



Pilhas e baterias

Essencial

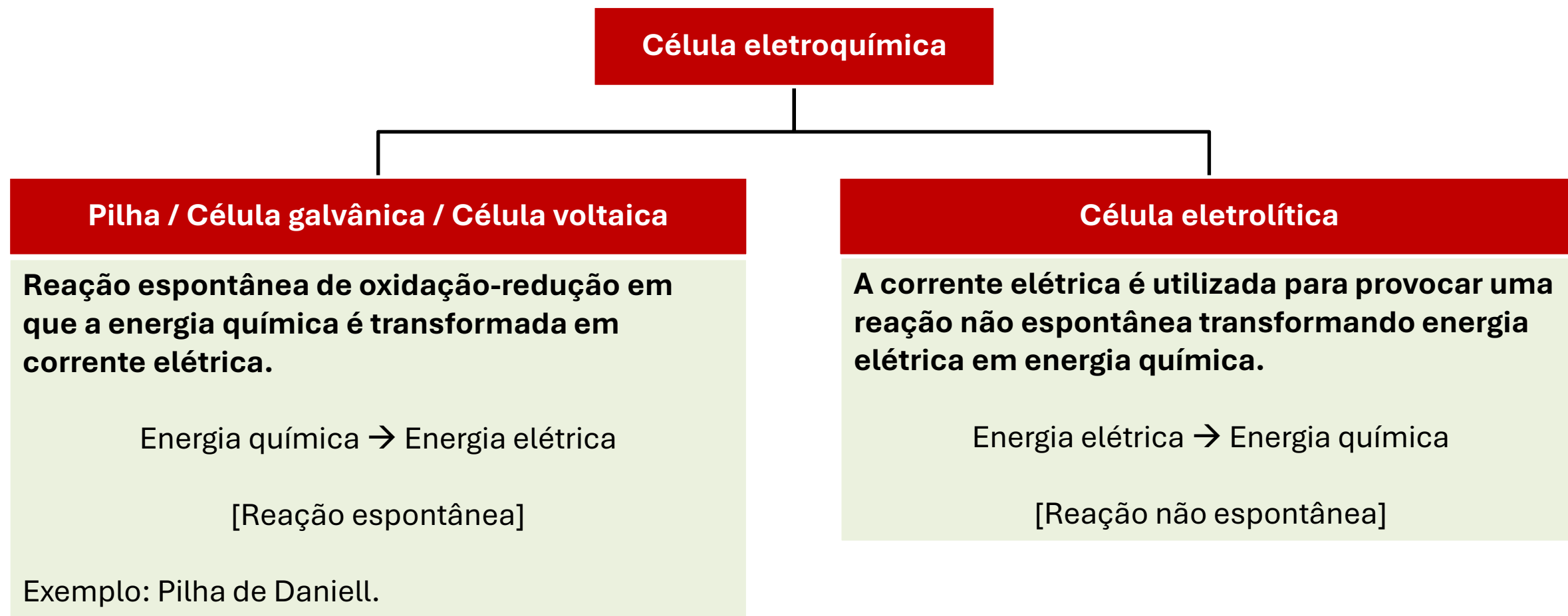
- Prever a extensão relativa de uma reação de oxidação-redução com base na série eletroquímica de potenciais padrão de redução e interpretar o conceito de potencial padrão de redução.

Palavras-chave

- Pilha.
- Pilha de Daniell.
- Cátodo.
- Ânodo.
- Ponte salina.
- Tensão-padrão.

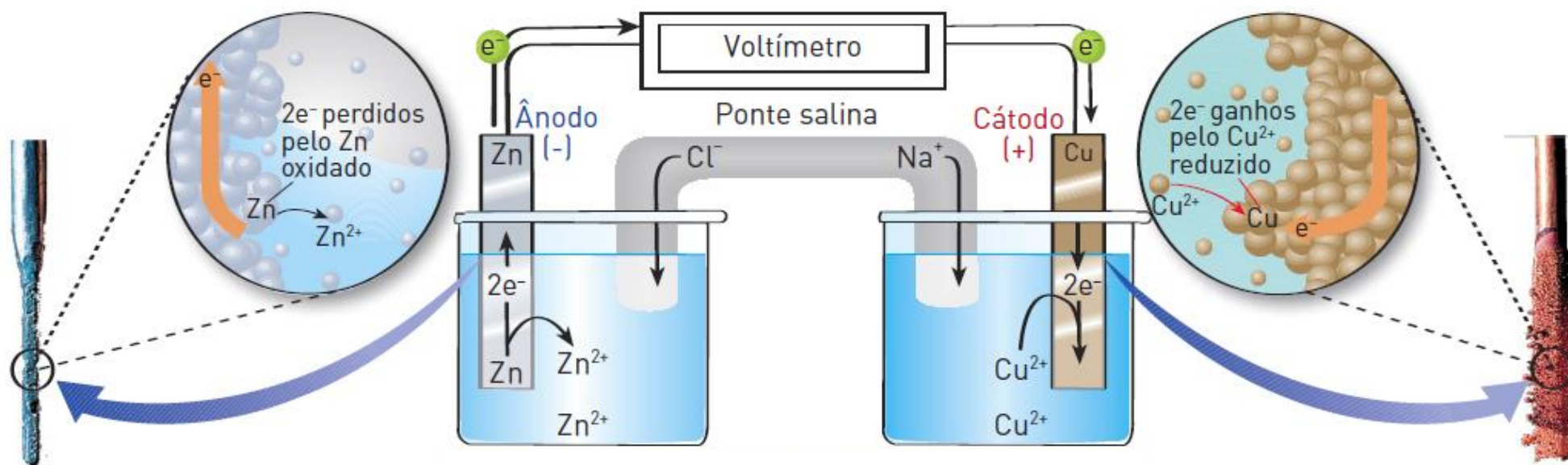


O que é eletroquímica?



Pilha de Daniell

Esta pilha é constituída pelo conjunto de elétrodos de zinco, Zn, e de cobre, Cu, e respectivos iões, Zn^{2+} e Cu^{2+} .

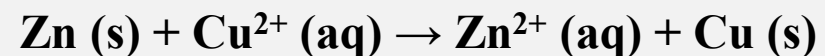


Semi-reação de oxidação $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$

Reações de eletrodo

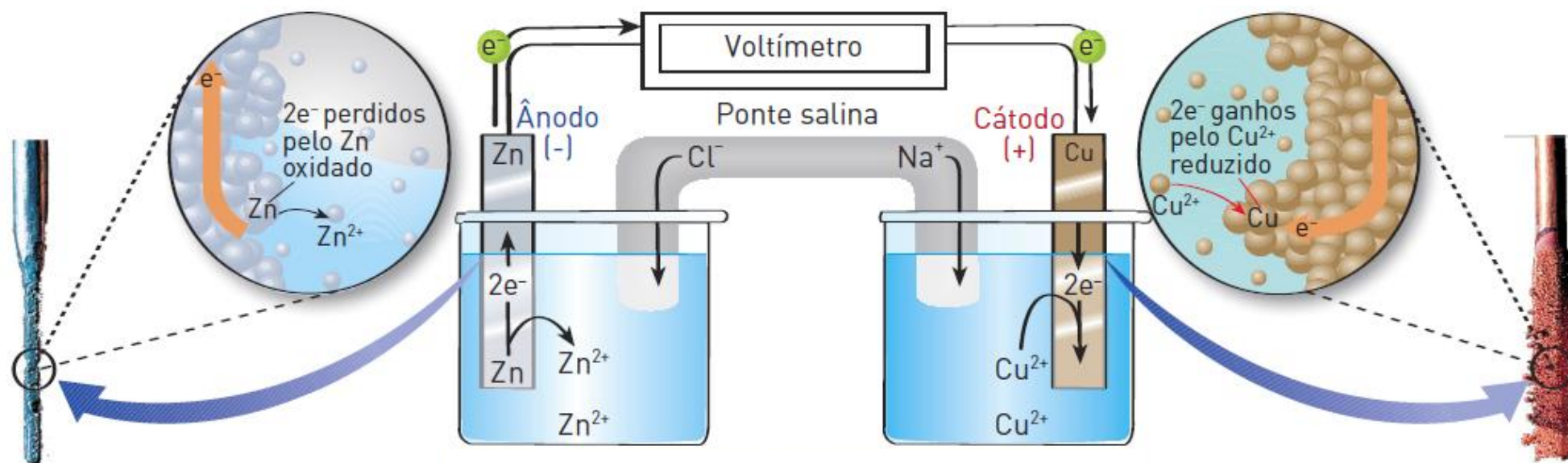
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Cu (s)}$ Semi-reação de redução

Equação química

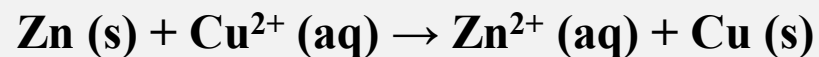


Pilha de Daniell

Esta pilha é constituída pelo conjunto de elétrodos de zinco, Zn, e de cobre, Cu, e respectivos iões, Zn^{2+} e Cu^{2+} .



Equação química



Representação da pilha



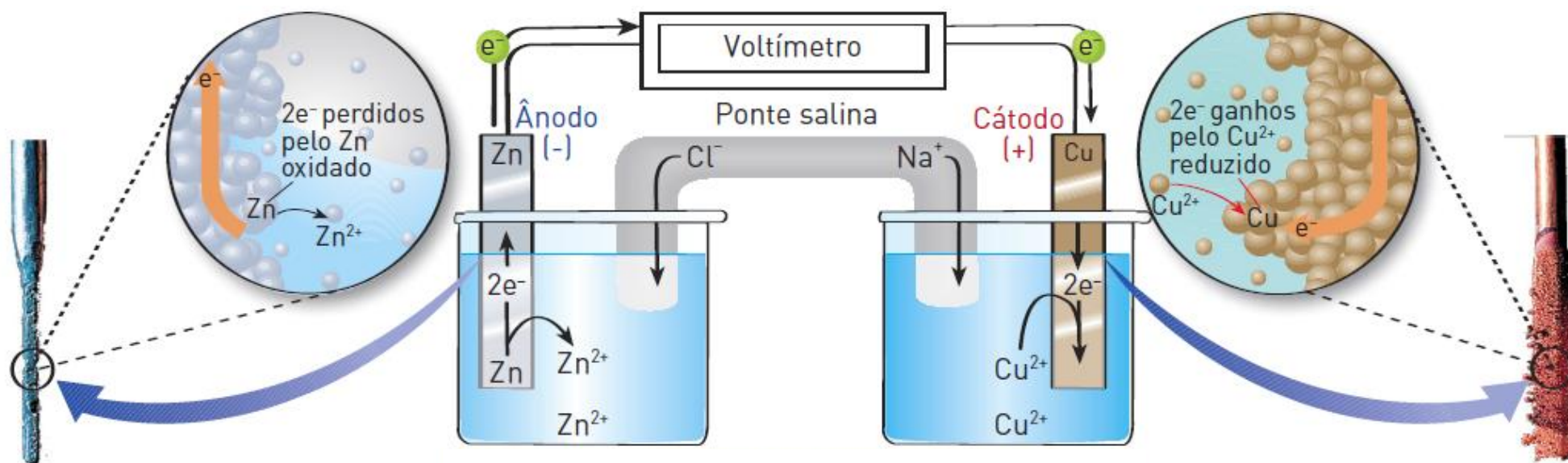
| - representa a interface entre um elétrodo e a respetiva solução (eletrólito).

|| - representa a ponte salina.

A ordem das substâncias (elétrodos sólidos e eletrólitos) é exatamente a da reação.

Pilha de Daniell

Esta pilha é constituída pelo conjunto de elétrodos de zinco, Zn, e de cobre, Cu, e respectivos iões, Zn^{2+} e Cu^{2+} .



Representação da pilha



Ânodo

[elétrodo negativo]
[ocorre a oxidação]

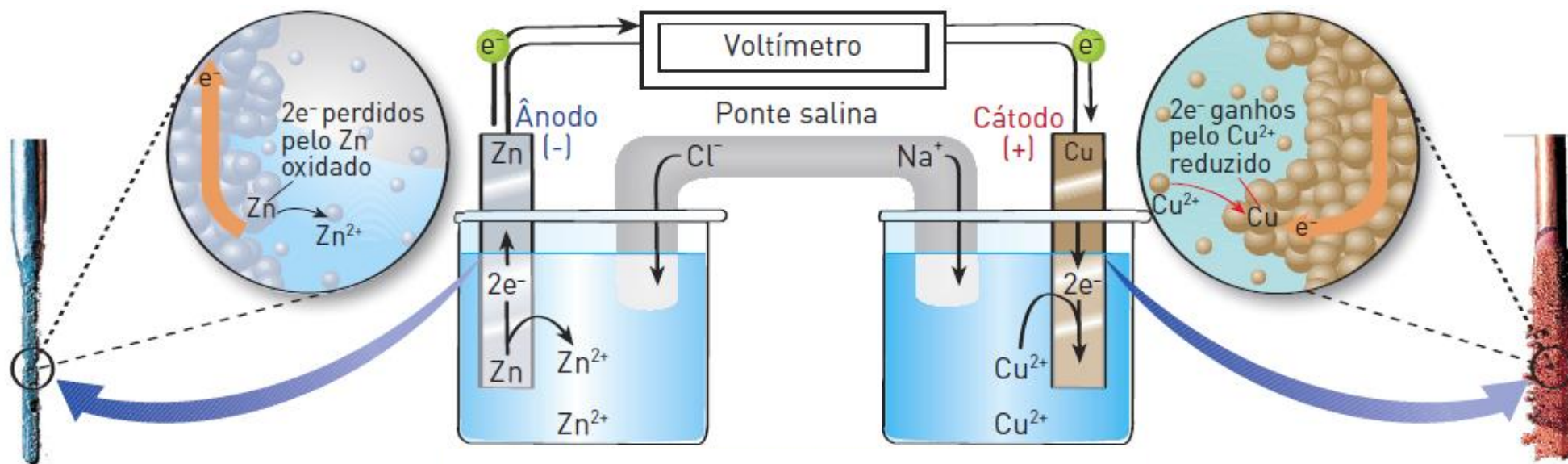
Cátodo

[elétrodo positivo]
[ocorre a redução]

A **ponte salina** fecha o circuito elétrico e garante a eletroneutralidade das soluções.

Pilha de Daniell

Esta pilha é constituída pelo conjunto de elétrodos de zinco, Zn, e de cobre, Cu, e respectivos iões, Zn^{2+} e Cu^{2+} .



Representação da pilha



Diminuição da
massa do elétrodo
de Zn (s).

Aumento da massa
do elétrodo de Cu (s)
devido à deposição.

Tensão elétrica numa Pilha / Célula galvânica / Célula voltaica

A tensão elétrica produzida numa pilha dependes dos fatores:

- Natureza dos elétrodos;
- Concentração dos iões envolvidos;
- Temperatura;
- Pressão.

Tensão elétrica numa Pilha / Célula galvânica / Célula voltaica

Natureza dos eletrodos

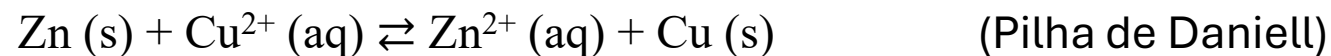
Quando maior for o poder redutor do ânodo (repelindo elétrons) e maior o poder oxidante do cátodo (atraindo elétrons), maior será a tensão (força eletromotriz – f.e.m.) da célula.

Agente oxidante		Agente redutor	E^0/V
$F_2(g)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$2 F^-(aq)$	+2,87
$Co^{3+}(aq)$	$+ e^- \rightarrow$	$Co^{2+}(aq)$	+1,82
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$2 H_2O(l)$	+1,77
$Ce^{4+}(aq)$	$+ e^- \rightarrow$	$Ce^{3+}(aq)$	+1,61
$Au^{3+}(aq)$	$+ 3 e^- \rightarrow$	$Au(s)$	+1,50
$Cl_2(g)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$2 Cl^-(aq)$	+1,36
$O_2(g) + 4 H^+(aq)$	$+ 4 e^- \rightarrow$	$2 H_2O(l)$	+1,23
$Br_2(l)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$2 Br^-(aq)$	+1,07
$H_2O_2(l)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$2 OH^-(aq)$	+0,95
$Hg_2^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$2 Hg(l)$	+0,85
$Ag^+(aq)$	$+ e^- \rightarrow$	$Ag(s)$	+0,80
$Fe^{3+}(aq)$	$+ e^- \rightarrow$	$Fe^{2+}(aq)$	+0,77
$I_2(s)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$2 I^-(aq)$	+0,50
$Cu^+(aq)$	$+ e^- \rightarrow$	$Cu(s)$	+0,52
$Cu^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Cu(s)$	+0,34
$Cu^{2+}(aq)$	$+ e^- \rightarrow$	$Cu^+(s)$	+0,15
$Sn^{4+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Sn^{2+}(aq)$	+0,13
$2 H^+(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$H_2(g)$	+0,00
$Pb^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Pb(s)$	-0,13
$Sn^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Sn(s)$	-0,14
$Ni^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Ni(s)$	-0,25
$Co^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Co(s)$	-0,28
$Cd^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Cd(s)$	-0,40
$Cr^{3+}(aq)$	$+ e^- \rightarrow$	$Cr^{2+}(s)$	-0,41
$Fe^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Fe(s)$	-0,44
$Cr^{3+}(aq)$	$+ 3 e^- \rightarrow$	$Cr(s)$	-0,74
$Zn^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Zn(s)$	-0,76
$Mn^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Mn(s)$	-1,18
$Al^{3+}(aq)$	$+ 3 e^- \rightarrow$	$Al(s)$	-1,66
$Be^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Be(s)$	-1,85
$H_2(g)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$2 H^-(g)$	-2,25
$Mg^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Mg(s)$	-2,37
$Na^+(aq)$	$+ e^- \rightarrow$	$Na(s)$	-2,71
$Ca^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Ca(s)$	-2,87
$Ba^{2+}(aq)$	$+ 2 e^- \rightarrow$	$Ba(s)$	-2,90
$K^+(aq)$	$+ e^- \rightarrow$	$K(s)$	-2,93
$Li^+(aq)$	$+ e^- \rightarrow$	$Li(s)$	-3,05

Tensão elétrica numa Pilha / Célula galvânica / Célula voltaica

Concentração dos íões envolvidos

Aplica-se o Princípio de Le Châtelier.



O aumento da $[\text{Cu}^{2+}]$ irá deslocar o equilíbrio no **sentido direto, aumentando a f.e.m.** da pilha.

O aumento da $[\text{Zn}^{2+}]$ irá deslocar o equilíbrio no **sentido inverso, diminuindo a f.e.m.** da pilha.



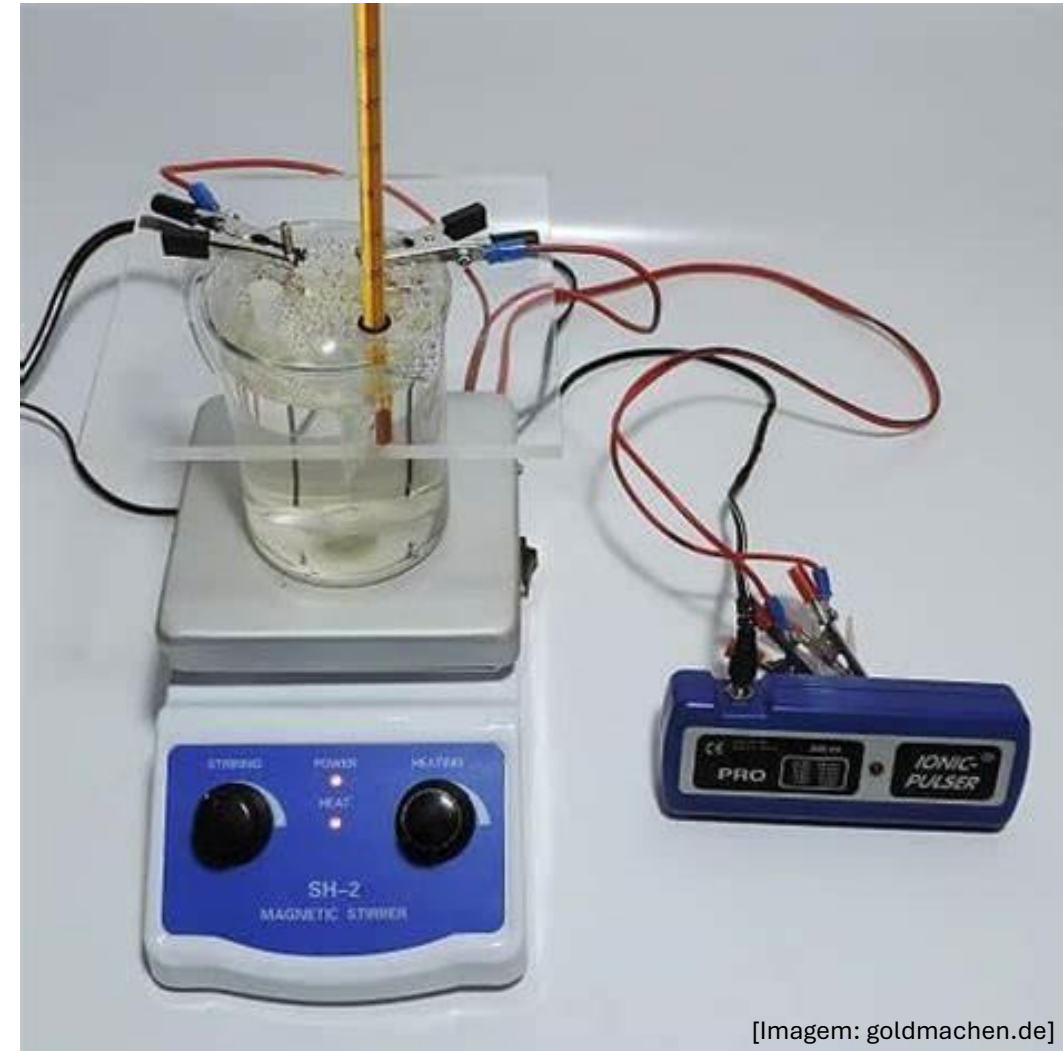
Henry Louis Le Châtelier
(1850-1936).

Quando se provoca uma alteração a um sistema que se encontra em equilíbrio, este reage de maneira a contrariar a alteração realizada.

Tensão elétrica numa Pilha / Célula galvânica / Célula voltaica

Temperatura

A influência da temperatura, como em todas as reações químicas, depende de reação para reação, neste caso de célula para célula, podendo aumentar ou diminuir a f.e.m. da mesma.



[Imagem: goldmachen.de]

Tensão elétrica numa Pilha / Célula galvânica / Célula voltaica

Pressão

Se um dos elétrodos estiver no estado gasoso a f.e.m. também depende da pressão.

Tensão-padrão, E^0

A tensão-padrão de uma célula é a tensão medida nas **condições-padrão**:

- Concentração de 1 mol dm^{-3} para as soluções envolvidas;
- Pressão de 1 atm ($1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$);
- Temperatura de 25°C .

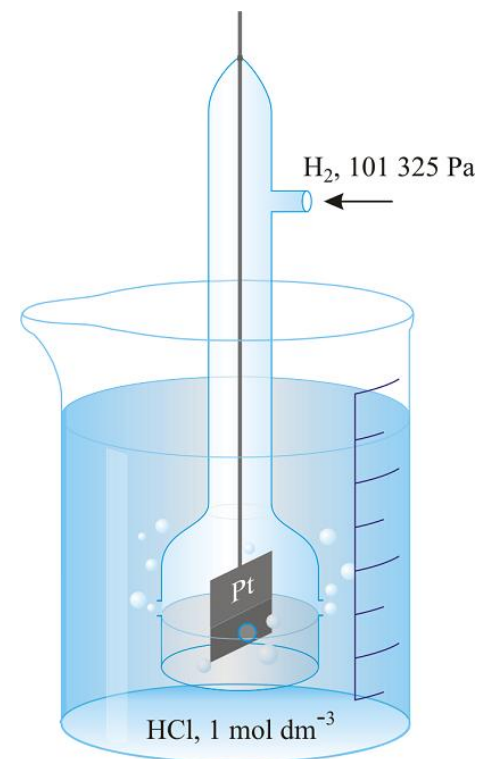
Eléttrodo-padrão de hidrogénio

Podem ocorrer duas situações, dependendo do outro eléctrodo:

Funcionar como ânodo: $\text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Funcionar como cátodo: $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$

Considera-se este par H^+/H_2 como tendo potencial-padrão zero, e comparam-se ou outros eléctrodos como este.



Agente oxidante		Agente redutor	E^0/V
$\text{F}_2 (\text{g})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$2 \text{F}^- (\text{aq})$	+2,87
$\text{Co}^{3+} (\text{aq})$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Co}^{2+} (\text{aq})$	+1,82
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+1,77
$\text{Ce}^{4+} (\text{aq})$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Ce}^{3+} (\text{aq})$	+1,61
$\text{Au}^{3+} (\text{aq})$	$+ 3 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Au} (\text{s})$	+1,50
$\text{Cl}_2 (\text{g})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$2 \text{Cl}^- (\text{aq})$	+1,36
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq})$	$+ 4 \text{e}^- \rightarrow$	$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+1,23
$\text{Br}_2 (\text{l})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$2 \text{Br}^- (\text{aq})$	+1,07
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$2 \text{OH}^- (\text{aq})$	+0,95
$\text{Hg}_2^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$2 \text{Hg} (\text{l})$	+0,85
$\text{Ag}^+ (\text{aq})$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Ag} (\text{s})$	+0,80
$\text{Fe}^{3+} (\text{aq})$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	+0,77
$\text{I}_2 (\text{s})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$2 \text{I}^- (\text{aq})$	+0,50
$\text{Cu}^+ (\text{aq})$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Cu} (\text{s})$	+0,52
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Cu} (\text{s})$	+0,34
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Cu}^+ (\text{s})$	+0,15
$\text{Sn}^{4+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Sn}^{2+} (\text{aq})$	+0,13
$2 \text{H}^+ (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{H}_2 (\text{g})$	+0,00
$\text{Pb}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Pb} (\text{s})$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Sn} (\text{s})$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Ni} (\text{s})$	-0,25
$\text{Co}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Co} (\text{s})$	-0,28
$\text{Cd}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Cd} (\text{s})$	-0,40
$\text{Cr}^{3+} (\text{aq})$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Cr}^{2+} (\text{s})$	-0,41
$\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Fe} (\text{s})$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} (\text{aq})$	$+ 3 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Cr} (\text{s})$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Zn} (\text{s})$	-0,76
$\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Mn} (\text{s})$	-1,18
$\text{Al}^{3+} (\text{aq})$	$+ 3 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Al} (\text{s})$	-1,66
$\text{Be}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Be} (\text{s})$	-1,85
$\text{H}_2 (\text{g})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$2 \text{H}^- (\text{g})$	-2,25
$\text{Mg}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Mg} (\text{s})$	-2,37
$\text{Na}^+ (\text{aq})$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Na} (\text{s})$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Ca} (\text{s})$	-2,87
$\text{Ba}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Ba} (\text{s})$	-2,90
$\text{K}^+ (\text{aq})$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$\text{K} (\text{s})$	-2,93
$\text{Li}^+ (\text{aq})$	$+ \text{e}^- \rightarrow$	$\text{Li} (\text{s})$	-3,05

[Imagem: chemistryedu.org]

Cálculo da f.e.m. de uma célula galvânica, $\Delta E^0_{\text{célula}}$

A f.e.m. de uma célula galvânica, $\Delta E^0_{\text{célula}}$, é igual a

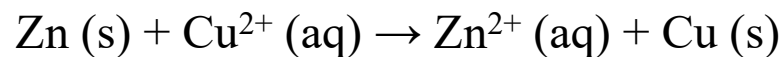
$$\Delta E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{oxidante}} - E^0_{\text{redutor}}$$

Se:

$\Delta E^0_{\text{célula}} > 0$ a reação é **espontânea** no sentido direto considerado

$\Delta E^0_{\text{célula}} < 0$ a reação **não acontece** no sentido direto considerado

Exemplo para a pilha de Daniell:

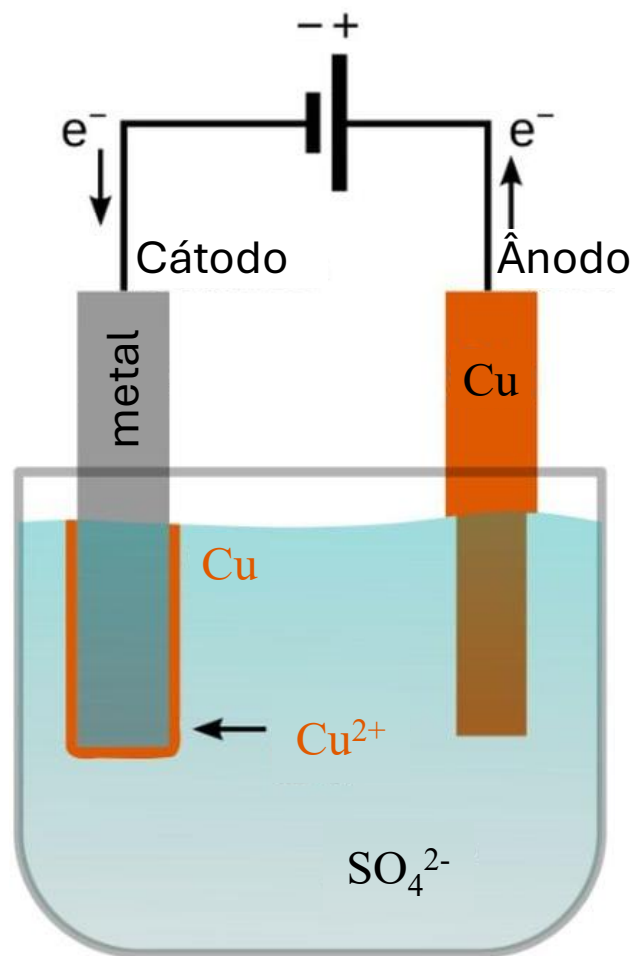


$$\Delta E^0_{\text{célula}} = E^0_{\text{oxidante}} - E^0_{\text{redutor}} = +0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ V}$$

Agente oxidante		Agente redutor	E^0/V
$\text{F}_2 (\text{g})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	$2 \text{ F}^- (\text{aq})$	+2,87
$\text{Co}^{3+} (\text{aq})$	$+ \text{ e}^- \rightarrow$	$\text{Co}^{2+} (\text{aq})$	+1,82
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2 \text{ H}^+ (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	$2 \text{ H}_2\text{O (l)}$	+1,77
$\text{Ce}^{4+} (\text{aq})$	$+ \text{ e}^- \rightarrow$	$\text{Ce}^{3+} (\text{aq})$	+1,61
$\text{Au}^{3+} (\text{aq})$	$+ 3 \text{ e}^- \rightarrow$	Au (s)	+1,50
$\text{Cl}_2 (\text{g})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	$2 \text{ Cl}^- (\text{aq})$	+1,36
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{ H}^+ (\text{aq})$	$+ 4 \text{ e}^- \rightarrow$	$2 \text{ H}_2\text{O (l)}$	+1,23
$\text{Br}_2 (\text{l})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	$2 \text{ Br}^- (\text{aq})$	+1,07
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{l})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	$2 \text{ OH}^- (\text{aq})$	+0,95
$\text{Hg}_2^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	2 Hg (l)	+0,85
$\text{Ag}^+ (\text{aq})$	$+ \text{ e}^- \rightarrow$	Ag (s)	+0,80
$\text{Fe}^{3+} (\text{aq})$	$+ \text{ e}^- \rightarrow$	$\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	+0,77
$\text{I}_2 (\text{s})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	$2 \text{ I}^- (\text{aq})$	+0,50
$\text{Cu}^+ (\text{aq})$	$+ \text{ e}^- \rightarrow$	Cu (s)	+0,52
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Cu (s)	+0,34
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$	$+ \text{ e}^- \rightarrow$	$\text{Cu}^+ (\text{s})$	+0,15
$\text{Sn}^{4+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	$\text{Sn}^{2+} (\text{aq})$	+0,13
$2 \text{ H}^+ (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	$\text{H}_2 (\text{g})$	+0,00
$\text{Pb}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Pb (s)	-0,13
$\text{Sn}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Sn (s)	-0,14
$\text{Ni}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Ni (s)	-0,25
$\text{Co}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Co (s)	-0,28
$\text{Cd}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Cd (s)	-0,40
$\text{Cr}^{3+} (\text{aq})$	$+ \text{ e}^- \rightarrow$	$\text{Cr}^{2+} (\text{s})$	-0,41
$\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Fe (s)	-0,44
$\text{Cr}^{3+} (\text{aq})$	$+ 3 \text{ e}^- \rightarrow$	Cr (s)	-0,74
$\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Zn (s)	-0,76
$\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Mn (s)	-1,18
$\text{Al}^{3+} (\text{aq})$	$+ 3 \text{ e}^- \rightarrow$	Al (s)	-1,66
$\text{Be}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Be (s)	-1,85
$\text{H}_2 (\text{g})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	$2 \text{ H}^- (\text{g})$	-2,25
$\text{Mg}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Mg (s)	-2,37
$\text{Na}^+ (\text{aq})$	$+ \text{ e}^- \rightarrow$	Na (s)	-2,71
$\text{Ca}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Ca (s)	-2,87
$\text{Ba}^{2+} (\text{aq})$	$+ 2 \text{ e}^- \rightarrow$	Ba (s)	-2,90
$\text{K}^+ (\text{aq})$	$+ \text{ e}^- \rightarrow$	K (s)	-2,93
$\text{Li}^+ (\text{aq})$	$+ \text{ e}^- \rightarrow$	Li (s)	-3,05

Célula eletrolítica

A corrente elétrica é utilizada para provocar uma reação não espontânea.



Essencial

- Prever a extensão relativa de uma reação de oxidação-redução com base na série eletroquímica de potenciais padrão de redução e interpretar o conceito de potencial padrão de redução.
-

Palavras-chave

- Pilha.
 - Pilha de Daniell.
 - Cátodo.
 - Ânodo.
 - Ponte salina.
 - Tensão-padrão.
-

Bibliografia

- “Aprendizagens Essenciais – Química – 12º ano”, Ministério da Educação, 2018.
- C. Cunha, C. C. Silva, “Química em reação 12”, Porto Editora, Porto, 2023.