

Sumário

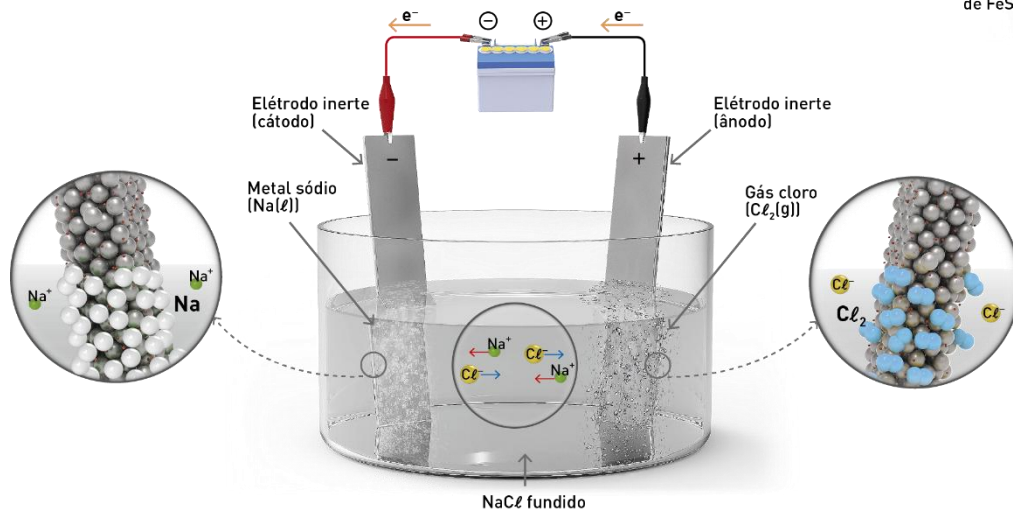
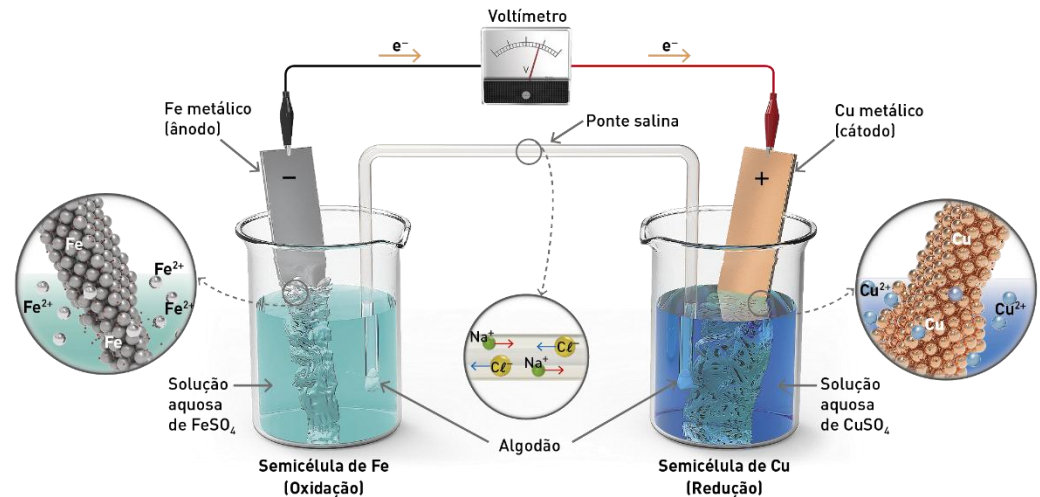
- Pilhas.



Revisão!

Célula galvânica versus eletrolítica

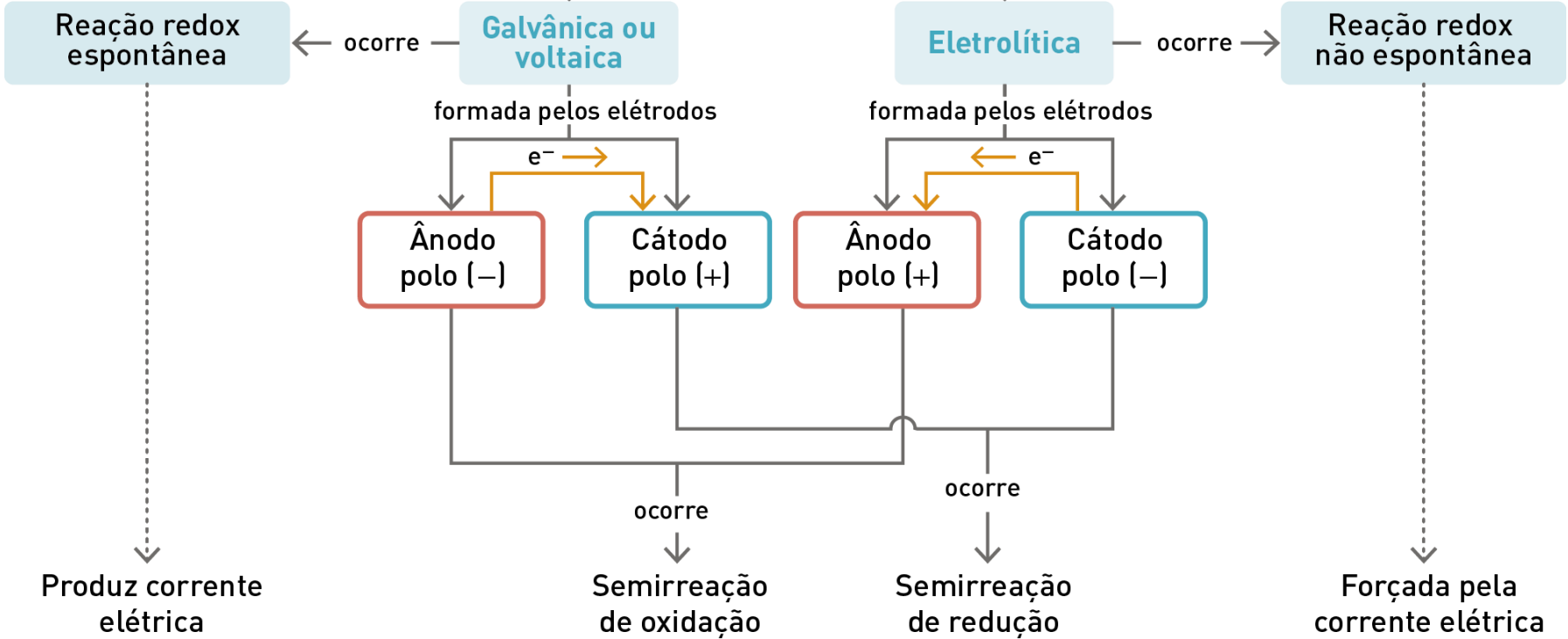
Célula galvânica (ou voltaica) é um dispositivo que transforma energia química em energia elétrica.

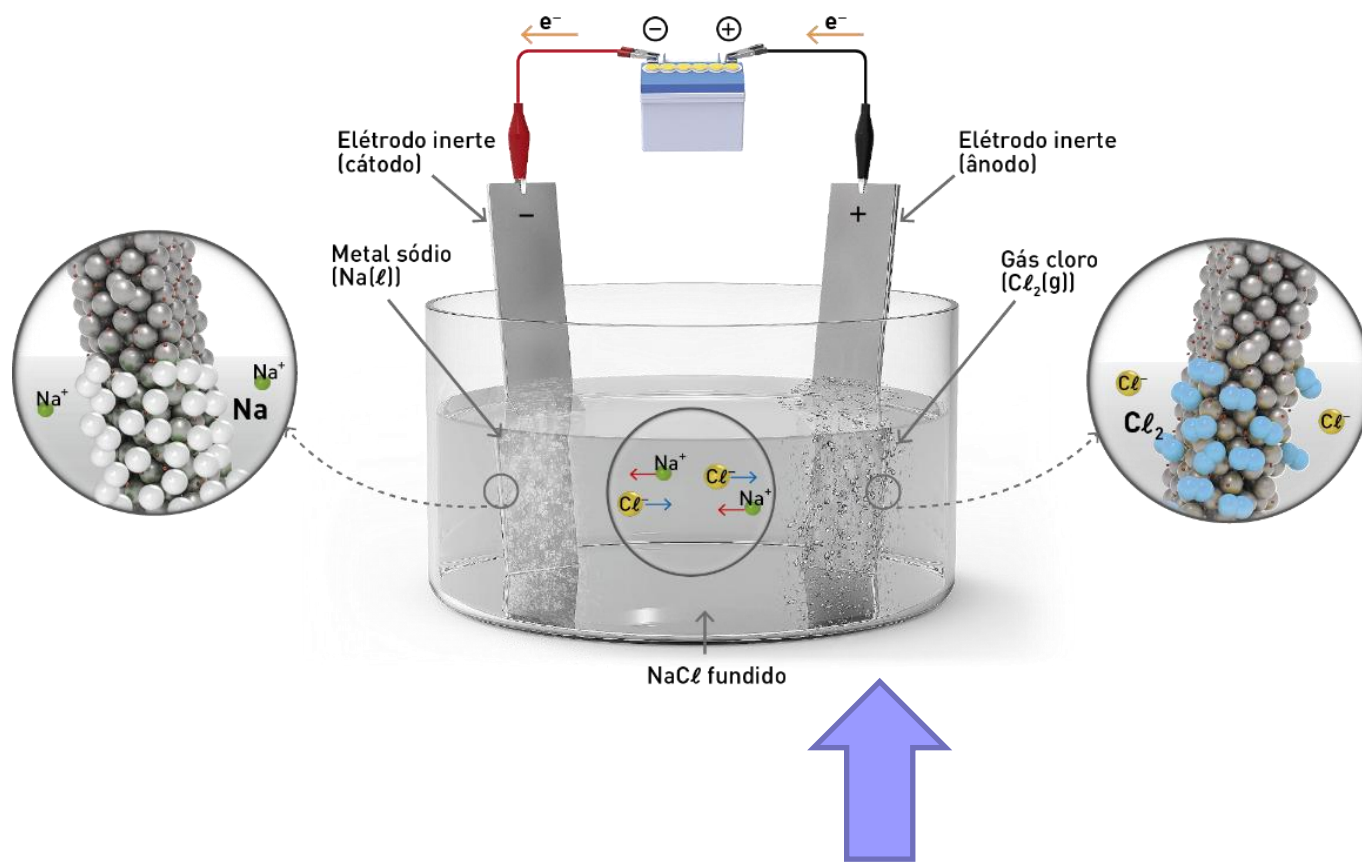


Célula eletrolítica é um dispositivo que transforma energia elétrica em energia química (eletrólise).

Célula ou pilha eletroquímica

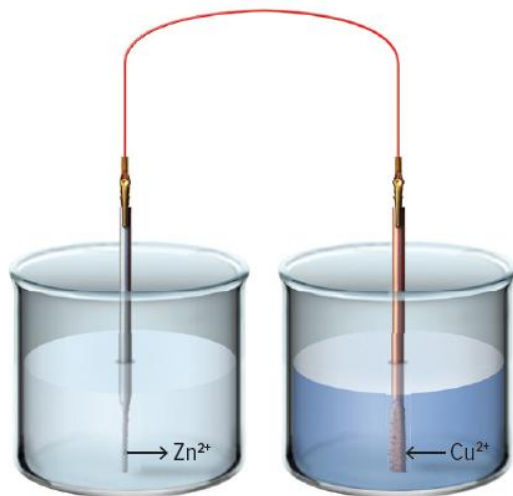
pode ser





Eléctrodos estão no mesmo recipiente!

Pilha de Danielle

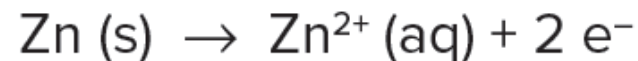


- Separou as semirreações de oxidação-redução, de modo que os elétrons circulem externamente através de um fio condutor.

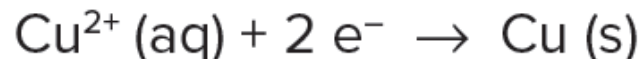


John Frederic Daniell
(1790-1845)

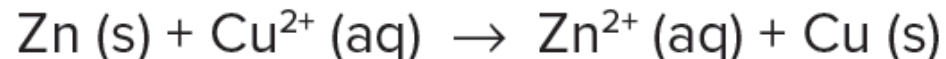
Semirreação de oxidação:



Semirreação de redução:

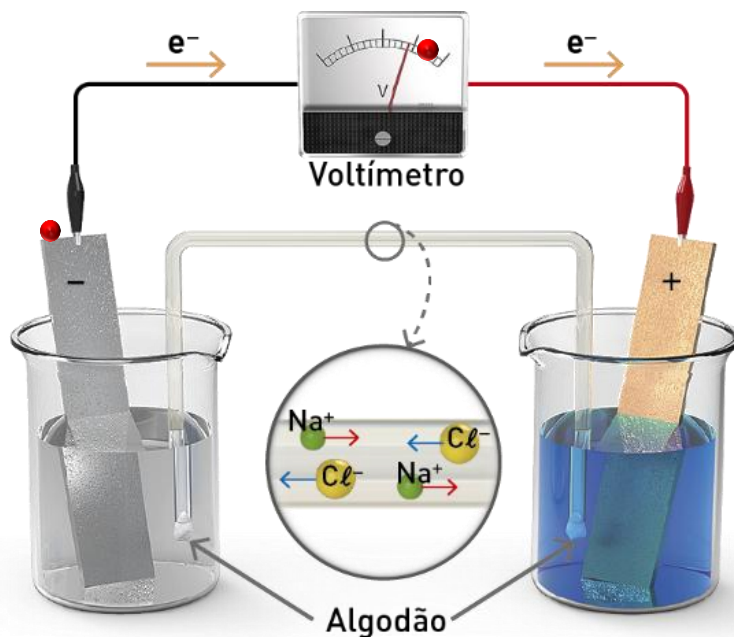


Reação global:



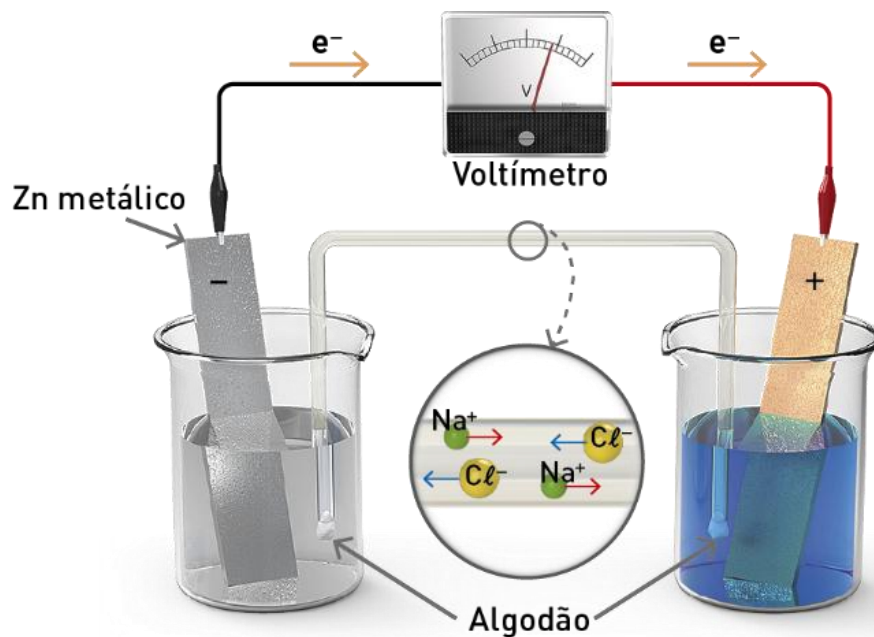
Pilhas como fonte de energia

- É possível fazer a transferência de elétrons entre os dois metais usando um fio condutor, obtendo-se desta forma uma corrente elétrica, construindo-se, assim, uma **pilha**.



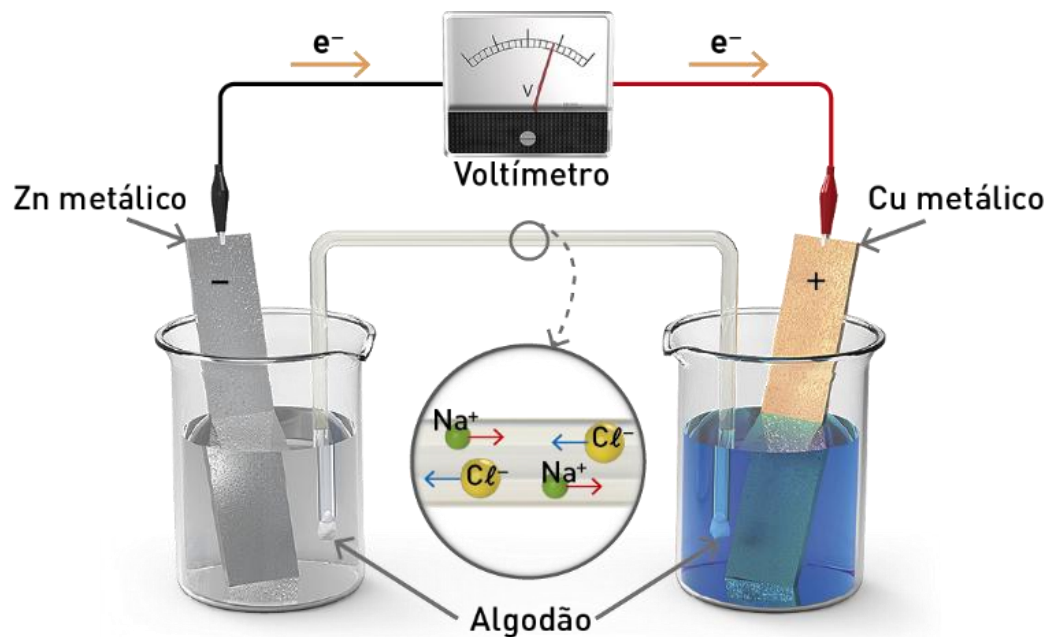
Pilhas como fonte de energia

- É possível fazer a transferência de elétrons entre os dois metais usando um fio condutor, obtendo-se desta forma uma corrente elétrica, construindo-se, assim, uma **pilha**.



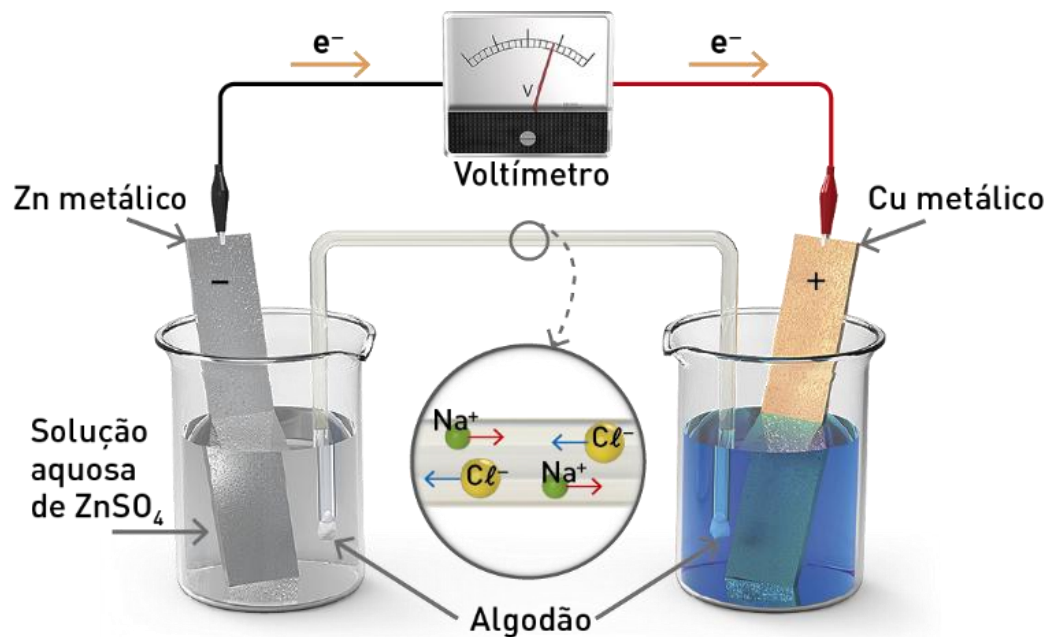
Pilhas como fonte de energia

- É possível fazer a transferência de elétrons entre os dois metais usando um fio condutor, obtendo-se desta forma uma corrente elétrica, construindo-se, assim, uma **pilha**.



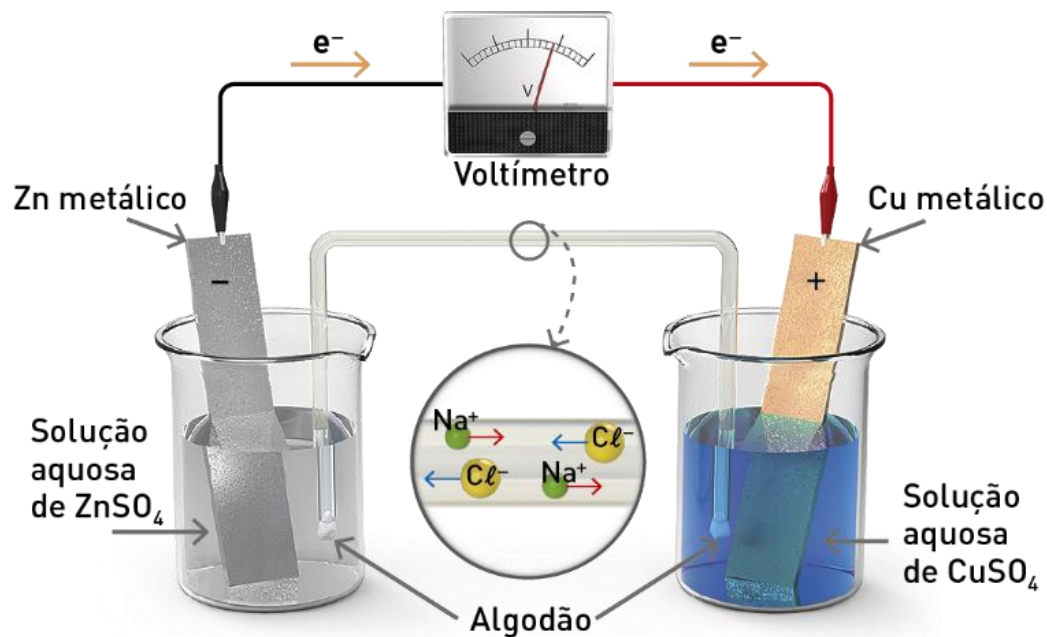
Pilhas como fonte de energia

- É possível fazer a transferência de elétrons entre os dois metais usando um fio condutor, obtendo-se desta forma uma corrente elétrica, construindo-se, assim, uma **pilha**.



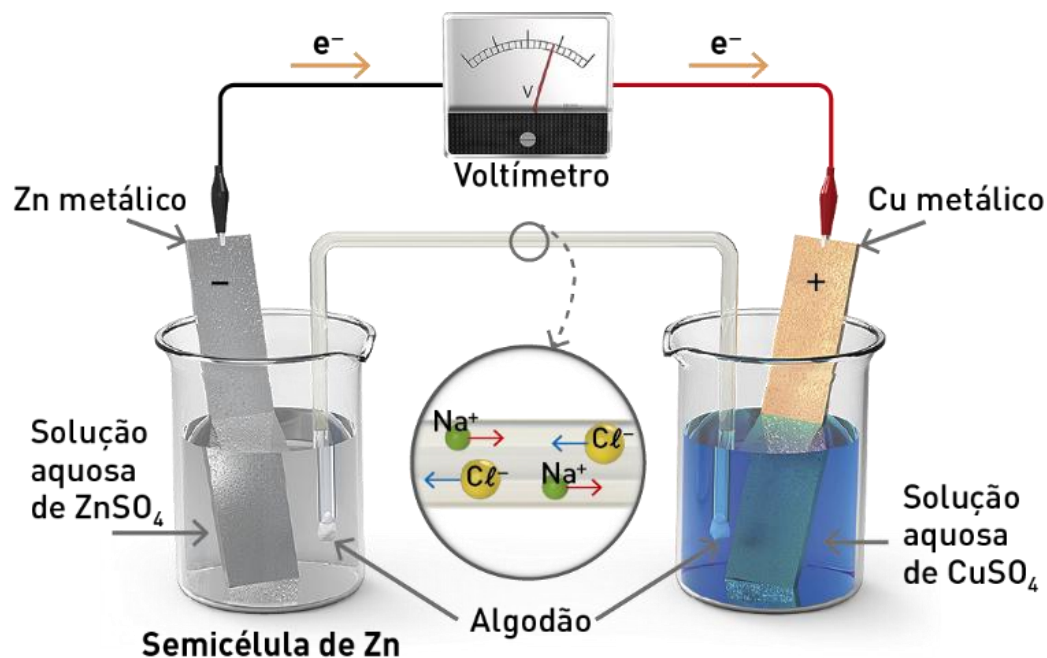
Pilhas como fonte de energia

- É possível fazer a transferência de elétrons entre os dois metais usando um fio condutor, obtendo-se desta forma uma corrente elétrica, construindo-se, assim, uma **pilha**.



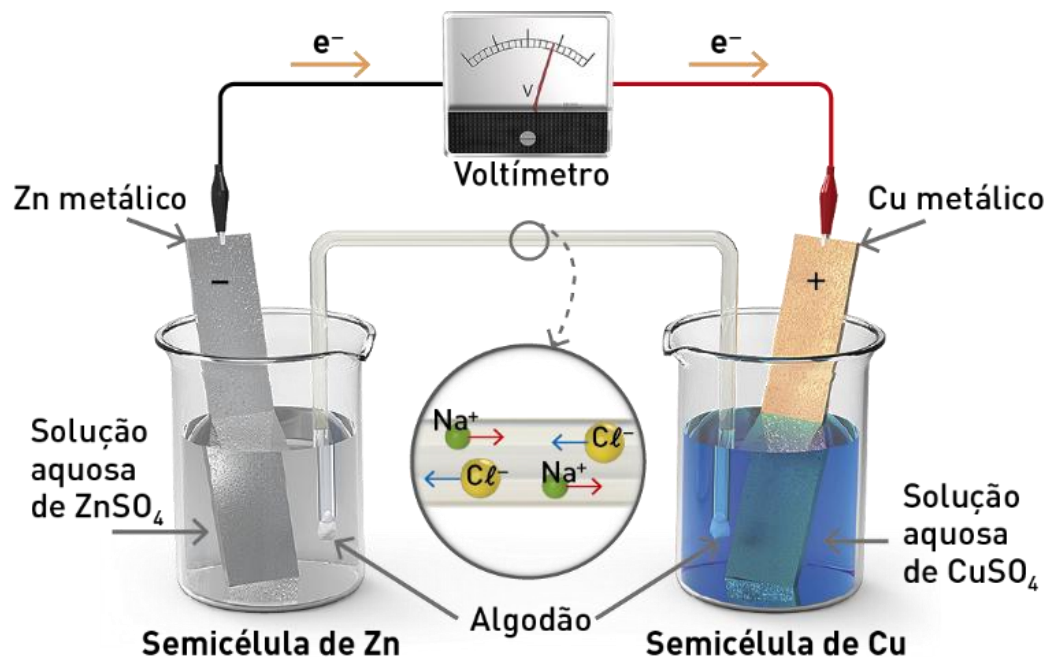
Pilhas como fonte de energia

- É possível fazer a transferência de elétrons entre os dois metais usando um fio condutor, obtendo-se desta forma uma corrente elétrica, construindo-se, assim, uma **pilha**.



Pilhas como fonte de energia

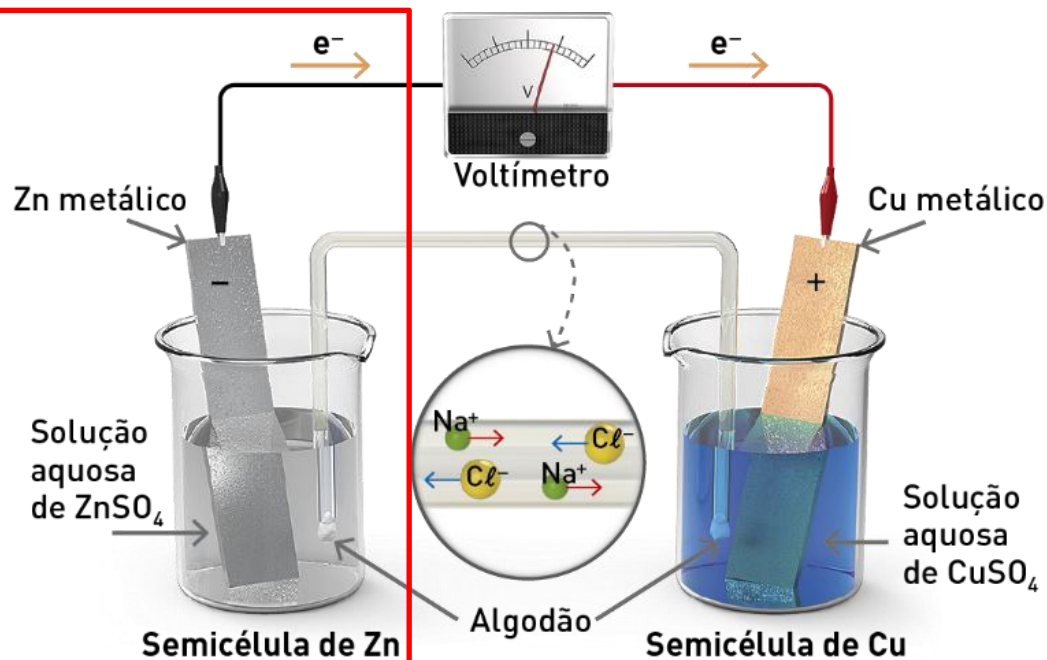
- É possível fazer a transferência de elétrons entre os dois metais usando um fio condutor, obtendo-se desta forma uma corrente elétrica, construindo-se, assim, uma **pilha**.



Pilhas como fonte de energia

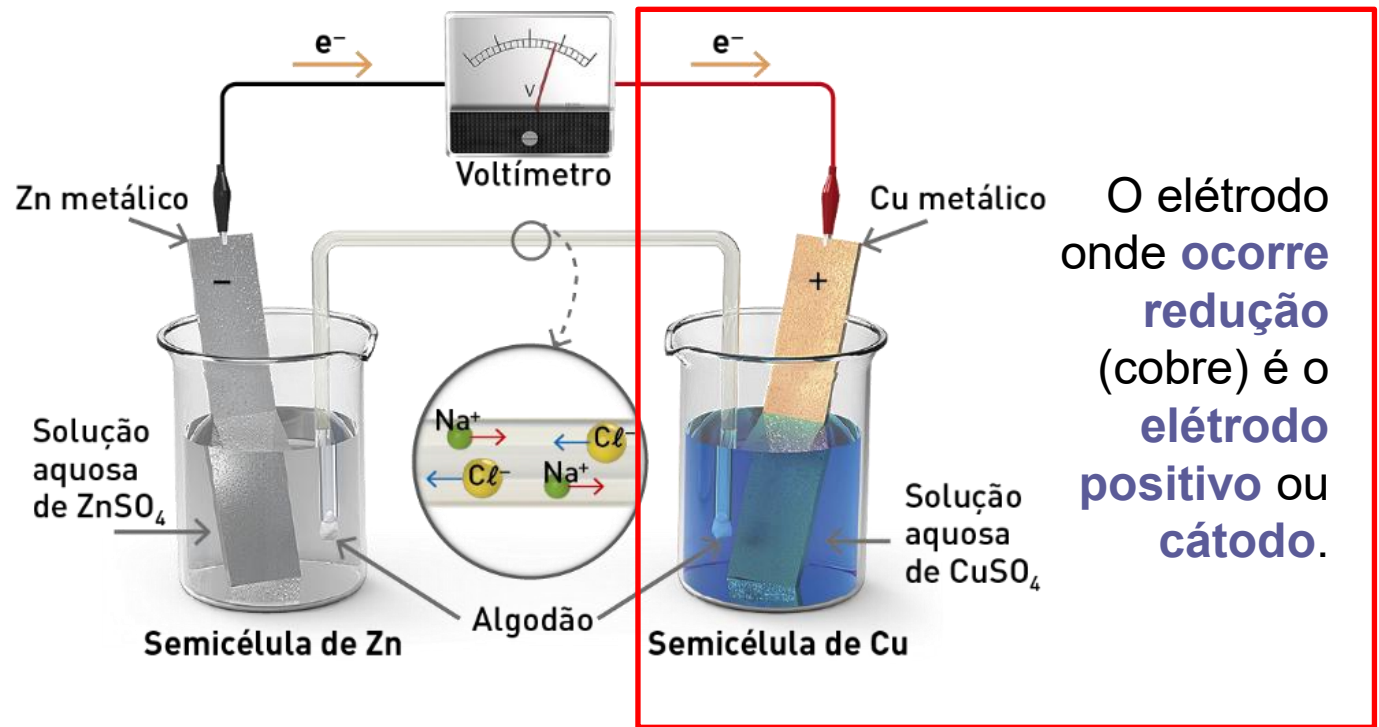
- É possível fazer a transferência de elétrons entre os dois metais usando um fio condutor, obtendo-se desta forma uma corrente elétrica, construindo-se, assim, uma **pilha**.

O eletrodo onde **ocorre oxidação** (zinco) é o **eletrodo negativo** ou **ânodo**.



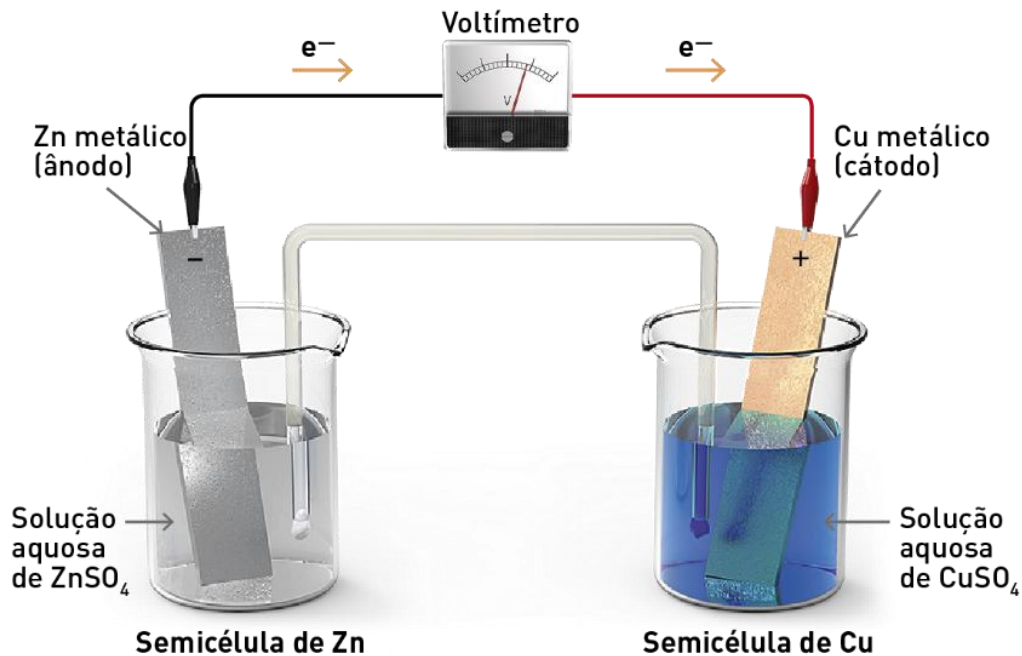
Pilhas como fonte de energia

- É possível fazer a transferência de elétrons entre os dois metais usando um fio condutor, obtendo-se desta forma uma corrente elétrica, construindo-se, assim, uma **pilha**.



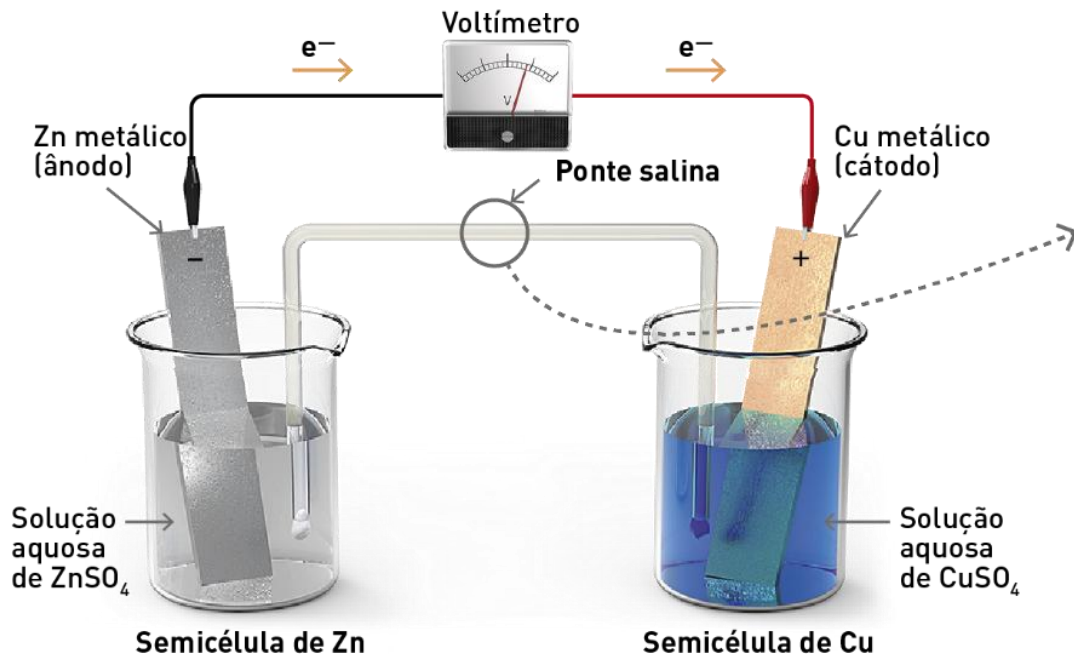
Pilhas como fonte de energia

Uma **pilha** ou **célula galvânica** é um dispositivo em que é produzida corrente elétrica a partir de uma reação de oxidação-redução espontânea.



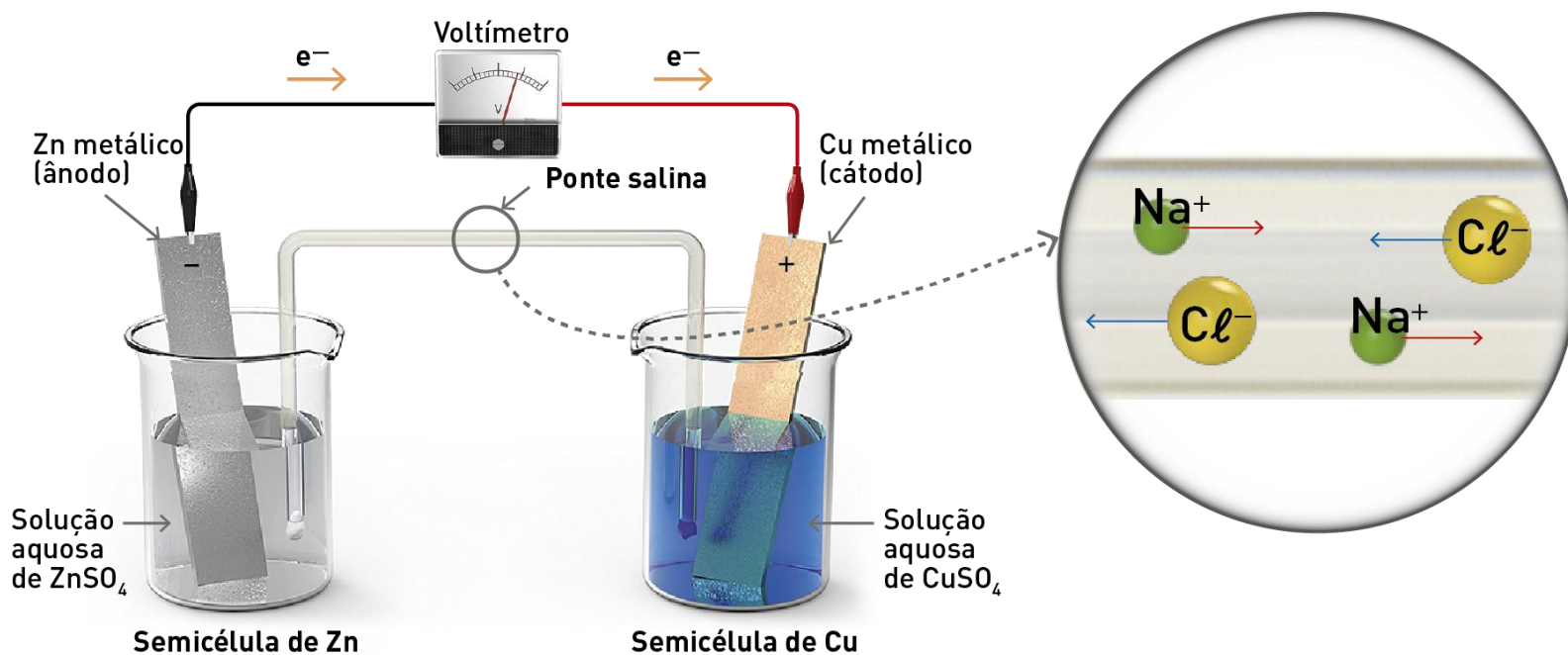
Pilhas como fonte de energia

A **ponte salina** tem duas funções: **garantir** o indispensável **equilíbrio elétrico** dentro de cada uma das soluções e **fechar o circuito elétrico**.



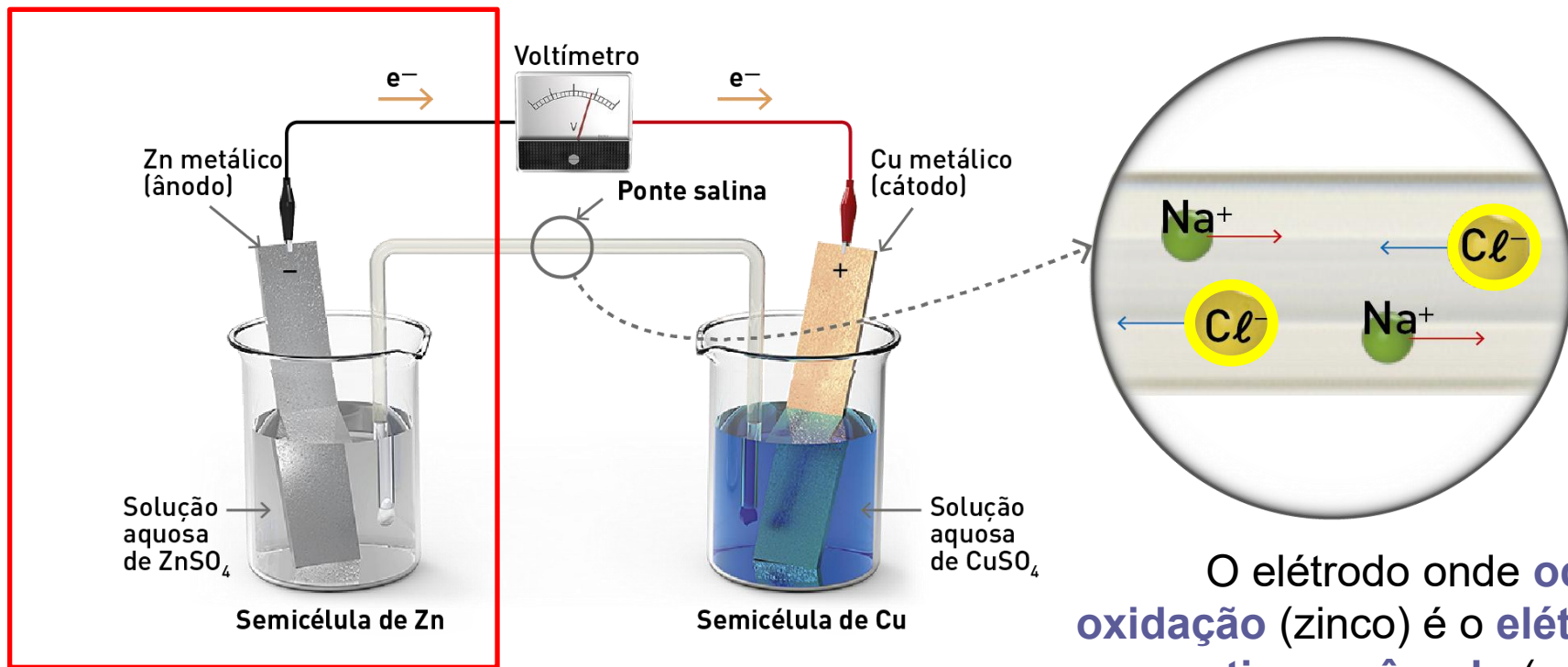
Pilhas como fonte de energia

A **ponte salina** tem duas funções: **garantir** o indispensável **equilíbrio elétrico** dentro de cada uma das soluções e **fechar o circuito elétrico**.



Pilhas como fonte de energia

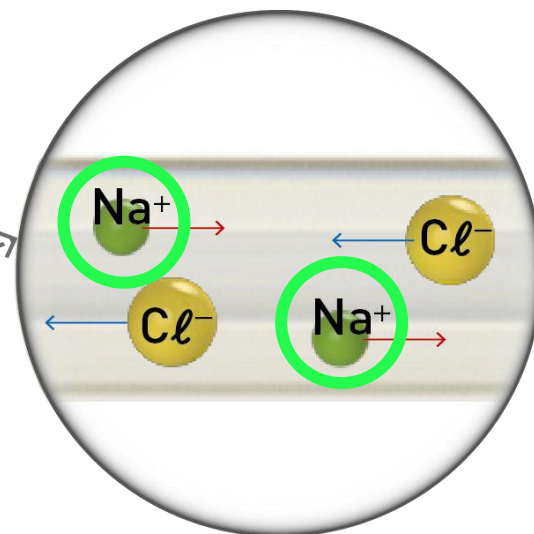
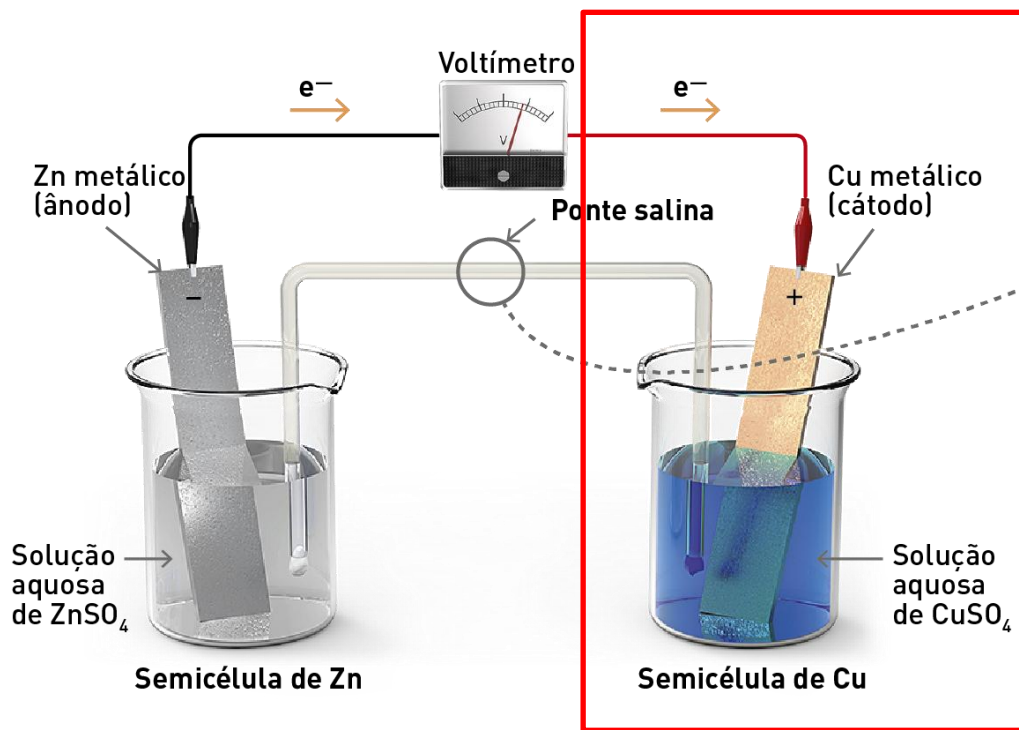
A **ponte salina** tem duas funções: **garantir** o indispensável **equilíbrio elétrico** dentro de cada uma das soluções e **fechar o circuito elétrico**.



O eletrodo onde **ocorre oxidação** (zinco) é o **eletrodo negativo** ou **ânodo** (recebe os aniões da ponte salina).

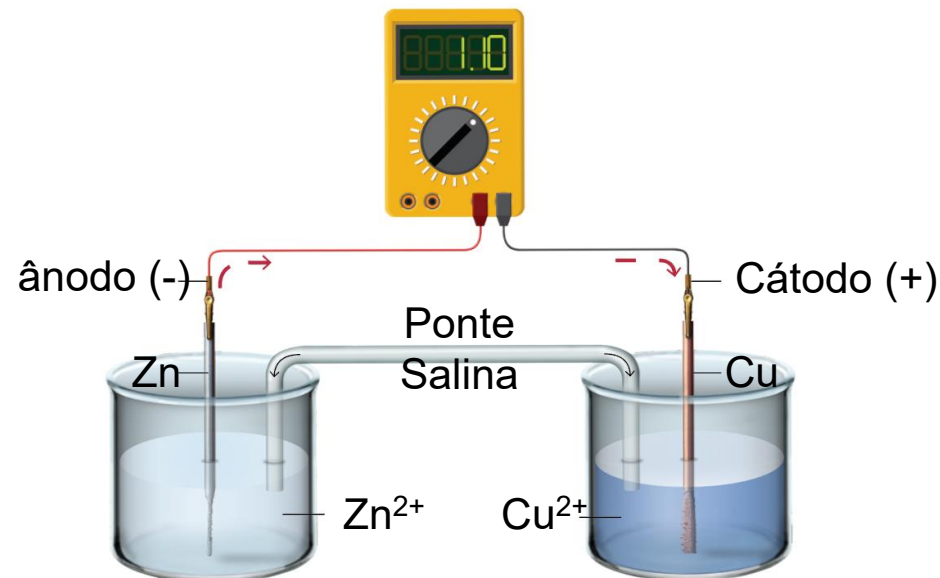
Pilhas como fonte de energia

A **ponte salina** tem duas funções: **garantir** o indispensável **equilíbrio elétrico** dentro de cada uma das soluções e **fechar o circuito elétrico**.



O **elétrodo** onde **ocorre redução** (cobre) é o **elétrodo positivo** ou **cátodo** (recebe os **catiões** da ponte salina).

► A **ponte salina** é formada por um tubo em «U» que contém uma solução condutora (iônica), por exemplo de cloreto de sódio, NaCl (aq), envolvida num suporte, que pode ser algodão ou qualquer outro material que não reaja com o sal. *Os iões da ponte salina não reagem com os iões em solução.*



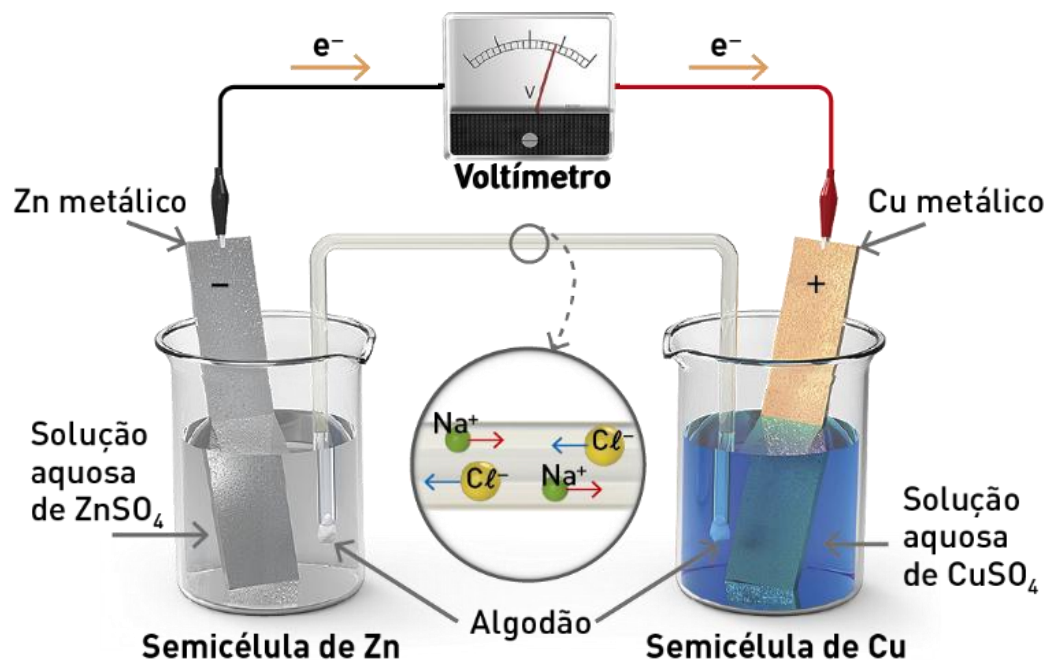
Uma nota....

Os íões da ponte salina são responsáveis por repor a eletronegatividade das soluções, pois:

- se não fosse a ponte salina, a solução aquosa de sulfato de zinco, ZnSO_4 , ganharia uma carga global positiva, devido ao excesso de íões Zn^{2+} em relação aos íões sulfato SO_4^{2-} ;
- a solução aquosa de sulfato de cobre (II), CuSO_4 , passaria a ter uma carga global negativa, devido à deficiência de íões Cu^{2+} e excesso de íões SO_4^{2-} .

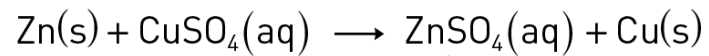
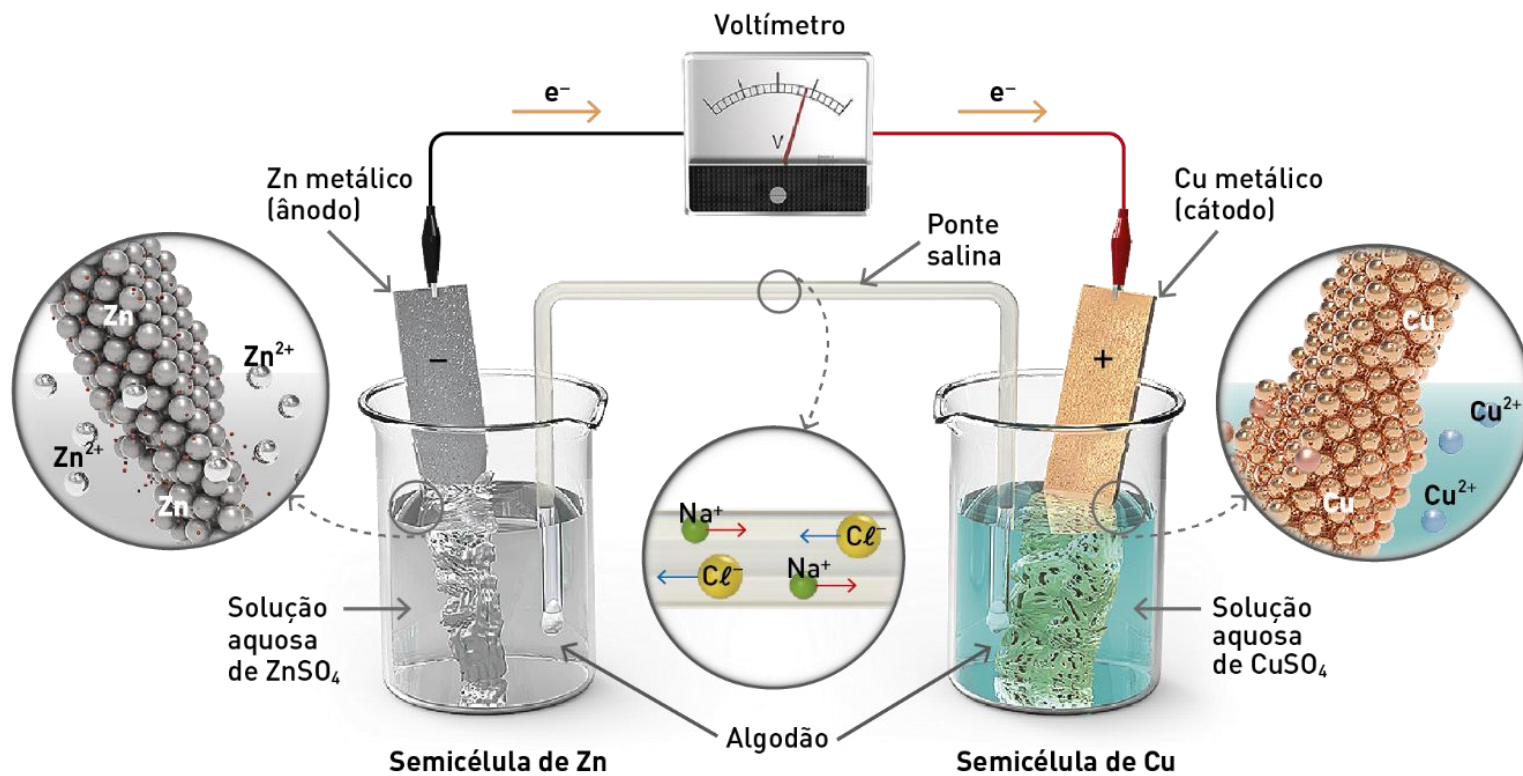
Pilhas como fonte de energia

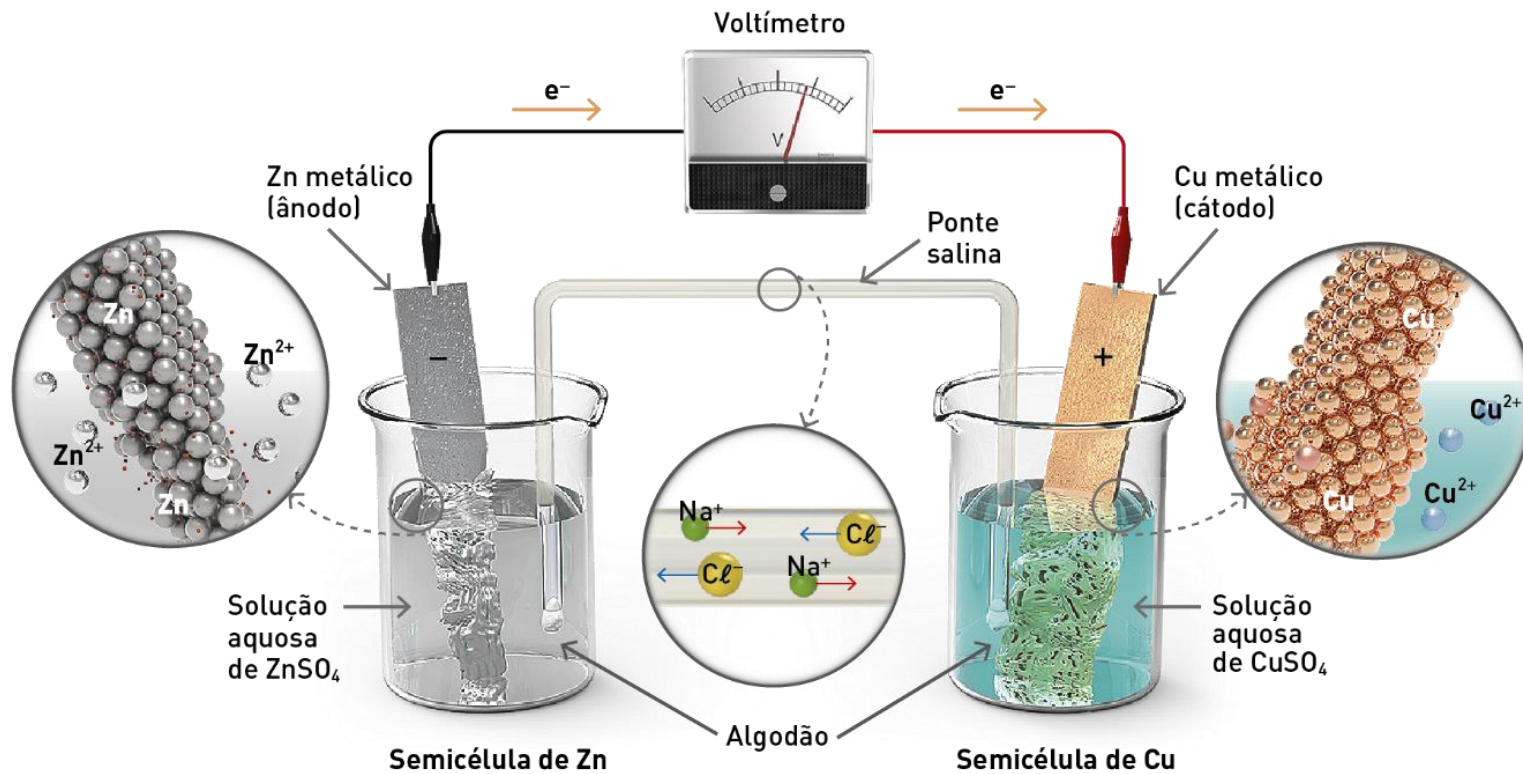
A **força eletromotriz** (f.e.m.) de uma célula (ou tensão da célula) é a **diferença de potencial elétrico entre os dois elétrodos**, medida num voltímetro.



Força eletromotriz (*fem*)

- O facto dos eletrões se moverem de um eléctrodo para o outro indica a existência de um *ddp* a que chamamos *fem*.
- *fem* é a força (elétrica) que empurra os eletrões do ânodo para o cátodo.





Ânodo

Cátodo

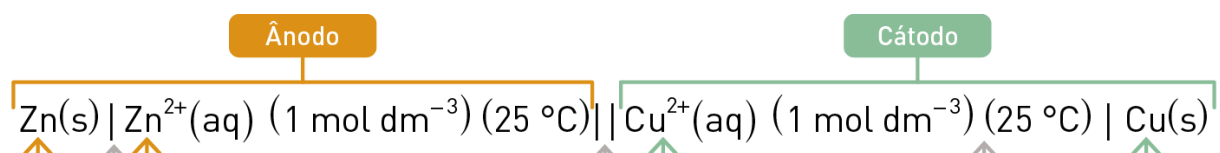
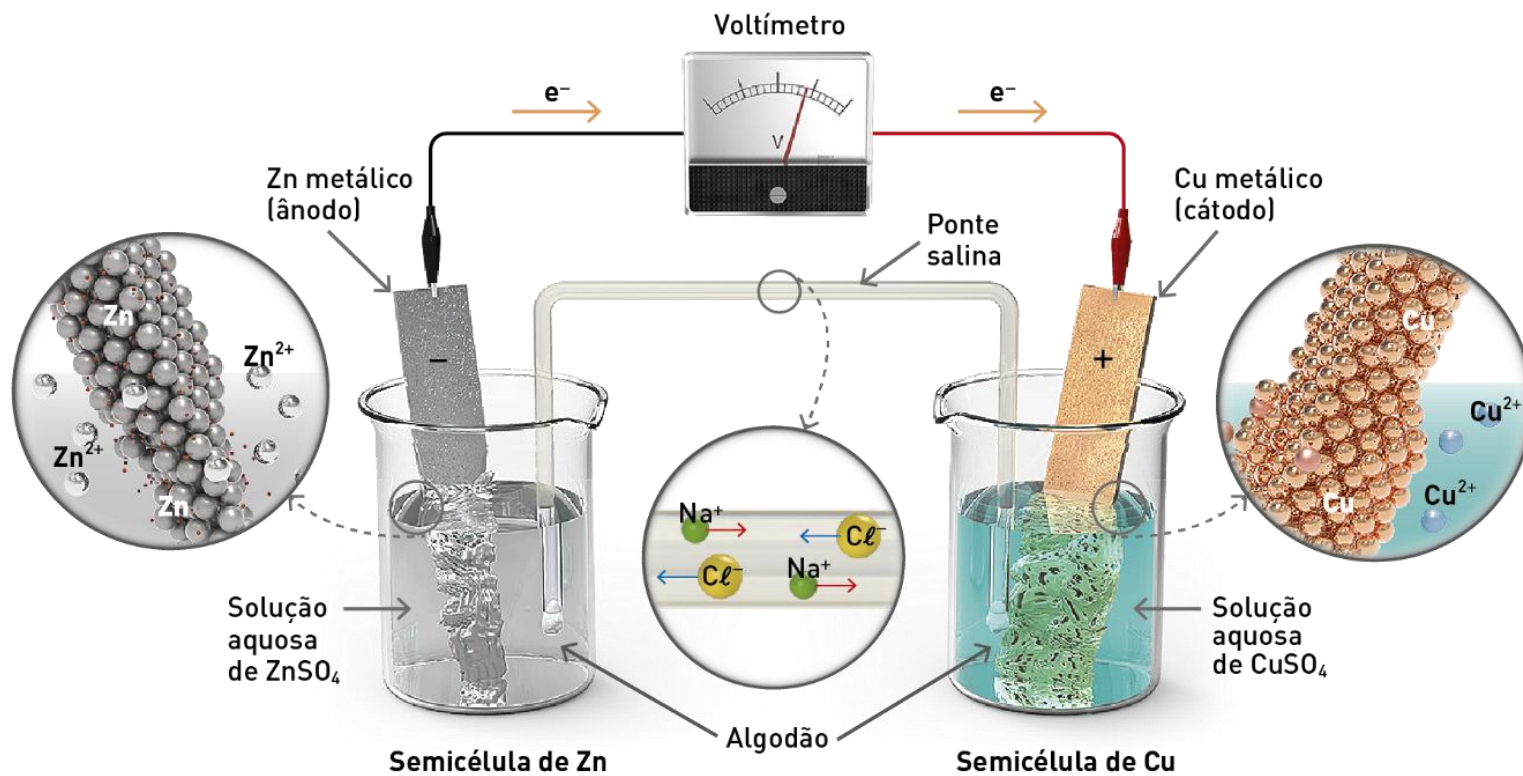


Eléttrodo redutor forte

Eletrólito oxidante fraco

Eletrólito oxidante forte

Eléttrodo redutor fraco



Eléctrodo redutor forte

Eletrólito oxidante fraco

Eletrólito oxidante forte

Eléctrodo redutor fraco

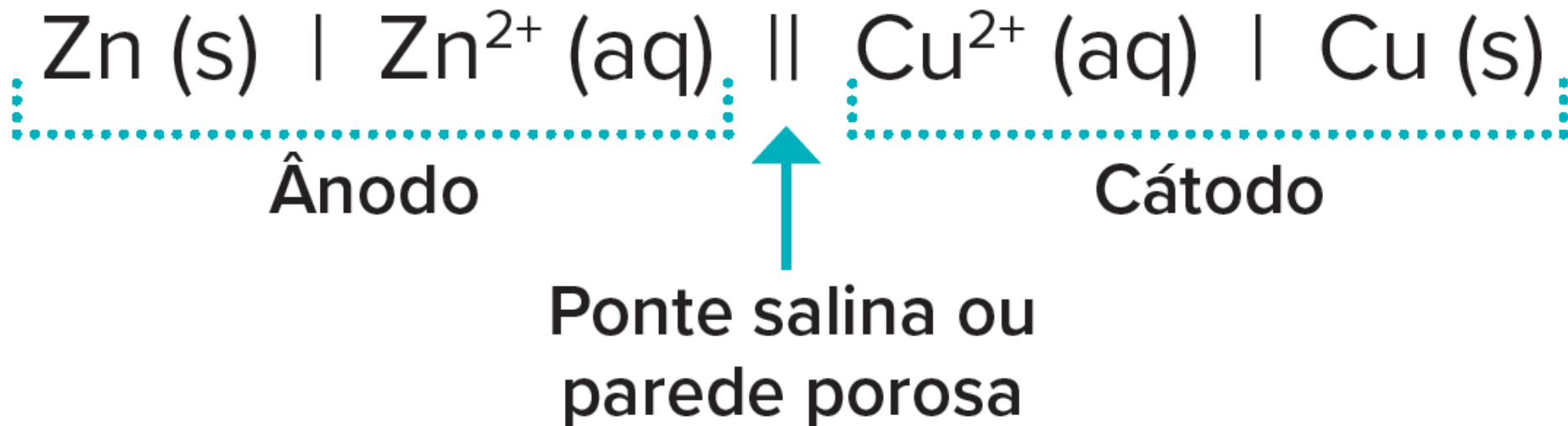
Traço vertical: entre o eléctrodo e o eletrólito

Duplo traço: ponte salina ou membrana porosa

Concentração e temperatura

Simplificando...

Por **convenção**, escreve-se à esquerda o eletrodo onde se dá a oxidação – **ânodo** – e à direita o eletrodo onde se dá a redução – **cátodo**.



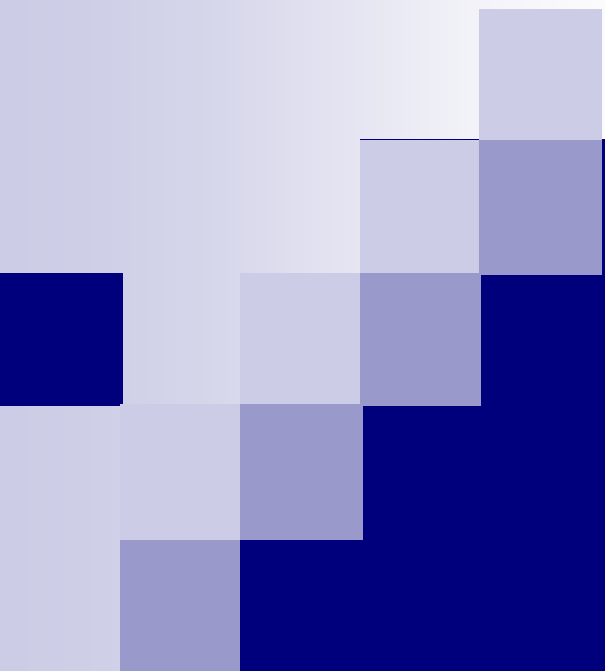
Para esta pilha: $\text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+} \text{(aq)} \parallel \text{Cu}^{2+} \text{(aq)} \mid \text{Cu (s)}$

Ânodo

Cátodo

Ponte salina

- $[\text{Cu}^{2+}] = 1\text{M}$
- $[\text{Zn}^{2+}] = 1\text{M}$
- $T = 25^\circ\text{C}$
- $fem = 1,10\text{V}$



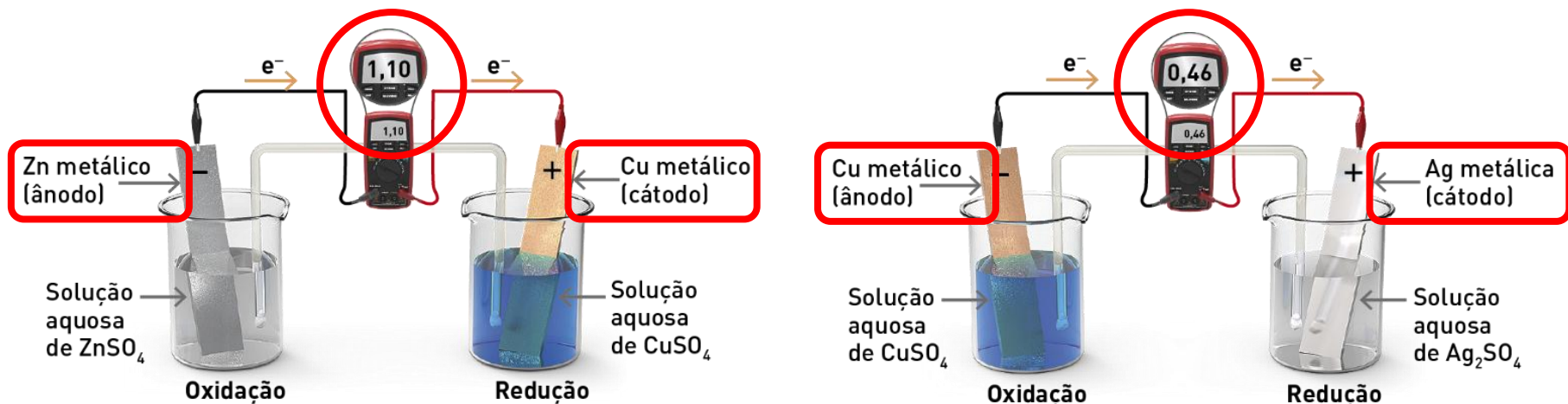
Fatores que influenciam a d.d.p. de uma célula galvânica



A diferença de potencial de uma pilha (célula galvânica) depende de:

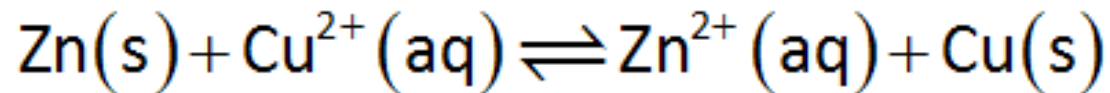
- 1. Temperatura**
- 2. Natureza dos eletrodos**
- 3. Concentração dos íons envolvidos na reação.**

1. Natureza dos elétrodos

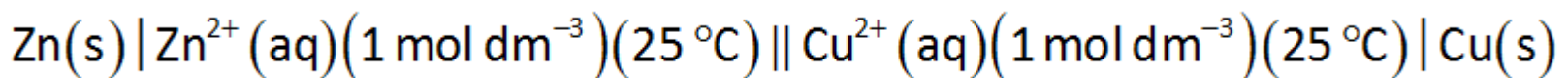


- Quanto maior for a tendência do ânodo em ceder elétrons (maior poder redutor) e, simultaneamente, maior a tendência do cátodo em receber os elétrons (menor poder redutor), maior será o valor da f.e.m. da célula.

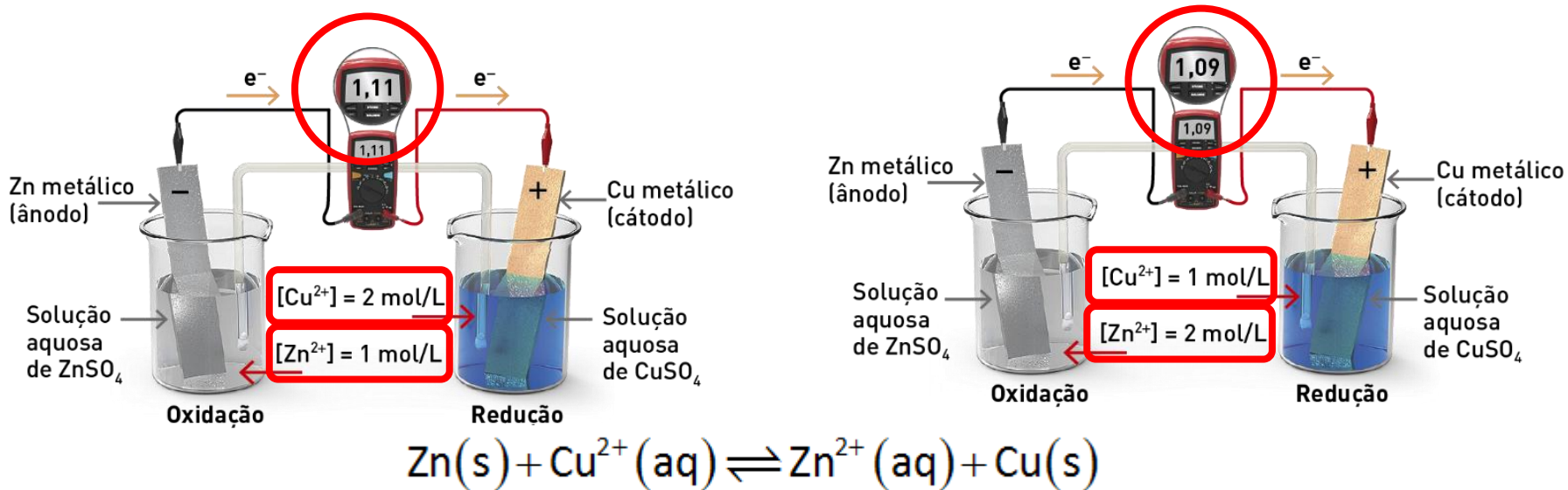
2. Temperatura



- A temperatura influencia, de forma diferente, a maioria das reações químicas, dado que influencia de forma diferente os respetivos valores da constante de equilíbrio.
- Pelo facto de a f.e.m. depender da temperatura, foi escolhida, arbitrariamente, a **temperatura de 25 °C** como temperatura-padrão das duas soluções eletrolíticas.



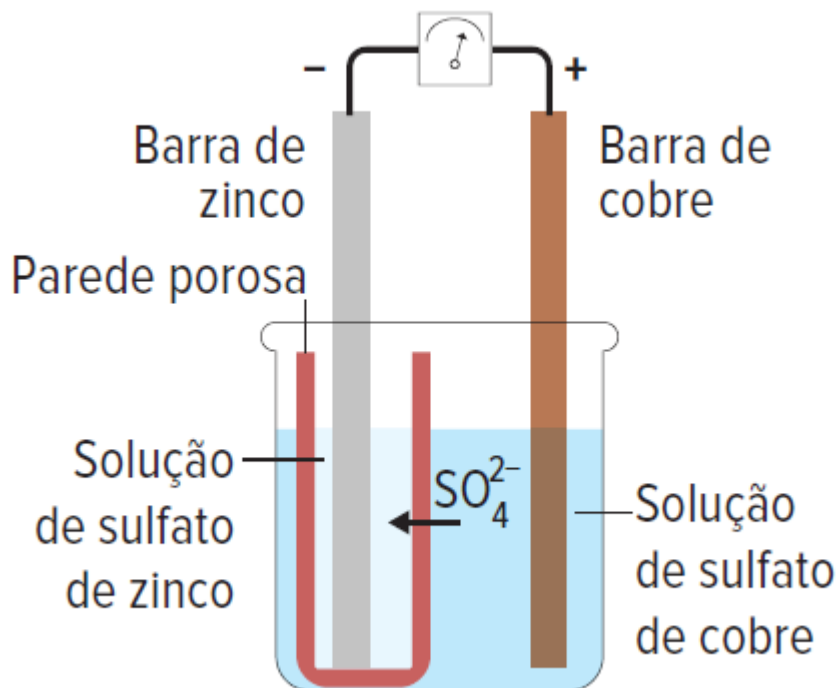
3. Concentração dos íões envolvidos



Um aumento da concentração da solução de sulfato de zinco (aumento da concentração de Zn^{2+}) provoca a evolução da reação no sentido inverso desfavorecendo a reação característica da pilha, diminuindo, assim, o valor da f.e.m. da pilha.

Nota

☛ A ponte salina pode ser substituída por uma **parede porosa**.



- impedir o contacto do eléctrodo de zinco com os iões Cu^{2+} e da barra de cobre com os iões Zn^{2+} ;
- **manter a neutralidade elétrica da solução**, pois a parede deixa atravessar os iões SO_4^{2-} da solução de sulfato de cobre (II) (com excesso destes aniões) para a solução de sulfato de zinco (com deficiência destes aniões).

Para esta pilha: $\text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} \parallel \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} \mid \text{Cu (s)}$

Ânodo

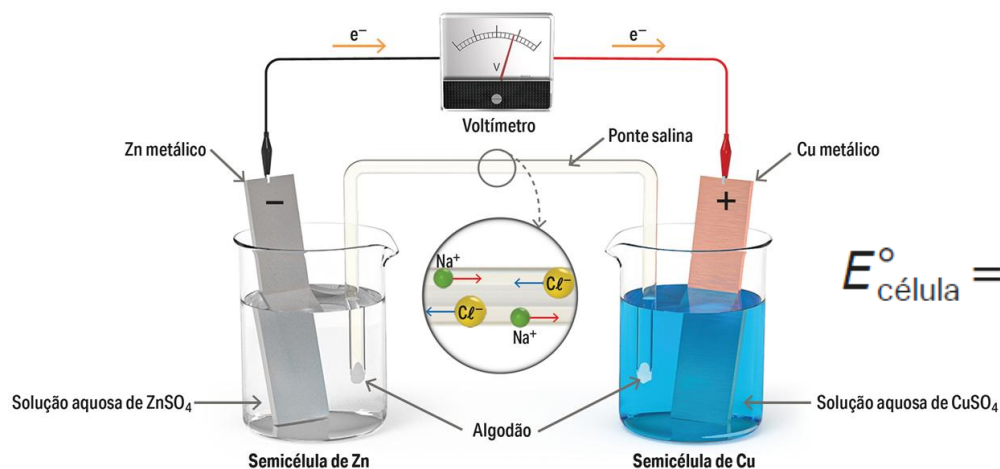
Cátodo

Ponte salina

- $[\text{Cu}^{2+}] = 1\text{M}$
- $[\text{Zn}^{2+}] = 1\text{M}$
- $T = 25^\circ\text{C}$
- $fem = 1,10\text{V}$

Não é possível medir o potencial de um único eletrodo!

A f.e.m. de uma célula eletroquímica em condições-padrão, em que as concentrações dos reagentes e dos produtos de reação são 1 mol/dm^3 , é dada por:



$$E^{\circ}_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ânodo}}$$

$$E^{\circ}_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ânodo}} = +0,34 - (-0,76) = +0,34 + 0,76 = 1,10 \text{ V}$$

Se a diferença dos potenciais-padrão de redução das espécies químicas envolvidas na reação for positiva, significa que a reação é espontânea no sentido direto.

Se a diferença dos potenciais-padrão de redução for **negativa**, a reação de oxidação-redução **não ocorrerá de forma espontânea no sentido direto**.

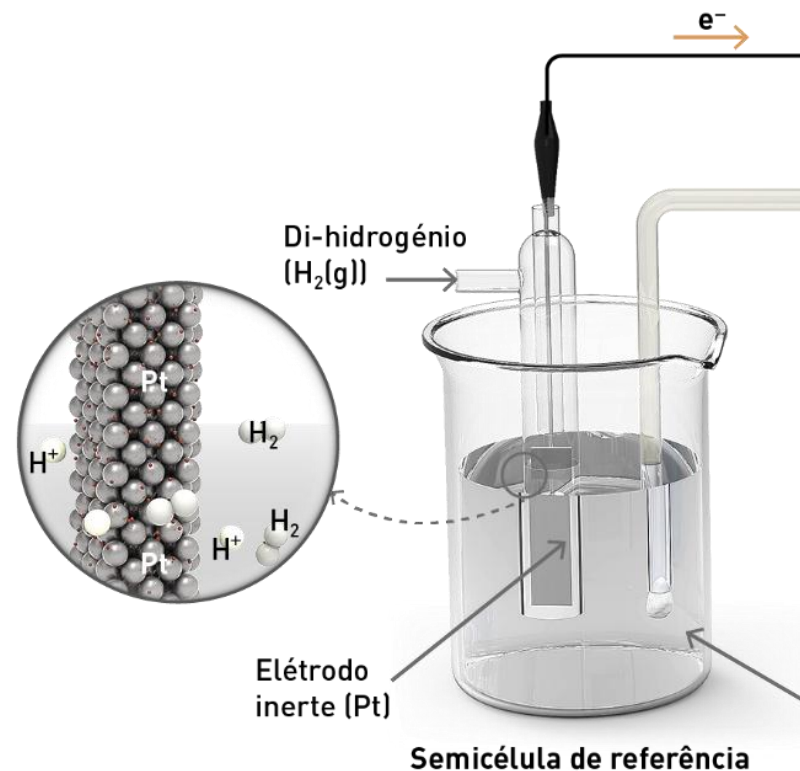
Potencial padrão de redução

- ◆ O potencial padrão de redução, ou E_0 , mede a tendência relativa de uma espécie para se reduzir nas condições padrão de pressão e temperatura.
- ◆ Quanto mais elevado for o valor de E_0 , maior tendência tem para se reduzir e mais oxidante é a espécie.
- ◆ Quanto menor for o valor de E_0 , maior tendência tem para se oxidar e mais redutora é a espécie.

Potencial-Padrão (E°)

A potencial-padrão, E° , de uma célula galvânica é a diferença de potencial medida em condições-padrão

- **Concentração:** 1 mol dm^{-3} para soluções
- **Pressão:** 1 atm ($1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$) para gases
- **Temperatura:** $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K).



Nota

► O poder oxidante/redutor de uma espécie em relação as outras pode ser deduzido pela sua posição na série eletroquímica

Semirreação

Oxidante				Redutor	$E^{\circ}_{\text{redução}} \text{ (V)}$
$\text{Li}^+(\text{aq})$	+	e^-	\rightleftharpoons	$\text{Li}(\text{s})$	-3,05
$\text{K}^+(\text{aq})$	+	e^-	\rightleftharpoons	$\text{K}(\text{s})$	-2,93
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Ba}(\text{s})$	-2,90
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Ca}(\text{s})$	-2,87
$\text{Na}^+(\text{aq})$	+	e^-	\rightleftharpoons	$\text{Na}(\text{s})$	-2,71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Mg}(\text{s})$	-2,37
$\text{Be}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Be}(\text{s})$	-1,85
$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$	+	$3e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Al}(\text{s})$	-1,66
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Mn}(\text{s})$	-1,18
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Zn}(\text{s})$	-0,76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	+	$3e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Cr}(\text{s})$	-0,74
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}(\text{s})$	-0,44
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Cd}(\text{s})$	-0,40
$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Co}(\text{s})$	-0,28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Ni}(\text{s})$	-0,25
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Sn}(\text{s})$	-0,14
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Pb}(\text{s})$	-0,13
$2\text{H}^+(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	+	$2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}(\text{s})$	0,16

Aumento do poder oxidante

Aumento do poder redutor

Previsão da ocorrência de reações de oxidação-redução

O íon Cu^{2+} encontra-se acima do íon Al^{3+} , sendo portanto um agente oxidante mais forte.

O íon Cu^{2+} oxida o alumínio, Al , formando-se Cu e Al^{3+} .

Semiequações de redução				
Poder oxidante crescente ↑	F_2	$+ 2 e^-$	\rightarrow	2F^-
	Au^{3+}	$+ 3 e^-$	\rightarrow	Au
	Cl_2	$+ 2 e^-$	\rightarrow	2Cl^-
	Br_2	$+ 2 e^-$	\rightarrow	2Br^-
	Ag^+	$+ 1 e^-$	\rightarrow	Ag
	I_2	$+ 2 e^-$	\rightarrow	2I^-
	Cu^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightarrow	Cu
	2H^+	$+ 2 e^-$	\rightarrow	H_2
	Pb^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightarrow	Pb
	Sn^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightarrow	Sn
	Ni^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightarrow	Ni
	Co^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightarrow	Co
	Fe^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightarrow	Fe
	Cr^{3+}	$+ 3 e^-$	\rightarrow	Cr
	Zn^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightarrow	Zn
	Al^{3+}	$+ 3 e^-$	\rightarrow	Al
	Mg^{2+}	$+ 2 e^-$	\rightarrow	Mg
	K^+	$+ 1 e^-$	\rightarrow	K
				↓ Poder redutor crescente

Mais umas notas...

- As reações de semi-pilhas são reversíveis (qualquer eletrodo pode funcionar como ânodo quer como cátodo)
- A alteração de coeficientes estequiométricos não varia o potencial de redução-padrão.

Uma pilha foi construída com uma lâmina de alumínio mergulhada numa solução $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em Al^{3+} e uma lâmina de chumbo mergulhada numa solução $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em Pb^{2+} . Quais serão os polos positivo e negativo da pilha?

Resolução

A partir da série de potenciais padrão, temos:

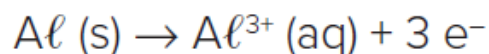
$$E^0_{(\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al})} = -1,66 \text{ V}$$

$$E^0_{(\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb})} = -0,13 \text{ V}$$

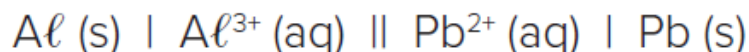
Como o ião que tem maior E^0 é o ião Pb^{2+} , a semiequação de redução será:



A semiequação de oxidação será:



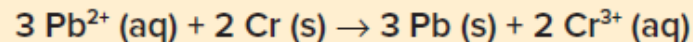
Então, o polo negativo da pilha será o alumínio e o polo positivo da pilha será o chumbo. A equação redox será, então:



$$\text{f.e.m. da pilha} = -0,13 \text{ V} - (-1,66 \text{ V}) = 1,53 \text{ V}$$

Exercício resolvido

2. Considere a equação que se segue:



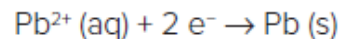
Dados: $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$

- 2.1 Prove que esta reação é espontânea.
- 2.2 Identifique o eletrodo que funciona como cátodo e o eletrodo que funciona como ânodo.
- 2.3 Escreva o diagrama desta pilha.

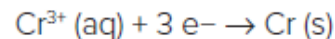
Resolução

2.1 Comparemos os potenciais padrão de redução para a reação direta e para a reação inversa.

A espécie que se reduz na reação direta:



tem um valor de E° igual a $-0,13 \text{ V}$, maior do que a espécie que se reduz na reação inversa:



ou seja, a espécie Pb^{2+} apresenta maior apetência pelos eletrões do que a espécie Cr^{3+} . A reação é espontânea.

2.2 Como a reação é espontânea, o cátodo (eletrodo que sofre a redução) é o eletrodo de chumbo e o ânodo (eletrodo que sofre oxidação) é o eletrodo de cromo.

2.3 $\text{Cr} (\text{s}) \mid \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) \parallel \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) \mid \text{Pb} (\text{s})$



Questões

Foi construída uma pilha eletroquímica com uma lâmina de zinco mergulhada numa solução aquosa $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em Zn^{2+} e uma lâmina de cobre mergulhada numa solução aquosa $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em Cu^{2+} .

1. Identifique o eléctrodo positivo e o negativo da pilha.
2. Faça o diagrama da pilha.
3. Escreva a equação química que traduz a oxidação-redução correspondente à pilha cujo funcionamento se baseia nesta reacção.
4. Determine a f.e.m. da pilha.



Questões (Resolução)

Foi construída uma pilha eletroquímica com uma lâmina de zinco mergulhada numa solução aquosa $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em Zn^{2+} e uma lâmina de cobre mergulhada numa solução aquosa $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em Cu^{2+} .

1. Identifique o eléctrodo positivo e o negativo da pilha.

Eléctrodo positivo (cátodo) – Cobre Eléctrodo negativo (ânodo) - Zinco

2. Faça o diagrama da pilha.



3. Escreva a equação química que traduz a oxidação-redução correspondente à pilha cujo funcionamento se baseia nesta reacção.



4. Determine a f.e.m. da pilha.

$$E^0_{\text{pilha}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}} = 0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ V}$$



Atividades

Foi construída uma pilha eletroquímica com uma lâmina de magnésio mergulhada numa solução aquosa $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em Mg^{2+} e uma lâmina de cobalto mergulhada numa solução aquosa $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em Co^{2+} .

1. Identifique o eletrodo positivo e o negativo da pilha.
2. Faça o diagrama da pilha.
3. Escreva a equação química que traduz a oxidação-redução correspondente à pilha cujo funcionamento se baseia nesta reação.
4. Determine a f.e.m. da pilha.



Atividades. Resolução

Foi construída uma pilha eletroquímica com uma lâmina de magnésio mergulhada numa solução aquosa $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em Mg^{2+} e uma lâmina de cobalto mergulhada numa solução aquosa $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em Co^{2+} .

1. Identifique o eletrodo positivo e o negativo da pilha.

Eléctrodo positivo (cátodo) – Cobalto Eléctrodo negativo (ânodo) - Magnésio

2. Faça o diagrama da pilha.



3. Escreva a equação química que traduz a oxidação-redução correspondente à pilha cujo funcionamento se baseia nesta reacção.



4. Determine a f.e.m. da pilha.

$$E^0_{\text{pilha}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ânodo}} = -0,28 - (-3,37) = +2,09\text{V}$$

A relação entre a f.e.m. de uma pilha e a concentração dos reagentes e dos produtos de reação, **em condições diferentes das condições-padrão**, é conhecida por **equação de Nernst**, a qual, a uma temperatura de 25 °C , é dada por:

$$E = E^{\circ}_{\text{célula}} - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

$E_{\text{célula}}$ – corresponde ao valor da f.e.m. da célula fora das condições-padrão
 $E^{\circ}_{\text{célula}}$ – valor da f.e.m. da célula nas condições-padrão
 n – número de moles de eletrões que fluem do ânodo para o cátodo
 Q – quociente de reação

Exemplo de cálculo da $E_{\text{célula}}$ da pilha:



$$E = E^{\circ}_{\text{célula}} - \frac{0,0592}{n} \log Q \Leftrightarrow E = + 1,10 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E = + 1,10 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1,50}{0,50} = 1,09 \text{ V}$$

A figura ilustra um esquema de uma pilha eletroquímica. Determine a força eletromotriz da pilha:

$$\mathcal{E}^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$$

Resolução:

$$\mathcal{E}^{\circ}_{\text{Pilha}} = \mathcal{E}^{\circ}_{\text{Cátodo}} - \mathcal{E}^{\circ}_{\text{Ânodo}} = +0,34 - (-0,25) = 0,59 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{\text{Pilha}} = \mathcal{E}^{\circ}_{\text{Pilha}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0,59 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,00}{0,08} = 0,60 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}^{\circ}_{\text{Pilha}} = 0,34 - (-0,25) = 0,59 \text{ V}$$

