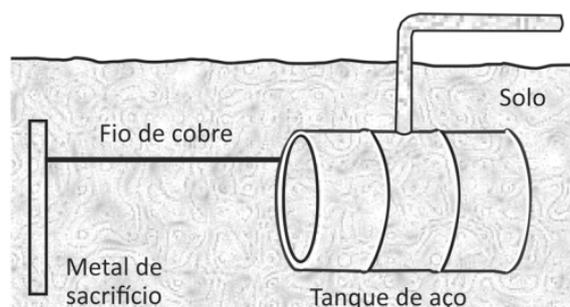


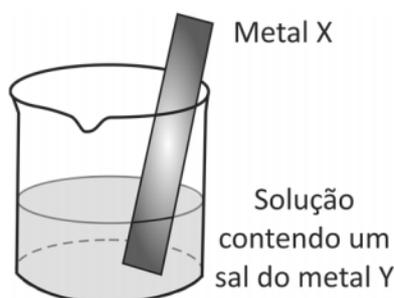
EXERCÍCIOS VARIADOS DE ELETROQUÍMICA E EQUAÇÃO DE NERNST - APROFUNDAMENTO

01. (FUVEST) Um método largamente aplicado para evitar a corrosão em estruturas de aço enterradas no solo, como tanques e dutos, é a proteção catódica com um metal de sacrifício. Esse método consiste em conectar a estrutura a ser protegida, por meio de um fio condutor, a uma barra de um metal diferente e mais facilmente oxidável, que, com o passar do tempo, vai sendo corroído até que seja necessária sua substituição.



Burrows, et al. Chemistry³, Oxford, 2009. Adaptado.

Um experimento para identificar quais metais podem ser utilizados como metal de sacrifício consiste na adição de um pedaço de metal a diferentes soluções contendo sais de outros metais, conforme ilustrado, e cujos resultados são mostrados na tabela. O símbolo (+) indica que foi observada uma reação química e o (-) indica que não se observou qualquer reação química.



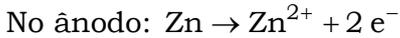
| Soluções | Metal X | | | |
|-----------------|---------|----------|-------|-------|
| | Estanho | Alumínio | Ferro | Zinco |
| SnCl_2 | | + | + | + |
| AlCl_3 | - | | - | - |
| FeCl_3 | - | + | | + |
| ZnCl_2 | - | + | - | |

Da análise desses resultados, conclui-se que pode(m) ser utilizado(s) como metal(is) de sacrifício para tanques de aço:

- a) Al e Zn.
- b) somente Sn.
- c) Al e Sn.
- d) somente Al.
- e) Sn e Zn.

Note e adote:
o aço é uma liga metálica majoritariamente formada pelo elemento ferro.

02. (UNESP) A pilha Ag – Zn é bastante empregada na área militar (submarinos, torpedos, mísseis), sendo adequada também para sistemas compactos. A diferença de potencial desta pilha é de cerca de 1,6 V à temperatura ambiente. As reações que ocorrem nesse sistema são:

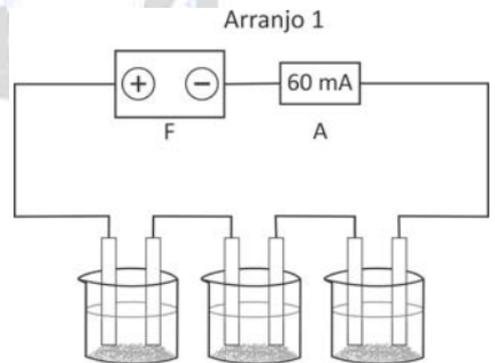


(Cristiano N. da Silva e Julio C. Afonso. "Processamento de pilhas do tipo botão". *Quím. Nova*, vol. 31, 2008. Adaptado.)

a) Identifique o eletrodo em que ocorre a semirreação de redução. Esse eletrodo é o polo positivo ou o negativo da pilha?

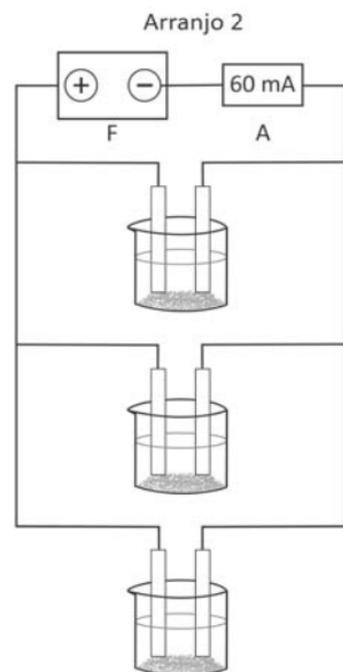
b) Considerando a reação global, calcule a razão entre as massas de zinco e de óxido de prata que reagem. Determine a massa de prata metálica formada pela reação completa de 2,32 g de óxido de prata.

03. (FUVEST) Um estudante realizou um experimento para verificar a influência do arranjo de células eletroquímicas em um circuito elétrico. Para isso, preparou 3 células idênticas, cada uma contendo solução de sulfato de cobre (II) e dois eletrodos de cobre, de modo que houvesse corrosão em um eletrodo e deposição de cobre em outro. Em seguida, montou, sucessivamente, dois circuitos diferentes, conforme os Arranjos 1 e 2 ilustrados. O estudante utilizou uma fonte de tensão (F) e um amperímetro (A), o qual mediu uma corrente constante de 60 mA em ambos os casos.



a) Considere que a fonte foi mantida ligada, nos arranjos 1 e 2, por um mesmo período de tempo. Em qual dos arranjos o estudante observará maior massa nos eletrodos em que ocorre deposição? Justifique.

b) Em um outro experimento, o estudante utilizou apenas uma célula eletroquímica, contendo 2 eletrodos cilíndricos de cobre, de 12,7 g cada um, e uma corrente constante de 60 mA. Considerando que os eletrodos estão 50 % submersos, por quanto tempo o estudante pode deixar a célula ligada antes que toda a parte submersa do eletrodo que sofre corrosão seja consumida?



Note e adote:

Considere as três células eletroquímicas como resistores com resistências iguais.
 Massa molar do cobre: 63,5 g/mol.
 1 A = 1 C/s.
 Carga elétrica de 1 mol de elétrons: 96500 C.

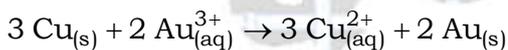
04. ESPCEX (AMAN) Células galvânicas (pilhas) são dispositivos nos quais reações espontâneas de oxidorredução geram uma corrente elétrica. São dispostas pela combinação de espécies químicas com potenciais de redução diferentes. Existem milhares de células galvânicas possíveis. Considere as semirreações abaixo e seus respectivos potenciais de redução nas condições padrão (25 °C e 1 atm).



Baseado nas possibilidades de combinações de células galvânicas e suas representações esquemáticas recomendadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), são feitas as seguintes afirmativas:

I. a diferença de potencial (d.d.p.) da pilha formada pelas espécies químicas alumínio e cobre e representada esquematicamente por $\text{Al}_{(\text{s})} | \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} || \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} | \text{Cu}_{(\text{s})}$ é de + 1,52 V (nas condições-padrão);

II. na pilha formada pelas espécies químicas cobre e ouro e representada esquematicamente por $\text{Cu}_{(\text{s})} | \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} || \text{Au}_{(\text{aq})}^{3+} | \text{Au}_{(\text{s})}$, a reação global corretamente balanceada é:



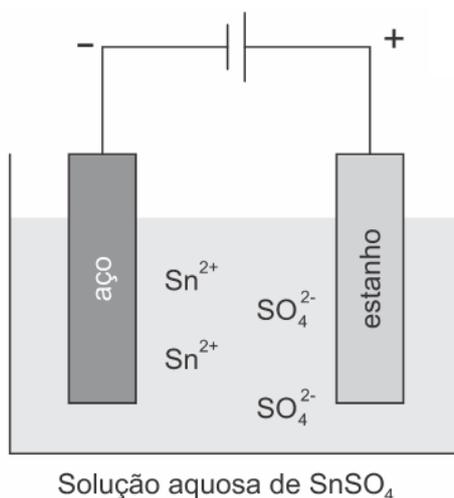
III. na pilha formada pelas espécies químicas cobre e ouro e representada esquematicamente por $\text{Cu}_{(\text{s})} | \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} || \text{Au}_{(\text{aq})}^{3+} | \text{Au}_{(\text{s})}$, o agente redutor é o $\text{Cu}_{(\text{s})}$;

IV. a representação IUPAC correta de uma pilha de alumínio e ouro ($\text{Al} - \text{Au}$) é $\text{Au}_{(\text{s})} | \text{Au}_{(\text{aq})}^{3+} || \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} | \text{Al}_{(\text{s})}$.

Estão corretas apenas as afirmativas

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

05. (UNICAMP) A galvanoplastia consiste em revestir um metal por outro a fim de protegê-lo contra a corrosão ou melhorar sua aparência. O estanho, por exemplo, é utilizado como revestimento do aço empregado em embalagens de alimentos. Na galvanoplastia, a espessura da camada pode ser controlada com a corrente elétrica e o tempo empregados. A figura abaixo é uma representação esquemática desse processo.

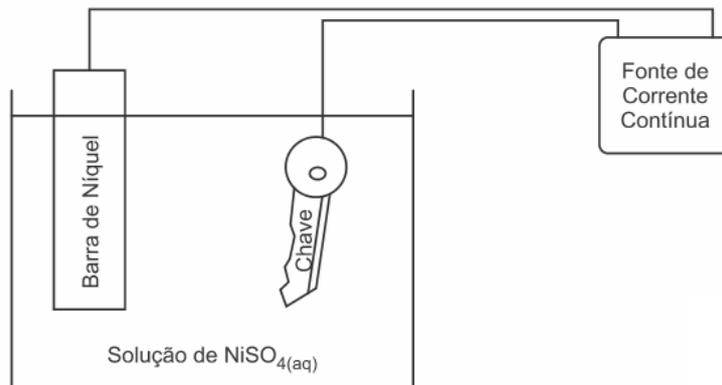


Considerando a aplicação de uma corrente constante com intensidade igual a $9,65 \times 10^{-3}$ A, a massa depositada de estanho após 1 min 40 s será de aproximadamente

Dados: 1 mol de elétrons corresponde a uma carga de 96.500 C; Sn : 119 g · mol⁻¹.

- a) 0,6 mg e ocorre, no processo, a transformação de energia química em energia elétrica.
- b) 0,6 mg e ocorre, no processo, a transformação de energia elétrica em energia química.
- c) 1,2 mg e ocorre, no processo, a transformação de energia elétrica em energia química.
- d) 1,2 mg e ocorre, no processo, a transformação de energia química em energia elétrica.

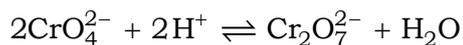
06. (UEG) A galvanização é um processo que permite dar um revestimento metálico a determinada peça. A seguir é mostrado um aparato experimental, montado para possibilitar o revestimento de uma chave com níquel.



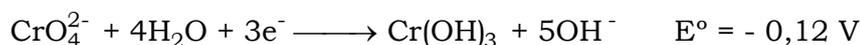
No processo de revestimento da chave com níquel ocorrerá, majoritariamente, uma reação de X, representada por uma semirreação Y. Nesse caso, o par X, Y pode ser representado por

- a) redução, $\text{Ni}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$
- b) redução, $\text{Ni}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$
- c) oxidação, $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$
- d) oxidação, $\text{Ni}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$
- e) redução, $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$

07. (UNISA - Medicina) Crômio hexavalente é uma forma oxidada do metal crômio com alto poder carcinogênico, além de possuir ação irritante e corrosiva no corpo humano. Ele pode existir em duas formas: íons cromato (CrO_4^{2-}) e íons dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). A conversão de íons CrO_4^{2-} em íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pode ser feita modificando-se o pH do meio, de acordo com a equação:



Por outro lado, a redução desses íons para a formação de Cr^{3+} pode ocorrer em meio ácido ou neutro, conforme as reações:



a) Explique, com base no princípio de Le Chatelier, o que deve ocorrer com o pH de uma solução para aumentar a porcentagem de íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em relação aos íons CrO_4^{2-} .

b) Para realizar a redução dos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, adicionam-se raspas de ferro metálico à solução desse íon. Considerando que o potencial de redução do par Fe^{2+}/Fe seja igual a $-0,44\text{ V}$, equacione a reação global da redução do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} , utilizando o ferro metálico, e calcule a ddp dessa reação.

08. (ITA) A $25\text{ }^\circ\text{C}$, 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

09. (UNESP) Em um experimento, um estudante realizou, nas Condições Ambiente de Temperatura e Pressão (CATP), a eletrólise de uma solução aquosa de ácido sulfúrico, utilizando uma fonte de corrente elétrica contínua de $0,200\text{ A}$ durante 965 s . Sabendo que a constante de Faraday é 96.500 C/mol e que o volume molar de gás nas CATP é 25.000 mL/mol , o volume de $\text{H}_{2(\text{g})}$ desprendido durante essa eletrólise foi igual a

- a) 30,0 mL. b) 45,0 mL. c) 10,0 mL. d) 25,0 mL. e) 50,0 mL.

10. (UECE) Para preservar o casco de ferro dos navios contra o efeitos danosos da corrosão, além da pintura são introduzidas placas ou cravos de certo material conhecido como “metal de sacrifício”. A função do metal de sacrifício é sofrer oxidação no lugar do ferro. Considerando seus conhecimentos de química e a tabela de potenciais de redução impressa abaixo, assinale a opção que apresenta o metal mais adequado para esse fim.

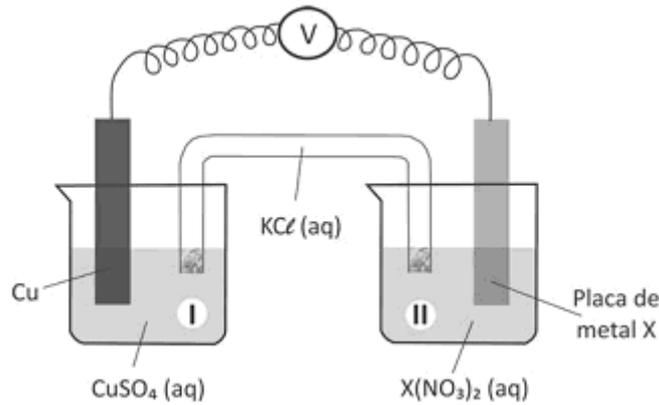
| Metal | Potencial de redução em volts |
|----------|-----------------------------------------------------------------------|
| Cobre | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{ e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ $E^0 = +0,34$ |
| Ferro | $\text{Fe}^{2+} + 2\text{ e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$ $E^0 = -0,44$ |
| Magnésio | $\text{Mg}^{2+} + 2\text{ e}^- \rightarrow \text{Mg}^0$ $E^0 = -2,37$ |
| Potássio | $\text{K}^+ + 1\text{ e}^- \rightarrow \text{K}^0$ $E^0 = -2,93$ |
| Cádmio | $\text{Cd}^{2+} + 2\text{ e}^- \rightarrow \text{Cd}^0$ $E^0 = -0,40$ |

- a) Potássio.
b) Cádmio.
c) Cobre.
d) Magnésio.

11. (FUVEST) Um estudante realizou um experimento para avaliar a reatividade dos metais Pb, Zn e Fe. Para isso, mergulhou, em separado, uma pequena placa de cada um desses metais em cada uma das soluções aquosas dos nitratos de chumbo, de zinco e de ferro. Com suas observações, elaborou a seguinte tabela, em que (sim) significa formação de sólido sobre a placa e (não) significa nenhuma evidência dessa formação:

| Solução | Metal | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|
| | Pb | Zn | Fe |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (aq) | (não) | (sim) | (sim) |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (aq) | (não) | (não) | (não) |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ (aq) | (não) | (sim) | (não) |

A seguir, montou três diferentes pilhas galvânicas, conforme esquematizado.

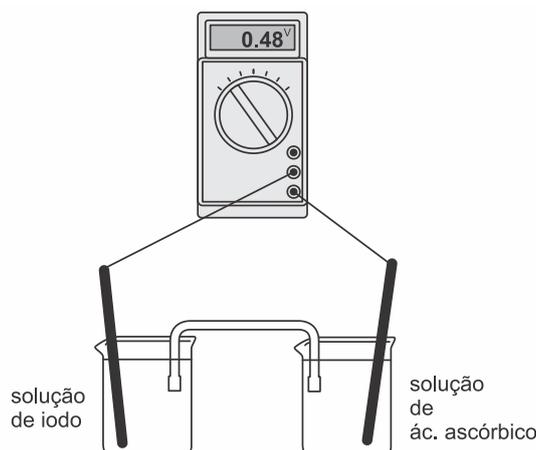


Nessas três montagens, o conteúdo do béquer I era uma solução aquosa de CuSO_4 de mesma concentração, e essa solução era renovada na construção de cada pilha. O eletrodo onde ocorria a redução (ganho de elétrons) era o formado pela placa de cobre mergulhada em CuSO_4 (aq). Em cada uma das três pilhas, o estudante utilizou, no béquer II, uma placa de um dos metais X (Pb, Zn ou Fe), mergulhada na solução aquosa de seu respectivo nitrato.

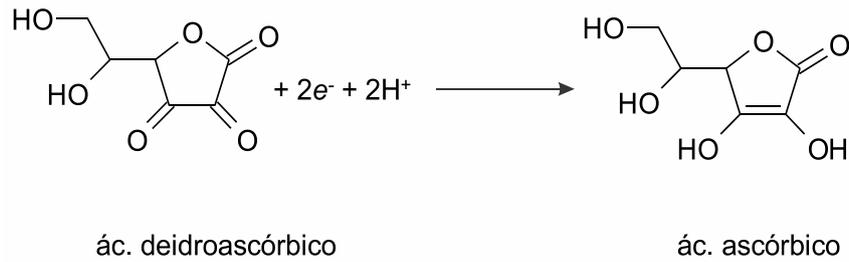
O estudante mediu a força eletromotriz das pilhas, obtendo os valores: 0,44 V; 0,75 V e 1,07 V. A atribuição correta desses valores de força eletromotriz a cada uma das pilhas, de acordo com a reatividade dos metais testados, deve ser

| | Metal X | | |
|----|---------|------|------|
| | Pb | Zn | Fe |
| a) | 0,44 | 1,07 | 0,75 |
| b) | 0,44 | 0,75 | 1,07 |
| c) | 0,75 | 0,44 | 1,07 |
| d) | 0,75 | 1,07 | 0,44 |
| e) | 1,07 | 0,44 | 0,75 |

12. (UFPR) O ácido ascórbico é uma das formas da vitamina C que apresenta propriedade antioxidante. Na indústria de alimentos, ele é largamente utilizado como aditivo para prevenir a oxidação. Uma maneira de analisar a quantidade de ácido ascórbico em bebidas é através de uma reação de oxirredução utilizando iodo. Com base nisso, foi montada uma pilha, conforme ilustração abaixo, contendo eletrodos inertes de platina ligados a um voltímetro. Foram mantidas condições padrão (298 K , 1 atm e $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) para o experimento, e no instante em que se fechou o circuito, conectando-se os fios ao voltímetro, o valor de potencial medido foi de $0,48\text{ V}$.

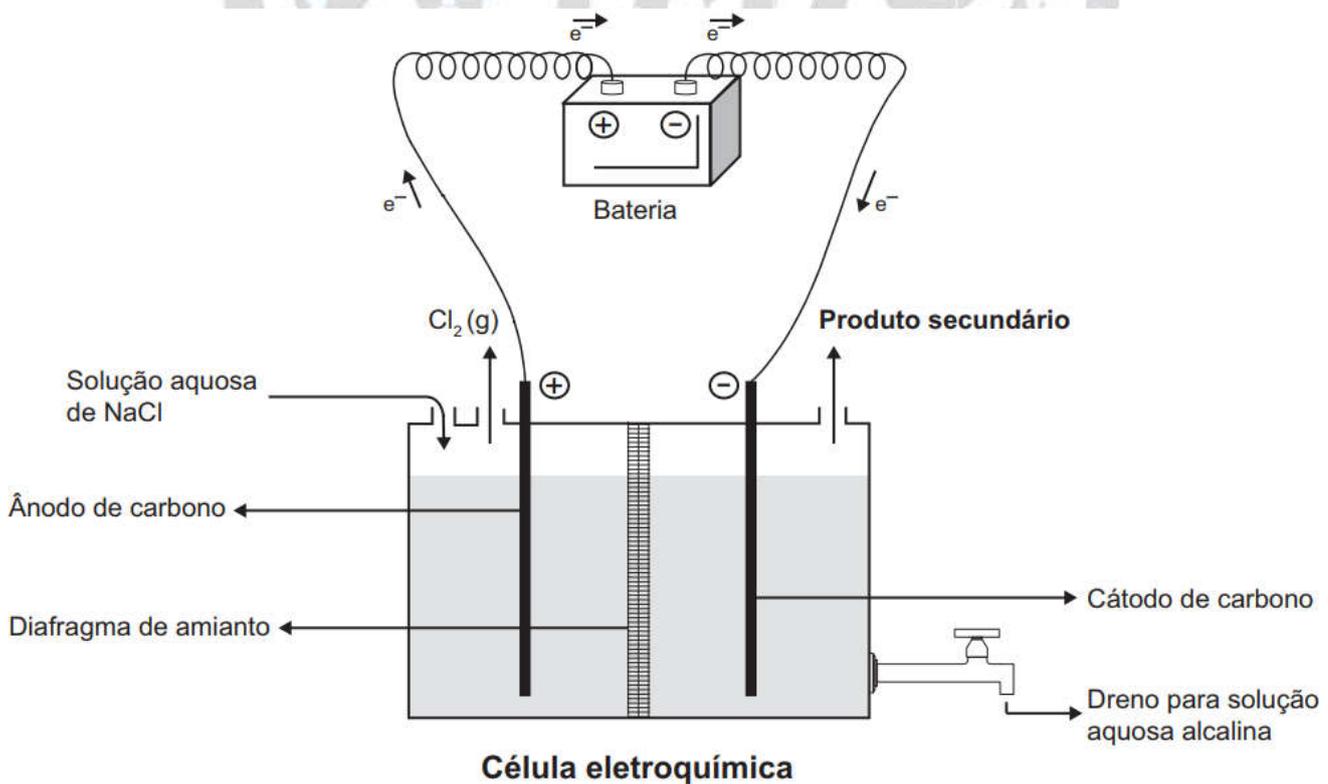


Sabendo que o potencial padrão de redução de iodo a iodeto é de $E^\circ = 0,54 \text{ V}$, o potencial padrão da reação abaixo é:



- a) 0,03 V.
- b) 0,06 V.
- c) 0,24 V.
- d) 0,48 V.
- e) 1,02 V.

13. (ENEM) A eletrólise é um processo não espontâneo de grande importância para a indústria química. Uma de suas aplicações é a obtenção do gás cloro e do hidróxido de sódio, a partir de uma solução aquosa de cloreto de sódio. Nesse procedimento, utiliza-se uma célula eletroquímica, como ilustrado.



SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A. *Indústrias de processos químicos*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1977 (adaptado).

No processo eletrolítico ilustrado, o produto secundário obtido é o

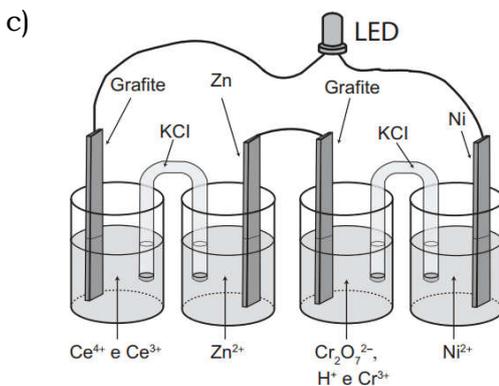
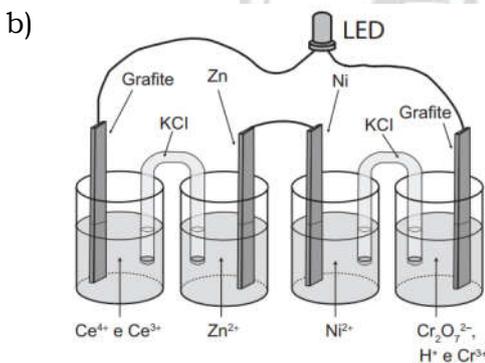
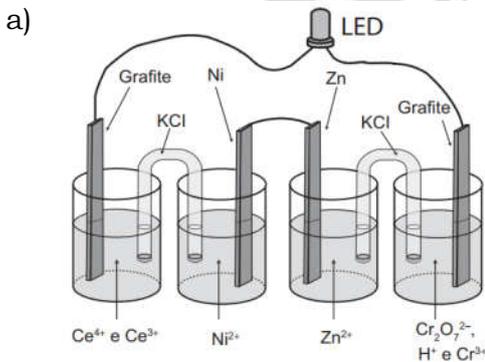
- a) vapor de água.
- b) oxigênio molecular.
- c) hipoclorito de sódio.
- d) hidrogênio molecular.
- e) cloreto de hidrogênio.

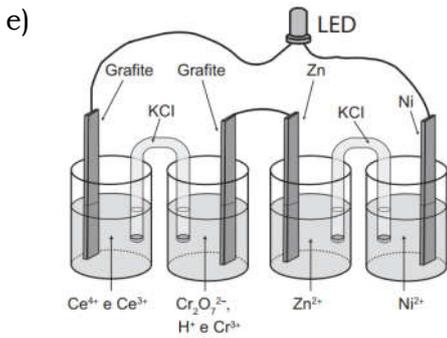
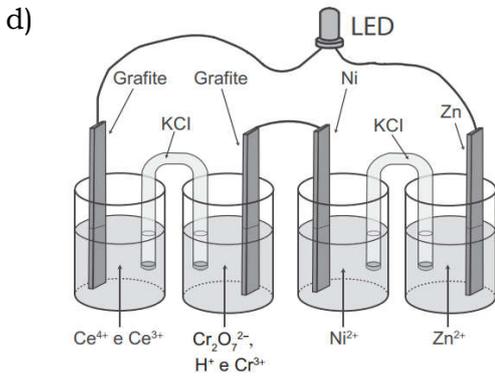
14. (ENEM) A invenção do LED azul, que permite a geração de outras cores para compor a luz branca, permitiu a construção de lâmpadas energeticamente mais eficientes e mais duráveis do que as incandescentes e fluorescentes. Em um experimento de laboratório, pretende-se associar duas pilhas em série para acender um LED azul que requer 3,6 volts para o seu funcionamento.

Considere as semirreações de redução e seus respectivos potenciais mostrados no quadro.

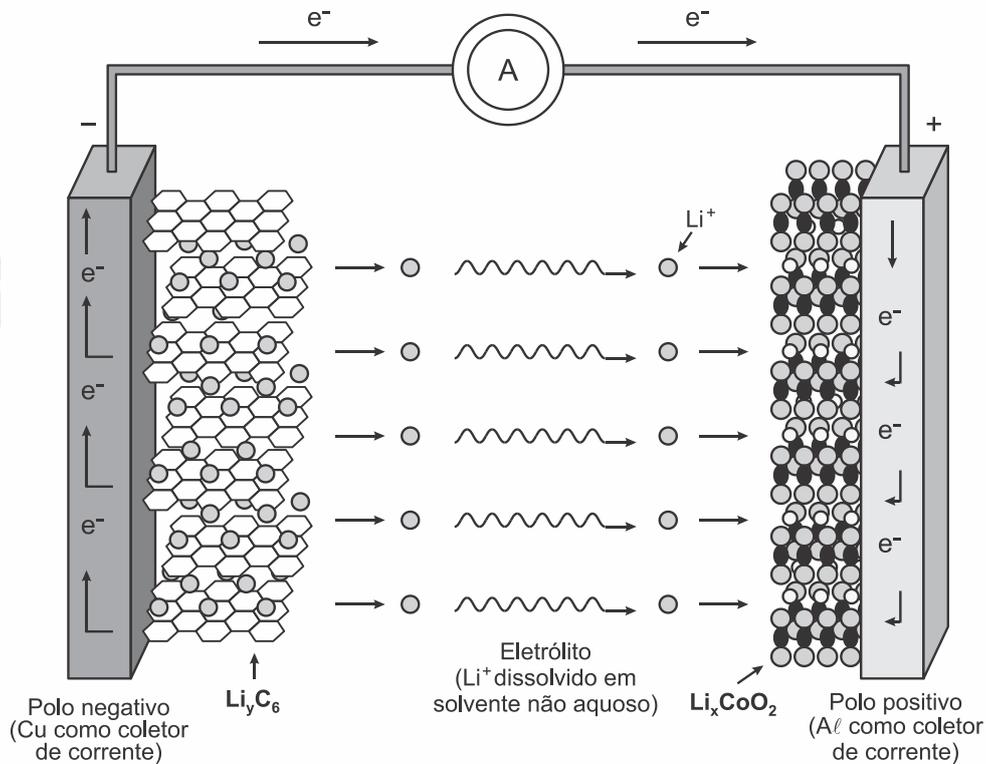
| Semirreação de redução | E^0 (V) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| $Ce^{4+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Ce^{3+}_{(aq)}$ | +1,61 |
| $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14 H^+_{(aq)} + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}_{(aq)} + 7 H_2O_{(l)}$ | +1,33 |
| $Ni^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow Ni_{(s)}$ | -0,25 |
| $Zn^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow Zn_{(s)}$ | -0,76 |

Qual associação em série de pilhas fornece diferença de potencial, nas condições-padrão, suficiente para acender o LED azul?

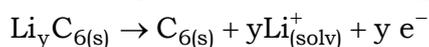




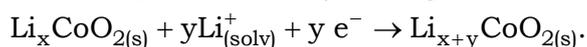
15. (ACAFE) Recentemente uma grande fabricante de produtos eletrônicos anunciou o *recall* de um de seus produtos, pois estes apresentavam problemas em suas baterias do tipo íons lítio. Considere a ilustração esquemática dos processos eletroquímicos que ocorrem nas baterias de íons lítio retirada do artigo “Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental”, da revista *Química Nova na Escola*, número 11, 2000, página 8.



semirreação anódica (descarga da bateria):



semirreação catódica (descarga da bateria):



Analise as afirmações a seguir.

I. Durante a descarga da bateria, os íons lítio se movem no sentido do ânodo para o cátodo.

II. A reação global para a descarga da bateria pode ser representada por:

$$\text{Li}_x\text{CoO}_{2(s)} + \text{Li}_y\text{C}_{6(s)} \rightarrow \text{Li}_{x+y}\text{CoO}_{2(s)} + \text{C}_{6(s)}$$

III. Durante a descarga da bateria, no cátodo, o cobalto sofre oxidação na estrutura do óxido, provocando a entrada de íons lítio em sua estrutura.

Assinale a alternativa **correta**.

- a) Todas as afirmações estão corretas.
- b) Apenas I e II estão corretas.
- c) Todas as afirmações estão incorretas.
- d) Apenas a I está correta.

16. (ITA) É ERRADO afirmar que, à temperatura de 25°C, o potencial de um eletrodo de cobre construído pela imersão de uma placa de cobre em solução aquosa 1 mol·L⁻¹ de cloreto de cobre

- a) diminui se amônia é acrescentada à solução eletrolítica.
- b) diminui se a concentração do cloreto de cobre na solução eletrolítica for diminuída.
- c) duplica se a área da placa de cobre imersa na solução eletrolítica for duplicada.
- d) permanece inalterado se nitrato de potássio for adicionado à solução eletrolítica tal que sua concentração nesta solução seja 1 mmol·L⁻¹.
- e) aumenta se a concentração de íons de cobre for aumentada na solução eletrolítica.

17. (UFC) 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⁻¹. 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 0,565 V.

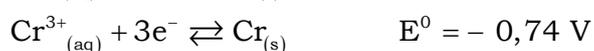


- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 4
- e) 5

18. (UFF) 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° 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, E⁰, 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, $[\text{Cr}^{3+}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

19. (ITA) 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 1mol/L de ácido sulfúrico. Nas condições-padrão, o potencial de cada um destes eletrodos, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, é

$$E^0 \text{ Pb}^{2+} / \text{Pb} = -0,1264 \text{ V (ELETRODO I)}.$$

$$E^0 \text{ PbSO}_4 / \text{Pb}; \text{SO}_4^{2-} = -0,3546 \text{ V (ELETRODO II)}.$$

Assinale a opção que contém a afirmação CORRETA sobre as alterações ocorridas neste elemento galvânico quando os dois eletrodos são conectados por um fio de baixa resistência elétrica e circular corrente elétrica no elemento.

- a) A massa de sulfato de chumbo sólido na superfície do ELETRODO II aumenta.
- b) A concentração de íons sulfato na solução aquosa do ELETRODO II aumenta.
- c) O ELETRODO I é o polo negativo.
- d) O ELETRODO I é o anodo.
- e) A concentração de íons chumbo na solução aquosa do ELETRODO I aumenta.

20. (ITA) Um elemento galvânico é constituído pelos eletrodos a seguir:

ELETRODO I: placa de chumbo metálico mergulhada em uma solução aquosa $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

ELETRODO II: sulfato de chumbo sólido prensado contra uma "peneira" de chumbo metálico mergulhada em uma solução aquosa $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L de H_2SO_4 .

Nas condições-padrão, o potencial de cada um destes eletrodos, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, é

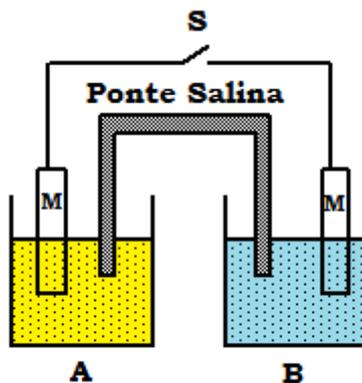
$$E^0 \text{ Pb}^{2+} / \text{Pb} = -0,1264 \text{ V (ELETRODO I)}.$$

$$E^0 \text{ PbSO}_4 / \text{Pb}; \text{SO}_4^{2-} = -0,3546 \text{ V (ELETRODO II)}.$$

Considere que a temperatura permanece constante e igual a 25 °C.

- a) Determine a força eletromotriz deste novo elemento galvânico. Mostre os cálculos realizados. Agora, considerando que circula corrente elétrica no novo elemento galvânico, responda:
- b) Qual dos eletrodos, ELETRODO I ou ELETRODO II, será o ânodo?
- c) Qual dos eletrodos será o polo 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.

21. (ITA) Considere o elemento galvânico mostrado na figura abaixo. O semi-elemento A contém uma solução aquosa, isenta de oxigênio, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ em Fe^{2+} e $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ em Fe^{3+} . O semi-elemento B contém uma solução aquosa, também isenta de oxigênio, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ em Fe^{2+} e $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ em Fe^{3+} . 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 $[Fe^{3+}(aq)] / [Fe^{2+}(aq)]$ 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 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$.
- 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 flui pelo circuito, a relação entre as concentrações $[Fe^{3+}(aq)]/[Fe^{2+}(aq)]$ permanece constante nos dois semi-elementos.

Das afirmações feitas, estão CORRETAS

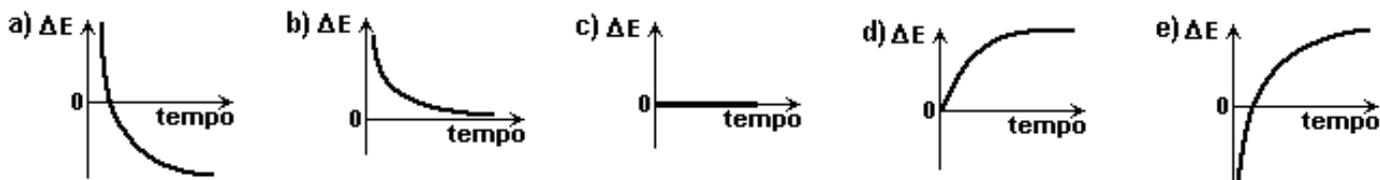
- a) apenas I, II e III.
- b) apenas I, II e IV.
- c) apenas III e V.
- d) apenas IV e V.
- e) todas.

22. (ITA) Descreva os procedimentos utilizados na determinação do potencial de um eletrodo de cobre $Cu(s) | Cu^{2+}(aq)$. De sua descrição devem constar:

- A) A listagem de todo material (soluções, medidores etc.) necessário para realizar a medição do potencial do eletrodo em questão.
- B) O desenho esquemático do elemento galvânico montado para realizar a medição em questão. Deixe claro nesse desenho quais são os polos positivo e negativo e qual dos eletrodos será o anodo e qual será o catodo, quando corrente elétrica circular por esse elemento galvânico. Neste último caso, escreva as equações químicas que representam as reações anódicas e catódicas, respectivamente.
- C) A explicação de como um aumento do valor das grandezas seguintes afeta o potencial do eletrodo de cobre (Aumenta? Diminui? Não altera?): área de eletrodo, concentração de cobre no condutor metálico, concentração de íons cobre no condutor eletrolítico e temperatura.

23. (ITA) Dois copos (A e B) contêm solução aquosa 1 mol.L^{-1} em nitrato de prata e estão conectados entre si por uma ponte salina. Mergulha-se parcialmente um fio de prata na solução contida no copo A. Conectando-o a um fio de cobre mergulhado parcialmente na solução contida no copo B. Após certo período de tempo, os dois fios são desconectados. A seguir, o condutor metálico do Copo A e conectado a um dos terminais de um multímetro e o condutor metálico do copo B ao outro terminal. Admitindo que a corrente elétrica não circula pelo elemento galvânico e que a temperatura permanece constante. Assinale a opção que contém o gráfico que melhor

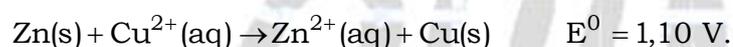
representa a forma como a diferença de potencial entre os dois eletrodos ($\Delta E = E_A - E_B$) varia com o tempo.



24. (UNIMONTES) A fem gerada sob condições não padrões, E , pode ser calculada utilizando-se a equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \times \log Q.$$

A grandeza Q é o quociente de reação que tem a expressão da constante de equilíbrio, K_e , e n corresponde ao número de elétrons envolvidos. A reação química que ocorre à temperatura e pressão constantes na célula voltaica é dada pela equação:



Considerando que as concentrações molares dos íons Zn^{2+} e Cu^{2+} são 0,05 e 5 mol/L, respectivamente, assinale a alternativa incorreta.

- a) Em relação à condição padrão, E^0 , a fem em condições não padrões aumenta +2,16 V.
- b) Um aumento da $[\text{Zn}^{2+}]$ e a redução da $[\text{Cu}^{2+}]$ diminuem a força eletromotriz (fem), E .
- c) A fem da pilha depende das concentrações dos reagentes e produtos da pilha.
- d) A reação processa-se espontaneamente à temperatura e pressão constantes.

25. (ITA) Sabendo que o produto de solubilidade do calomelano (cloreto de mercúrio I) e $K_{ps} = 2,6 \times 10^{-18}$ e que seu logaritmo natural é $\ln(K_{ps}) = -40,5$, determine:

- a) a concentração, em mol.L⁻¹, de Hg_2^{2+} e de Cl^- numa solução aquosa saturada de calomelano.
- b) o potencial padrão de um eletrodo de calomelano.

26. (ITA) É de 0,76 V a força eletromotriz padrão, E^0 , de uma célula eletroquímica, conforme a reação $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$.

Na concentração da espécie de Zn^{2+} igual a 1,0 mol.L⁻¹ e pressão de 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 H^+ em 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) $2,0 \times 10^{-2}$

27. (ITA) Água líquida neutra ($\text{pH} = 7,0$), inicialmente isenta de espécies químicas dissolvidas, é mantida em um recipiente de vidro aberto e em contato com a atmosfera ambiente sob temperatura constante. Admitindo-se que a pressão parcial do oxigênio atmosférico seja igual a $0,2 \text{ atm}$ e sabendo-se que esse gás é solúvel em $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ e que o sistema está em equilíbrio à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pedem-se:

- escrever a equação química balanceada da semirreação que representa o processo de redução de oxigênio gasoso em meio de água líquida neutra e aerada.
- determinar o potencial de eletrodo (V_{EPH}), à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, da semirreação obtida no item (a), considerando as condições estabelecidas no enunciado desta questão.
- determinar o valor numérico, expresso em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) da semirreação eletroquímica do item (a).

São dados:

$$E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 V_{\text{EPH}} \quad V_{\text{EPH}} = \text{volt na escala padrão do hidrogênio}$$

$$\log = \ln / 2,303 \quad 0,2 = 10^{(0,30-1)}$$

Dado do cabeçalho: $1 F = 96.500 \text{ C}$.

28. (IME) Considere 40 mL de uma solução $0,015 \text{ mol/L}$ de Ag^+ , em água, contida em um recipiente. Titula-se essa solução com KCl $0,010 \text{ mol/L}$, a uma temperatura de 25°C , até que seja atingido o ponto de equivalência. Um dispositivo é montado, de modo que um eletrodo de prata seja mergulhado nessa solução e o seu potencial medido em relação a um eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH). Calcule:

- o volume de KCl necessário para atingir o ponto de equivalência;
- o potencial quando a concentração de Ag^+ na solução for equivalente a e^{-5} molar, onde “e” representa o número de Neper; e
- o potencial no ponto de equivalência.

Dados:

$$\text{Constante de Faraday} = 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Potencial-padrão de redução: } E^\circ_{\text{red}}(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$$

$$\text{Constante do produto de solubilidade (Kps) do cloreto de prata: } K_{\text{ps}} = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$\ln 2 = 0,693; \ln 3 = 1,099; \ln 5 = 1,609$$

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

Sendo o potencial do eletrodo de calomelano – $\text{KCl} (0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\ell)$ – nas condições-padrão igual a $0,28 \text{ V}$ e o valor numérico da concentração dos íons H^+ , assinale a opção com o valor aproximado do pH da solução.

- 1,0
- 1,4
- 2,9
- 5,1
- 7,5

30. (ITA) Assinale a opção que corresponde, aproximadamente, ao produto de solubilidade do em água nas condições-padrão, sendo dados:

$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}); E^\circ = 0,799 \text{ V}$ e $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq}); E^\circ = 0,222 \text{ V}$, em que E° é o potencial do eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão.

- a) $1 \cdot 10^{18}$
- b) $1 \cdot 10^{-10}$
- c) $1 \cdot 10^{-5}$
- d) $1 \cdot 10^5$
- e) $1 \cdot 10^{10}$

31. (ITA) 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, a temperatura de 25°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:

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

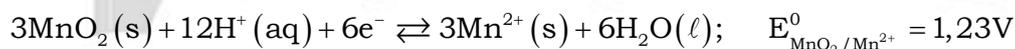
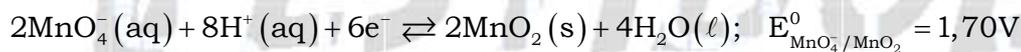
$$E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,67 \text{ V}$$

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

32. (ITA) Determine a constante de equilíbrio, a 25°C e $1,0 \text{ atm}$, da reação representada pela seguinte equação química:



São dadas as semiequações químicas e seus respectivos potenciais elétricos na escala do eletrodo de hidrogênio, nas condições-padrão:



33. (ITA) Um elemento galvânico é constituído por uma placa de ferro e por uma placa de estanho, de mesmas dimensões, imersas em uma solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico. Considere que esta solução: contém íons ferrosos e estanosos; é ajustada para $\text{pH} = 2$; é isenta de oxigênio; e é mantida nas condições ambientes. Sabendo-se que o ânion citrato reage quimicamente com o cátion $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$, diminuindo o valor do potencial de eletrodo do estanho, determine o valor numérico da relação entre as concentrações dos cátions $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ e $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, ($[\text{Sn}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}]$), a partir do qual o estanho passa a se comportar como o anodo do par galvânico.

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

$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}; E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$$

34. (ITA) Uma barra de ferro e um fio de platina, conectados eletricamente a um voltímetro de alta impedância, são parcialmente imersos em uma mistura de soluções aquosas de FeSO_4 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e HCl isenta de oxigênio. Um fluxo de gás hidrogênio é mantido constante sobre a parte imersa da superfície da platina, com pressão nominal (P_{H_2}) de $1,0 \text{ atm}$, e a força eletromotriz medida a 25°C é igual a $0,292 \text{ V}$.

Considerando-se que ambos os metais são quimicamente puros e que a platina é o polo positivo do elemento galvânico formado, assinale a opção CORRETA que apresenta o valor calculado do pH desse meio aquoso.

Dados: $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,000 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = -0,440 \text{ V}$

- a) 0,75
- b) 1,50
- c) 1,75
- d) 2,50
- e) 3,25

35. (ITA) Um elemento galvânico é constituído pelos eletrodos a seguir especificados, ligados por uma ponte salina e conectados a um voltímetro de alta impedância.

Eletrodo I: fio de platina em contato com 500 mL de solução aquosa $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de potássio;

Eletrodo II: fio de platina em contato com 180 mL de solução aquosa $0,225 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido perclórico adicionado a 320 mL de solução aquosa $0,125 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio.

Admite-se que a temperatura desse sistema eletroquímico é mantida constante e igual a 25°C e que a pressão parcial do oxigênio gasoso (P_{O_2}) dissolvido é igual a 1 atm . Assinale a opção CORRETA com o valor calculado na escala do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) da força eletromotriz, em volt, desse elemento galvânico.

Dados:

$E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V (EPH)}$;

$E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,40 \text{ V (EPH)}$.

- a) 1,17
- b) 0,89
- c) 0,75
- d) 0,53
- e) 0,46

36. (ITA) Considere um elemento galvânico formado pelos dois eletrodos (I e II) a seguir, especificados e mantidos separados por uma ponte salina:

ELETRODO I: chapa retangular de zinco metálico, parcialmente mergulhada em uma solução aquosa $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de zinco;

ELETRODO II: chapa retangular de platina metálica, parcialmente mergulhada em uma solução aquosa de ácido clorídrico de $\text{pH} = 2$, isenta de oxigênio e sob pressão parcial de gás hidrogênio de $0,5 \text{ atm}$.

Assinale a opção CORRETA que expressa o valor calculado aproximado, na escala do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), da força eletromotriz, em volt, desse elemento galvânico atuando à temperatura de 25°C , sabendo-se que $\log 2 = 0,3$ e $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V (EPH)}$.

- a) 0,54
- b) 0,64
- c) 0,74
- d) 0,84
- e) 0,94

37. (ITA) Assinale o valor da constante de equilíbrio, nas condições-padrão, da reação química descrita pela seguinte equação: $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})} + 2\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$.

Dados eventualmente necessários: Potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições padrão:

$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}; \quad E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0,04 \text{ V}; \quad E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,76 \text{ V}; \quad E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ V}$$

- a) 10^{21} b) 10^{18} c) 10^{15} d) 10^{12} e) 10^9

38. (ITA) 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.

RESPOSTAS

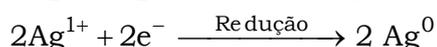
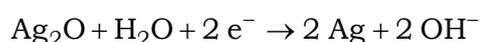
01. Alternativa A.

Os metais de sacrificio devem apresentar menor potencial de redução ou maior potencial de oxidação do que o metal X a ser protegido, ou seja, neste caso os cátions destes metais não devem reagir com o ferro presente no aço do tanque.

De acordo com a tabela alumínio (Al) e zinco (Zn) não reagem:

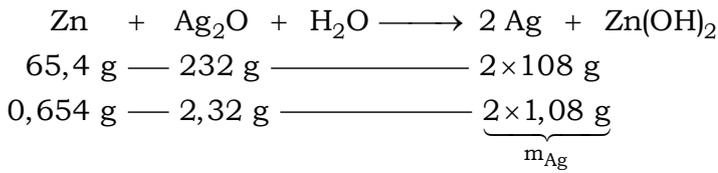
| Soluções | Cátions presentes | Ferro |
|-----------------|-------------------|-----------------|
| SnCl_2 | Sn^{2+} | (reage) |
| AlCl_3 | Al^{3+} | (não reage) |
| FeCl_3 | Fe^{3+} | (não interfere) |
| ZnCl_2 | Zn^{2+} | (não reage) |

02. a) A redução ocorre no cátodo, que é o polo positivo da pilha.



b) Teremos:

$$\text{Zn} = 65,4; \text{Ag}_2\text{O} = 232; \text{Ag} = 108$$



$$\text{Razão} = \frac{m_{\text{Zn}}}{m_{\text{Ag}_2\text{O}}} = \frac{0,654 \text{ g}}{2,32 \text{ g}} = 0,281896$$

$$\text{Razão} \approx 0,28$$

$$m_{\text{Ag}} = 2 \times 1,08 \text{ g}$$

$$m_{\text{Ag}} = 2,16 \text{ g}$$

03. a) O arranjo 1 está montado em série e neste caso a corrente elétrica que percorre células será a mesma, ou seja, 60 mA.

O arranjo 2 está montado em paralelo, sendo assim, a corrente elétrica ficará dividida por três (60 mA ÷ 3 = 20 mA).

Quanto maior a corrente elétrica, maior a massa depositada, ou seja, no arranjo 1 a massa depositada será maior e no arranjo 2 será menor.

b) 50 %, ou seja, metade de cada eletrodo está submersa, e um deles sofrerá corrosão, então:

$$m_{\text{Cu}} (\text{um eletrodo}) = 12,7 \text{ g}$$

$$m_{\text{Cu}} (\text{submersa}) = \frac{m_{\text{Cu}} (\text{um eletrodo})}{2} = \frac{12,7 \text{ g}}{2} = 6,35 \text{ g (massa corroída)}$$



$$63,5 \text{ g} \quad \text{---} \quad 2 \text{ mol de } e^-$$

Então,

$$63,5 \text{ g} \quad \text{---} \quad 2 \times 96.500 \text{ C}$$

$$6,35 \text{ g} \quad \text{---} \quad \underbrace{0,2 \times 96.500 \text{ C}}_{19.300 \text{ C}}$$

$$Q = 19.300 \text{ A.s}$$

$$i = 60 \text{ mA} = 0,06 \text{ A}$$

$$Q = i \times t \Rightarrow t = \frac{Q}{i}$$

$$t = \frac{Q}{i}$$

$$t = \frac{19.300 \text{ A.s}}{0,06 \text{ A}} = 321.666,66 \text{ s}$$

$$t \approx 321.667 \text{ s}$$

04. Alternativa B

I. Incorreta.

A diferença de potencial (d.d.p.) da pilha formada pelas espécies químicas alumínio e cobre e representada esquematicamente por $\text{Al}_{(s)} | \text{Al}^{3+}_{(aq)} || \text{Cu}^{2+}_{(aq)} | \text{Cu}_{(s)}$ é de +2,0 V (nas condições-padrão).

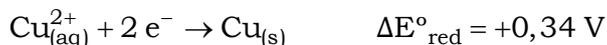
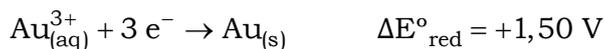
$$\Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$$

$$\Delta E = +0,34 - (-1,66) = 2,0 \text{ V}$$

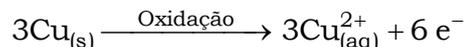
II. Correta.

Na pilha formada pelas espécies químicas cobre e ouro e representada esquematicamente por

$\text{Cu}_{(s)} | \text{Cu}_{(aq)}^{2+} || \text{Au}_{(aq)}^{3+} | \text{Au}_{(s)}$, a reação global corretamente balanceada é:



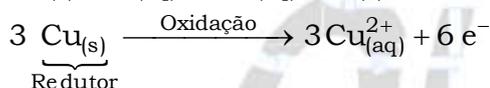
$$+1,50 \text{ V} > +0,34 \text{ V}$$



III. Correta.

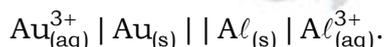
Na pilha formada pelas espécies químicas cobre e ouro e representada esquematicamente por

$\text{Cu}_{(s)} | \text{Cu}_{(aq)}^{2+} || \text{Au}_{(aq)}^{3+} | \text{Au}_{(s)}$, o agente redutor é o $\text{Cu}_{(s)}$.

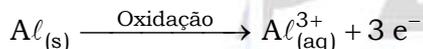


IV. Incorreta.

A representação IUPAC correta de uma pilha de alumínio e ouro ($\text{Al} - \text{Au}$) é



$$+1,50 \text{ V} > -1,66 \text{ V}$$



04. Alternativa B

$$i = 9,65 \times 10^{-3} \text{ A}$$

$$t = 1 \text{ min } 40 \text{ s} = 100 \text{ s}$$

$$Q = i \times t$$

$$Q = 9,65 \times 10^{-3} \text{ A} \times 100 \text{ s} = 9,65 \times 10^{-1} \text{ C}$$



$$2 \times 96.500 \text{ C} \longrightarrow 119 \text{ g}$$

$$9,65 \times 10^{-1} \text{ C} \longrightarrow m_{\text{Sn}}$$

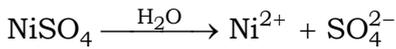
$$m_{\text{Sn}} = \frac{9,65 \times 10^{-1} \text{ C} \times 119 \text{ g}}{2 \times 96.500 \text{ C}}$$

$$m_{\text{Sn}} = 0,000595 \text{ g}$$

$$m_{\text{Sn}} \approx 0,6 \text{ mg}$$

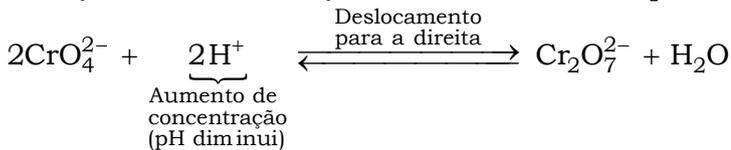
No processo de eletrólise ocorre transformação de energia elétrica em energia química.

05. Alternativa E



No processo de revestimento da chave com níquel ocorrerá, majoritariamente, uma reação de redução, representada pela seguinte reação química: $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \xrightarrow{\text{Redução}} \underbrace{\text{Ni}_{(\text{s})}}_{\text{Revestimento}}$.

06. a) O pH de uma solução deverá diminuir para aumentar a porcentagem de íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em relação aos íons CrO_4^{2-} , pois neste caso o equilíbrio será deslocado para a direita devido à elevação da concentração de cátions H^+ no equilíbrio.

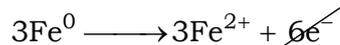


b) Considerando que o potencial de redução do par Fe^{2+}/Fe seja igual a $-0,44 \text{ V}$ e as informações do enunciado da questão, vem:



$$+1,33 \text{ V} > -0,44 \text{ V}$$

Então,



$$\Delta E = E_{\text{oxidação}} + E_{\text{redução}}$$

$$\Delta E = +0,44 \text{ V} + 1,33 \text{ V} = +1,77 \text{ V}$$

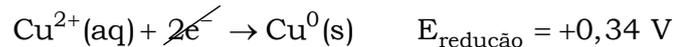
07. Alternativa C

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

$$E_{\text{pilha descrita}} = +0,56 \text{ V}$$

Então,

$$+0,34 \text{ V} > 0,00 \text{ V}$$



$$\Delta E = E_{\text{redução}} + E_{\text{oxidação}} = +0,34 \text{ V} + 0,00 \text{ V} = +0,34 \text{ V}$$



$$Q = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{H}_2]}$$

De acordo com o enunciado: $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar}), \text{H}^+(\text{aq}, x \text{ mol.L}^{-1})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1,0 \text{ mol.L}^{-1})|\text{Cu(s)}$, ou seja, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \text{ mol/L}$ e $\Delta E = +0,56 \text{ V}$; $\Delta E^0 = +0,34 \text{ V}$.

A partir da aplicação destes dados na equação de Nernst, vem:

Número de mols de elétrons transferidos (n) = 2

$$Q = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{H}_2]}$$

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

$$+0,56 \text{ V} = +0,34 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{[\text{H}^+]^2}{1 \times 1}$$

$$-7,4576 = \log[\text{H}^+]^2 \Rightarrow 7,4576 = 2 \times \log[\text{H}^+]$$

$$\log[\text{H}^+] = \frac{-7,4576}{2}$$

$$\log[\text{H}^+] = -3,7288$$

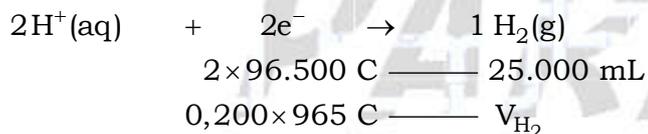
$$\underbrace{-\log[\text{H}^+]}_{\text{pH}} = 3,7288$$

$$\text{pH} \approx 3,7$$

08. Alternativa D

$$Q = i \times t$$

$$Q = 0,200 \text{ A} \times 965 \text{ s} = 0,200 \times 965 \text{ C}$$



$$V_{\text{H}_2} = \frac{0,200 \times 965 \text{ C} \times 25.000 \text{ mL}}{2 \times 96.500 \text{ C}} = 25,0 \text{ mL}$$

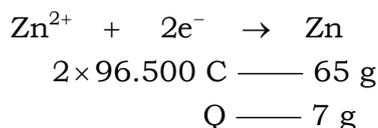
$$V_{\text{H}_2} = 25,0 \text{ mL}$$

09. Alternativa D

Quanto menor o potencial de redução, mais adequado será o metal de sacrifício, pois sofrerá oxidação com mais facilidade. De acordo com a tabela os menores potenciais de redução pertencem ao magnésio e ao potássio.

Supondo que as placas ou cravos sejam compostas por esses metais, o magnésio seria a melhor escolha, pois é menos reativo na presença de água.

10. Alternativa C



$$Q = 20.784,615 \text{ C}$$

$$i = 0,7 \text{ A}$$

$$Q = i \times t$$

$$20.784,615 = 0,7 \times t$$

$$t = 29.692,307 \text{ s}$$

$$t = 8,247863 \text{ h} = 8 \text{ h e } 14,87 \text{ min}$$

$$t \approx 8 \text{ h e } 15 \text{ min}$$

11. Alternativa A

Como (sim) significa formação de sólido sobre a placa e (não) significa nenhuma evidência dessa formação, devemos procurar o sim, ou seja, as possíveis reações com formação de um sólido, isto significa que cátion metálico reduziu e provocou a formação de um depósito sólido. Isto ocorre na primeira e na terceira linha da tabela.

| Solução | Metal | | |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|
| | Pb | Zn | Fe |
| Pb(NO ₃) ₂ (aq) | (não) | (sim) | (sim) |
| Fe(NO ₃) ₂ (aq) | (não) | (sim) | (não) |

Conclusão:

$$E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Pb}^{2+}) > E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) \text{ e } E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Fe}^{2+}) \text{ (primeira linha)}$$

$$E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Fe}^{2+}) > E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) \text{ (terceira linha)}$$

$$\text{Conclusão: } E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Pb}^{2+}) > E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Fe}^{2+}) > E_{\text{red}}^{\circ}(\text{Zn}^{2+}).$$

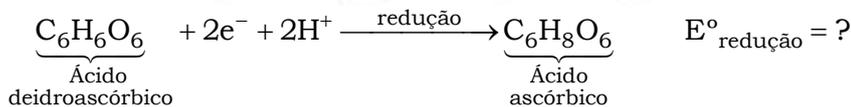
Em relação ao eletrodo de cobre, quanto menor a força eletromotriz, maior o potencial de redução do cátion presente na solução.

$$\text{F.e.m} = E_{\text{Redução (cobre)}} - E_{\text{Redução (cátion metal)}}$$

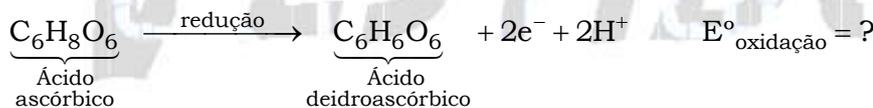
Conclusão:

$$\underbrace{\text{F.e.m (Cu - Pb)}}_{0,44 \text{ V}} < \underbrace{\text{F.e.m (Cu - Fe)}}_{0,75 \text{ V}} < \underbrace{\text{F.e.m (Cu - Zn)}}_{1,07 \text{ V}}$$

12. Alternativa B



$$\Delta E = 0,48 \text{ V} > 0. \text{ Então:}$$



$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{redução}} + E^{\circ}_{\text{oxidação}}$$

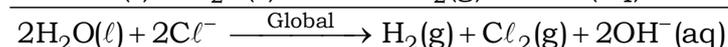
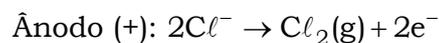
$$0,48 \text{ V} = 0,54 \text{ V} + E^{\circ}_{\text{oxidação}}$$

$$E^{\circ}_{\text{oxidação}} = -0,06 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{redução}} = +0,06 \text{ V}$$

13. Alternativa D

Eletrólise de uma solução aquosa de NaCl :



Produto secundário: H₂(g).

14. Alternativa C

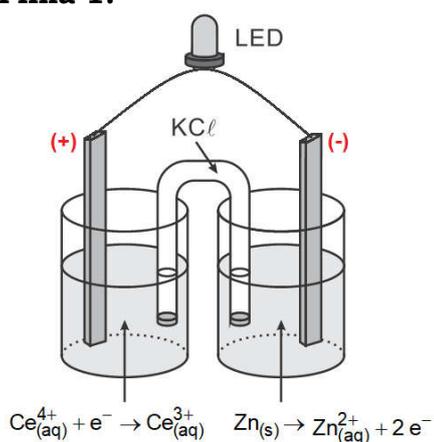
Considerando as semirreações de redução e seus respectivos potenciais mostrados no quadro deve-se procurar a maior diferença de potencial.

| Semirreação de redução | E^0 (V) |
|---------------------------------------------------|-----------------|
| $Ce_{(aq)}^{4+} + e^- \rightarrow Ce_{(aq)}^{3+}$ | +1,61 |
| $Zn_{(aq)}^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn_{(s)}$ | -0,76 (inverte) |

$$\Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$$

$$\Delta E = +1,61 - (-0,76) = +2,37 \text{ V}$$

Pilha 1:



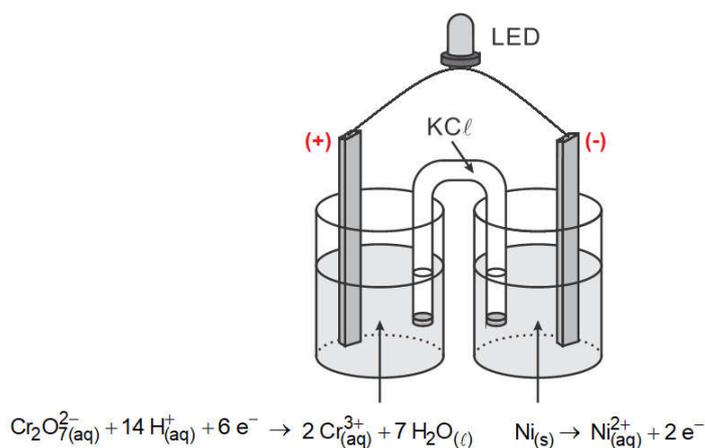
Agora, considerando as semirreações de redução e seus respectivos potenciais mostrados no quadro deve-se procurar a menor diferença de potencial.

| Semirreação de redução | E^0 (V) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14 H^+_{(aq)} + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}_{(aq)} + 7 H_2O_{(l)}$ | +1,33 |
| $Ni^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow Ni_{(s)}$ | -0,25 (inverte) |

$$\Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$$

$$\Delta E = +1,33 - (-0,25) = +1,58 \text{ V}$$

Pilha 2:



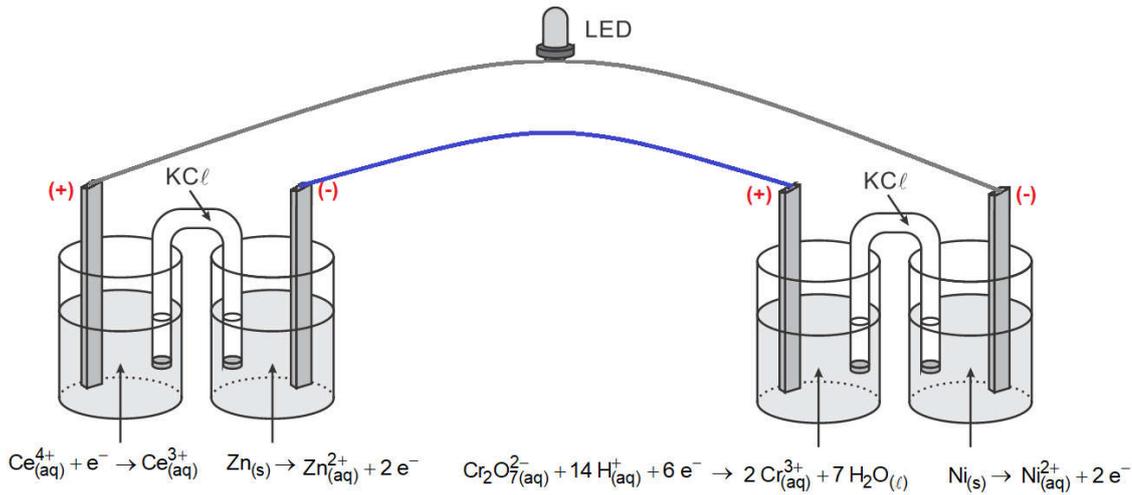
Na associação em série teremos:



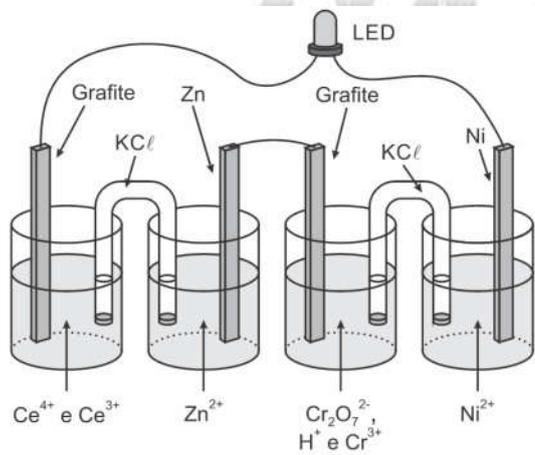
$$\Delta E_{\text{em s\u00e9rie}} = +2,37 \text{ V} + 1,58 \text{ V} = 3,95 \text{ V}$$

3,95 V > 3,60 V (O LED acende).

Ent\u00e3o, vem:

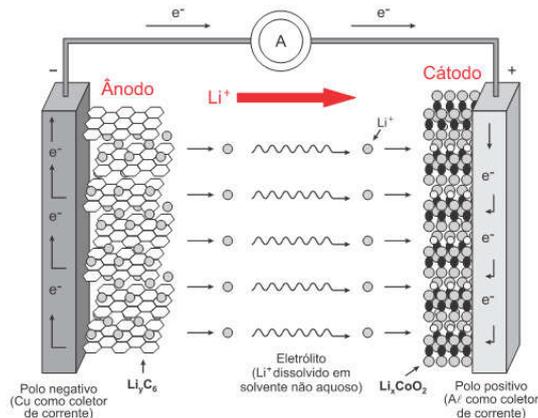


ou seja,

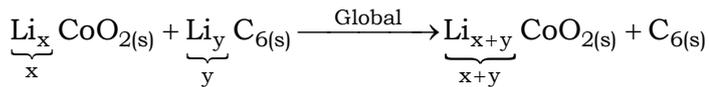
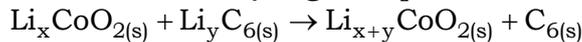


15. Alternativa B

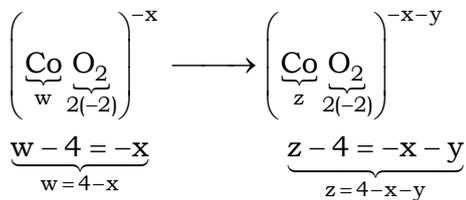
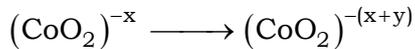
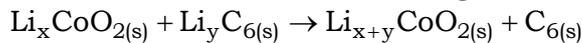
I. Correta. Durante a descarga da bateria, os \u00edons l\u00edtio se movem no sentido do \u00e2nodo para o c\u00e1todo.



II. Correta. A reação global para a descarga da bateria pode ser representada por:



III. Incorreta. Durante a descarga da bateria, no cátodo, o cobalto sofre redução.



Conclusão: $w > z$. O cobalto sofre redução.

16. Alternativa C

A ddp de uma pilha pode mudar se alterarmos a quantidade de soluto nas cubas eletrolíticas, ou seja, se alterarmos as concentrações molares das soluções eletrolíticas.

Existe uma equação matemática, denominada equação de Nernst que relaciona a ddp com as concentrações molares das soluções.

A equação de Nernst é dada por:

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

Na qual:

ΔE = ddp da pilha (25 °C; solução de qualquer concentração molar)

ΔE° = ddp da pilha (25 °C; solução de concentração 1 molar ou 1 mol/L)

0,059 = valor constante a 25° C, se a temperatura mudar este valor sofrerá alteração.

n = número de mols de elétrons transferidos durante o processo eletroquímico.

Q = quociente entre concentrações que sofrem alteração durante o funcionamento da pilha.

Conclusão: O potencial eletroquímico não depende da área da placa, de acordo com a equação de Nernst.

17. Alternativa E

De acordo com a equação de Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q, \text{ onde } Q = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}^-]^2}; n = \text{número de mols de elétrons.}$$

$$0,565 = 0,270 - 0,059 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[1,0]^2}$$

$$10 = - \log [\text{H}^+]^2$$

$$10 = - 2 \log [\text{H}^+] \Rightarrow - \log [\text{H}^+] = \frac{10}{2} \Rightarrow \text{pH} = 5$$

Comentário:

A ddp de uma pilha pode mudar se alterarmos a quantidade de soluto nas cubas eletrolíticas, ou seja, se alterarmos as concentrações molares das soluções eletrolíticas.

Existe uma equação matemática, denominada equação de Nernst que relaciona a ddp com as concentrações molares das soluções.

A equação de Nernst é dada por:

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

Na qual:

ΔE = ddp da pilha (25 °C; solução de qualquer concentração molar)

ΔE^0 = ddp da pilha (25 °C; solução de concentração 1 molar ou 1 mol/L)

0,059 = valor constante a 25° C, se a temperatura mudar este valor sofrerá alteração.

n = número de mols de elétrons transferidos durante o processo eletroquímico.

Q = quociente entre concentrações que sofrem alteração durante o funcionamento da pilha.

18. a) Teremos;

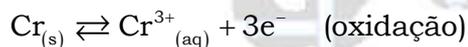
E = Potencial de eletrodo

E^0 = Potencial de eletrodo padrão

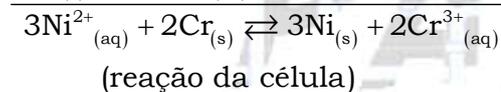
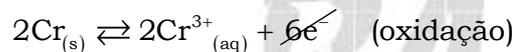
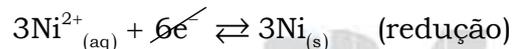
N = número de mols de elétrons envolvidos na semirreação

Q = quociente de reação da semirreação

b) Obtenção da reação da célula:



Multiplicando por 3 a primeira equação e por 2 a segunda, vem:



c) O número total de elétrons transferidos é igual a 6. Então:

$$E^0 = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$$

$$E^0 = (-0,25) - (-0,74) = +0,49 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \left(\frac{0,059}{6} \right) \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Ni}^{2+}]^3}$$

$$E = 0,49 - \left(\frac{0,059}{6} \right) \log \frac{(2,0 \times 10^{-3})^2}{(1,0 \times 10^{-4})^3} = 0,425 \text{ V}$$

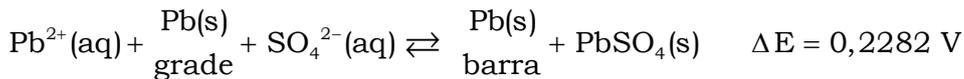
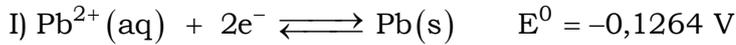
19. Alternativa A

Considerando os potenciais de redução:

$$\text{I. } E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,1264 \text{ V}$$

$$\text{II. } E^0_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}, \text{SO}_4^{2-}} = -0,3546 \text{ V}$$

O eletrodo I sofre redução, pois tem maior E^0 redução, sendo o catodo (polo positivo). O eletrodo II sofre oxidação, pois tem menor E^0 redução, sendo o anodo (polo negativo).



Ocorre um aumento de massa de PbSO_4 na superfície de II.

20. Deveremos, inicialmente, calcular os novos potenciais dos eletrodos I e II, uma vez as soluções não mais estão nas condições padrão (concentração 1 mol/L).

Isto é feito com a equação de Nernst:

$$E = E_0 - \left(\frac{R \times T}{n \times F} \right) \times \ln Q$$

$$\text{ou ainda } E = E^{\circ} - (2,303 \times R \times T / nF) \times \log Q$$

Sendo que Q é o quociente do equilíbrio da semirreação.



Na situação pedida temos:

$$E = -0,1264 - (0,0592 / 2) \cdot \log(1 / 10^{-5}) = -0,2741 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = -0,3546 \text{ V (Condição padrão)}$$

Na situação pedida temos:

$$E = -0,3546 - (0,0592 / 2) \cdot \log(10^{-5}) = -0,2069 \text{ V}$$

Nas concentrações dadas, o eletrodo II possui maior potencial de redução, logo ocorrerá a reação inversa.

$$\text{a) } \Delta E = E(\text{maior}) - E(\text{menor})$$

$$\Delta E = (-0,2068) - (-0,2737)$$

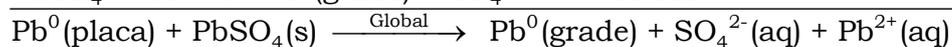
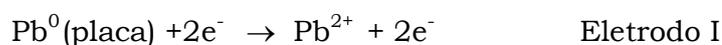
$$\Delta E = 0,0672 \text{ V.}$$

b) O ânodo será o local que ocorre a oxidação, logo será o eletrodo I.

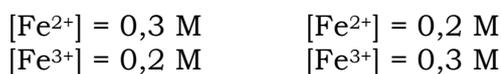
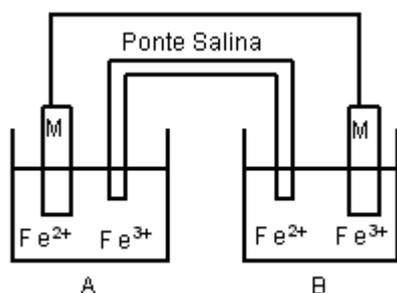
c) O polo positivo, na pilha, é o cátodo, portanto será o eletrodo II.

d) Os elétrons circulam do eletrodo I para o II.

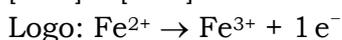
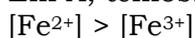
e) As reações serão:



21. Alternativa A

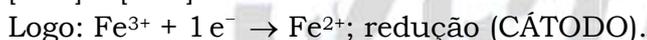
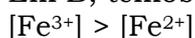


Em A, temos:



é oxidação (ÂNODO)

Em B, temos:



O fluxo de elétrons será de A para B, com isso, por convenção, o sentido da corrente será o inverso, ou seja, de B para A. Logo, I está correta.

A relação entre as concentrações molares de Fe^{3+} e Fe^{2+} terão o mesmo valor em A e B, pois:

A equação de Nernst nos dá:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

A partir das constantes dadas no início da prova, temos:

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 25^{\circ}\text{C} + 273 = 298\text{K}$$

$$F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$\ln = 2,303 \log$$

De modo que a 25 °C:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{8,31 \times 298}{9,65 \times 10^4 \times n} \times 2,303 \log Q$$

Então:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{0,059}{n} \log Q \quad (\text{i})$$

Onde $n = 1$, pois temos 1 mol de elétrons.

De acordo com a equação (i):

No eletrodo A:

$$\varepsilon_{\text{oxi A}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{oxi}} - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\varepsilon_{\text{red A}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{red A}} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{ii})$$

$$\varepsilon_{\text{red B}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{red B}} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{iii})$$

Para que $\varepsilon_{\text{red A}} = \varepsilon_{\text{red B}}$ a relação $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ tem que ser igual nas duas equações. Logo a II está correta.

Como o Fe^{2+} está sofrendo oxidação em A, sua concentração ($[\text{Fe}^{2+}]$) diminuirá, ou seja, será inferior a 0,3M do Fe^{3+} . Logo, III está correta.

Sabemos que $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{red B}} - \varepsilon_{\text{red A}}$ e que $\varepsilon^{\circ}_{\text{red A}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{red B}} = \varepsilon^{\circ}$, teremos então, de acordo com (ii) e (iii):

$$\Delta\varepsilon = \left(\varepsilon^{\circ} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}}} \right) - \left(\varepsilon^{\circ} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{A}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{A}}} \right)$$

$$\Delta\varepsilon = 0,059 \log \left(\frac{0,3}{0,2} \right) - 0,059 \log \left(\frac{0,2}{0,3} \right)$$

$$\Delta\varepsilon = 0,059 \left(\log \frac{3}{2} - \log \frac{2}{3} \right)$$

$$\Delta\varepsilon = 0,059 \times 2 \times \log \frac{3}{2}$$

$$\Delta\varepsilon = 0,118 \times \log \frac{3}{2} \text{ V} = 0,118 \times \log 1,5 \text{ V}$$

Com funcionamento da pilha, $\Delta\varepsilon$ diminui, logo, não poderá ser maior do que $0,118 \log 1,5 \text{ V}$. Logo a IV está errada.

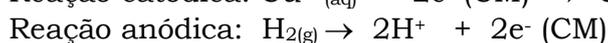
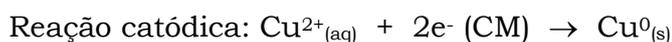
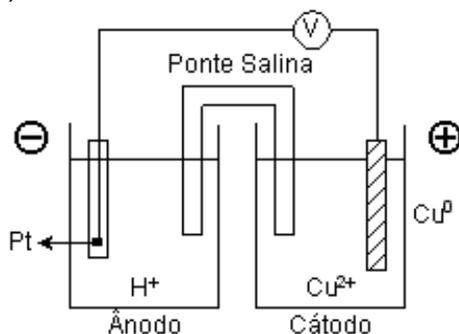
Com o passar do tempo $[\text{Fe}^{2+}]$ diminui em A e $[\text{Fe}^{3+}]$ aumenta, logo, a relação $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ aumenta em A.

Com o passar do tempo $[\text{Fe}^{2+}]$ aumenta em B e $[\text{Fe}^{3+}]$ diminui, logo, a relação $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ diminui em B. Então, a afirmação V está errada.

22. a) São necessários os materiais:

Dois béqueres, uma ponte salina com eletrólito, uma placa de cobre, uma placa de platina, fio metálico, uma solução de íons H^+ 1 mol/L, uma solução de íons Cu^{2+} 1 mol/L, gás H_2 a pressão parcial de 1 atm a 25 °C e um voltímetro.

b) Teremos:



c) Para a semirreação de redução do cobre:

$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} (\text{CM}) \longrightarrow \text{Cu}^0_{(\text{s})}$, os valores que afetam a medida do potencial são mostrados pela equação de Nernst:

$$E = E^0 - \left(\frac{R \times T}{n \times F} \right) \cdot \ln Q, \text{ onde } Q = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Ou seja:

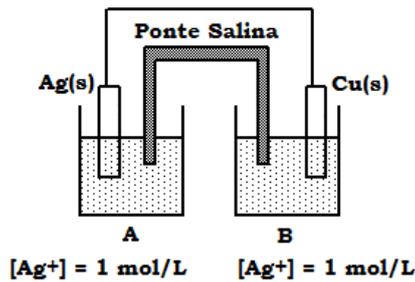
Um aumento da temperatura irá diminuir o potencial de redução.

Um aumento na concentração de $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ irá aumentar o potencial de redução.

A área do eletrodo e a concentração de cobre no condutor metálico não afetam o potencial.

23. Alternativa B.

Estado inicial:



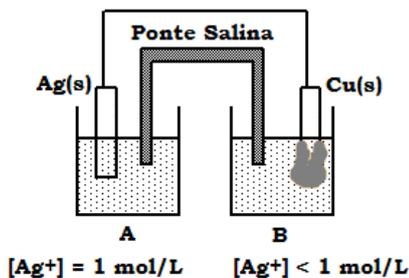
Eletrodo A não ocorre reação.

Eletrodo B ocorre a seguinte reação:

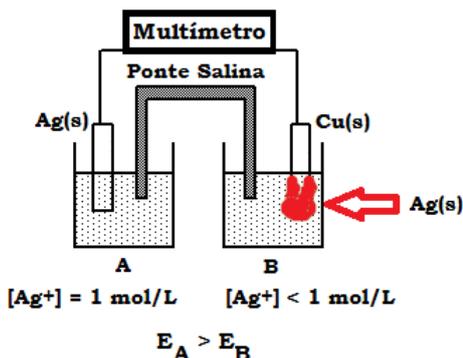


Verifica-se a deposição de prata metálica no eletrodo de cobre.

Teremos assim o quadro a seguir:



Após conectar no multímetro, vem:



Temos uma pilha com diferentes concentrações de (Ag^+) . Ocorre transferência de elétrons até igualar as concentrações e ΔE ficar igual a zero.

24. Alternativa D

Análise das alternativas:

Alternativa A. Incorreta. Substituindo os valores teremos:

$$E = 1,10 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E = 1,10 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{(0,05)}{(5)}$$

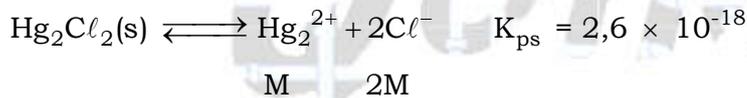
$$E = 1,16 \text{ V}$$

Alternativa B. Correta. Ao aumentar o numerador e diminuir o denominador o valor do potencial (E) irá diminuir.

Alternativa C. Correta. De acordo com a equação de Nernst, que relaciona potencial da pilha e as concentrações dos produtos e reagentes.

Alternativa D. Correta. Pois o $E > 0$.

25. a) Tem-se o seguinte equilíbrio:



$$K_{\text{ps}} = [\text{Hg}_2^{2+}] \times [\text{Cl}^-]^2$$

$$K_{\text{ps}} = M \times (2M)^2 \Rightarrow K_{\text{ps}} = 4M^3$$

$$4M^3 = 2,6 \times 10^{-18}$$

$$M^3 = \frac{2,6}{4} \times 10^{-18}$$

$$M^3 = 0,65 \times 10^{-18}$$

$$M = \sqrt[3]{0,65 \times 10^{-18}} = \sqrt[3]{0,65} \times \sqrt[3]{10^{-18}}$$

$$M = \sqrt[3]{0,65} \times 10^{-6}$$

$$\sqrt[3]{0,65} = 0,866239105 \approx 0,866$$

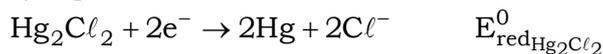
$$M = 0,866 \times 10^{-6} = 8,66 \times 10^{-7}$$

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = 8,66 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

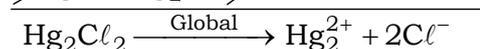
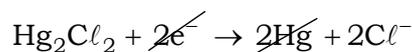
$$[\text{Cl}^-] = 2 \times 8,66 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = 17,32 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,732 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

b) Equacionando-se:



Invertendo a segunda equação, vem :



$$\Delta E^0 = E_{\text{reduçãoHg}_2\text{Cl}_2}^0 + E_{\text{oxidaçãoHg}_2^{2+}}^0$$

Utilizando-se a equação de Nernst, pode-se calcular o valor de ΔE .

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

$$\ln Q = 2,303 \log Q$$

$$\log Q = \frac{\ln Q}{2,303}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \times \frac{\ln Q}{2,303}$$

$$\Delta E = 0,0 \text{ V (equilíbrio)}$$

$$n = 2 \text{ mols de elétrons}$$

$$Q = K_{ps}$$

$$\ln K_{ps} = -40,5$$

$$0,0 = \Delta E^0 - \frac{0,059}{2} \times \frac{-40,5}{2,303}$$

$$\Delta E^0 = -0,518779852 \text{ V} \approx -0,519 \text{ V}$$

$$\Delta E^0 = E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 + E_{\text{oxidação}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0$$

$$E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0 = +0,788 \text{ V (valor não fornecido na prova)}$$

$$E_{\text{oxidação}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0 = -0,788 \text{ V}$$

$$-0,519 \text{ V} = E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 + (-0,788) \text{ V}$$

$$E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 = +0,269 \text{ V} \approx 0,27 \text{ V}$$

Como o valor de $E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0$ não foi fornecido, tem-se:

$$\Delta E^0 = -0,519 \text{ V}$$

$$\Delta E^0 = E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 + E_{\text{oxidação}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0$$

$$-0,519 \text{ V} = E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 + E_{\text{oxidação}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0$$

$$E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 = -0,519 \text{ V} - E_{\text{oxidação}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0 \quad \text{ou}$$

$$E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}^0 = -0,519 \text{ V} + E_{\text{redução}_{\text{Hg}_2^{2+}}}^0$$

26. Alternativa D

A ddp de uma pilha pode mudar se alterarmos a quantidade de soluto nas cubas eletrolíticas, ou seja, se alterarmos as concentrações molares das soluções eletrolíticas.

Existe uma equação matemática, denominada equação de Nernst que relaciona a ddp com as concentrações molares das soluções.

A equação de Nernst é dada por:

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

Na qual:

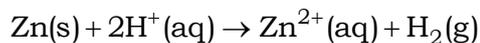
ΔE = ddp da pilha (25 °C; solução de qualquer concentração molar) = 0,64 V.

ΔE^0 = ddp da pilha (25 °C; solução de concentração 1 molar ou 1 mol/L) = 0,76 V.

0,059 = valor constante a 25° C, se a temperatura mudar este valor sofrerá alteração.

n = número de mols de elétrons transferidos durante o processo eletroquímico = 2 mols.

Q = quociente entre concentrações que sofrem alteração durante o funcionamento da pilha.



$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \times p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1 \times 1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$Q = \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

Aplicando a equação de Nernst, teremos:

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

$$0,64 = 0,76 - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$-0,12 = -0,0295 \times \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = \frac{0,12}{0,0295} = 4,068$$

$$\frac{1}{[\text{H}^+]^2} = 10^{4,068}$$

Fazendo $4,068 \approx 4$, vem:

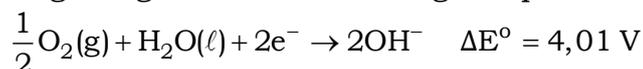
$$\frac{1}{[\text{H}^+]^2} = 10^4$$

$$[\text{H}^+]^2 = 10^{-4}$$

$$\sqrt{[\text{H}^+]^2} = \sqrt{10^{-4}}$$

$$[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

27. a) Equação química balanceada da semirreação que representa o processo de redução de oxigênio gasoso em meio de água líquida neutra e aerada:



b) Determinação do potencial de eletrodo (V_{EPH}), à temperatura de 25°C (298 K), da semirreação obtida no item (a):

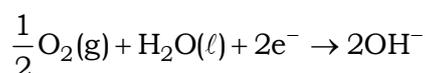
A Equação de Nernst (homenagem ao alemão Walter Nernst que deduziu esta equação em 1889) é dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

Com esta equação pode-se calcular a tensão produzida a partir dos valores de ε^0 (potencial padrão) dos eletrodos envolvidos e das concentrações apropriadas (no caso de gases as pressões parciais).

Então:

$$\varepsilon^0 = 0,401 \text{ V}; p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}; n = 2 \text{ mols.}$$



$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{OH}^-]^2}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\varepsilon = 0,401 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{(10^{-7})^2}{0,2^{1/2}}$$

$$\varepsilon = 0,401 - \frac{0,0592}{2} \log \left((10^{-7})^2 \times 0,2^{-1/2} \right)$$

$$\varepsilon = 0,401 - \frac{0,0592}{2} \log \left(10^{-14} \times 0,2^{-1/2} \right)$$

$$0,2 = 10^{(0,30-1)}$$

$$\varepsilon = 0,401 - \frac{0,0592}{2} \log \left(10^{-14} \times \left(10^{(0,30-1)} \right)^{-1/2} \right)$$

$$\varepsilon = 0,401 - \frac{0,0592}{2} \log \left(10^{-14} \times \left(10^{(-0,7)} \right)^{-1/2} \right)$$

$$\varepsilon = 0,401 - \frac{0,0592}{2} \log \left(10^{-14} \times 10^{+0,35} \right)$$

$$\varepsilon = 0,401 - \frac{0,0592}{2} \log 10^{-13,65}$$

$$\varepsilon = 0,401 - \frac{0,0592}{2} \log 10^{-13,65} = 0,401 + 0,40404 = 0,80504$$

$$\varepsilon = 0,80504 \text{ V} \approx 0,805 \text{ V}$$

c) Cálculo da variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) da semirreação eletroquímica do item (a):

A variação de energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = -n \times F \times \varepsilon^0$$

$$\Delta G = -2 \times 96.500 \times 0,401$$

$$\Delta G = 77.393 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 77,393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

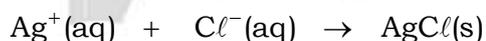
$$\Delta G \approx 77,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

28. a) Teremos:

$$[\text{AgCl}] = 0,015 \text{ mol/L}; V_{\text{solução}} = 40 \text{ mL}$$

$$1000 \text{ mL} \text{ ———— } 0,015 \text{ mol Ag}^+$$

$$40 \text{ mL} \text{ ———— } 0,0006 \text{ mol Ag}^+$$



$$0,0006 \text{ mol} \quad 0,0006 \text{ mol}$$

$$[\text{KCl}] = 0,010 \text{ mol/L}$$

$$1000 \text{ mL} \text{ ———— } 0,010 \text{ mol Cl}^-$$

$$V \text{ ———— } 0,0006 \text{ mol Cl}^-$$

$$V = 60 \text{ mL}$$

b) Para Ag^+ , vem:



Aplicando a Equação de Nernst para esta semirreação, teremos:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \times \ln Q, \text{ onde } Q = \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

Dado: $E^{\circ} = +0,80 \text{ V}$; $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $1F = 96.500 \text{ C}$; $T = 25^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K}$

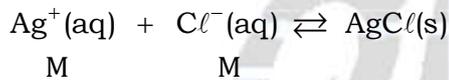
$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times \ln \frac{1}{e^{-5}}$$

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times 5 = +0,80 - 0,12837 = 0,67163$$

$$E = 0,67 \text{ V}$$

c) Cálculo do potencial no ponto de equivalência onde os cátions Ag^+ e os ânions Cl^- são proporcionais.

Dado: Constante do produto de solubilidade (K_{ps}) do cloreto de prata: $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$.



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = M$$

$$1,8 \times 10^{-10} = M \times M$$

$$M^2 = 1,8 \times 10^{-10} \Rightarrow M = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}}$$

$$[\text{Ag}^+] = M = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-10}}$$

Sabemos que: $E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \times \ln Q, \text{ onde } Q = \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

Dado: $E^{\circ} = +0,80 \text{ V}$; $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $1F = 96.500 \text{ C}$; $T = 25^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K}$;

$\ln 2 = 0,693$; $\ln 3 = 1,099$; $\ln 5 = 1,609$.

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times \ln \frac{1}{\sqrt{1,8 \times 10^{-10}}}$$

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times \ln \frac{1}{(1,8 \times 10^{-10})^{\frac{1}{2}}}$$

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times \ln (1,8 \times 10^{-11})^{\frac{1}{2}}$$

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times \ln (1,8 \times 10^{-11})^{-0,5}$$

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times (-0,5) \ln (1,8 \times 10^{-11})$$

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times (-0,5) [\ln 1,8 + \ln 10^{-11}]$$

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times (-0,5) [\ln 1,8 - 11 \ln 10]$$

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times (-0,5) [\ln (2 \times 3^2) - 11 \ln (2 \times 5)]$$

$$E = +0,80 + 0,012837 [\ln(2 \times 3^2) - 11 \ln(2 \times 5)]$$

$$E = +0,80 + 0,012837 [(\ln 2 + 2 \ln 3) - 11(\ln 2 + \ln 5)]$$

$$E = +0,80 + 0,012837 [(0,693 + 2 \times 1,099) - 11(0,693 + 1,609)]$$

$$E = +0,80 + 0,012837 [(2,891) - 11(2,302)]$$

$$E = +0,80 + 0,012837 [(2,891) - 25,322]$$

$$E = +0,80 + 0,012837 [-22,431] = 0,512053 \text{ V}$$

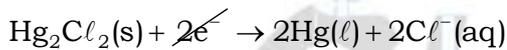
$$E = +0,51205 \text{ V}$$

29. Alternativa C

Dados:

$$\varepsilon_{\text{H}_2}^{\circ} = 0,00 \text{ V}; \quad \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0,28 \text{ V}$$

Teremos as seguintes reações de oxirredução:



$$\varepsilon_{\text{célula}} = \varepsilon_{\text{H}_2} + \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} \quad (\text{I})$$

Equação de Nernst para o eletrodo de H_2 :

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = \varepsilon_{\text{H}_2}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \times \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

Para $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ e $n = 2 \text{ mols de elétrons}$, vem:

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = 0,00 - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{[\text{H}^+]^2}{1}$$

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = 2 \left(-\frac{0,059}{2} \right) \times \log[\text{H}^+] \quad (\text{II})$$

Substituindo (II) em (I):

$$\varepsilon_{\text{célula}} = 0,059 \times (-\log[\text{H}^+]) + \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

$$0,45 = 0,059 \times \text{pH} + 0,28$$

$$\text{pH} = \frac{0,45 - 0,28}{0,059} = 2,88 \approx 2,9$$

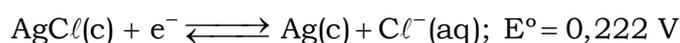
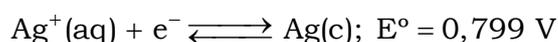
30. Alternativa B

Neste caso deve-se aplicar a equação de Nernst:

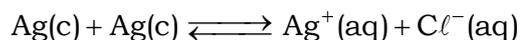
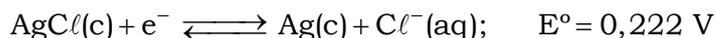
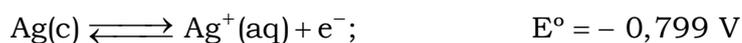
$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \times \log Q; \text{ onde } n = 1 \text{ mol.}$$

$$0 = \Delta E^{\circ} - 0,059 \times \log K_{\text{ps}}$$

Cálculo da variação de potencial:



Então:



$$\Delta E = -0,799 + 0,222 = -0,577 \text{ V}$$

$$0 = \Delta E^\circ - 0,059 \times \log K_{\text{PS}}$$

$$0 = -0,577 - 0,059 \times \log K_{\text{PS}}$$

$$\frac{+0,577}{-0,059} = \log K_{\text{PS}} \Rightarrow -9,779 = \log K_{\text{PS}}$$

Arredondando ($-9,779 \approx -10$), vem:

$$-10 = \log K_{\text{PS}} \Rightarrow K_{\text{PS}} = 10^{-10}$$

$$K_{\text{PS}} = 1 \times 10^{-10}$$

31. Alternativa E

O potencial de equilíbrio do eletrodo Al^{3+}/Al , em volt, é pedido na escala do eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre e não na escala do hidrogênio.

Na escala do hidrogênio, foi dado:

$$E_{\text{CuSO}_4/\text{Cu}}^\circ = 0,310 \text{ V}$$

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

$$\Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$$

$$\Delta E = 0,310 \text{ V} - (-1,67 \text{ V}) \Rightarrow \Delta E = +1,98 \text{ V}$$

$$\Delta E \text{ (na escala do hidrogênio)} = \Delta E \text{ (na escala do cobre - sulfato de cobre)} = +1,98 \text{ V}$$

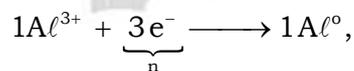
$$E_{\text{CuSO}_4/\text{Cu}}^\circ = 0,000 \text{ V} \text{ (referência; padrão)}$$

$$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ = ?$$

$$\Delta E = \underbrace{E_{\text{CuSO}_4/\text{Cu}}^\circ}_{\text{Redução}} - \underbrace{E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ}_{\text{Redução}}$$

$$1,98 = 0,000 \text{ V} - E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ \Rightarrow E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^\circ = -1,98 \text{ V}$$

Utilizando a equação de Nernst para a semirreação $1\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow 1\text{Al}^0$, vem:



$$n = 3; \quad [\text{Al}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \times \log Q \Rightarrow E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \times \log \frac{1}{[\text{Al}^{3+}]}$$

$$E = -1,98 - \frac{0,059}{3} \times \log \frac{1}{10^{-3}}$$

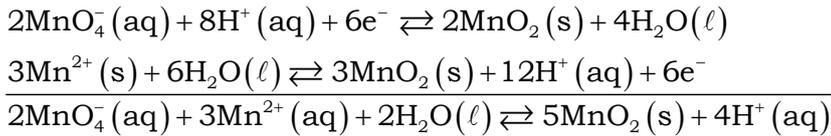
$$E = -1,98 - \frac{0,059}{3} \times \log 10^3$$

$$E = -1,98 - \frac{0,059}{3} \times 3$$

$$E = -1,98 - 0,059 = -2,039 \text{ V}$$

$$E = -2,04 \text{ V}$$

32. Teremos:



A diferença de potencial é dada por $\Delta E = 1,70 - 1,23 = 0,47 \text{ V}$

Utilizando a equação de Nernst, vem:

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

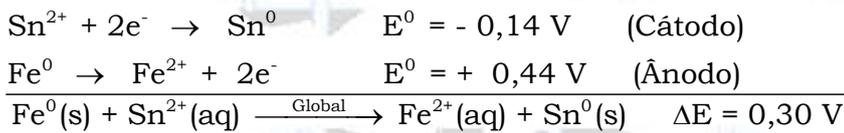
$$0 = +0,47 - \frac{0,059}{6} \times \log K \Rightarrow \frac{0,059}{6} \times \log K = 0,47$$

$$\log K = \frac{0,47}{0,059} \times 6 \Rightarrow \log K = 47,796$$

$$\log K = 47,8$$

$$K = 10^{47,8}$$

33. Teremos:



ΔE diminui conforme o íon citrato reage com o íon estano (Sn^{2+}).
Quando ΔE alcançar o valor zero, o estanho se comportará como um anodo.
Pela Equação de Nernst, teremos:

$$\Delta V = \Delta V^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$0 = 0,30 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$\log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 10,17$$

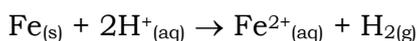
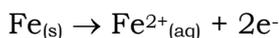
Portanto, $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 10^{10,17}$ ou $\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{-10,17}$

Ocorrerá a inversão de polaridade, ou seja, o eletrodo de estanho passará a se comportar como ânodo para valores menores que $10^{-10,17}$.

34. Alternativa D

Comparando os potenciais de redução do hidrogênio e do ferro, percebemos que o do hidrogênio é maior: $0,000 \text{ V} > -0,440 \text{ V}$.

Então:



$$\Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$$

$$\Delta E = 0,000 \text{ V} - (-0,440 \text{ V}) = +0,440 \text{ V}$$

Agora utilizaremos a equação de Nernst, que relaciona a ddp da pilha com as concentrações molares das soluções nas quais os eletrodos estão imersos:

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

Onde:

ΔE = ddp da pilha a 25 °C com solução de concentração molar diferente de 1 M.

ΔE^0 = ddp da pilha com solução de concentração 1 M.

0,059 = valor constante a 25 °C, porém pode mudar com a temperatura.

n = número de mols de elétrons transferidos no processo.

Q = quociente entre as concentrações relacionadas, semelhante à constante de equilíbrio.

A partir da equação global da pilha:



$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2}$$

Como foi dada a pressão parcial do hidrogênio e $p(\text{H}_2) = k[\text{H}_2] \Rightarrow [\text{H}_2] = \frac{p(\text{H}_2)}{k'}$

$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2 \cdot k'} \Rightarrow K \cdot k' = \frac{[\text{Fe}^{2+}]p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

$$Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ M} \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ M}; p(\text{H}_2) = 1,0 \text{ atm.}$$

A força eletromotriz medida a 25 °C é igual a 0,292 V (ΔE). O número de elétrons transferidos é igual a 2, ou seja, n = 2. Utilizando a equação de Nernst, teremos:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

$$0,292 = 0,440 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1 \cdot 1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\frac{(0,292 - 0,440) \cdot 2}{-0,059} = \log 1 - 2 \log [\text{H}^+]$$

$$+ 5,0169 = - 2 \log [\text{H}^+]$$

$$- \log [\text{H}^+] = 2,5085$$

$$\text{pH} = 2,50$$

35. Alternativa D

Dados:

$$E_{O_2/H_2O}^{\circ} = 1,23 \text{ V (EPH);}$$

$$E_{O_2/OH^-}^{\circ} = 0,40 \text{ V (EPH).}$$

A partir dos dados, vem:



Eletrodo I: fio de platina em contato com 500 mL de solução aquosa $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de potássio. Admite-se que a temperatura desse sistema eletroquímico é mantida constante e igual a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e que a pressão parcial do oxigênio gasoso (P_{O_2}) dissolvido é igual a 1 atm.

Estas informações permitem o cálculo do potencial de redução do eletrodo I:



$$P_{O_2} = 1 \text{ atm; } n = 2; [OH^-] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

$$E_{\text{eletrodo I}} = E^{\circ} - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{[OH^-]^2}{(P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}$$

$$E_{\text{eletrodo I}} = 0,40 - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{(0,010)^2}{(1)^{\frac{1}{2}}} = 0,40 + 0,118 \Rightarrow E_{\text{eletrodo I}} = 0,518 \text{ V}$$

Eletrodo II: fio de platina em contato com 180 mL de solução aquosa $0,225 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido perclórico adicionado a 320 mL de solução aquosa $0,125 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio.

Estas informações permitem o cálculo do potencial de redução do eletrodo II a partir do equacionamento da reação entre o ácido ($HClO_4$) e a base ($NaOH$) descobrindo o excesso de cátions H^+ :

$$[HClO_4] = 0,225 \text{ mol.L}^{-1}; V = 180 \text{ mL} = 0,180 \text{ L}$$

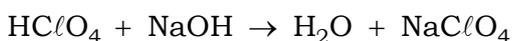
$$n_{HClO_4} = [HClO_4] \times V$$

$$n_{HClO_4} = 0,225 \times 0,180 = 0,0405 \text{ mol}$$

$$[NaOH] = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}; V = 320 \text{ mL} = 0,320 \text{ L}$$

$$n_{NaOH} = [NaOH] \times V$$

$$n_{NaOH} = 0,125 \times 0,320 = 0,040 \text{ mol}$$

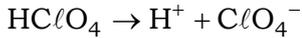


$$1 \text{ mol} \text{ --- } 1 \text{ mol}$$

$$\underbrace{0,405 \text{ mol}} \text{ --- } 0,040 \text{ mol}$$

excesso

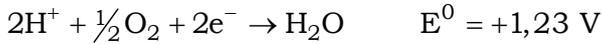
$$n_{HClO_4} (\text{excesso}) = 0,405 - 0,040 = 0,0005 \text{ mol}$$



$$n_{\text{HClO}_4} = n_{\text{H}^+} = 0,0005 \text{ mol}$$

$$V = 180 \text{ mL} + 320 \text{ mL} = 500 \text{ mL} = 0,5 \text{ L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{n}{V} = \frac{0,0005}{0,5} = 0,001 \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$



$$p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}; n = 2; [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \times \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2 \times (p_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \times \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2 \times (p_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

$$E = 1,23 - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{1}{[10^{-3}]^2 \times (1)^{1/2}} = 1,23 - 0,177$$

$$E = 1,053 \text{ V}$$

Cálculo da força eletromotriz:

$$\Delta E = E_{\text{red (maior)}} - E_{\text{red (menor)}}$$

$$\Delta E = 1,053 - 0,518 = 0,535 \text{ V}$$

$$\Delta E \approx 0,53 \text{ V}$$

36. Alternativa C

Dado: $\log 2 = 0,3$.

ELETRODO I: chapa retangular de zinco metálico, parcialmente mergulhada em uma solução aquosa $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de zinco. $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$ (EPH), então:



$$[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; n = 2$$

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

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

$$E = -0,76 - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{1}{(1,0 \times 10^{-3})} \Rightarrow E = -0,85 \text{ V}$$

ELETRODO II: chapa retangular de platina metálica, parcialmente mergulhada em uma solução aquosa de ácido clorídrico de $\text{pH} = 2$, isenta de oxigênio e sob pressão parcial de gás hidrogênio de $0,5 \text{ atm}$.

Dado: $\log 2 = 0,3$



$$\text{pH} = 2 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; p_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ atm}$$

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

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \times \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$E = 0,00 - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{0,5}{(10^{-2})^2} = -0,11 \text{ V}$$

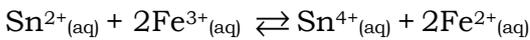
Cálculo da força eletromotriz:

$$\Delta E = E_{\text{red (maior)}} - E_{\text{red (menor)}}$$

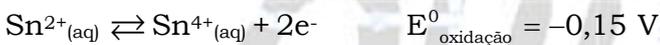
$$\Delta E = -0,11 - (-0,85) = +0,74 \text{ V}$$

$$\Delta E = 0,74 \text{ V}$$

37. Alternativa A



$$E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ V} \Rightarrow E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} = -0,15 \text{ V}$$



$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,76 \text{ V}$$



$$\Delta E = E^0_{\text{red maior}} - E^0_{\text{red menor}} = 0,76 - (0,15) = 0,61 \text{ V ou}$$

$$\Delta E = E^0_{\text{redução}} + E^0_{\text{oxidação}} = +0,76 + (-0,15) = 0,61 \text{ V}$$

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

$$n = 2; \Delta E = 0; Q = K$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \times \log Q \Rightarrow 0 = 0,61 - \frac{0,059}{2} \times \log K$$

$$\log K = 21 \Rightarrow K = 10^{21}$$

38. a) A solução saturada apresenta maior concentração de íons Cl^- , conseqüentemente o potencial de redução será menor.



Podemos observar isto utilizando a equação de Nernst:

$$E = E^0 - \left(\frac{0,0592}{1}\right) \times \log[\text{Cl}^-] \Rightarrow E' = E^0 - \left(\frac{0,0592}{1}\right) \times \log[\text{Cl}^-] \uparrow (E' < E)$$

b) O potencial do eletrodo do lado esquerdo será menor do que o do eletrodo nas condições padrão. Temos: $\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}(\ell)$, então:

$$[\text{Hg}^{2+}]_{\text{padrão}} = 1,00 \text{ mol/L}; [\text{Hg}^{2+}] = 0,002 \text{ mol/L} (0,002 \text{ mol/L} < 1,00 \text{ mol/L})$$

$$E = E^0 - \left(\frac{0,0592}{2}\right) \times \log \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} \Rightarrow E' = E^0 - \left(\frac{0,0592}{2}\right) \times \log \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} \downarrow (E' < E)$$

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

c) Eletrodo da esquerda é o cátodo (redução) e o eletrodo da direita é o ânodo (oxidação).



$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$\Delta E = \underset{\text{padrão}}{0} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{esquerda}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{direita}}}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{direita}} > [\text{Cl}^-]_{\text{esquerda}} \Rightarrow \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{esquerda}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{direita}}} < 1 \Rightarrow \ln Q < 0.$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \underbrace{\ln Q}_{< 0} \Rightarrow \Delta E \text{ aumenta com a elevação da temperatura.}$$

