# TEXTO: 1 - Comum à questão: 1

#### **CONSTANTES**

Constante de Avogadro  $(N_A)$  = 6,02 × 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>

Constante de Faraday (F) =  $9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{$ 

 $10^4\ J{\cdot}V^{-1}{\cdot}mol^{-1}$ 

Volume molar de gás ideal = 22,4 L (CNTP)

Carga elementar =  $1,602 \times 10^{-19}$  C

Constante dos gases (R) =  $8.21 \times 10^{-2}$  atm·L·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> = 8.31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> = 1.98

 $cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} =$ 

= 62,4 mmHg·L·K $^{-1}$ ·mol $^{-1}$ 

Constante gravitacional (g) =  $9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 

Constante de Planck (h) =  $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 

Velocidade da luz no vácuo =  $3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 

# **DEFINIÇÕES**

Pressão de 1 atm = 760 mmHg =  $1,01325 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$  = 760 Torr = 1,01325 bar 1 J = 1 N·m = 1 kg·m<sup>2</sup>·s<sup>-2</sup>. In 2 = 0,693

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0° C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar; concentração das soluções = 1 mol·L<sup>-1</sup> (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.

(s) = sólido.  $(\mathbb{N})$  = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química X em mol· $L^{-1}$ .

#### **MASSAS MOLARES**

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g·mol <sup>-1</sup> )	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molai (g·mol <sup>−1</sup> )
H	1	1,01	C1	17	35,45
He	2	4,00	K	19	39,10
Be	4	9,01	Cr	24	52,00
В	5	10,81	Mn	25	54,94
C	6	12,01	Fe	26	55,85
N	7	14,01	Ni	28	58,69
0	8	16,00	Cu	29	63,55
F	9	19,00	Zn	30	65,38
Na	11	22,99	Br	35	79,90
Mg	12	24,31	Pd	46	106,42
Al	13	26,98	Ag	47	107,87
Si	14	28,09	Xe	54	131,30
P	15	30,97	Pt	78	195,08
S	16	32.06	Hg	80	200.59

#### Questão 01 - (ITA SP/2017)

A 25°C, o potencial da pilha descrita abaixo é de 0,56 V. Sendo  $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = +0,34$  V, assinale a opção que indica aproximadamente o valor do pH da solução.

$$Pt(s)|H_2(g, 1 bar), H^+(aq, x mol \cdot L^{-1})||Cu^{2+}(aq, 1,0 mol \cdot L^{-1})||Cu(s)||$$

- a) 6,5
- b) 5,7
- c) 3,7

- d) 2,0
- e) 1,5

# Questão 02 - (ITA SP/2016)

Considere a reação descrita pela seguinte equação química:

$$H_2(g, 1bar) + 2AgBr(s) \rightarrow 2H^+(aq) + 2Br^-(aq) + 2Ag(s).$$

Sendo X o potencial padrão (Eº) da reação, o pH da solução a 25 ºC quando o potencial da reação (E) for Y será dado por

- a) (X-Y)/0,059.
- b) (Y-X)/0,059.
- c) (X-Y)/0,118.
- d) (Y-X)/0,118.
- e) 2(X-Y)/0,059.

# Questão 03 - (ITA SP/2015)

É de 0,76 V a força eletromotriz padrão, Eº, de uma célula eletroquímica, conforme a reação

$$Zn(s) + 2H^{+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_{2}(g).$$

Na concentração da espécie de Zn<sup>2+</sup> igual a 1,0 molL<sup>-1</sup> e pressão de H<sub>2</sub> de 1,0 bar, a 25 °C, foi verificado que a força eletromotriz da célula eletroquímica é de 0,64 V. Nestas condições, assinale a concentração de íons H<sup>+</sup> em molL<sup>-1</sup>.

- a)  $1.0 \times 10^{-12}$
- b)  $4.2 \times 10^{-4}$
- c)  $1.0 \times 10^{-4}$
- d)  $1.0 \times 10^{-2}$
- e)  $2.0 \times 10^{-2}$

#### Questão 04 - (UECE/2013)

O funcionamento de uma pilha não recarregável faz a sua força eletromotriz diminuir até zero quando os seus reagentes ficam em equilíbrio com os produtos e a pilha descarrega. Fora da condição padrão, a força eletromotriz de uma pilha é calculada através de uma equação atribuída a

- a) Walther Nernst.
- b) Michael Faraday.
- c) Alessandro Volta.
- d) Luigi Galvani.

Questão 05 - (UFF RJ/2012) O valor do potencial padrão de redução é determinado, levando-se em consideração os parâmetros concentração (soluções iônicas 1,0 mol/L), pressão (1,0 atm) e temperatura (25 ºC). Sabe-se que há variação no valor do potencial da semirreação quando há variação na

concentração das espécies que constituem a semirreação. Quando isso ocorre, a equação de Nernst pode ser utilizada para calcular a **fem** para os valores de diferentes concentrações.

- a) Pede-se definir os termos E,  $E^0$ , n, Q, considerando que em termos gerais tem-se  $E = E^0 (0.059/n) \log Q$ .
- b) Escreva a reação da célula, sabendo-se que uma determinada célula utiliza as seguintes semirreações:

$$Ni^{2+}(aq) + 2e^{-} \stackrel{\leftarrow}{\to} Ni(s) \quad E^{0} = -0.25 \text{ V}$$

$$Cr^{3+}(aq) + 3e^{-} \stackrel{\leftarrow}{\to} Cr(s) \quad E^{0} = -0.74 \text{ V}$$

c) Informe por meio de cálculos o valor do potencial (E), sabendo-se que a  $[Ni^{2+}]$  = 1,0x10<sup>-4</sup> mol/L e,  $[Cr^{3+}]$  = 2,0x10<sup>-3</sup> mol/L.

# Questão 06 - (ITA SP/2012)

Considere os seguintes potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão  $^{\rm (E^o)\,:\,E^o_{M^{3+}/M^{2+}}\,=\,0,80V}$  e  $^{\rm E^o_{M^{2+}/M^o}\,=\,-0,20V}$  . Assinale a opção que apresenta o valor, em V, de  $^{\rm E^o_{M^{3+}/M^o}}$  .

- a) -0,33
- b) -0,13
- c) +0,13
- d) +0,33
- e) +1,00

#### Questão 07 - (ITA SP/2012)

A 25°C, a força eletromotriz da seguinte célula eletroquímica é de 0,45 V:  $Pt(s)|H_2(g, 1 \text{ atm})|H^+(x \text{ mol.L}^{-1})||KCl(0,1 \text{ mol.L}^{-1})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)|Pt(s).$ 

Sendo o potencial do eletrodo de calomelano –  $KCI(0,1 \text{ mol.L}^{-1})|Hg_2CI_2(s)|Hg(I)$  – nas condições-padrão igual a 0,28 V e x o valor numérico da concentração dos íons  $H^+$ , assinale a opção com o valor aproximado do pH da solução.

- a) 1,0
- b) 1,4
- c) 2,9
- d) 5,1
- e) 7,5

**Questão 08 - (ITA SP/2011)** Assinale a opção CORRETA que apresenta o potencial de equilíbrio do eletrodo  $Al^{3+}/Al$ , em volt, na escala do eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre, à temperatura de 25 °C, calculado para uma concentração do íon alumínio de  $10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ .

Dados: Potenciais de eletrodo padrão do cobre-sulfato de cobre  $^{(E^o_{CuSO_4/Cu})}$  e do alumínio  $^{(E^o_{A\mathbb{R}^{3+}/A\mathbb{R}})}$ , na escala do eletrodo de hidrogênio, nas condições-padrão:

$$E^{o}_{CuSO_{4}/Cu} = 0.310V$$
  
 $E^{o}_{A^{\otimes 3+}/A^{\otimes 3}} = -1.67V$ 

- a) -1,23
- b) -1,36
- c) -1,42
- d) -1,98
- e) -2,04

**Questão 09 - (UDESC SC/2010)** Uma pilha de Daniell opera em condições padrões com soluções aquosas de ZnSO<sub>4</sub> e CuSO<sub>4</sub>, com diferença de potencial nos terminais de  $\Delta E^0$ . Cristais de CuSO<sub>4</sub> são adicionados na respectiva solução, alterando o potencial para  $\Delta E$ , na mesma temperatura.

Pode-se afirmar que este novo potencial:

- a) permaneceu constante.
- b) aumentou.
- c) diminuiu.
- d) ficou zero.
- e) não pode ser calculado.

Questão 10 - (UFC CE/2010) O pH é um dos parâmetros físico-químicos utilizados no monitoramento ambiental de lagos e rios. Este parâmetro pode ser medido experimentalmente montando-se uma célula galvânica com um eletrodo de hidrogênio (ânodo), sendo a pressão do gás hidrogênio igual a 1,0 bar, e com um eletrodo de calomelano (cátodo), com a concentração de cloreto igual a 1,0 mol L<sup>-1</sup>. As semirreações e os respectivos valores de potenciais de eletrodo padrão para os dois eletrodos são dados abaixo. Assinale a alternativa que corretamente indica o pH de uma solução aquosa em que o potencial de eletrodo da célula medido experimentalmente a 298,15 K foi de 0,522 V.

Dados:  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ e F} = 96.500 \text{ C mol}^{-1}$ 

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \stackrel{\longrightarrow}{\longleftarrow} 2Hg(l) + 2Cl^-(aq).$$
  $E^\circ = +0,227 \text{ V (cátodo)}$   $2H^+(aq) + 2e^- \stackrel{\longrightarrow}{\longleftarrow} H_2(g)$   $E^\circ = +0,000 \text{ V (ânodo)}$ 

- a) 1
- b) 2

- c) 3
- d) 4
- e) 5

# Questão 11 - (FUVEST SP/2008)

Foi montada uma pilha em que o pólo positivo era constituído por um bastão de paládio, mergulhado numa solução de cloreto de paládio e o pólo negativo, por um bastão de níquel, mergulhado numa solução de sulfato de níquel. As semi-reações que representam os eletrodos são:

$$\begin{array}{c} Pd^{2+} + 2e^{-} & \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} & Pd \\ Ni^{2+} + 2e^{-} & \stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow} & Ni \end{array}$$

- a) Escreva a equação que representa a reação química que ocorre quando a pilha está funcionando (sentido espontâneo).
- b) O que acontece com as concentrações de Pd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> durante o funcionamento da pilha? Explique.
- c) Os dados da tabela abaixo sugerem que o princípio de Le Châtelier se aplica à reação química que acontece nessa pilha. Explique por quê.

Experimento	$[Pd^{2+}]/molL^{-1}$	$[Ni^{2+}]/molL^{-1}$	E/V
A	1,00	0,100	1,27
В	1,00	1,00	1,24
С	0,100	1,00	1,21

**E** ● diferença de potencial elétrico

#### Questão 12 - (UFES/2008)

Considere as seguintes semi-reações a 25 ºC:

1. 
$$Fe^{3+}(aq) + 3e^{-} \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Fe(s)$$
  $E^{\circ} = -0.04V$ 

$$\mathbf{H} \qquad \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \quad \overset{\rightarrow}{\leftarrow} \quad \text{Fe}(\text{s}) \qquad \text{E}^{\circ} = -0.44\text{V}$$

III. 
$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$$
  $E^\circ = 1,23V$ 

onde Eº (em volts) é o potencial padrão de redução.

a) Sabendo que a relação entre a variação na energia livre de Gibbs  $^{(\Delta G^{\circ})}$  e Eº é dada pela expressão  $^{\Delta G^{\circ}=-nFE^{\circ}}$ , onde n e F são, respectivamente, o número de mols de elétrons e a constante de Faraday, calcule o Eº para a reação  $^{Fe^{2+}} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ 

**Dado**:  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ 

- b) Escreva a equação balanceada da oxidação do Fe(s) para Fe³+ na presença de água e oxigênio. Calcule o Eº dessa reação.
- c) Com base nos resultados encontrados nos itens A e B, preveja em que condições o Fe(s) sofre oxidação espontânea para Fe<sup>3+</sup>(aq). Justifique a sua resposta.

#### Questão 13 - (ITA SP/2007)

Considere a reação química representada pela equação abaixo e sua respectiva força eletromotriz nas condições-padrão:

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + Br^-(aq) \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} 2Br_2(g) + 2H_2O(1), \quad \Delta E^0 = 0.20V$$

Agora, considere que um recipiente contenha todas as espécies químicas dessa equação, de forma que todas as concentrações sejam iguais às das condições-padrão, exceto a de H<sup>+</sup>. Assinale a opção que indica a faixa de pH na qual a reação química ocorrerá espontaneamente.

- a) 2,8 < pH < 3,4
- b) 3,8 < pH < 4,4
- c) 4.8 < pH < 5.4
- d) 5,8 < pH < 6,4
- e) 6,8 < pH < 7,4

#### Questão 14 - (FUVEST SP/2006)

Constrói-se uma pilha formada por:

- um eletrodo, constituído de uma placa de prata metálica, mergulhada em uma solução aquosa de nitrato de prata de concentração 0,1 mol / L.
- outro eletrodo, constituído de uma placa de prata metálica, recoberta de cloreto de prata sólido, imersa em uma solução aquosa de cloreto de sódio de concentração 0,1 mol / L.
- uma ponte salina de nitrato de potássio aquoso, conectando esses dois eletrodos.

Constrói-se outra pilha, semelhante à primeira, apenas substituindo-se AgCl (s) por AgBr (s) e NaCl (aq, 0,1 mol/L) por NaBr (aq, 0,1 mol / L).

Em ambas as pilhas, quando o circuito elétrico é fechado, ocorre produção de energia.

- a) Dê a equação global da reação da primeira pilha. Justifique o sentido em que a transformação se dá.
- b) Dê a equação da semi-reação que ocorre no pólo positivo da primeira pilha.
- c) Qual das pilhas tem maior força eletromotriz? Justifique sua resposta com base nas concentrações iônicas iniciais presentes na montagem dessas pilhas e na tendência de a reação da pilha atingir o equilíbrio.

Para a primeira pilha, as equações das semi-reações de redução, em meio aquoso, são:

```
\begin{array}{l} Ag^+(aq) + e^- \to Ag(s) \\ \\ AgCl(s) + e^- \to Ag(s) + Cl^-(aq) \end{array} Produtos de solubilidade: \begin{array}{l} AgCl @ 1.8 \times 10^{-10} \\ \\ AgBr @ 5.4 \times 10^{-13} \end{array}; \begin{array}{l} AgBr @ 5.4 \times 10^{-13} \\ \\ \end{array}
```

#### Questão 15 - (ITA SP/2006)

Um elemento galvânico é constituído pelos eletrodos abaixo especificados, ligados por uma ponte salina e conectados a um multímetro de alta impedância.

Eletrodo a: Placa de chumbo metálico mergulhada em uma solução aquosa 1 mol L<sup>-1</sup> de nitrato de chumbo.

Eletrodo b: Placa de níquel metálico mergulhada em uma solução aquosa 1 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de níquel.

Após estabelecido o equilíbrio químico nas condições-padrão, determina-se a polaridade dos eletrodos. A seguir, são adicionadas pequenas porções de KI sólido ao **Eletrodo a**, até que ocorra a inversão de polaridade do elemento galvânico.

Dados eventualmente necessários:

Produto de solubilidade de PbI<sub>2</sub>:  $K_{PS}(PbI) = 8.5 \cdot 10^{-9}$ 

Potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão:

$$E^{o}_{Pb/Pb^{2+}} = -0.13V$$

$$E_{Ni/Ni^{2+}}^{o} = -0.25V$$

$$E_{I^-/I_2}^{o} = -0.53V$$

Assinale a opção que indica a concentração CORRETA de KI, em mol L<sup>-1</sup>, a partir da qual se observa a inversão de polaridade dos eletrodos nas condições-padrão.

- a) 1, 0 . 10<sup>-2</sup>
- b)  $1, 0.10^{-3}$
- c)  $1, 0.10^{-4}$
- d) 1, 0 . 10<sup>-5</sup>
- e)  $1, 0.10^{-6}$

Questão 16 - (ITA SP/2005) Considere o elemento galvânico representado por:

Hg(I) | eletrólito | | CI (solução aquosa saturada em KCI) |  $Hg_2CI_2$  (s) | Hg(I)

- a) Preveja se o potencial do eletrodo representado no lado direito do elemento galvânico será maior, menor ou igual ao potencial desse mesmo eletrodo nas condições-padrão. Justifique sua resposta.
- b) Se o eletrólito no eletrodo à esquerda do elemento galvânico for uma solução 0,002 mol L<sup>-1</sup> em Hg<sup>2+</sup> (aq), preveja se o potencial desse eletrodo será maior, menor ou igual ao potencial desse mesmo eletrodo nas condições-padrão. Justifique sua resposta.
- c) Faça um esboço gráfico da forma como a força eletromotriz do elemento galvânico (ordenada) deve variar com a temperatura (abscissa), no caso em que o eletrodo do lado esquerdo do elemento galvânico seja igual ao eletrodo do lado direito nas condições- padrão.

#### Questão 17 - (ITA SP/2004)

Considere os eletrodos representados pelas semi-equações químicas seguintes e seus respectivos potenciais na escala do eletrodo de hidrogênio(E<sup>°</sup>) e nas condições-padrão:

$$In^{+}(aq) + e^{-}(CM) \rightarrow In(s) \quad E^{\stackrel{0}{I}} = -0.14V$$
 $In^{2+}(aq) + e^{-}(CM) \rightarrow In^{+}(aq) \quad E^{\stackrel{0}{II}} = -0.40V$ 
 $In^{3+}(aq) + 2e^{-}(CM) \rightarrow In^{+}(aq) \quad E^{\stackrel{0}{III}} = -0.44V$ 
 $In^{3+}(aq) + e^{-}(CM) \rightarrow In^{2+}(aq) \quad E^{\stackrel{0}{IV}} = -0.49V$ 

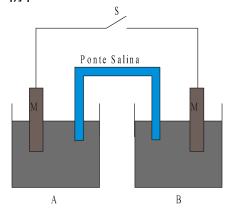
Assinale a opção que contém o valor **CORRETO** do potencial-padrão do eletrodo representado pela semi-equação  $In^{3+}(aq) + 3e^{-}(CM) \rightarrow In(s)$ 

- a) -0.30V.
- b) -0,34V.
- c) -0,58V.
- d) -1,03V.
- e) -1,47V.

# Questão 18 - (ITA SP/2003)

Considere o elemento galvânico mostrado na figura a seguir. O semi-elemento A contém uma solução aquosa, isenta de oxigênio, 0,3 mol L<sup>-1</sup>em Fe<sup>2+</sup> e 0,2 mol L<sup>-1</sup> em Fe<sup>3+</sup>. O semi-elemento B contém uma solução aquosa, também isenta de oxigênio, 0,2 mol L<sup>-1</sup> em Fe<sup>2+</sup> e 0,3 mol L<sup>-1</sup> em Fe<sup>3+</sup>. M é um condutor metálico (platina). A temperatura do elemento galvânico é mantida constante num valor igual a 25°C. A partir do instante em que a chave "S" é fechada, considere as seguintes afirmações:

- I. O sentido convencional de corrente elétrica ocorre do semi-elemento B para o semi-elemento A.
- II. Quando a corrente elétrica for igual a zero, a relação de concentrações [Fe<sup>3+</sup> (aq)] / [Fe<sup>2+</sup> (aq)] tem o mesmo valor tanto no semi-elemento A como no semi-elemento B.
- III. Quando a corrente elétrica for igual a zero, a concentração de  $Fe^{2+}$  (aq) no semi-elemento A será menor do que 0,3 mol  $L^{-1}$ .
- IV. Enquanto o valor da corrente elétrica for diferente de zero, a diferença de potencial entre os dois semi-elementos será maior do que 0,118 log (3/2).
- V. Enquanto corrente elétrica fluir pelo circuito, a relação entre as concentrações [Fe<sup>3+</sup> (aq)] / [Fe<sup>2+</sup> (aq)] permanece constante nos dois semi-elementos.



Das afirmações feitas, estão CORRETAS

a) apenas I, II e III.

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

#### Questão 19 - (ITA SP/2003)

A corrosão da ferragem de estruturas de concreto ocorre devido à penetração de água através da estrutura, que dissolve cloretos e/ou sais provenientes da atmosfera ou da própria decomposição do concreto. Essa solução eletrolítica em contacto com a ferragem forma uma célula de corrosão. A Figura A, a seguir, ilustra esquematicamente a célula de corrosão, formada.

No caderno de soluções, faça uma cópia desta figura no espaço correspondente à Resolução a esta questão.

#### Nesta cópia

- identifique os componentes da célula de corrosão que funcionam como anodo e catodo durante o processo de corrosão e
- II) escreva as meias-reações balanceadas para as reações anódicas e catódicas.

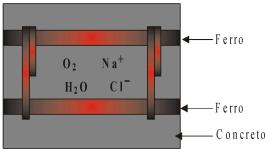


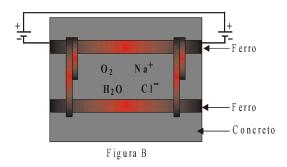
Figura A

A Figura B, a seguir, ilustra um dos métodos utilizados para a proteção da ferragem metálica contra corrosão.

No caderno de soluções, faça uma cópia desta figura, no espaço correspondente à Resolução a esta questão.

#### Nesta cópia

- identifique os componentes da célula eletrolítica que funcionam como anodo e catodo durante o processo de proteção contra corrosão e
- II) escreva as meia-reações balanceadas para as reações anódicas e catódicas.



Sugira um método alternativo para proteção da ferragem de estruturas de concreto contra corrosão.

### Questão 20 - (ITA SP/2002)

Considere o elemento galvânico da representado a seguir, mas substitua a solução aquosa de Pb(NO $_3$ ) $_2$  do ELETRODO I por uma solução aquosa 1,00 x 10 $^{-5}$  mol/L de Pb(NO $_3$ ) , e a solução aquosa de H $_2$ SO $_4$  do ELETRODO II por uma solução aquosa 1,00 x 10 $^{-5}$ mol/L de H $_2$ SO $_4$ . Considere também que a temperatura permanece constante e igual a 25°C.

#### Elemento Galvânico

Um elemento galvânico é constituído pelos eletrodos abaixo especificados e separados por uma ponte salina.

**ELETRODO I:** placa de chumbo metálico mergulhada em uma solução aquosa 1 mol/L de nitrato de chumbo.

**ELETRODO II:** sulfato de chumbo sólido prensado contra uma "peneira" de chumbo metálico mergulhada em uma solução aquosa 1 mol/L de ácido sulfúrico. Nas condições-padrão, o potencial de cada um destes eletrodos, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, é

$$E^0_{Pb/Pb^{2+}}=-0{,}1264\mathrm{V}$$
 Eletrodo I 
$$E^0_{Pb/Pb\mathrm{SO}_4,\mathrm{SO}_4^{2-}}=-0{,}3546\mathrm{V}$$
 Eletrodo II

Agora, considerando que circula corrente elétrica no novo elemento galvânico, responda:

- a) Determine a força eletromotriz deste novo elemento galvânico. Mostre os cálculos realizados.
- b) Qual dos eletrodos, ELETRODO I ou ELETRODO II, será o anodo?
- c) Qual dos eletrodos será o pólo positivo do novo elemento galvânico?
- d) Qual o sentido do fluxo de elétrons que circula no circuito externo?
- e) Escreva a equação química balanceada da reação que ocorre neste novo elemento galvânico.

#### **GABARITO:**

- 1) Gab: C
- 2) Gab: D
- **3) Gab**: D
- 4) Gab: A
- 5) Gab:
  - a) E = potencial de eletrodo
    - E<sup>0</sup> = potencial padrão
    - n = número de mols de elétrons envolvidos na semi-reação
    - Q = quociente de reação da semi-reação.
  - b)  $3Ni^{2+}(aq) + 2Cr(s) \stackrel{\leftarrow}{\to} 3Ni(s) + 2Cr^{3+}(aq)$

c) O número total de elétrons transferidos n = 6, logo:

$$E = E^{0} - (0.0592/n) \log [Cr^{3+}]^{2}/[Ni^{2+}]^{3}$$

Considerando que o Ni<sup>2+</sup> é reduzido, o potencial da célula será dado por:

$$E_{cel}^0 = E_c^0(Ni^{2+}) - E_c^0(Cr^{3+})$$

$$E_{cel}^{0} = (-0.25) - (-0.74) = 0.49 \text{ V}$$

# Logo:

$$E = 0.49 - (0.059/6) \log (2.0 \times 10^{-3})^2 / (1.0 \times 10^{-4})^3$$
  
 $E = 0.42 \text{ V}$ 

- 6) Gab: E
- **7) Gab**: B
- 8) Gab: E
- 9) Gab: B
- 10) Gab: E

# 11) Gab:

a) As semi-reações e a equação global da pilha níquel-paládio são:

# pólo positivo:

$$Pd^{2+} + 2e^{-} \xrightarrow{redução} Pd$$

#### pólo negativo:

$$Ni \xrightarrow{\text{oxidação}} Ni^{2+} + 2e^{-}$$

# equação global:

$$Ni + Pd^{2+} \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Ni^{2+} + Pd$$

- b) Durante o funcionamento da pilha, a concentração de Pd²+ diminui (reagente) e a concentração de Ni²+ aumenta (produto).
- c) Analisando-se os dados tabelados, nota-se que a diminuição da concentração molar de Ni<sup>2+</sup> (produto) faz com que a diferença de potencial aumente em relação ao valor padrão (1,24 V). Em contrapartida, a diminuição da concentração molar de Pd<sup>2+</sup> (reagente) diminui a diferença de potencial da pilha. Isto está de acordo com o Princípio de Le Chatelier, uma vez que a diminuição da concentração de um produto desloca o equilíbrio no sentido direto (aumento do potencial) e a diminuição da concentração de um reagente desloca o equilíbrio no sentido inverso (diminuição do potencial).

#### 12) Gab:

- a)  $E^{\circ} = -0.76 \text{ V}$
- b)  $4 \text{ Fe(s)} + 3 \text{ O}_2(g) + 6 \text{H}_2 \text{O(l)} \rightarrow 4 \text{ Fe}^{3+} + 12 \text{ OH}^- \text{ E}^{\circ} = 1,27 \text{V}$
- c) Resultado encontrado em  $A: E^{\circ} = -0.76V$ .  $E^{\circ} < 0.5\Delta G^{\circ} > 0 \rightarrow Processo não espontâneo.$

Resultado encontrado em  $^{\mathrm{B}:\mathrm{E}^{\mathrm{o}}=1,27\mathrm{V}}$ .  $^{\mathrm{E}^{\mathrm{o}}>0;\Delta\mathrm{G}^{\mathrm{o}}<0\rightarrow}$  Processo espontâneo. Portanto, o Fe(s) sofre oxidação espontânea para Fe<sup>3+</sup>(aq) nas condições do item B, ou seja, na presença de água e oxigênio.

# 13) Gab: A

#### 14) Gab:

a) A equação global da primeira pilha é:

$$Ag_{(aq)}^{1+} + Cl_{(aq)}^{1-}$$
 AgCl<sub>(s)</sub>

A reação ocorre no sentido direto, pois  $\Delta E = E_{c{atodo}} - E_{{anodo}}$  é maior do que zero.

Isso porque  $E_{c{\acute a}todo} > E_{{\hat a}nodo}$ .

b) As semi-reações que ocorrem na primeira pilha são:

pólo positivo – cátodo:

$$Ag_{(aq)}^{1+} + e^{-} \xrightarrow{redução} Ag_{(s)}$$

pólo negativo - ânodo:

$$Ag_{(s)} + Cl_{(aq)}^{1-} \xrightarrow{\text{oxidação}} AgCl_{(s)} + e^{-}$$

c) A equação global da segunda pilha será:

$$Ag_{(aq)}^{1+} + Br_{(aq)}^{1-} \qquad \qquad \qquad AgBr_{(s)}$$

Invertendo-se ambas as equações globais e substituindo-se os ânions  $Cl^{1-}$  e  $Br^{1-}$ , genericamente por  $X^{1-}$ , teremos:

$$AgX_{(s)} \quad \underline{\hspace{1cm}} \quad Ag^{l+}_{(aq)} + X^{l-}_{(aq)} \quad K_{ps}$$

Nesse caso, pode-se estabelecer uma relação entre o  $K_{ps}$  e o  $\Delta E^0$  usando-se a expressão:

Como as equações foram invertidas, o cálculo do  $\Delta E^0$  das pilhas é feito pela expressão:

$$\Delta E^0 = -\frac{RT}{n F} \mathbb{I} n K_{ps}$$

Pode-se então perceber que, quanto menor o  $K_{ps}$ , maior será o  $^{\Delta E^0}$  e, conseqüentemente, maior será o  $^{\Delta E}$  na condição do experimento. Assim sendo, a segunda pilha (com Br $^-$ ) terá uma força eletromotriz maior.

#### 15) Gab: A

Até o equilíbrio ser atingido, as semi-reações da pilha chumbo-níquel serão:

cátodo + : 
$$Pb^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Pb^{\circ}(s)$$

$$\hat{a}$$
nodo –: Ni (s) → Ni<sup>2+</sup> (aq) + 2e<sup>-</sup>

A equação de equilíbrio dessa pilha será:

Ni (s) + Pb<sup>2+</sup>(aq) 
$$\stackrel{\rightarrow}{\leftarrow}$$
 Pb° (s) + Ni<sup>2+</sup> (aq)

Adicionando-se KI(s) até que ocorra a inversão de polaridade, ou seja, o eletrodo de níquel passe a atuar como cátodo e o de chumbo como ânodo, o Pb<sup>2+</sup> restante será precipitado na forma de PbI<sub>2</sub>(s) até que o Echumbo seja menor que E<sup>o</sup><sub>níquel</sub>. Aplicando-se a Equação de Nernst para esta nova célula, cuja semi-reação é

Pb<sup>2+</sup>(aq) + 2e<sup>-</sup> 
$$\rightarrow$$
 Pb<sup>o</sup>(s), tem-se que:  

$$E = E^{o} - \frac{0,059}{2} \log Q$$

Como 
$$E_{Pb/Pb^{2+}}^{o} < -0.25V$$
 e Q  $Q = \frac{1}{[Pb^{2+}]}$ , obtem-se:

$$-0,13 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[Pb^{2+}]} < -0,25$$

$$-0.0296\log\frac{1}{[{\rm Pb}^{2+}]}<-0.12$$

$$\log \frac{1}{\lceil Pb^{2+} \rceil} > 4$$

$$\frac{1}{[Pb^{2+}]} > 10^4$$

$$0 < [Pb^{2+}] < 10^{-4} mol/L$$

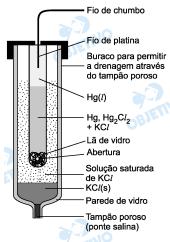
Substituindo-se na expressão do Kps do PbI<sub>2</sub>(s), chega-se ao valor da concentração molar mínima dos íons iodeto:

$$K_{ps} = [Pb^{2+}].[I^{-1}]^2_{minima} \ \rightarrow \ [I^{-1}]_{minima} \cong 0.01 mol/L$$

Cálculo da concentração molar mínima de KI:

$$[KI]_{minima} = \frac{0.01}{1} \Rightarrow 10^{-2} \text{ mol/L}$$

#### 16) Gab:



Eletrodo padrão de calomelano

a) O potencial do eletrodo de calomelano saturado (lado direito) será menor que o potencial desse mesmo eletrodo nas condições padrão. A solução saturada apresenta maior concentração em íons C/r, logo, o potencial de redução será menor.

$$1/2 \text{HgC} I_2(s) + e^- \rightarrow \text{Hg}(I) + C\Gamma(aq)$$

De acordo com a equação de Nernst, temos:

$$E = E^{0} - \frac{0,0592}{1} \cdot \log[Cl^{-}]$$

b) O potencial do eletrodo (lado esquerdo) será menor que o potencial do eletrodo nas condições padrão.

De acordo com a equação

$$Hg^{2+} + 2e^{-} \otimes Hg(I)$$
, temos:

$$E = E^{0} - \frac{0,0592}{2} \cdot log \frac{1}{[Hg^{2+}]}$$

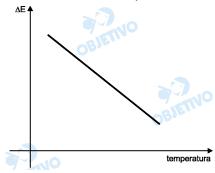
Quanto menor [Hg<sup>2+</sup>], menor potencial de redução.

c) De acordo com o exposto, os dois eletrodos são iguais. O eletrodo do lado esquerdo nas condições padrão e o eletrodo do lado direito da solução saturada em KCI têm potencial de redução diferente, logo, existe ddp.

A equação de Nernst diz:

$$\Delta E = \Delta E^{0} - \frac{RT}{nF} \cdot \log[Q]$$

Quanto maior a temperatura, menor o potencial do eletrodo.



- **17) Gab:** B
- 18) Gab: A
- 19) Gab:

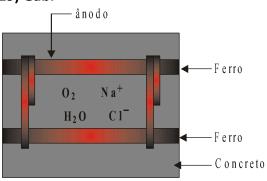


Figura A

Dependendo da concentração de oxigênio e impurezas, serão formadas áreas de oxidação e redução ao longo da estrutura de Fe.

Áreas Anódicas: baixa concentração de O<sub>2</sub>(g) e alta concentração de íons.

Equação anódica: Fe(s)  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup>(aq) + 2e<sup>-</sup>

Áreas catódicas: alta concentração de O<sub>2</sub>(g) e baixa concentração de íons.

Equação catódica:  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 

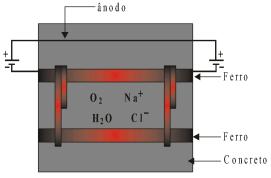


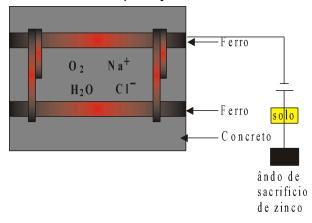
Figura B

Nessa figura, temos representada uma proteção catódica, isto é, uma fonte de tensão é instalada na estrutura e impõe sobre ela uma sobrevoltagem, fornecendo elétrons no lugar do Fe.

Reação catódica:  $Fe^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Fe(s)$ 

Reação anódica: nas baterias e/ou 2 Cl<sup>-</sup> → Cl<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup>

Outra maneira de proteção contra corrosão está esquematizada a seguir:



#### 20) Gab:

Cálculo da força eletromotriz (E). Inicialmente calculamos a força eletromotriz em condições padrões:

(I) 
$$Pb^{+2}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Pb0(s) - 0,1264V$$

(II) Pb0(aq) + 
$$SO_4^{-2}$$
(aq)  $\rightarrow$  PbSO<sub>4</sub>(s) + 2e<sup>-</sup> + 0,3546V

$$Pb+2(aq) + SO_4^{-2}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) \Delta E^{\circ} = +0.2282V$$

Calculamos agora a força eletromotriz com concentração 1,00 .  $10^{-5}$  mol/L. Aplicando a equação de Nernst

$$E = E^0 - \frac{0{,}059}{n} \log Q$$

$$E = E^{0} - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[Pb^{2+}].[SO_{4}^{2-}]}$$

$$E = +0,2282 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{10^{-10}}$$

$$E = +0,2282 - (0,295) = -0,0668V$$

Como o potencial da pilha é negativo, ocorre a reação oposta da questão 12.

(I) 
$$Pb^{0}(s) \rightarrow Pb^{+2}(aq) + 2e^{-}$$

(II) 
$$2e^{-} + PbSO_{4}(s) \rightarrow Pb^{0}(s) + SO_{4}^{-2}(aq)$$

$$PbSO_4(s) \rightarrow Pb^{+2}(aq) + SO_4^{-2}(aq)$$

Respostas:

- a) E = -0.0668V
- b) Ânodo: eletrodo I
- c) Pólo positivo: eletrodo II
- d) Do eletrodo I para o eletrodo II
- e) PbSO4(s)  $\rightarrow$  Pb<sup>+2</sup>(aq) + SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>(aq)