

Prof. Marcus Ennes

Prof. Felipe Garcia

Físico-química

UNIDADE 41: Eletroquímica - Pilhas

Dispositivos que geram eletricidade a partir de reações químicas vem sendo estudados e desenvolvidos desde o século XVII. A primeira pilha por exemplo foi desenvolvida por Alessandro Volta (a unidade “Volts” é uma homenagem ao nome deste cientista), químico e físico italiano, em 1799, e apesar de também gerar eletricidade a partir de uma reação química, visualmente era totalmente diferente do que hoje conhecemos como uma pilha.

Com o passar dos anos dispositivos que geram eletricidade a partir de reações químicas, como pilhas e baterias, se tornaram cada vez mais aprimorados, o que é claramente perceptível em uma sociedade que cada vez mais funciona em torno da tecnologia. Nossos computadores tem ficado cada vez mais velozes, ao mesmo tempo que a durabilidade das baterias dos celulares tem aumentado.

Podemos definir a eletroquímica como a parte da físico-química que estuda a correlação entre a energia elétrica e as reações químicas. Na natureza há basicamente dois tipos de fenômenos eletroquímicos: os espontâneos e os não espontâneos. Os processos espontâneos apresentam uma diferença de potencial (d.d.p.) positiva ($\Delta E > 0$), enquanto os não espontâneos apresentam uma d.d.p. negativa ($\Delta E < 0$).



Pilhas

As pilhas consistem em processos naturais nos quais transforma-se “energia química” (sob a forma de reação) em energia elétrica. Em outras palavras, ocorre uma reação redox, reação na qual ocorrem os processos de redução (recebimento de elétrons, redução do N.Ox.) e oxidação (perda de elétrons, aumento do N.Ox.) devido a uma diferença de potencial positiva ($\Delta E > 0$).

Na natureza os diferentes elementos apresentam diferentes eletronegatividades, o que faz com que tenham maior ou menor afinidade por elétrons, e conseqüentemente maior ou menor tendência a perdê-los. Sabemos de maneira geral que os metais tendem a se oxidar, e que alguns metais nobres como o ouro, a prata e a platina não se oxidam tão facilmente. Essa facilidade ou dificuldade de oxidação pode ser quantificada através de um potencial de redução/oxidação, em Volts. Chama-se potencial de redução o potencial para uma reação na qual os elétrons estão nos reagentes, para um potencial ser chamado de oxidação os elétrons devem estar nos produtos.

Os potenciais de redução/oxidação normalmente são relacionados através de uma tabela, de forma que não é necessário memorizar os valores de potencial. Quanto menor o valor do potencial, mais dificilmente a reação ocorre. Vejamos uma tabela com alguns dos principais exemplos de potenciais-padrão de redução:

Semi-Reação	E° (V)
$\text{Li}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li} (\text{s})$	-3,05
$\text{K}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K} (\text{s})$	-2,93
$\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na} (\text{s})$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg} (\text{s})$	-2,37
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al} (\text{s})$	-1,66
$\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn} (\text{s})$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr} (\text{s})$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe} (\text{s})$	-0,44
$\text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni} (\text{s})$	-0,25
$\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb} (\text{s})$	-0,13
$2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	0,00
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$	+0,34
$\text{I}_2 (\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^- (\text{aq})$	+0,53
$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$	+0,80
$\text{Hg}_2^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Hg} (\text{l})$	+0,85
$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^- (\text{aq})$	+1,07
$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$	+1,36
$\text{Au}^{3+} (\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au} (\text{s})$	+1,50
$\text{F}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^- (\text{aq})$	+2,87

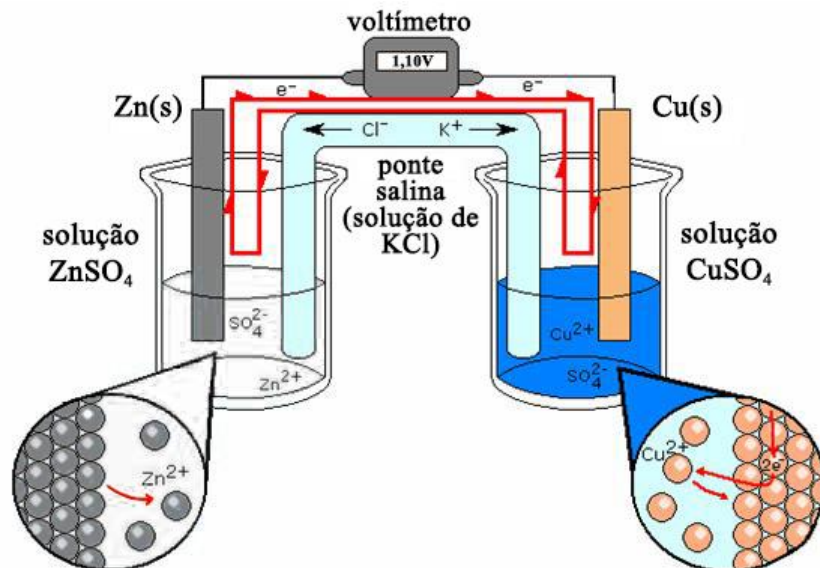
O potencial-padrão (E°) é a medida de potencial que foi obtida para o estado padrão, ou seja, concentração de 1 mol/L para espécies em solução e 1 atm para espécies gasosas, ambas a 25°C. Há diversas tabelas mais específicas para potenciais tirados em outras condições

Percebemos através da tabela que o hidrogênio apresenta potencial de redução igual a zero. Isto se deve pois o hidrogênio foi tomado como referência em relação às demais espécies.

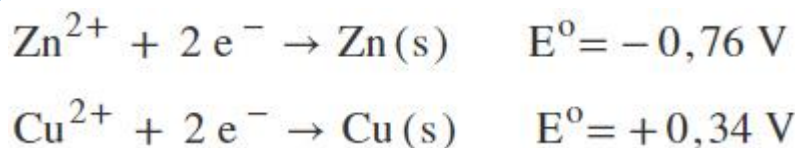
Note que em todas as reações da tabela os elétrons estão no lado dos reagentes. Isto é uma forma rápida e eficaz de sabermos se os dados fornecidos são de oxidação ou redução. Se os elétrons estiverem nos produtos, ou seja, se invertermos as reações, teremos reações de oxidação. Se invertermos a reação, o potencial tem o seu sinal invertido também.

Desta forma podemos concluir que os elementos que apresentam baixos potenciais de redução, como lítio (Li), sódio (Na) e magnésio (Mg) apresentam alto potencial de oxidação. Não é necessário memorizar os valores desta tabela, mas deve-se saber sobre o que foi dito acima acerca do hidrogênio.

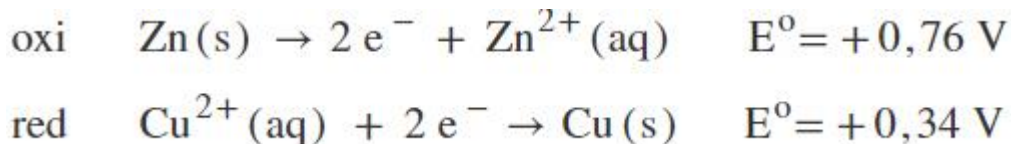
O exemplo acadêmico mais usual das pilhas é a pilha de Daniell. Vejamos a montagem desta célula:



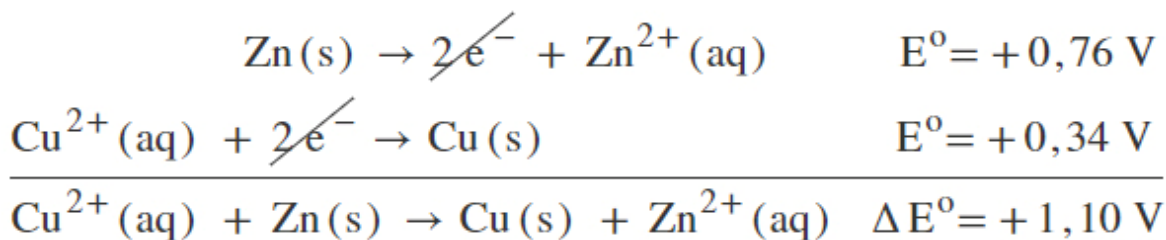
Na solução de sulfato de zinco (ZnSO_4) temos os íons Zn^{2+} e SO_4^{2-} , enquanto que na solução de sulfato de cobre (CuSO_4) temos os íons Cu^{2+} e SO_4^{2-} . Primeiramente vamos à tabela, analisar os dois potenciais-padrão de redução, para o Zn^{2+} e para o Cu^{2+} , tendo assim:



Comparando os dois potenciais de redução, nota-se que o do cobre (Cu^{2+}) é maior. Sendo assim a reação de redução do íon Cu^{2+} ocorrerá preferencialmente em relação a do íon Zn^{2+} . Entretanto, para ocorrer, esta reação precisa de elétrons. Estes elétrons sairão do zinco metálico (Zn). Por isso inverteremos a reação do zinco, bem como o sinal de seu potencial. A partir deste ponto teremos:



Sabemos desta forma que o zinco metálico (Zn) sofrerá oxidação e irá a Zn^{2+} , e seus elétrons irão para os íons Cu^{2+} , que sofrerão redução a cobre metálico (Cu). Cada uma destas reações é chamada de semi-reação. Somamos as semi-reações, bem como seus potenciais, e ao perceber que aparecem 2 elétrons nos reagentes e nos produtos podemos cortá-los da equação redox:



Somando as duas semi-reações temos a reação global, bem como a d.d.p. (ΔE°) do processo. Neste caso o número de elétrons foi igual dos dois lados, mas caso não houvesse a mesma quantidade

de elétrons nas reações de oxidação e redução teríamos que multiplicar as equações (não necessariamente as duas) por um valor inteiro de forma a encontrar um mínimo múltiplo comum entre as quantidades de elétrons, com o objetivo de igualá-los nos dois lados, para então “cortá-los”. É muito importante ressaltar que o potencial-padrão (E°) não depende do número de mol, portanto nunca será multiplicado pelo valor inteiro, apenas os elétrons e os coeficientes estequiométricos.

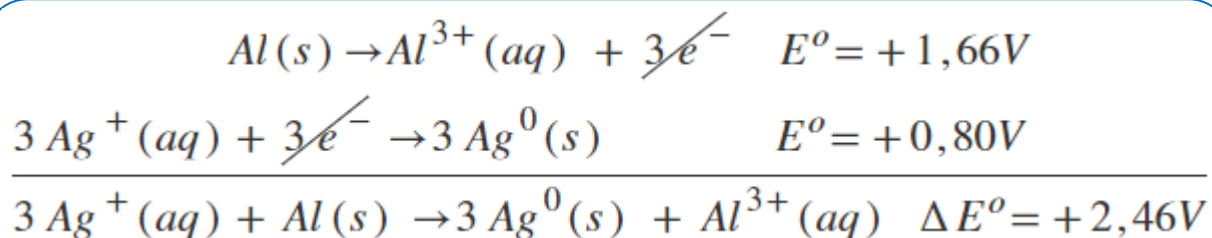
Conforme esta reação ocorre temos a oxidação do zinco metálico (Zn), logo a solução de sulfato de zinco vai se tornando cada vez mais concentrada em íons Zn^{2+} . Ao mesmo tempo os íons Cu^{2+} da solução de sulfato de cobre vão recebendo elétrons que chegam através da barra de cobre, e se reduzindo a cobre metálico (Cu). A consequência visual é que a barra de zinco ficará “menor” enquanto a barra de cobre ficará “maior”. Além disso a solução de cobre, por ter a concentração de íons Cu^{2+} reduzida, terá a coloração azul se tornando cada vez mais fraca.

Tudo parece perfeito até então, mas se pararmos para avaliar as concentrações de cargas nas duas soluções perceberemos que está faltando algo. Na solução de sulfato de zinco temos cada vez mais cargas positivas, vindas na forma de íons Zn^{2+} . Na solução de sulfato de cobre temos cada vez menos íons Cu^{2+} , o que gera um déficit de cargas positivas. Neste momento é que age a ponte salina. Por ser composta de cloreto de potássio (KCl), que é um sal solúvel, e estar em contato com as duas soluções, temos os íons K^{+} se dirigindo para a solução de sulfato de cobre, repondo os íons positivos consumidos, e os íons Cl^{-} se dirigindo para a solução de sulfato de zinco, equilibrando as cargas positivas que estão sendo geradas. Válido lembrar que por convenção define-se o sentido da corrente elétrica como o sentido oposto ao do movimento dos elétrons.

Há também uma nomenclatura para as partes da célula. As soluções de sulfato de zinco e sulfato de cobre são chamadas soluções eletrolíticas. As barras de zinco e cobre são chamadas eletrodos. Mais especificamente, a barra de zinco é o anodo ou ânodo, que é o eletrodo no qual ocorre a reação de oxidação, e a barra de cobre é o catodo ou cátodo, eletrodo no qual ocorre a reação de redução. Chamamos o zinco metálico (Zn), espécie que sofre oxidação, de agente redutor e o íon Cu^{2+} , espécie que sofre redução, de agente oxidante. Quanto aos polos da célula, nas pilhas o polo negativo sempre será o anodo e o polo positivo sempre será o catodo.

Tenha sempre em mente que caso o objetivo seja atingir voltagens mais elevadas (d.d.p.) pode-se associar células em série.

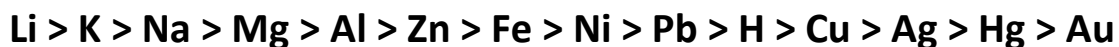
Vamos a um segundo exemplo de pilha. A célula é montada da mesma forma que a célula de Daniell, entretanto os metais utilizados serão alumínio e prata, com seus respectivos sulfatos. Analisando as duas reações de redução temos que o potencial de redução da prata (+0,80 V) é maior que o do alumínio (-1,66 V). Nosso papel será então inverter a equação de redução do alumínio, bem como o sinal do valor de seu potencial. Após isso deve-se somar as equações de redução da prata e oxidação do alumínio, multiplicando a equação da prata por 3 para equilibrar as cargas e simplificar os elétrons ao final:



Para este caso teremos como anodo, polo negativo e agente redutor o alumínio metálico, agente oxidante o íon Ag^{+} , e catodo e polo positivo a prata metálica (Ag).

Ordem de reatividade dos metais

A tabela também pode ser apresentada de outra forma, como uma sequência de reatividade para as espécies metálicas, chamada de fila de reatividade dos metais ou fila das tensões eletrolíticas. Os metais com os maiores potenciais de oxidação (potenciais de redução mais negativos) perdem elétron(s) mais facilmente, e portanto são considerados mais reativos. Observe a ordem decrescente de reatividade relativa a tabela acima:



Podemos afirmar a partir desta sequência reações que poderão ou não ocorrer. Por exemplo, sabemos que não ocorrerá reação caso deixemos um objeto de cobre em uma solução de sulfato de zinco (ZnSO_4), pois o cobre é menos reativo que o zinco. Já um objeto de zinco iria reagir em uma solução de sulfato de cobre (CuSO_4). Podemos entender também a nobreza do ouro e da prata, presentes no final da fila de reatividade. Não é necessário memorizar esta fila.

Metais de sacrifício

É fundamental, principalmente por questões de segurança, a prevenção da oxidação de estruturas metálicas ao redor do mundo, como ferrovias, pontes, dentre muitas outras estruturas. Temos como fazer isto mecanicamente, através de uma camada física que proteja a estrutura, como tintas anticorrosivas ou camadas de verniz, mas também temos como fazer isto quimicamente.

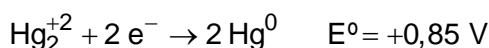
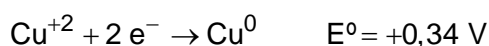
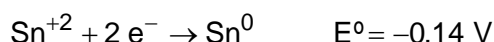
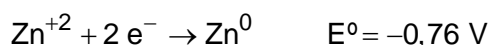
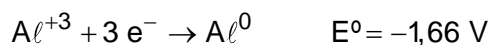
Uma das diversas formas de fazer este tipo de prevenção é através da utilização dos metais de sacrifício, que são nada mais que metais de menor potencial de redução conectados ao metal que deve ser protegido. O metal de sacrifício deve sempre ter o potencial de redução menor que o potencial de redução do metal a ser protegido. Em outras palavras, o metal de sacrifício deve ser mais reativo que o metal a ser protegido. Assim sendo o metal de sacrifício perderá elétrons preferencialmente, e portanto será oxidado no lugar do metal que é protegido, que será mantido em sua forma reduzida.

NOTAS:



ATIVIDADES PROPOSTAS

1) Quando uma pessoa com obturação feita de amálgama dentária morde um pedaço de papel alumínio sente um pequeno choque. Isso ocorre porque se forma uma pilha entre o Al e os elementos presentes na resina (Ag, Cu, Sn, Hg e Zn). Considere os seguintes potenciais de redução:



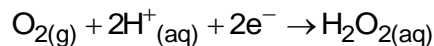
Sobre a pilha formada são feitas as seguintes afirmativas:

- I. O alumínio age como o ânodo, o polo negativo, da pilha.
- II. O mercúrio é o que sofrerá oxidação em relação aos demais elementos.
- III. Ao se considerar apenas o Al e o Hg a ddp gerada na pilha será de 0,81 V.
- IV. A saliva agirá como a ponte salina conduzindo os íons de Al para a obturação.

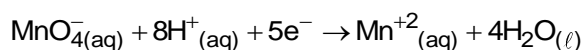
São verdadeiras:

- a) II e III.
- b) I e III.
- c) I e IV.
- d) II e IV.
- e) III e IV.

2) A água oxigenada comercial é bastante utilizada para assepsia de ferimentos e descolorir cabelos, dependendo da concentração na qual é vendida. Para fins de controle de qualidade, esta solução é investigada através da reação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com o permanganato de potássio (KMnO_4) em meio ácido. As semi-reações que descrevem este processo são dadas abaixo:



$$E^{\circ} = +0,682 \text{ V}$$



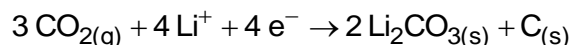
$$E^{\circ} = +1,510 \text{ V}$$

Em relação a este processo, é correto afirmar que:

- a) o permanganato é o agente redutor.
- b) a reação libera 2 mols de oxigênio gasoso.
- c) a água oxigenada é um agente oxidante.
- d) o potencial padrão da reação é igual a +,828 V.
- e) o potencial padrão da reação é igual a +2,19 V.

3) Baterias de Li- CO_2 são de grande interesse atual, devido a questões ambientais e energéticas, pois utilizam CO_2 e abrem um novo caminho para conversão e armazenamento de energia.

Uma das propostas sobre as semirreações eletroquímicas envolvidas nessa bateria é apresentada abaixo.



$$E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = -3,8 \text{ V}$$

Sobre essas baterias, é correto afirmar que

- a) o cátion lítio é o agente oxidante; e o gás carbônico, o agente redutor.
- b) no funcionamento da bateria, 1 mol de CO_2 é consumido gerando 1 mol de O_2 .
- c) no ânodo, ocorre formação de carbono elementar e carbonato de lítio.
- d) para recarregar a bateria, é necessário aplicar uma força eletromotriz de 3,8 V.
- e) o oxigênio sofre redução espontânea no cátodo.

4) Num laboratório, um grupo de alunos possui quatro semicélulas montadas, todas em condição padrão de concentração e temperatura, correspondentes às semirreações mostradas no quadro abaixo:

Semicélula	Semirreação de redução	E°/V
I	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
II	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,54
III	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,34
IV	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76

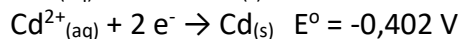
Numa dada combinação para montar uma pilha eletroquímica, o valor de diferença de potencial (ΔE) da pilha, no instante em que se ligaram os contatos, foi de 0,69 V.

A combinação utilizada nessa pilha foi entre as semicélulas:

- I e II.
- I e III.
- I e IV.
- II e III.
- III e IV.

5) As pilhas recarregáveis, bastante utilizadas atualmente, são formadas por sistemas que atuam como uma célula galvânica, enquanto estão sendo descarregadas, e como célula eletrolítica, quando estão sendo recarregadas.

Uma pilha é formada pelos elementos níquel e cádmio e seu carregador deve fornecer uma diferença de potencial mínima para promover a recarga. Quanto maior a diferença de potencial gerada pelo carregador, maior será o seu custo. Considere os valores de potencial padrão de redução dessas espécies:



Teoricamente, para que um carregador seja ao mesmo tempo eficiente e tenha o menor preço, a diferença de potencial mínima, em volt, que ele deve superar é de

- 0,086.
- 0,172.
- 0,316.
- 0,632.
- 1,264.

6) A Corrosão Galvânica ocorre quando dois metais estão em contato na presença de um eletrólito, ocorrendo corrosão preferencial de um dos metais. Considerando uma pilha formada, nas condições ambientais de temperatura e pressão, por um eletrodo de Alumínio imerso em uma solução de Al^{3+} 1,0 mol/L e um eletrodo de Chumbo imerso em uma solução de Pb^{2+} 1,0 mol/L, são feitas as seguintes afirmações:

Dados:

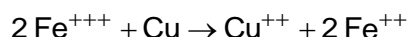


- A diferença de potencial da pilha é -1,79 V
- A semirreação que ocorre no ânodo é $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$
- O chumbo é o cátodo da pilha
- A reação global da pilha é $\text{Al}^{3+} + \text{Pb} \rightarrow \text{Al} + \text{Pb}^{2+}$

As afirmações **incorretas** estão apresentadas em:

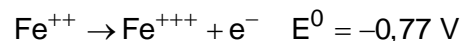
- Apenas III e IV
- Apenas I e III
- Apenas II e IV
- Apenas I e IV

7) Considere que a reação abaixo ocorra em uma pilha.



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

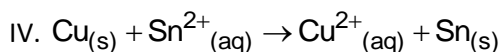
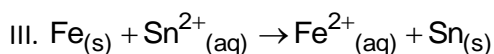
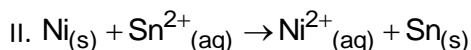
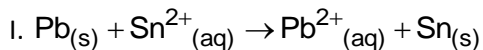
Dados:



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

8) Um estudante de química colocou, separadamente, barras de chumbo, níquel,

ferro e cobre no interior de 4 béqueres, que continham solução aquosa de nitrato de estanho II de concentração $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a 25°C . As quatro possíveis reações de oxirredução, que ocorreriam espontaneamente, nos béqueres I, II, III e IV foram escritas abaixo:



Dados:

$$E^\circ(\text{Pb}^{2+}_{(aq)}/\text{Pb}_{(s)}) = -0,13 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Sn}^{2+}_{(aq)}/\text{Sn}_{(s)}) = -0,14 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ni}^{2+}_{(aq)}/\text{Ni}_{(s)}) = -0,23 \text{ V}$$

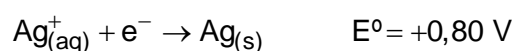
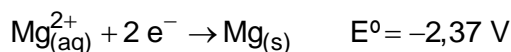
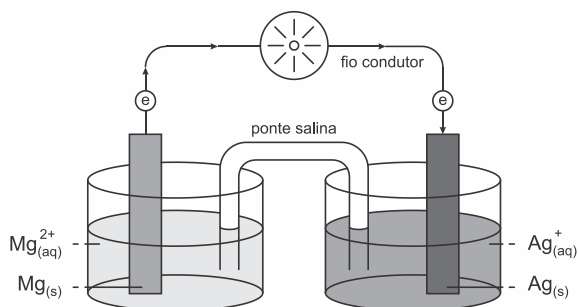
$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}) = +0,34 \text{ V}$$

De acordo com as informações acima, os béqueres em que ocorreram, espontaneamente, as reações de oxirredução foram

- I, II e IV, apenas.
- II e III, apenas.
- I, II e III, apenas.
- I e II, apenas.
- I e IV, apenas.

9) A figura abaixo apresenta a representação de uma célula eletroquímica (pilha) e potenciais de redução das semirreações.



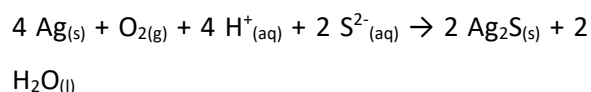
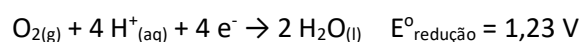
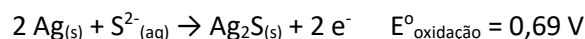
Considerando-se a informação dada, analise as seguintes afirmações:

- O eletrodo de prata é o polo positivo, no qual ocorre a redução.
- O magnésio é o agente oxidante da pilha.
- A diferença de potencial (ddp) da pilha representada na figura é de $+3,17 \text{ V}$.
- O sentido do fluxo dos elétrons se dá do cátodo para o ânodo.

É **incorreto** apenas o que se afirma em:

- I e II.
- I e III.
- II e III.
- II e IV.
- III e IV.

10) A perda do brilho característico de objetos feitos do metal prata decorre de um processo de oxirredução com a deposição de uma película de $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ sobre a superfície. Considerando que as equações abaixo representam as semirreações de oxidação, redução e a equação geral do processo de enegrecimento da prata, analise as proposições a seguir e assinale a alternativa CORRETA.



Química Nova na Escola. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc30/11-EEQ-4407.pdf/>>. Acesso em: 30 out.2018.

- A prata metálica, $\text{Ag}_{(s)}$, é o agente oxidante.
- O sulfeto de prata é a substância que se deposita escurecendo o objeto.
- A prata metálica sofre oxidação, tendo seu NOX variando de 0 (zero) para +1.
- O potencial padrão da reação global equivale $0,54 \text{ V}$ e corresponde à $E_{\text{redução}} - E_{\text{oxidação}}$.
- O número de oxidação do oxigênio reduz de 0 (zero) para -2, sendo $\text{O}_{2(g)}$ o agente oxidante da reação.

Estão CORRETAS, apenas, as proposições

- a) I, II e III.
- b) II, III e V.
- c) III, IV e V.
- d) I, II e IV.
- e) I, IV e V.

11) 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 de redução	$E^0(V)$
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,05
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,93
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,36
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,66
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+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.

12) 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.

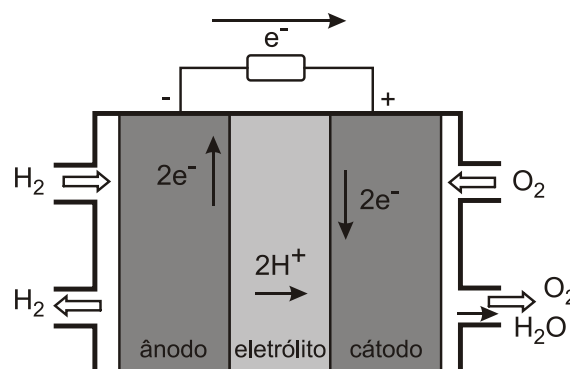
A tabela a seguir apresenta semirreações de redução de alguns íons metálicos.

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

Das espécies apresentadas, a adequada para essa recuperação é

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

13) 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.



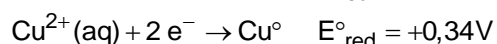
Com base no texto e na figura, a produção de energia elétrica por meio da célula a combustível hidrogênio/oxigênio diferencia-se dos processos convencionais porque

- 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.

14) A energia liberada em uma reação de oxidorredução espontânea pode ser usada para realizar trabalho elétrico. O dispositivo químico montado, pautado nesse conceito, é chamado de célula voltaica, célula galvânica ou pilha.

Uma pilha envolvendo alumínio e cobre pode ser montada utilizando como eletrodos metais e soluções das respectivas espécies. As semirreações de redução dessas espécies é mostrada a seguir:

Semirreações de Redução



Considerando todos os materiais necessários para a montagem de uma pilha de alumínio e cobre, nas condições-padrão (25°C e 1 atm) ideais (desprezando-se qualquer efeito dissipativo) e as semirreações de redução fornecidas, a força eletromotriz (fem) dessa pilha montada e o agente redutor, respectivamente são:

- a) 2,10 V e o cobre.
 b) 2,00 V e o alumínio.
 c) 1,34 V e o cobre.

- d) 1,32 V e o alumínio.
 e) 1,00 V e o cobre.

15) 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), CuSO_4 , com óxido de cálcio, 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°) para algumas semirreações de redução.

Semirreação de redução	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ca}$	-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).

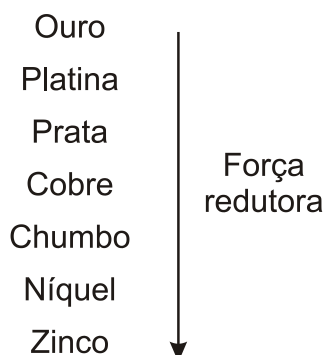
A equação química que representa a reação de formação da mancha avermelhada é:

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

16) 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.

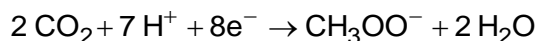
17) Texto I

Biocélulas combustíveis são uma alternativa tecnológica para substituição das baterias convencionais. Em uma biocélula microbológica, 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 microbológicas utiliza o acetato como substrato.

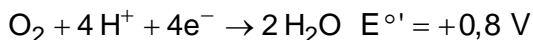
Texto II

Em sistemas bioeletroquímicos, os potenciais padrão (E°) apresentam valores

característicos. Para as biocélulas de acetato, considere as seguintes semirreações de redução e seus respectivos potenciais:



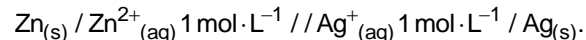
$$E^\circ = -0,3 \text{ V}$$



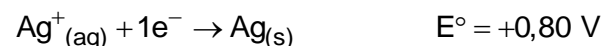
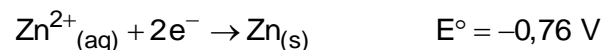
Nessas condições, qual é o número mínimo de biocélulas de acetato, ligadas em série, necessárias para se obter uma diferença de potencial de 4,4 V?

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

18) Uma pilha de zinco e prata pode ser montada com eletrodos de zinco e prata e representada, segundo a *União Internacional de Química Pura e Aplicada* (IUPAC), pela notação abaixo:



As equações que representam as semirreações de cada espécie e os respectivos potenciais padrão de redução (25°C e 1 atm) são apresentadas a seguir.



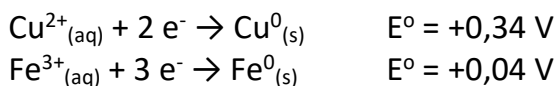
Com base nas informações apresentadas são feitas as afirmativas abaixo.

- I. No eletrodo de zinco ocorre o processo químico de oxidação.
- II. O cátodo da pilha será o eletrodo de prata.
- III. Ocorre o desgaste da placa de zinco devido ao processo químico de redução do zinco.
- IV. O sentido espontâneo do processo será $\text{Zn}^{+2} + 2 \text{Ag}^0 \rightarrow \text{Zn}^0 + 2 \text{Ag}^+$
- V. Entre os eletrodos de zinco e prata existe uma diferença de potencial padrão de 1,56 V.

Estão corretas apenas as afirmativas

- a) I e III.
- b) II, III e IV.
- c) I, II e V.
- d) III, IV e V.
- e) IV e V.

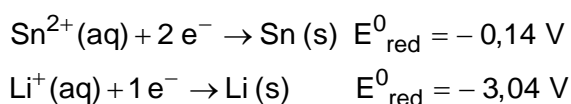
19) A uma solução aquosa de sulfato de cobre de coloração azul introduz-se um prego de ferro. Após alguns minutos, nota-se, na parte externa do prego, coloração avermelhada indicando que ocorreu uma reação. Os potenciais-padrão de redução do cobre e do ferro são indicados abaixo:



Sobre a espontaneidade deste fenômeno, é correto:

- a) o íon Cu^{2+} sofrer oxidação.
- b) o íon Fe^{3+} sofrer redução.
- c) o cobre metálico (Cu^0) transferir elétrons ao íon ferro (Fe^{3+}).
- d) o íon Cu^{2+} ser o agente oxidante.
- e) a diferença de potencial-padrão da pilha que se forma ser +0,38 V.

20) Em uma pilha galvânica, um dos eletrodos é composto por uma placa de estanho imerso em uma solução $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de íons Sn^{2+} e o outro é composto por uma placa de lítio imerso em uma solução $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de íons Li^{+} , a 25°C . Baseando-se nos potenciais padrão de redução das semirreações a seguir, são feitas as seguintes afirmativas:



- I. O estanho cede elétrons para o lítio.
- II. O eletrodo de estanho funciona como cátodo da pilha.
- III. A reação global é representada pela equação: $2 \text{Li}^0_{(\text{s})} + \text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Sn}^0_{(\text{s})} + 2 \text{Li}^{+}_{(\text{aq})}$.
- IV. No eletrodo de estanho ocorre oxidação.
- V. A diferença de potencial teórica da pilha é de 2,90 V, ($\Delta E = +2,90 \text{ V}$).

Das afirmativas apresentadas estão corretas apenas:

- a) I, II e IV.
- b) I, III e V.
- c) I, IV e V.
- d) II, III e IV.
- e) II, III e V.



GABARITOS

1) C

2) D

3) B

4) A

5) B

6) D

7) E

8) B

9) D

10) B

11) E

12) D

13) A

14) B

15) E

16) B

17) B

18) C

19) D

20) E