

**TEXTO: 1 - Comum à questão: 1**  
**CONSTANTES**

Constante de Avogadro ( $N_A$ ) =  $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
Constante de Faraday (F) =  $9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
Volume molar de gás ideal =  $22,4 \text{ L (CNTP)}$   
Carga elementar =  $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$   
Constante dos gases (R) =  $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 62,4 \text{ mmHg} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
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 =  $760 \text{ mmHg} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \text{ bar}$

$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ .  $\ln 2 = 0,693$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP):  $0^\circ \text{C}$  e  $760 \text{ mmHg}$

Condições ambientes:  $25^\circ \text{C}$  e  $1 \text{ atm}$

Condições padrão:  $1 \text{ bar}$ ; concentração das soluções =  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão.

(s) = sólido. (ℓ) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

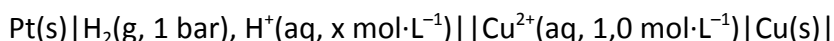
(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química X em  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**MASSAS MOLARES**

| Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) |
|------------------|----------------|--------------------------------------------------|------------------|----------------|--------------------------------------------------|
| H                | 1              | 1,01                                             | Cl               | 17             | 35,45                                            |
| He               | 2              | 4,00                                             | K                | 19             | 39,10                                            |
| Be               | 4              | 9,01                                             | Cr               | 24             | 52,00                                            |
| B                | 5              | 10,81                                            | Mn               | 25             | 54,94                                            |
| C                | 6              | 12,01                                            | Fe               | 26             | 55,85                                            |
| N                | 7              | 14,01                                            | Ni               | 28             | 58,69                                            |
| O                | 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  $25^\circ \text{C}$ , o potencial da pilha descrita abaixo é de  $0,56 \text{ V}$ . Sendo  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,34 \text{ V}$ , assinale a opção que indica aproximadamente o valor do pH da solução.

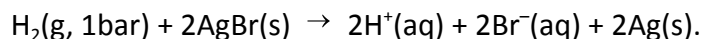


- a) 6,5
- b) 5,7
- c) 3,7

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

**Questão 02 - (ITA SP/2016)**

Considere a reação descrita pela seguinte equação química:

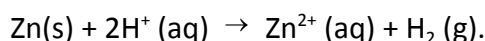


Sendo X o potencial padrão ( $E^\circ$ ) da reação, o pH da solução a 25 °C quando o potencial da reação (E) for Y será dado por

- 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,  $E^\circ$ , de uma célula eletroquímica, conforme a reação



Na concentração da espécie de  $\text{Zn}^{2+}$  igual a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e pressão de  $\text{H}_2$  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  $\text{H}^+$  em  $\text{mol L}^{-1}$ .

- 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  $1,0 \text{ mol/L}$ ), pressão ( $1,0 \text{ atm}$ ) e temperatura ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). 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:



- c) Informe por meio de cálculos o valor do potencial ( $E$ ), sabendo-se que a  $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  e,  $[\text{Cr}^{3+}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

#### Questão 06 - (ITA SP/2012)

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

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

#### Questão 07 - (ITA SP/2012)

A  $25^\circ\text{C}$ , a força eletromotriz da seguinte célula eletroquímica é de  $0,45 \text{ V}$ :  
 $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) | \text{H}^+(\text{x mol.L}^{-1}) || \text{KCl}(0,1 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{l}) | \text{Pt}(\text{s})$ .

Sendo o potencial do eletrodo de calomelano –  $\text{KCl}(0,1 \text{ mol.L}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{l})$  – nas condições-padrão igual a  $0,28 \text{ V}$  e  $x$  o valor numérico da concentração dos íons  $\text{H}^+$ , 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  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ , em volt, na escala do eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre, à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , calculado para uma concentração do íon alumínio de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Dados: Potenciais de eletrodo padrão do cobre-sulfato de cobre ( $E^\circ_{\text{CuSO}_4/\text{Cu}}$ ) e do alumínio ( $E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}$ ), na escala do eletrodo de hidrogênio, nas condições-padrão:

$$E^\circ_{\text{CuSO}_4/\text{Cu}} = 0,310\text{V}$$

$$E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,67\text{V}$$

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

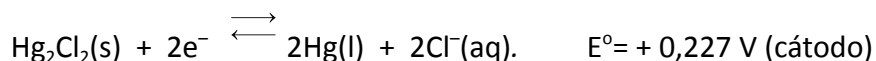
**Questão 09 - (UDESC SC/2010)** Uma pilha de Daniell opera em condições padrões com soluções aquosas de  $\text{ZnSO}_4$  e  $\text{CuSO}_4$ , com diferença de potencial nos terminais de  $\Delta E^0$ . Cristais de  $\text{CuSO}_4$  são adicionados na respectiva solução, alterando o potencial para  $\Delta E$ , 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:  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e  $F = 96.500 \text{ C mol}^{-1}$

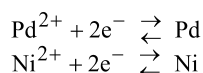


- a) 1
- b) 2

- 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:



- 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  $\text{Pd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  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 | $[\text{Pd}^{2+}]/\text{molL}^{-1}$ | $[\text{Ni}^{2+}]/\text{molL}^{-1}$ | E/V  |
|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------|
| A           | 1,00                                | 0,100                               | 1,27 |
| B           | 1,00                                | 1,00                                | 1,24 |
| C           | 0,100                               | 1,00                                | 1,21 |

**E** ● diferença de potencial elétrico

**Questão 12 - (UFES/2008)**

Considere as seguintes semi-reações a 25 °C:

- I.  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) \quad E^\circ = -0,04\text{V}$
- II.  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) \quad E^\circ = -0,44\text{V}$
- III.  $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^- \quad E^\circ = 1,23\text{V}$

onde  $E^\circ$  (em volts) é o potencial padrão de redução.

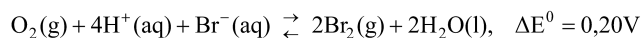
- a) Sabendo que a relação entre a variação na energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) e  $E^\circ$  é dada pela expressão  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ , onde n e F são, respectivamente, o número de mols de elétrons e a constante de Faraday, calcule o  $E^\circ$  para a reação  $\text{Fe}^{2+}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

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

- b) Escreva a equação balanceada da oxidação do  $\text{Fe}(\text{s})$  para  $\text{Fe}^{3+}$  na presença de água e oxigênio. Calcule o  $E^\circ$  dessa reação.
- c) Com base nos resultados encontrados nos itens A e B, preveja em que condições o  $\text{Fe}(\text{s})$  sofre oxidação espontânea para  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ . 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:



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  $\text{H}^+$ . Assinale a opção que indica a faixa de pH na qual a reação química ocorrerá espontaneamente.

- a)  $2,8 < \text{pH} < 3,4$
- b)  $3,8 < \text{pH} < 4,4$
- c)  $4,8 < \text{pH} < 5,4$
- d)  $5,8 < \text{pH} < 6,4$
- e)  $6,8 < \text{pH} < 7,4$

**Questão 14 - (FUVEST SP/2006)**

Constrói-se uma pilha formada por:

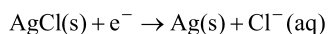
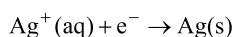
- um eletrodo, constituído de uma placa de prata metálica, mergulhada em uma solução aquosa de nitrato de prata de concentração  $0,1 \text{ mol/L}$ .
- outro eletrodo, constituído de uma placa de prata metálica, recoberta de cloreto de prata sólido, imersa em uma solução aquosa de cloreto de sódio de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

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

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:



Produtos de solubilidade:  $\text{AgCl} \approx 1,8 \times 10^{-10}$  ;  $\text{AgBr} \approx 5,4 \times 10^{-13}$

**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  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de chumbo.

**Eletrodo b:** Placa de níquel metálico mergulhada em uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  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  $\text{PbI}_2$ :  $K_{ps}(\text{PbI}) = 8,5 \cdot 10^{-9}$

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

$$E^\circ_{\text{Pb/Pb}^{2+}} = -0,13\text{V}$$

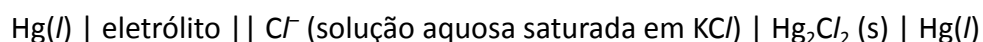
$$E^\circ_{\text{Ni/Ni}^{2+}} = -0,25\text{V}$$

$$E^\circ_{\text{I}^-/\text{I}_2} = -0,53\text{V}$$

Assinale a opção que indica a concentração CORRETA de KI, em  $\text{mol L}^{-1}$ , a partir da qual se observa a inversão de polaridade dos eletrodos nas condições-padrão.

- a)  $1,0 \cdot 10^{-2}$
- b)  $1,0 \cdot 10^{-3}$
- c)  $1,0 \cdot 10^{-4}$
- d)  $1,0 \cdot 10^{-5}$
- e)  $1,0 \cdot 10^{-6}$

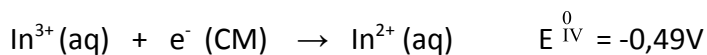
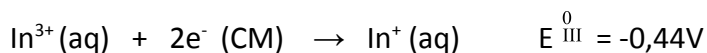
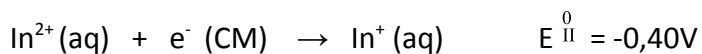
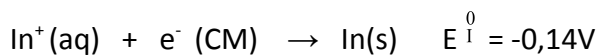
**Questão 16 - (ITA SP/2005)** Considere o elemento galvânico representado por:



- 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  $0,002 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ , 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( $E^\circ$ ) e nas condições-padrão:



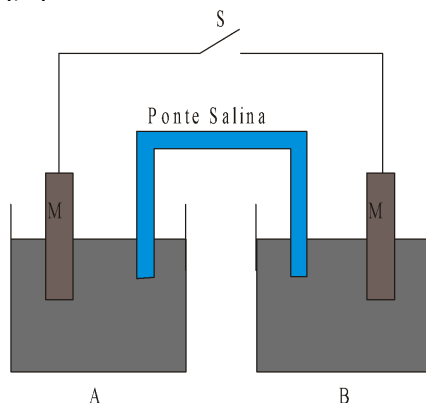
Assinale a opção que contém o valor **CORRETO** do potencial-padrão do eletrodo representado pela semi-equação  $\text{In}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- (\text{CM}) \rightarrow \text{In}(\text{s})$

- a)  $-0,30\text{V}$ .
- b)  $-0,34\text{V}$ .
- c)  $-0,58\text{V}$ .
- d)  $-1,03\text{V}$ .
- e)  $-1,47\text{V}$ .

### 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,  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Fe}^{2+}$  e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Fe}^{3+}$ . O semi-elemento B contém uma solução aquosa, também isenta de oxigênio,  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Fe}^{2+}$  e  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Fe}^{3+}$ . M é um condutor metálico (platina). A temperatura do elemento galvânico é mantida constante num valor igual a  $25^{\circ}\text{C}$ . 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  $[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})] / [\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]$  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  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  no semi-elemento A será menor do que  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ .
- 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  $[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})] / [\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]$  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

- I) 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.

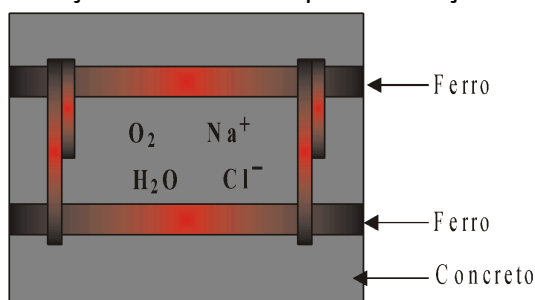


Figura A

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

- I) 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.

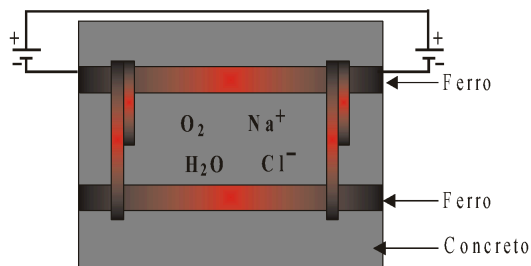


Figura B

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  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  do ELETRODO I por uma solução aquosa  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , e a solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do ELETRODO II por uma solução aquosa  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Considere também que a temperatura permanece constante e igual a  $25^\circ\text{C}$ .

**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  $1 \text{ mol/L}$  de nitrato de chumbo.

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

$$E_{\text{Pb} / \text{Pb}^{2+}}^0 = -0,1264\text{V} \quad \text{Eletrodo I}$$

$$E_{\text{Pb} / \text{PbSO}_4, \text{SO}_4^{2-}}^0 = -0,3546\text{V} \quad \text{Eletrodo II}$$

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

- Determine a força eletromotriz deste novo elemento galvânico. Mostre os cálculos realizados.
- Qual dos eletrodos, ELETRODO I ou ELETRODO II, será o anodo?
- Qual dos eletrodos será o pólo positivo do novo elemento galvânico?
- Qual o sentido do fluxo de elétrons que circula no circuito externo?
- 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:

- $E$  = potencial de eletrodo  
 $E^0$  = potencial padrão  
 $n$  = número de mols de elétrons envolvidos na semi-reação  
 $Q$  = quociente de reação da semi-reação.
- $3\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cr}(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ni}(\text{s}) + 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$

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

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

Considerando que o  $\text{Ni}^{2+}$  é reduzido, o potencial da célula será dado por:

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

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

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

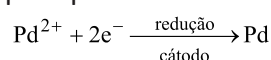
9) Gab: B

10) Gab: E

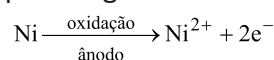
11) Gab:

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

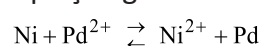
pólo positivo:



pólo negativo:



equação global:



b) Durante o funcionamento da pilha, a concentração de  $\text{Pd}^{2+}$  diminui (reagente) e a concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  aumenta (produto).

c) Analisando-se os dados tabelados, nota-se que a diminuição da concentração molar de  $\text{Ni}^{2+}$  (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  $\text{Pd}^{2+}$  (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)  $E^0 = -0,76 \text{ V}$

b)  $4\text{Fe(s)} + 3\text{O}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 12\text{OH}^-$   $E^0 = 1,27 \text{ V}$

c) Resultado encontrado em  $A: E^0 = -0,76 \text{ V}$  .  $E^0 < 0; \Delta G^0 > 0 \rightarrow$  Processo não espontâneo.

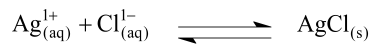
Resultado encontrado em B:  $E^\circ = 1,27V$  .  $E^\circ > 0; \Delta G^\circ < 0 \rightarrow$  Processo espontâneo.

Portanto, o Fe(s) sofre oxidação espontânea para  $Fe^{3+}(aq)$  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:

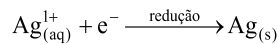


A reação ocorre no sentido direto, pois  $\Delta E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$  é maior do que zero.

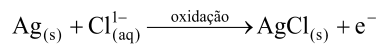
Isso porque  $E_{\text{cátodo}} > E_{\text{ânodo}}$  .

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

pólo positivo – cátodo:



pólo negativo – ânodo:



c) A equação global da segunda pilha será:



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



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

$$\ln K_{ps} = \frac{n F \Delta E^0}{RT}$$

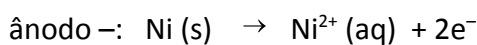
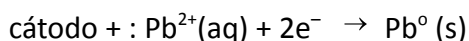
Como as equações foram invertidas, o cálculo do  $\Delta E^0$  das pilhas é feito pela expressão:

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

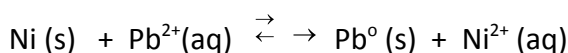
Pode-se então perceber que, quanto menor o  $K_{ps}$ , maior será o  $\Delta E^0$  e, conseqüentemente, maior será o  $\Delta E$  na condição do experimento. Assim sendo, a segunda pilha (com  $Br^-$ ) terá uma força eletromotriz maior.

**15) Gab: A**

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



A equação de equilíbrio dessa pilha será:



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  $\text{Pb}^{2+}$  restante será precipitado na forma de  $\text{PbI}_2(\text{s})$  até que o  $\text{E}_{\text{chumbo}}$  seja menor que  $\text{E}_{\text{níquel}}^{\circ}$ . Aplicando-se a Equação de Nernst para esta nova célula, cuja semi-reação é

$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}^{\circ}(\text{s})$ , tem-se que:

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

Como  $E_{\text{Pb/Pb}^{2+}}^{\circ} < -0,25\text{V}$  e  $Q = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}]}$ , obtém-se:

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

$$-0,0296 \log \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}]} < -0,12$$

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

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

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

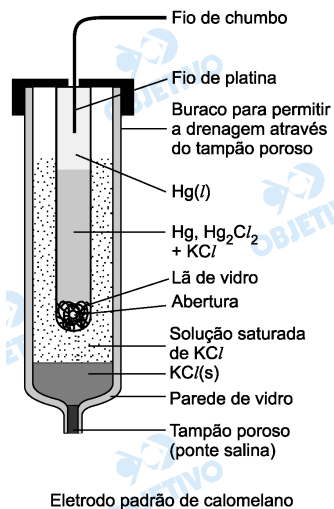
Substituindo-se na expressão do  $K_{\text{ps}}$  do  $\text{PbI}_2(\text{s})$ , chega-se ao valor da concentração molar mínima dos íons iodeto:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^{-}]^2_{\text{mínima}} \rightarrow [\text{I}^{-}]_{\text{mínima}} \cong 0,01 \text{ mol/L}$$

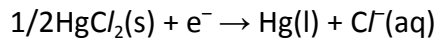
Cálculo da concentração molar mínima de KI:

$$[\text{KI}]_{\text{mínima}} = \frac{0,01}{1} \Rightarrow 10^{-2} \text{ mol/L}$$

## 16) Gab:



- 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  $\text{Cl}^-$ , logo, o potencial de redução será menor.



De acordo com a equação de Nernst, temos:

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

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

De acordo com a equação



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

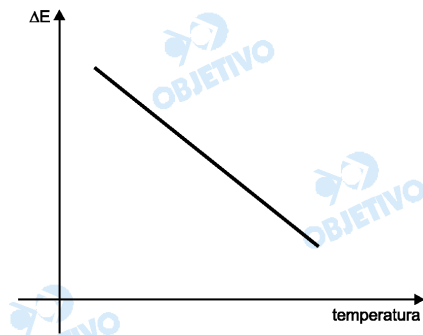
Quanto menor  $[\text{Hg}^{2+}]$ , menor potencial de redução.

- 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  $\text{KCl}$  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:

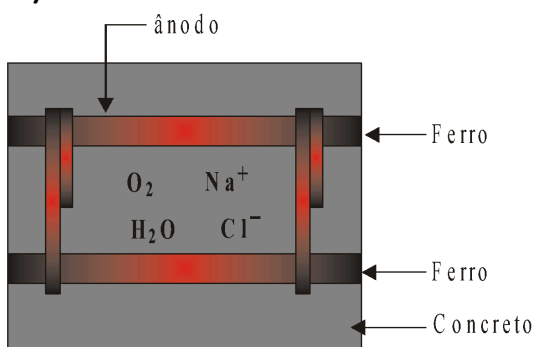


Figura A

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  $O_2(g)$  e alta concentração de íons.

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

Áreas catódicas: alta concentração de  $O_2(g)$  e baixa concentração de íons.

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

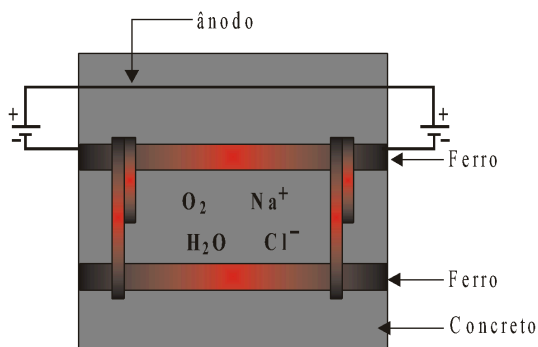


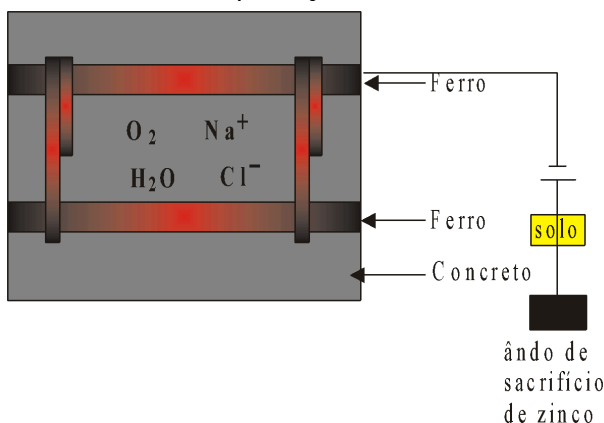
Figura B

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  $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

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

(II)  $PbO(aq) + SO_4^{-2}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^- + 0,3546V$

---

$Pb^{+2}(aq) + SO_4^{-2}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) \quad \Delta E^\circ = + 0,2282V$

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

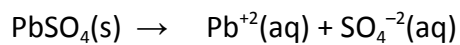
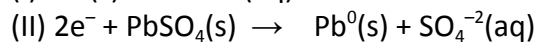
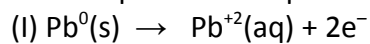
$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}$$

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

$$E = +0,2282 - (0,295) = -0,0668\text{V}$$

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



Respostas:

a)  $E = -0,0668\text{V}$

b) Ânodo: eletrodo I

c) Pólo positivo: eletrodo II

d) Do eletrodo I para o eletrodo II

