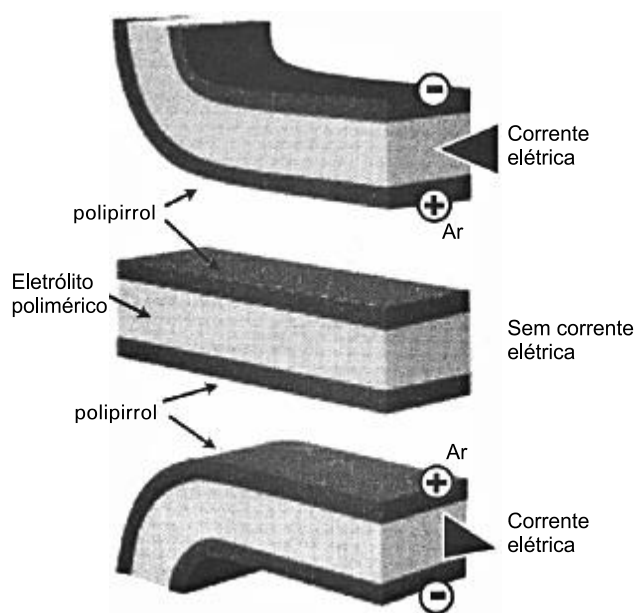
BENDASSOLLI, J. A. et al. "Procedimentos para a recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos". *Química Nova*, v. 26, n. 4, 2003 (adaptado).

Das espécies apresentadas, a adequada para essa recuperação é

- a)  $Cu(s)$ .
- b)  $Pt(s)$ .
- c)  $Al^{3+}(aq)$ .
- d)  $Sn(s)$ .
- e)  $Zn^{2+}(aq)$ .



7. (Enem 2013) Músculos artificiais são dispositivos feitos com plásticos inteligentes que respondem a uma corrente elétrica com um movimento mecânico. A oxidação e redução de um polímero condutor criam cargas positivas e/ou negativas no material, que são compensadas com a inserção ou expulsão de cátions ou ânions. Por exemplo, na figura os filmes escuros são de polipirrol e o filme branco é de um eletrólito polimérico contendo um sal inorgânico. Quando o polipirrol sofre oxidação, há a inserção de ânions para compensar a carga positiva no polímero e o filme se expande. Na outra face do dispositivo o filme de polipirrol sofre redução, expulsando ânions, e o filme se contrai. Pela montagem, em sanduíche, o sistema todo se movimenta de forma harmônica, conforme mostrado na figura.



DE PAOLI, M. A. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*. São Paulo, maio 2001 (adaptado).

A camada central de eletrólito polimérico é importante porque

- absorve a irradiação de partículas carregadas, emitidas pelo aquecimento elétrico dos filmes de polipirrol.
- permite a difusão dos íons promovida pela aplicação de diferença de potencial, fechando o circuito elétrico.
- mantém um gradiente térmico no material para promover a dilatação/contração térmica de cada filme de polipirrol.
- permite a condução de elétrons livres, promovida pela aplicação de diferença de potencial, gerando corrente elétrica.
- promove a polarização das moléculas poliméricas, o que resulta no movimento gerado pela aplicação de diferença de potencial.

8. (Enem 2013) Eu também podia decompor a água, se fosse salgada ou acidulada, usando a pilha de Daniell como fonte de força. Lembro o prazer extraordinário que sentia ao decompor um pouco de água em uma taça para ovos quentes, vendo-a separar-se em seus elementos, o oxigênio em um eletrodo, o hidrogênio no outro. A eletricidade de uma pilha de 1 volt parecia tão fraca, e, no entanto podia ser suficiente para desfazer um composto químico, a água...

SACKS, O. *Tio Tungstênio: memórias de uma infância química*. São Paulo: Cia. das Letras, 2002.

O fragmento do romance de Oliver Sacks relata a separação dos elementos que compõem a água. O princípio do método apresentado é utilizado industrialmente na

- a) obtenção de ouro a partir de pepitas.
  - b) obtenção de calcário a partir de rochas.
  - c) obtenção de alumínio a partir da bauxita.
  - d) obtenção de ferro a partir de seus óxidos.
  - e) obtenção de amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio.
9. (Enem 2012) O boato de que os lacres das latas de alumínio teriam um alto valor comercial levou muitas pessoas a juntarem esse material na expectativa de ganhar dinheiro com sua venda. As empresas fabricantes de alumínio esclarecem que isso não passa de uma "lenda urbana", pois ao retirar o anel da lata, dificulta-se a reciclagem do alumínio. Como a liga do qual é feito o anel contém alto teor de magnésio, se ele não estiver junto com a lata, fica mais fácil ocorrer a oxidação do alumínio no forno. A tabela apresenta as semirreações e os valores de potencial padrão de redução de alguns metais:

Semirreação	Potencial Padrão de Redução (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,05
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,93
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,36
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34

Disponível em: [www.sucatas.com](http://www.sucatas.com). Acesso em: 28 fev. 2012 (adaptado).

Com base no texto e na tabela, que metais poderiam entrar na composição do anel das latas com a mesma função do magnésio, ou seja, proteger o alumínio da oxidação nos fornos e não deixar diminuir o rendimento da sua reciclagem?

- a) Somente o lítio, pois ele possui o menor potencial de redução.
- b) Somente o cobre, pois ele possui o maior potencial de redução.
- c) Somente o potássio, pois ele possui potencial de redução mais próximo do magnésio.
- d) Somente o cobre e o zinco, pois eles sofrem oxidação mais facilmente que o alumínio.
- e) Somente o lítio e o potássio, pois seus potenciais de redução são menores do que o do alumínio.

- 10.** Um estudante cravou uma lâmina de magnésio e uma lâmina de cobre em uma maçã, tendo o cuidado para que não encostassem uma na outra. A seguir, mediu a diferença de potencial entre as lâminas por meio de um voltímetro. Os potenciais de redução padrão do magnésio e do cobre são, respectivamente,  $-2,37\text{V}$  e  $+0,34\text{V}$ .

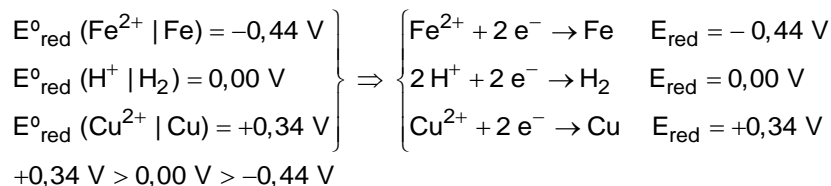
Pela análise do texto, é correto afirmar que

- a) o cobre se oxida, produzindo íons  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ .
- b) o valor da diferença de potencial entre magnésio e cobre é, aproximadamente,  $+2,71\text{ V}$ .
- c) o magnésio é um agente oxidante, pois força o cobre a sofrer a redução.
- d) o experimento descrito resulta em uma reação não espontânea, pois o potencial é negativo.
- e) com o tempo, há tendência de a lâmina de cobre desaparecer.

Gabarito

1. D

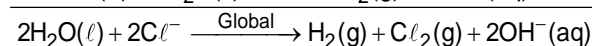
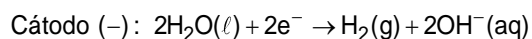
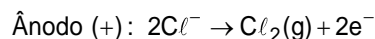
O cátodo deve apresentar o maior potencial de redução.



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

2. D

Eletrólise de uma solução aquosa de  $\text{NaCl}$ :



Produto secundário:  $\text{H}_2(\text{g})$ .

3. C

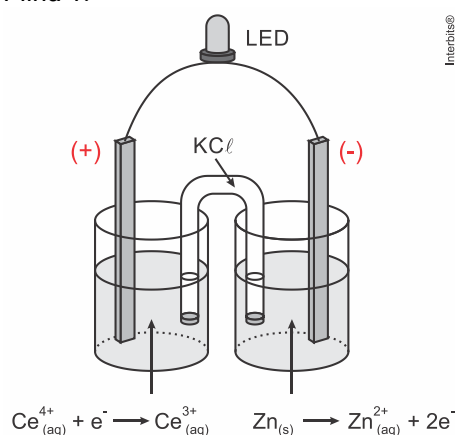
Considerando as semirreações de redução e seus respectivos potenciais mostrados no quadro deve-se procurar a maior diferença de potencial.

Semirreação de redução	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$	+1,61
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,76 (inverte)

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

$$\Delta E = +1,61 - (-0,76) = +2,37 \text{ V}$$

Pilha 1:



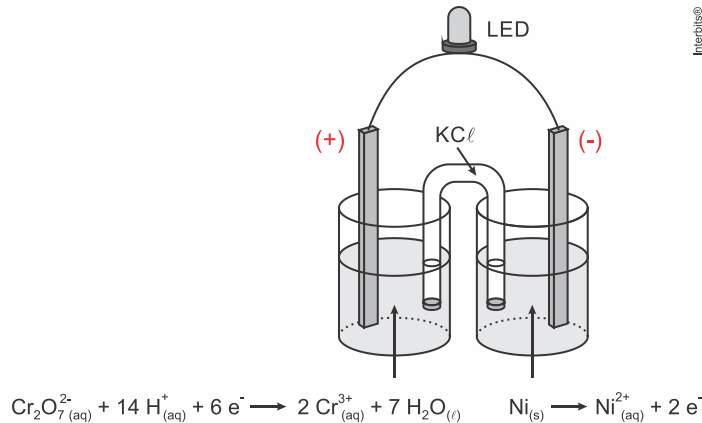
Agora, considerando as semirreações de redução e seus respectivos potenciais mostrados no quadro deve-se procurar a menor diferença de potencial.

Semirreação de redução	$E^0(V)$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\ell)$	+1,33
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,25 (inverte)

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

$$\Delta E = +1,33 - (-0,25) = +1,58 \text{ V}$$

Pilha 2:



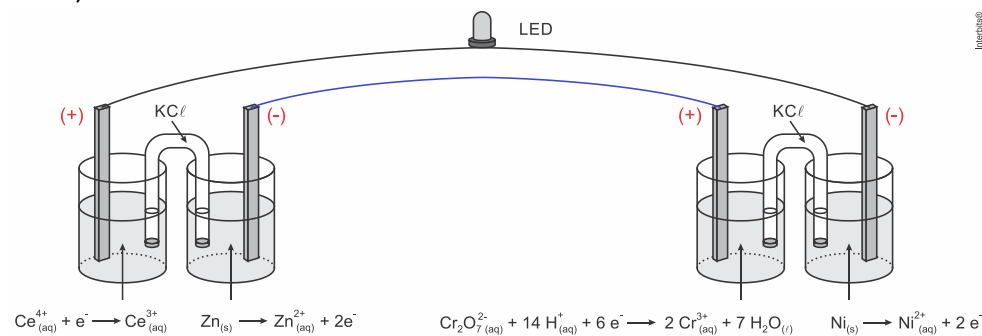
Na associação em série teremos:



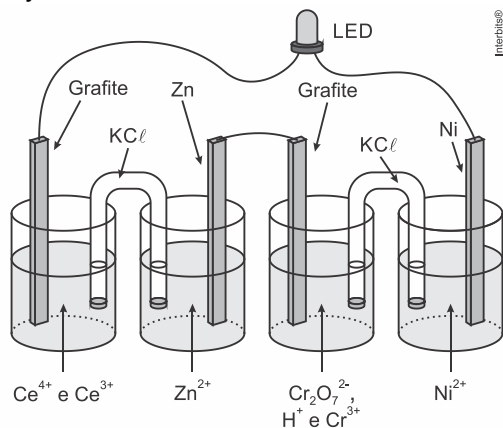
$$\Delta E_{\text{em série}} = +2,37 \text{ V} + 1,58 \text{ V} = 3,95 \text{ V}$$

3,95 V > 3,60 V (O LED acende).

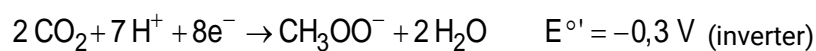
Então, vem:



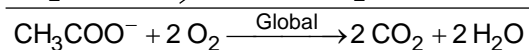
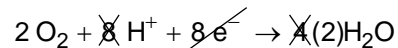
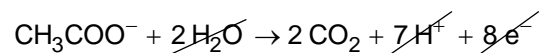
Ou seja,



## 4. B



$$+0,8 \text{ V} > -0,3 \text{ V}$$



$$\Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}} = 0,8 - (-0,3) = 1,1 \text{ V}$$

$$\Delta E_{\text{total}} = 4,4 \text{ V}$$

$$1,1 \times n = 4,4$$

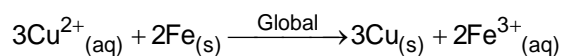
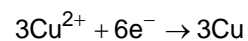
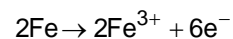
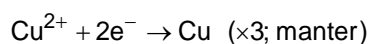
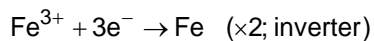
$$n = 4$$

## 5. E

Tem-se a aplicação de uma solução de  $\text{CuSO}_4$  ( $\text{Cu}^{2+}(\text{SO}_4)^{2-}$ ) em uma placa de ferro ( $\text{Fe}^0$ ), conclui-se que  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^0$  estão envolvidos no processo. A partir do quadro selecionamos as equações envolvidas, ou seja, aquelas que apresentam  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^0$ :

Semirreação de redução	$E^0$ (V)
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,04
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34

$$+0,34 \text{ V} > -0,04 \text{ V}$$



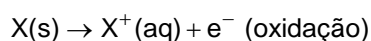
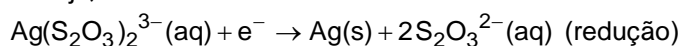
6. D

Neste caso a espécie adequada para essa recuperação deve apresentar o potencial de redução menor do que os íons prata na forma de  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  (+0,02 V).

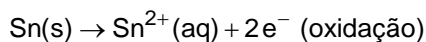
Logo, temos três opções:

$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s})$	-1,66
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s})$	-0,14
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0,76

ou seja,



Então,



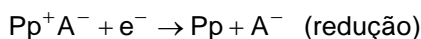
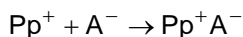
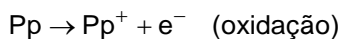
Conclusão: das espécies apresentadas, a adequada para essa recuperação é Sn(s).

7. B

A camada central de eletrólito polimérico é importante porque permite a difusão dos íons promovida pela aplicação de diferença de potencial, fechando o circuito elétrico:

Polipirrol = Pp

Ânion proveniente do sal =  $\text{A}^-$

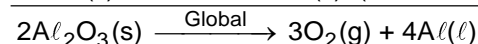
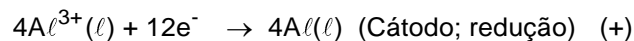
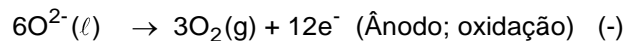
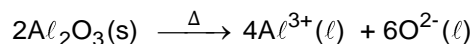


8. C

O texto refere-se a uma eletrólise (decompor a água se fosse salgada ou acidulada, usando a pilha de Daniell como fonte de força). Este método é utilizado industrialmente na obtenção de alumínio a partir da bauxita.



Equacionamento da eletrólise ígnea da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que faz parte do processo de obtenção do alumínio na indústria:



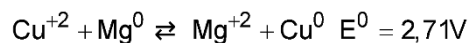
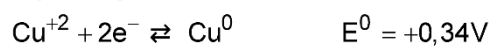
## 9. E

Os metais que poderiam entrar na composição do anel das latas com a mesma função do magnésio (ou seja, proteger o alumínio da oxidação) devem apresentar menores potenciais de redução do que o do alumínio e neste caso o lítio e o potássio se encaixam.

$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,05
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,93
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66

## 10. B

Nesse sistema é formada a seguinte pilha:



Portanto:

- a) **Incorreta.** O cobre reduz, formando  $\text{Cu}^0$ .
- b) **Correta.** A d.d.p. formada entre os eletrodos é de + 2,71V.
- c) **Incorreta.** O magnésio oxida, portanto, é o agente redutor.
- d) **Incorreta.** O experimento resulta em uma reação espontânea, pois a d.d.p é positiva.
- e) **Incorreta.** Com o tempo a lâmina de cobre aumenta sua massa e a de magnésio sofre corrosão.