INTRODUÇÃO

Há processos químicos onde é possível converter energia química em elétrica e energia elétrica em química. O estudo de processos de conversão de energia a partir de reações de oxirredução é uma parte da eletroquímica.

A eletroquímica pode ser divida em dois grandes blocos:

- **Pilhas:** envolve conversão de energia química em elétrica, e é um processo **espontâneo.**
- **Eletrólise:** envolve conversão de energia elétrica em energia química, e é um processo **não espontâneo.**

PILHAS

São dispositivos capazes de gerar eletricidade a partir de reações de oxirredução. Envolve transferência de elétrons entre espécies químicas, e é este fluxo de elétrons dá origem à uma corrente elétrica.

A pilha é um dispositivo constituído de dois eletrodos. Os eletrodos são conectados por um fio condutor, o que permite o fluxo de elétrons. Os elétrons são oriundos das semirreações de oxirredução que ocorrem espontaneamente nos eletrodos.

Os eletrodos podem ser classificados como:

CÁTODO: polo **positivo**, onde ocorre a **redução**.

ÂNODO: polo **negativo**, onde ocorre a **oxidação**.

Vale recordar que as reações de oxirredução ocorrem simultaneamente, e não de forma isolada, e que suas ocorrências podem ser verificadas pela variação do número de oxidação (Nox):

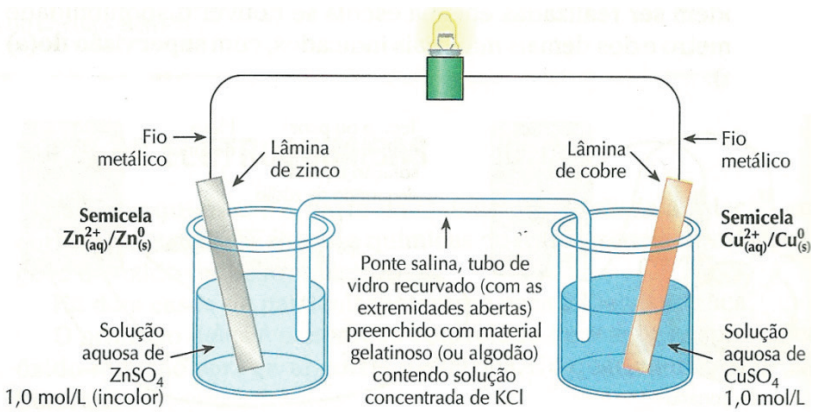
Oxidação	↑ Nox	Perda de elétrons
Redução	↓ Nox	Ganho de elétrons

As pilhas apresentam também uma ponte salina, que consiste em um tubo em forma de U preenchido por um sal (normalmente o cloreto de potássio, KCℓ, ou nitrato de amônio, NH_4NO_3).

A ponte salina conecta os dois eletrodos, e é responsável por manter as concentrações de íons constantes. Essa necessidade decorre da transferência de elétrons entre um eletrodo e outro, que faz com que as soluções percam a neutralidade elétrica (seja por excesso ou carência de íons).

Assim, a ponte salina permite a passagem de íons provenientes do sal entre os eletrodos de maneira a manter a neutralidade elétrica, permitindo funcionanmento da pilha.

Observe a representação de uma pilha a seguir, chamada de Pilha de Daniell, de um eletrodo de zinco e um eletrodo de cobre.



POTENCIAL DE REDUÇÃO (E^0_{RED})

O potencial de redução representa capacidade de um metal em receber elétrons, ou seja, se reduzir. O metal que apresentar o maior potencial de redução, terá maior tendência em se reduzir, levando o outro metal presente na pilha a se oxidar.

Os valores dos potenciais de redução são valores fixos determinados a partir do eletrodo de hidrogênio. Esses valores foram determinados em condições padrão (1 M, 25 ºC e 1 atm). A esse eletrodo padrão foi atribuído o valor de 0 V, o que tornou possível a determinação de valores dos demais eletrodos.

O potencial de redução é medido em volts (V).

PILHA DE DANIELL

Voltemos ao exemplo da pilha de Daniell. A partir dos valores de pontencial de redução do cobre e do zinco, é possível prever o funcionamento dessa pilha:

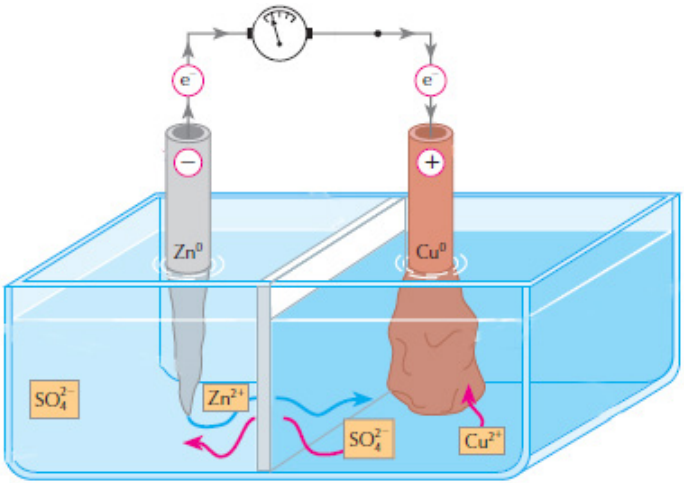
$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0 \quad E^0 = -0{,}76\ V$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0 \quad E^0 = +0{,}34\ V$$

Observe que o potencial de redução do cobre é maior do que o do zinco. Sendo assim, o cobre irá reduzir, restando ao zinco se oxidar. Assim, ajusta-se as equações:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0 \quad E^0 = +0{,}34\ V$$
(mantém, pois o cobre irá reduzir)

$$Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad E^0 = +0{,}76\ V$$
(inverte, pois o zinco irá oxidar)

Observe pela reação de oxidação do zinco que há um consumo de $Zn_{(s)}$, o que poderá ser observado pelo desgaste do eletrodo de zinco. Já no caso da semirreação de redução do cobre, nota-se que há a formação de $Cu_{(s)}$, o que poderá ser observado pelo ganho de massa do eletrodo de cobre:



Somando-se as duas semirreações, obtém-se a equação global da pilha:

$$Cu^{2+} + Zn^0 \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+} \quad \Delta E^0 = +1{,}10\ V$$

CÁLCULO DA DPP DE UMA PILHA

É possível calcular a ddp de uma pilha somando os potenciais de redução e oxidação, ou então utilizando os dois potenciais de redução:

$$\Delta E^0 = E_{red\ maior} - E_{red\ menor}$$

O funcionamento de uma pilha envolve um processo espontâneo. Logo, espera-se que o ΔE das pilhas seja sempre positivo.

O valor da ddp permite determinar se o processo é espontâneo ou não espontâneo:

Espontâneo	$\Delta E > 0$
Não espontâneo	$\Delta E < 0$

Observe o cálculo da ddp utilizando a relação acima para o caso da pilha de Daniell:

$$\Delta E^0 = E_{red\ maior} - E_{red\ menor} = 0{,}34 - (-0{,}76) = +1{,}10\ V$$

Repare que o valor da ddp é positivo, o que confirma a espontaneidade do processo.

REPRESENTAÇÃO DAS PILHAS

A pilha de Daniell pode ser representada como: $Zn_{(s)}/Zn^{2+}_{(aq)}$ // $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$

A ordem utilizada para representar uma pilha é colocar primeiro a espécie que oxida, com sua variação de número de oxidação; em seguida, adicionar "//", que indica a ponte salina; por fim, coloca-se a espécie que reduz.

PROEXPLICA

Em todo processo eletroquímico, a quantidade de elétrons que sai do anodo e chega ao catodo deve ser a mesma. É importante que, quando necessário, as equações que representam as semirreações sejam ajustadas de maneira a igualar o número de elétrons cedidos e recebidos.

Porém, deve-se atentar para o fato de que potencial de redução não irá sofrer alteração com o ajuste das semirreações, ou seja, o valor do potencial permenecerá o mesmo.

METAL DE SACRIFÍCIO

Um metal de sacrifício é utilizado a fim de proteger outro metal, evitando sua corrosão. Normalmente, esse metal a ser protegido apresenta elevado poder de oxidação. Assim, o metal de sacrifício irá impedir a oxidação do metal protegido. Essa característica só é possível uma vez que esses metais de sacrifício apresentam potencial de redução menor do que o do metal a ser protegido.

Metais de sacrifício são muito utilizados em cascos de navios. Normalmente, esses navios são constituídos de ferro. O ferro, em contato com o ar e a umidade, se oxida, passando de Fe^0 à Fe^{2+} levando à formação de ferrugem e, consequentemente, ao desgaste do material.



EXERCÍCIO RESOLVIDO

01. (UECE) Uma pilha é formada com eletrodos de alumínio e ouro que apresentam os potenciais de redução, respectivamente, −1,66 volts e 1,50 volts. Após analisar as características dessa pilha, pode-se afirmar corretamente que

a) a reação do cátodo é $A\ell \rightarrow A\ell^{3+} + 3e^-$.
b) a ddp da pilha é + 3,16 V.
c) a reação global é $A\ell^{3+} + Au \rightarrow Au^{3+} + A\ell$.
d) a equação global da pilha é $Au^{3+}(aq) / Au / A\ell^{3+}(aq) / A\ell$.
e) Trata-se de um processo não espontâneo.

Resolução: B

O ouro apresenta potencial de redução maior que o do alumínio, logo, irá sofrer redução, que ocorre no polo positivo (cátodo):

$$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$$

Assim, o alumínio irá sofrer oxidação, que ocorre no polo negativo (ânodo):

$$A\ell \rightarrow A\ell^{3+} + 3e^-$$

Como a quantidade de elétrons perdidos e recebidos é a mesma, a equação global dessa pilha é:

$$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$$
$$A\ell \rightarrow A\ell^{3+} + 3e^-$$
$$Au^{3+} + A\ell \rightarrow Au + A\ell^{3+}$$

A ddp da pilha é dada por:

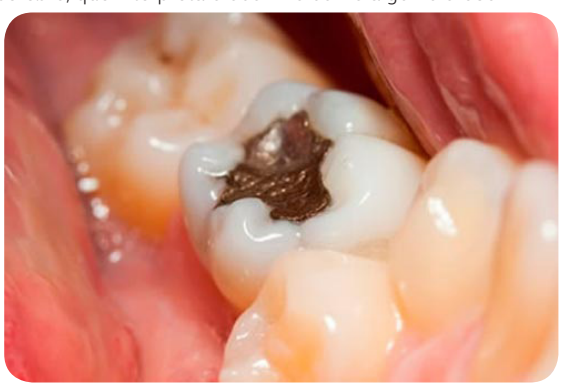
$\Delta E = E_{red\ maior} - E_{red\ menor} = + 1,50 - (- 1,66) = + 3,16$ V.

A representação da pilha é feita de acordo com o sentido do fluxo de elétrons, ou eja, primeiro a espécie que se oxidou, seguida da espécie que sofreu redução: $A\ell^{3+(aq)} / A\ell \,//\, Au^{3+(aq)} / Au$.

PROEXPLICA

Pessoas que apresentam restaurações ou coroas nos dentes, ao morder um pedaço de alumínio, podem literalmente produzir uma pilha em sua própria boca. Isso ocorre porque, além de termos um meio propício (rico em íons) na nossa boca (saliva), o alumínio pode oxidar, perdendo elétrons que serão recebidos pelo mercúrio ou ouro presentes nas restaurações ou coroas. Ao receberem elétrons, estes sofrem redução.

Esse fluxo de elétrons origina uma corrente elétrica, que é conduzida até a raiz do dente. Impulsos nervosos, que são sentidos como choques elétricos, são gerados e enviados ao cérebro, que interpreta o ocorrido como algo doloroso.



EXERCÍCIOS
PROTREINO

01. Calcule a ddp da pilha formada pelos eletrodos a seguir:

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ $E^0 = + 0,34$ V
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Zn_{(s)}$ $E^0 = - 0,76$ V

02. São dados as semirreações e os potenciais de redução:

$Sn^{2+}_{(aq)} + 2\ e^- \rightarrow Sn_{(s)}$ $E^0 = - 0,136$ V
$Fe^{3+}_{(aq)} + 3\ e^- \rightarrow Fe_{(s)}$ $E^0 = - 0,036$ V

Identifique o eletrodo que sofrerá corrosão.

03. Observe a seguinte reação que ocorre em uma bateria:

$$PbO_{2(s)} + 2\ H_2SO_{4(aq)} + Pb_{(s)} \rightarrow 2\ PbSO_{4(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

Identifique o ânodo e o cátodo da bateria.

04. São dadas as semirreações e os potenciais de redução:

$Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Pb_{(s)}$ $E^0 = -0{,}13$ V

$A\ell^{3+}_{(aq)} + 3\,e^- \rightarrow A\ell_{(s)}$ $E^0 = -1{,}66$ V

Determine a ddp e a equação global da pilha.

05. Apresente a representação da pilha formada por zinco e mercúrio:

$Hg^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Hg_{(l)}$ $E^0 = +0{,}85$ V

$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Zn_{(s)}$ $E^0 = -0{,}76$ V

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

01. (UFRGS) Considere as seguintes afirmações a respeito de pilhas eletroquímicas, nas quais uma reação química produz um fluxo espontâneo de elétrons.

I. Os elétrons fluem, no circuito externo, do ânodo para o cátodo.

II. Os cátions fluem, numa ponte salina, do cátodo para o ânodo.

III. A reação de oxidação ocorre no cátodo.

Quais estão corretas?

a) Apenas I.

b) Apenas II.

c) Apenas III.

d) Apenas I e II.

e) I, II e III.

02. (UEMG) Considerando as seguintes semirreações, em uma célula galvânica com eletrodos de alumínio e chumbo, é correto afirmar que

$A\ell^{3+} + 3\,e^- \rightleftarrows A\ell^0$ $E^0_{red} = -0{,}13$ V

$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Pb^0$ $E^0_{red} = -1{,}66$ V

a) $A\ell^{3+}$ é agente redutor e Pb^0 é agente oxidante.

b) Pb^{2+} é a espécie que reduz.

c) a ddp da célula galvânica é igual a -1,79 V.

d) a soma dos coeficientes estequiométricos da reação global equivale a 10.

03. (UEG) Uma pilha de Daniel é um dispositivo capaz de transformar energia química em energia elétrica, e como exemplo tem-se uma formada por eletrodos

de ferro

$(Fe^{3+} + 3e^- \rightleftarrows Fe_{(s)}$ $E^0_{redução} = -0{,}036$ V)

e estanho

$(Sn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Sn_{(s)}$ $E^0_{redução} = -0{,}136$ V).

Nesse caso, constata-se que

a) no recipiente contendo o eletrodo de estanho diminuirá a concentração de íons em solução.

b) a direção do fluxo de elétrons ocorrerá do eletrodo de ferro para o de estanho.

c) no eletrodo de ferro haverá uma diminuição da sua massa.

d) o eletrodo de estanho sofrerá um processo de redução.

e) haverá uma corrosão do eletrodo de estanho.

04. (ENEM)

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_2*. Disponível em: www.teses.usp.br. Acesso em: 23 jun. 2015 (adaptado).

TEXTO II

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

$2\,CO_2 + 7\,H^+ + 8e^- \rightarrow CH_3OO^- + 2\,H_2O$ $E^{o\prime} = -0{,}3$ V

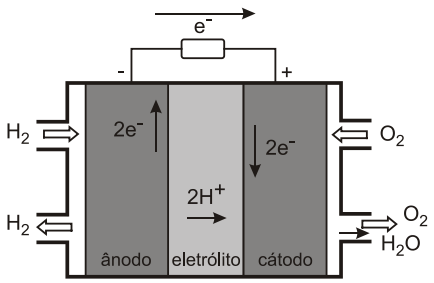
$O_2 + 4\,H^+ + 4e^- \rightarrow 2\,H_2O$ $E^{o\prime} = +0{,}8$ V

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

05. (ENEM) O crescimento da produção de energia elétrica ao longo do tempo tem influenciado decisivamente o progresso da humanidade, mas também tem criado uma séria preocupação: o prejuízo ao meio ambiente. Nos próximos anos, uma nova tecnologia de geração de energia elétrica deverá ganhar espaço: as células a combustível hidrogênio/oxigênio.



VILLULLAS, H. M; TICIANELLI, E. A; GONZÁLEZ, E. R. *Química Nova Na Escola*. Nº15, maio 2002.

Com base no texto e na figura, a produção de energia elétrica por meio da célula a combustível hidrogênio/oxigênio diferencia-se dos processos convencionais porque

a) transforma energia química em energia elétrica, sem causar danos ao meio ambiente, porque o principal subproduto formado é a água.

b) converte a energia química contida nas moléculas dos componentes em energia térmica, sem que ocorra a produção de gases poluentes nocivos ao meio ambiente.

c) transforma energia química em energia elétrica, porém emite gases poluentes da mesma forma que a produção de energia a partir dos combustíveis fósseis.

d) converte energia elétrica proveniente dos combustíveis fósseis em energia química, retendo os gases poluentes produzidos no processo sem alterar a qualidade do meio ambiente.

e) converte a energia potencial acumulada nas moléculas de água contidas no sistema em energia química, sem que ocorra a produção de gases poluentes nocivos ao meio ambiente.

06. (FUVEST) Considerando que baterias de Li–FeS_2 podem gerar uma voltagem nominal de 1,5 V, o que as torna úteis no cotidiano e que a primeira reação de descarga dessas baterias é $2\,Li + FeS_2 \rightarrow Li_2FeS_2$ é correto afirmar:

a) O lítio metálico é oxidado na primeira descarga.
b) O ferro é oxidado e o lítio é reduzido na primeira descarga.
c) O lítio é o cátodo dessa bateria.
d) A primeira reação de descarga forma lítio metálico.
e) O lítio metálico e o dissulfeto ferroso estão em contato direto dentro da bateria.

07. (ENEM PPL) O Instituto Luiz Coimbra (UFRJ) lançou o primeiro ônibus urbano movido a hidrogênio do Hemisfério Sul, com tecnologia inteiramente nacional. Sua tração provém de três fontes de energia, sendo uma delas a pilha de combustível, na qual o hidrogênio, gerado por um processo eletroquímico, reage com o oxigênio do ar, formando água.

FRAGA, I. Disponível em: http://cienciahoje.uol.com.br. Acesso em: 20 jul. 2010 (adaptado).

A transformação de energia que ocorre na pilha de combustível responsável pelo movimento do ônibus decorre da energia cinética oriunda do(a)

a) calor absorvido na produção de água.
b) expansão gasosa causada pela produção de água.
c) calor liberado pela reação entre o hidrogênio e o oxigênio.
d) contração gasosa causada pela reação entre o hidrogênio e o oxigênio.
e) eletricidade gerada pela reação de oxirredução do hidrogênio com o oxigênio.

08. (ENEM) 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:

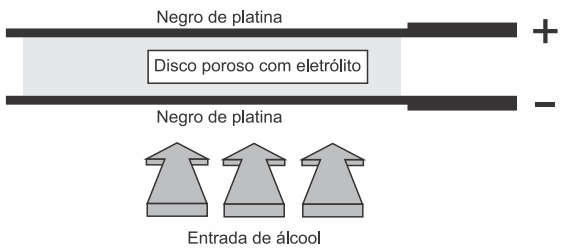
Semirreação	Potencial Padrão de Redução (V)
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3,05
$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2,93
$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mg$	−2,36
$A\ell^{3+} + 3\,e^- \rightarrow A\ell$	−1,66
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0,76
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$	+0,34

Disponível em: 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.

09. (ENEM PPL) Iniciativas do poder público para prevenir o uso de bebidas alcoólicas por motoristas, causa de muitos acidentes nas estradas do país, trouxeram à ordem do dia, não sem suscitar polêmica, o instrumento popularmente conhecido como bafômetro. Do ponto de vista de detecção e medição, os instrumentos normalmente usados pelas polícias rodoviárias do Brasil e de outros países utilizam o ar que os "suspeitos" sopram para dentro do aparelho, através de um tubo descartável, para promover a oxidação do etanol a etanal. O método baseia-se no princípio da pilha de combustível: o etanol é oxidado em meio ácido sobre um disco plástico poroso coberto com pó de platina (catalisador) e umedecido com ácido sulfúrico, sendo um eletrodo conectado a cada lado desse disco poroso. A corrente elétrica produzida, proporcional à concentração de álcool no ar expirado dos pulmões da pessoa testada, é lida numa escala que é proporcional ao teor de álcool no sangue. O esquema de funcionamento desse detector de etanol pode ser visto na figura.



As reações eletroquímicas envolvidas no processo são:

Eletrodo A:

$$CH_3CH_2OH_{(g)} \rightarrow CH_3CHO_{(g)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,e^-$$

Eletrodo B:

$$\tfrac{1}{2}O_{2\,(g)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2O_{(\ell)}$$

BRAATHEN, P. C. Hálito culpado: o princípio químico do bafômetro. *Química nova na escola*. São Paulo, nº 5, maio 1997 (adaptado).

No estudo das pilhas, empregam-se códigos e nomenclaturas próprias da Química, visando caracterizar os materiais, as reações e os processos envolvidos.

Nesse contexto, a pilha que compõe o bafômetro apresenta o

a) eletrodo A como cátodo.
b) etanol como agente oxidante.
c) eletrodo B como polo positivo.
d) gás oxigênio como agente redutor.
e) fluxo de elétrons do eletrodo B para o eletrodo A.

10. (UECE) Para preservar o casco de ferro dos navios contra o efeitos danosos da corrosão, além da pintura são introduzidas placas ou cravos de certo material conhecido como "metal de sacrifício". A função do metal de sacrifício é sofrer oxidação no lugar do ferro. Considerando seus conhecimentos de química e a tabela de potenciais de redução impressa abaixo, assinale a opção que apresenta o metal mais adequado para esse fim.

Metal	Potencial de redução em volts
Cobre	$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu^0 \quad E^0 = +0{,}34$
Ferro	$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Fe^0 \quad E^0 = -0{,}44$
Magnésio	$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mg^0 \quad E^0 = -2{,}37$
Potássio	$K^+ + 1e^- \rightarrow K^0 \quad E^0 = -2{,}93$
Cádmio	$Cd^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cd^0 \quad E^0 = -0{,}40$

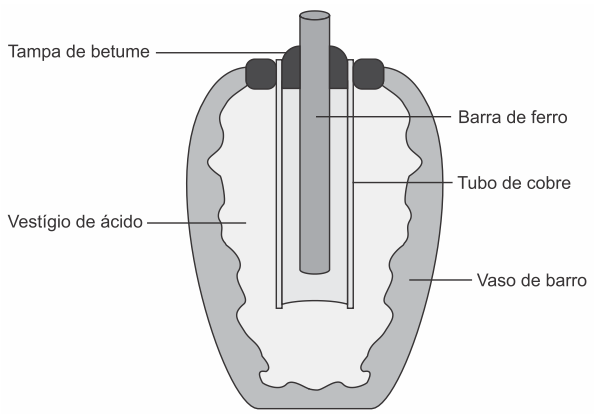
a) Potássio.
b) Cádmio.
c) Cobre.
d) Magnésio.

11. (ENEM PPL) Algumas moedas utilizam cobre metálico em sua composição. Esse metal, ao ser exposto ao ar úmido, na presença de CO_2, sofre oxidação formando o zinabre, um carbonato básico de fórmula $Cu_2(OH)_2CO_3$, que é tóxico ao homem e, portanto, caracteriza-se como um poluente do meio ambiente. Com o objetivo de reduzir a contaminação com o zinabre, diminuir o custo de fabricação e aumentar a durabilidade das moedas, é comum utilizar ligas resultantes da associação do cobre com outro elemento metálico.

A propriedade que o metal associado ao cobre deve apresentar para impedir a formação de zinabre nas moedas é, em relação ao cobre,

a) maior caráter ácido.
b) maior número de oxidação.
c) menor potencial de redução.
d) menor capacidade de reação.
e) menor número de elétrons na camada de valência.

12. (ENEM) 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: $E°_{red}(Fe^{2+}|Fe) = -0{,}44\ V$; $E°_{red}(H^+|H_2) = 0{,}00\ V$; e $E°_{red}(Cu^{2+}|Cu) = +0{,}34\ V$.



As pilhas de Bagdá e a acupuntura. Disponível em: http://jornalggn.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.

13. (ENEM) 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 º (V)
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq) + e^- \rightleftarrows Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq)$	+0,02
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Cu(s)$	+0,34
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Pt(s)$	+1,20
$A\ell^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftarrows A\ell(s)$	–1,66
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Sn(s)$	–0,14
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Zn(s)$	–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) $A\ell^{3+}_{(aq)}$
d) $Sn_{(s)}$
e) $Zn^{2+}_{(aq)}$

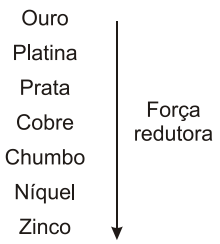
14. (ENEM) Para realizar o desentupimento de tubulações de esgotos residenciais, é utilizada uma mistura sólida comercial que contém hidróxido de sódio (NaOH) e outra espécie química pulverizada. Quando é adicionada água a essa mistura, ocorre uma reação que libera gás hidrogênio e energia na forma de calor, aumentando a eficiência do processo de desentupimento. Considere os potenciais padrão de redução (Eº) da água e de outras espécies em meio básico, expresso no quadro.

Semirreação de redução	Eº(V)
$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$	-0,83
$Co(OH)_2 + 2\,e^- \rightarrow Co + 2\,OH^-$	-0,73
$Cu(OH)_2 + 2\,e^- \rightarrow Cu + 2\,OH^-$	0,22
$PbO + H_2O + 2\,e^- \rightarrow Pb + 2\,OH^-$	-0,58
$A\ell(OH)_4^- + 3\,e^- \rightarrow A\ell + 4\,OH^-$	-2,33
$Fe(OH)_2 + 2\,e^- \rightarrow Fe + 2\,OH^-$	-0,88

Qual é a outra espécie que está presente na composição da mistura sólida comercial para aumentar sua eficiência?

a) $A\ell$
b) Co
c) $Cu(OH)_2$
d) $Fe(OH)_2$
e) Pb

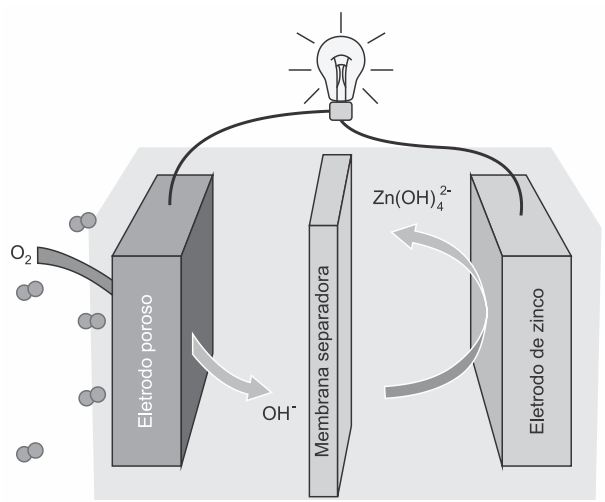
15. (ENEM) Para que apresente condutividade elétrica adequada a muitas aplicações, o cobre bruto obtido por métodos térmicos é purificado eletroliticamente. Nesse processo, o cobre bruto impuro constitui o ânodo da célula, que está imerso em uma solução de $CuSO_4$. À medida que o cobre impuro é oxidado no ânodo, íons Cu^{2+} da solução são depositados na forma pura no cátodo. Quanto às impurezas metálicas, algumas são oxidadas, passando à solução, enquanto outras simplesmente se desprendem do ânodo e se sedimentam abaixo dele. As impurezas sedimentadas são posteriormente processadas, e sua comercialização gera receita que ajuda a cobrir os custos do processo. A série eletroquímica a seguir lista o cobre e alguns metais presentes como impurezas no cobre bruto de acordo com suas forças redutoras relativas.



Entre as impurezas metálicas que constam na série apresentada, as que se sedimentam abaixo do ânodo de cobre são

a) Au, Pt, Ag, Zn, Ni e Pb.
b) Au, Pt e Ag.
c) Zn, Ni e Pb.
d) Au e Zn.
e) Ag e Pb.

16. (ENEM) Grupos de pesquisa em todo o mundo vêm buscando soluções inovadoras, visando à produção de dispositivos para a geração de energia elétrica. Dentre eles, pode-se destacar as baterias de zinco-ar, que combinam o oxigênio atmosférico e o metal zinco em um eletrólito aquoso de caráter alcalino. O esquema de funcionamento da bateria zinco-ar está apresentado na figura.

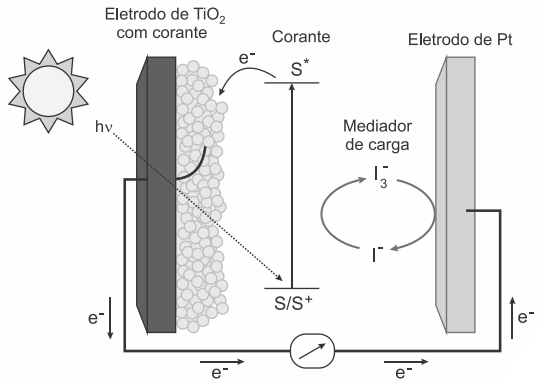


LI, Y.; DAI, H. Recent Advances in Zinc-Air Batteries. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 15, 2014 (adaptado).

No funcionamento da bateria, a espécie química formada no ânodo é

a) $H_{2(g)}$
b) $O_{2(g)}$
c) $H_2O_{(\ell)}$
d) $H_{2(g)}$
e) $Zn(OH)_{4(aq)}^{2-}$

17. (ENEM) Células solares à base de TiO_2 sensibilizadas por corantes (S) são promissoras e poderão vir a substituir as células de silício. Nessas células, o corante adsorvido sobre o TiO_2 é responsável por absorver a energia luminosa (hv), e o corante excitado (S*) é capaz de transferir elétrons para o TiO_2. Um esquema dessa célula e os processos envolvidos estão ilustrados na figura. A conversão de energia solar em elétrica ocorre por meio da sequência de reações apresentadas.



$$TiO_2\,|\,S + hv \rightarrow TiO_2\,|\,S^* \quad (1)$$

$$TiO_2\,|\,S^* \rightarrow TiO_2\,|\,S^+ + e^- \quad (2)$$

$$TiO_2\,|\,S^+ + \frac{3}{2}I^- \rightarrow TiO_2\,|\,S + \frac{1}{2}I_3^- \quad (3)$$

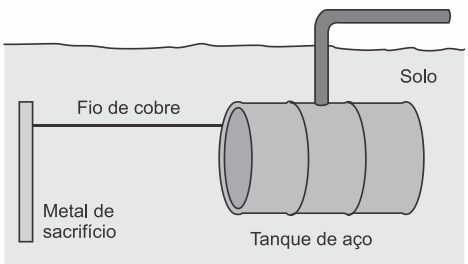
$$\frac{1}{2}I_3^- + e^- \rightarrow \frac{3}{2}I^- \quad (4)$$

LONGO. C.; DE PAOLI, M. A. Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials. *Journal of the Brazilian Chemieal Society*. n. 6, 2003 (adaptado).

A reação 3 é fundamental para o contínuo funcionamento da célula solar, pois

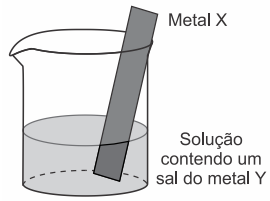
a) reduz íons I^- a I_3^-.
b) regenera o corante.
c) garante que a reação 4 ocorra.
d) promove a oxidação do corante.
e) transfere elétrons para o eletrodo de TiO_2.

18. (FUVEST) Um método largamente aplicado para evitar a corrosão em estruturas de aço enterradas no solo, como tanques e dutos, é a proteção catódica com um metal de sacrifício. Esse método consiste em conectar a estrutura a ser protegida, por meio de um fio condutor, a uma barra de um metal diferente e mais facilmente oxidável, que, com o passar do tempo, vai sendo corroído até que seja necessária sua substituição.



Burrows, *et al.* Chemistry^3. Oxford, 2009. Adaptado.

Um experimento para identificar quais metais podem ser utilizados como metal de sacrifício consiste na adição de um pedaço de metal a diferentes soluções contendo sais de outros metais, conforme ilustrado, e cujos resultados são mostrados na tabela. O símbolo (+) indica que foi observada uma reação química e o (-)indica que não se observou qualquer reação química.



	Metal X			
Soluções	**Estanho**	**Alumínio**	**Ferro**	**Zinco**
$SnC\ell_2$		+	+	+
$A\ell C\ell_3$	–		–	–
$FeC\ell_3$	–	+		+
$ZnC\ell_2$	–	+	–	

Da análise desses resultados, conclui-se que pode(m) ser utilizado(s) como metal(is) de sacrifício para tanques de aço:

Note e adote:

- o aço é uma liga metálica majoritariamente formada pelo elemento ferro.

a) $A\ell$ e Zn. c) $A\ell$ e Sn. e) Sn e Zn

b) somente Sn. d) somente $A\ell$.

19. (ENEM) As baterias de Ni-Cd muito utilizadas no nosso cotidiano não devem ser descartadas em lixos comuns uma vez que uma considerável quantidade de cádmio é volatilizada e emitida para o meio ambiente quando as baterias gastas são incineradas como componente do lixo. Com o objetivo de evitar a emissão de cádmio para a atmosfera durante a combustão é indicado que seja feita a reciclagem dos materiais dessas baterias.

Uma maneira de separar o cádmio dos demais compostos presentes na bateria é realizar o processo de lixiviação ácida. Nela, tanto os metais (Cd, Ni e eventualmente Co) como os hidróxidos de íons metálicos $Cd(OH)_2(s)$, $Ni(OH)_2(s)$, $Co(OH)_2(s)$ presentes na bateria, reagem com uma mistura ácida e são solubilizados. Em função da baixa seletividade (todos os íons metálicos são solubilizados), após a digestão ácida, é realizada uma etapa de extração dos metais com solventes orgânicos de acordo com a reação:

$$M^{2+}(aq) + 2HR(org) \rightleftarrows MR_2(org) + 2H^+(aq)$$

Onde:

$M^{2+} = Cd^{2+}$, Ni^{2+} ou Co^{2+}

$HR = C_{16}H_{34} - PO_2H$: identificado no gráfico por **X**

$HR = C_{12}H_{12} - PO_2H$: identificado no gráfico por **Y**

O gráfico mostra resultado da extração utilizando os solventes orgânicos **X** e **Y** em diferentes pH.

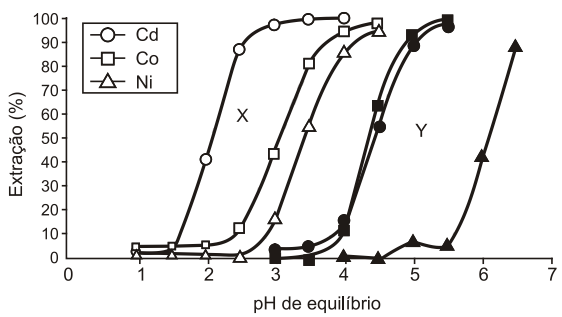


Figura 1: Extração de níquel, cádmio e cobalto em função do pH da solução utilizando solventes orgânicos X e Y.

Disponível em: http://www.scielo.br. Acesso em 28 abr. 2010.

A reação descrita no texto mostra o processo de extração dos metais por meio da reação com moléculas orgânicas, X e Y . Considerando-se as estruturas de X e Y e o processo de separação descrito, pode-se afirmar que

a) as moléculas X e Y atuam como extratores catiônicos uma vez que a parte polar da molécula troca o íon H^+ pelo cátion do metal.

b) as moléculas X e Y atuam como extratores aniônicos uma vez que a parte polar da molécula troca o íon H^+ pelo cátion do metal.

c) as moléculas X eY atuam como extratores catiônicos uma vez que a parte apolar da molécula troca o íon PO_2^{2-} pelo cátion do metal.

d) as moléculas X e Y atuam como extratores aniônicos uma vez que a parte polar da molécula troca o íon PO_2^{2-} pelo cátion do metal.

e) as moléculas X e Y fazem ligações com os íons metálicos resultando em compostos com caráter apolar o que justifica a eficácia da extração.

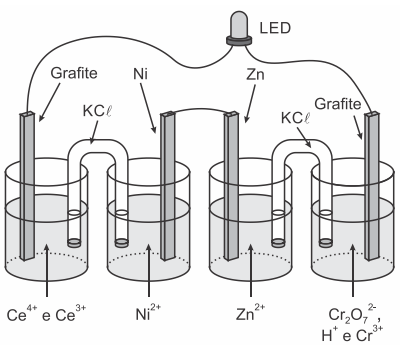
20. (ENEM) A invenção do LED azul, que permite a geração de outras cores para compor a luz branca, permitiu a construção de lâmpadas energeticamente mais eficientes e mais duráveis do que as incandescentes e fluorescentes. Em um experimento de laboratório, pretende-se associar duas pilhas em série para 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.

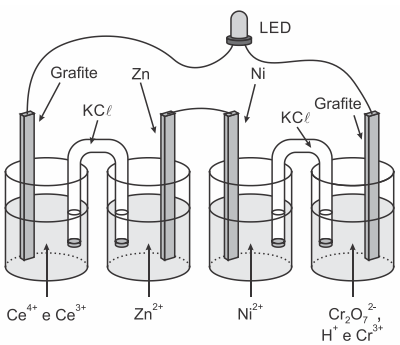
Semirreação de redução	E °(V)
$Ce^{4+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Ce^{3+}_{(aq)}$	+1,61
$Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 14\,H^+_{(aq)} + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+}_{(aq)} + 7\,H_2O_{(\ell)}$	+1,33
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	-0,25
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,76

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

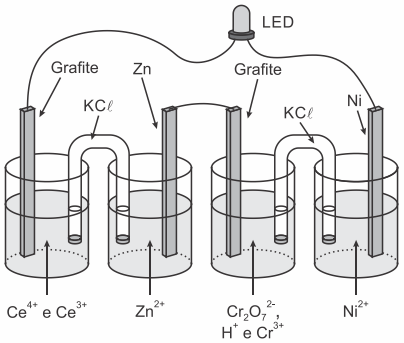
a)



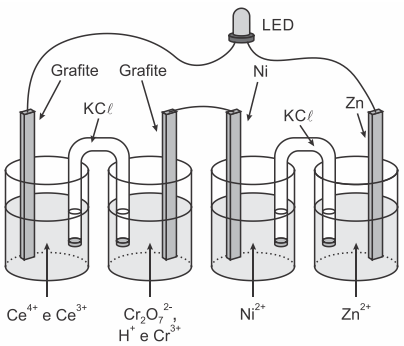
b)



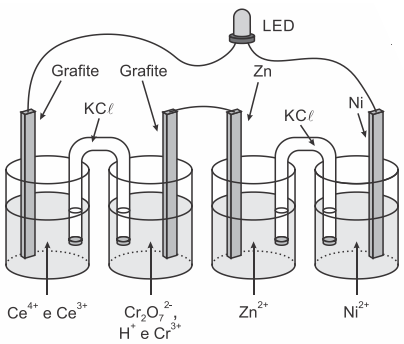
c)



d)



e)



EXERCÍCIOS DE APROFUNDAMENTO

01. (UNESP) Em um laboratório, uma estudante sintetizou sulfato de ferro (II) hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) a partir de ferro metálico e ácido sulfúrico diluído em água. Para tanto, a estudante pesou, em um béquer, 14,29 g de ferro metálico de pureza 98,00%. Adicionou água destilada e depois, lentamente, adicionou excesso de ácido sulfúrico concentrado sob agitação. No final do processo, a estudante pesou os cristais de produto formados.

A tabela apresenta os valores de potencial-padrão para algumas semirreações.

Equação de semirreação	E^o (V) (1mol·ℓ^{-1}, 100kPa e 25 °C)
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftarrows H_2(g)$	0,00
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Fe(s)$	-0,44

Considerando que o experimento foi realizado pela estudante nas condições ambientes, escreva as equações das semirreações e a equação global da reação entre o ferro metálico e a solução de ácido sulfúrico. Tendo sido montada uma célula galvânica com as duas semirreações, calcule o valor da força eletromotriz da célula (ΔE^o).

02. (UERJ) Os preços dos metais para reciclagem variam em função da resistência de cada um à corrosão: quanto menor a tendência do metal à oxidação, maior será o preço.

Na tabela, estão apresentadas duas características eletroquímicas e o preço médio de compra de dois metais no mercado de reciclagem.

Metal	Semirreação de redução	Potencial-padrão de redução (V)	Preço (R$/kg)
cobre	$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu^0_{(s)}$	+0,34	13,00
ferro	$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Fe^0_{(s)}$	-0,44	0,25

Com o objetivo de construir uma pilha que consuma o metal de menor custo, um laboratório dispõe desses metais e de soluções aquosas de seus respectivos sulfatos, além dos demais materiais necessários.

Apresente a reação global da pilha eletroquímica formada e determine sua diferença de potencial, em volts, nas condições-padrão.

03. (UNESP) A pilha Ag - Zn é bastante empregada na área militar (submarinos, torpedos, mísseis), sendo adequada também para sistemas compactos. A diferença de potencial desta pilha é de cerca de 1,6V à temperatura ambiente. As reações que ocorrem nesse sistema são:

No cátodo: $Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$

No ânodo: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$

Reação global: $Zn + Ag_2O + H_2O \rightarrow 2Ag + Zn(OH)_2$

(Cristiano N. da Silva e Julio C. Afonso. "Processamento de pilhas do tipo botão". *Quím. Nova*, vol. 31, 2008. Adaptado.)

a) Identifique o eletrodo em que ocorre a semirreação de redução. Esse eletrodo é o polo positivo ou o negativo da pilha?

b) Considerando a reação global, calcule a razão entre as massas de zinco e de óxido de prata que reagem. Determine a massa de prata metálica formada pela reação completa de 2,32 g de óxido de prata.

04. (UFPR) A pilha de Daniell é muito utilizada como recurso didático para explicar a eletroquímica, uma vez que os eletrodos e as semirreações ocorrem em compartimentos (semicélulas) separados. É possível construir pilhas combinando diferentes semicélulas. Considere o conjunto de semicélulas disponíveis mostradas no quadro a seguir.

Semi-célula	(Eletrodo / Solução)	Semirreação	E^o/V
I	Cobre / Sulfato de cobre	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,34
II	Grafite / Dicromato de potássio	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
III	Magnésio / Sulfato de magnésio	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,37
IV	Grafite / Permanganato de potássio	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
V	Zinco / Sulfato de zinco	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76

a) Qual combinação de semicélulas presentes no quadro fornecerá o maior valor de potencial padrão de pilha? Qual é esse valor?

b) Escreva a reação que ocorre no anodo da pilha selecionada no item "a".

c) Escreva a reação que ocorre no catodo da pilha selecionada no item "a".

d) Escreva a equação global da pilha selecionada no item "a". Mostre como você chegou à equação global.

05. (UEMA) Somente quem tem restaurações dentárias sabe o infortúnio que é a sensação de tomarmos um choque ao tocar no dente obturado com um objeto metálico. Simplesmente porque forma-se uma pilha, dois metais diferentes em meio ácido. O alumínio transforma-se no polo negativo, e seus elétrons caminham através da saliva (que é levemente ácida) para a obturação, que recebe os elétrons.

Fonte: SUPERINTERESSANTE. Nº 7, ano13, jul. 1999. São Paulo: Abril.

Com base nesse texto, responda

a) por que o alumínio constitui o polo negativo da pilha?

b) qual a denominação dada ao polo negativo?

c) qual o papel assumido pela saliva nessa pilha?

d) qual a denominação dada à saliva?

GABARITO

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

01. A	05. A	09. C	13. D	17. B
02. D	06. A	10. D	14. A	18. A
03. E	07. E	11. C	15. B	19. A
04. B	08. E.	12. D	16. E	20. C

EXERCÍCIOS DE APROFUNDAMENTO

01. $\Delta E = + 0,44$ V.

02. $Cu^{2+}_{(aq)} + Fe^{0}_{(s)} \rightarrow Cu^{0}_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)}$; $\Delta E = + 0,78$ V.

03.

a) A redução ocorre no cátodo, polo positivo da pilha: $2\,Ag^{+} + 2\,e^{-} \rightarrow 2\,Ag^{0}$.

b) $R \cong 0,28$; $mAg = 2,16$ g.

04.

a) Semicélulas III e IV: $\Delta E = + 3,88$ V;

b) $5Mg \xrightarrow{\text{Anodo}} 5Mg^{2+} + 10\,e^{-}$

c) $2MnO_4^{-} + 16\,H^{+} + 10\,e^{-} \xrightarrow{\text{Catodo}} 2Mn^{2+} + 8\,H_2O$

d) $5Mg + 2MnO_4^{-} + 16\,H^{+} \xrightarrow{\text{Global}} 5Mg^{2+} + 2Mn^{2+} + 8\,H_2O$

05.

a) O alumínio sofre oxidação: $A\ell(s) \rightarrow A\ell^{3+}(aq) + 3e^{-}$

b) Polo negativo: ânodo.

c) A saliva é o meio que permite a transferência de íons.

d) Sendo levemente ácida (possui cátions H^{+}), a saliva atua como solução condutora.

ANOTAÇÕES

ANOTAÇÕES