

QUESTÕES RESOLVIDAS DE EQUAÇÃO DE NERNST

01. (ITA 2013) 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<sup>-1</sup> de cloreto de cobre
- diminui se amônia é acrescentada à solução eletrolítica.
  - diminui se a concentração do cloreto de cobre na solução eletrolítica for diminuída.
  - duplica se a área da placa de cobre imersa na solução eletrolítica for duplicada.
  - permanece inalterado se nitrato de potássio for adicionado à solução eletrolítica tal que sua concentração nesta solução seja 1 mmol·L<sup>-1</sup>.
  - aumenta se a concentração de íons de cobre for aumentada na solução eletrolítica.

**Resolução:**

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:

$\Delta E$  = ddp da pilha (25 °C; solução de qualquer concentração molar)

$\Delta E^\circ$  = ddp da pilha (25 °C; solução de concentração 1 molar ou 1 mol/L)

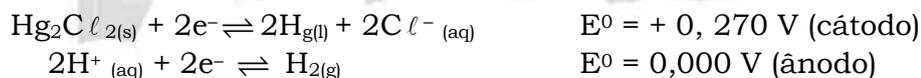
0,059 = valor constante a 25° C, se a temperatura mudar este valor sofrerá alteração.

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.

02. (Ufc 2010) O pH é um dos parâmetros físico-químicos utilizados no monitoramento ambiental de lagos e rios. Este parâmetro pode ser medido experimentalmente montando-se uma célula galvânica com um eletrodo de hidrogênio (ânodo), sendo a pressão do gás hidrogênio igual a 1,0 bar, e com um eletrodo de calomelano (cátodo), com a concentração de cloreto igual a 1,0 mol L<sup>-1</sup>. As semirreações e os respectivos valores de potenciais de eletrodo padrão para os dois eletrodos são dados abaixo. Assinale a alternativa que corretamente indica o pH de uma solução aquosa em que o potencial de eletrodo da célula medido experimentalmente a 298,15 K foi de 0,565 V.



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

**Resolução:**

Alternativa E

De acordo com a equação de Nernst:

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

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

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

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

**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:

$\Delta E$  = ddp da pilha (25 °C; solução de qualquer concentração molar)

$\Delta E^0$  = 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.

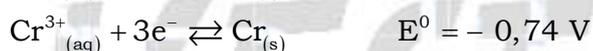
n = número de mols de elétrons transferidos durante o processo eletroquímico.

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

**03.** (Uff 2012) O valor do potencial padrão de redução é determinado, levando-se em consideração os parâmetros concentração (soluções iônicas 1,0 mol/L), pressão (1,0 atm) e temperatura (25° C). Sabe-se que há variação no valor do potencial da semirreação quando há variação na concentração das espécies que constituem a semirreação. Quando isso ocorre, a equação de Nernst pode ser utilizada para calcular a fem para os valores de diferentes concentrações.

a) Pede-se definir os termos  $E$ ,  $E^0$ ,  $n$ ,  $Q$ , considerando que em termos gerais tem-se  $E = E^0 - (0,059/n) \log Q$ .

b) Escreva a reação da célula, sabendo-se que uma determinada célula utiliza as seguintes semirreações:



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

**Resolução:**

a) Teremos;

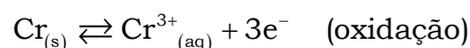
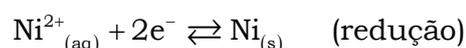
$E$  = Potencial de eletrodo

$E^0$  = Potencial de eletrodo padrão

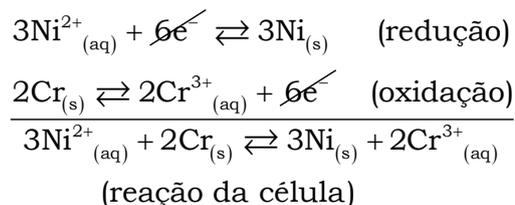
$N$  = número de mols de elétrons envolvidos na semi-reação

$Q$  = quociente de reação da semi-reação

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:

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

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

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

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

**04.** (Ita 2002) Um elemento galvânico é constituído pelos eletrodos abaixo especificados e separados por uma ponte salina.

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

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

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

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

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 massa de sulfato de chumbo sólido na superfície do ELETRODO II aumenta.
- A concentração de íons sulfato na solução aquosa do ELETRODO II aumenta.
- O ELETRODO I é o pólo negativo.
- O ELETRODO I é o anodo.
- A concentração de íons chumbo na solução aquosa do ELETRODO I aumenta.

**Resolução:**

Alternativa A

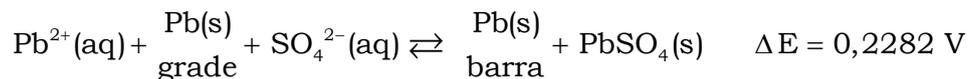
Considerando os potenciais de redução:

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

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

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  $\text{PbSO}_4$  na superfície de II.

**05.** (Ita 2002) Um elemento galvânico é constituído pelos eletrodos a seguir:

ELETRODO I: placa de chumbo metálico mergulhada em uma solução aquosa  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  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  $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

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

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

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

Considere que a temperatura permanece constante e igual a  $25^\circ\text{C}$ .

- Determine a força eletromotriz deste novo elemento galvânico. Mostre os cálculos realizados. Agora, considerando que circula corrente elétrica no novo elemento galvânico, responda:
- Qual dos eletrodos, ELETRODO I ou ELETRODO II, será o ânodo?
- Qual dos eletrodos será o polo positivo do novo elemento galvânico?
- Qual o sentido do fluxo de elétrons que circula no circuito externo?
- Escreva a equação química balanceada da reação que ocorre neste novo elemento galvânico.

### Resolução:

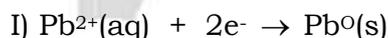
Deveremos, inicialmente, calcular os novos potenciais dos eletrodos I e II, uma vez as soluções não mais estão nas condições padrão (concentração  $1 \text{ mol/L}$ ).

Isto é feito com a equação de Nernst:

$$E = E_0 - (R.T/n.F).\ln Q$$

$$\text{ou ainda } E = E_0 - (2,303.R.T/nF).\log Q$$

Sendo que  $Q$  é o quociente do equilíbrio da semi-reação.



$$E_0 = -0,1264 \text{ V (Condição padrão)}$$

Na situação pedida temos:

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



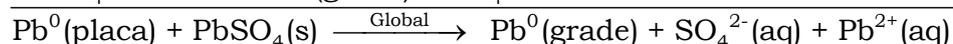
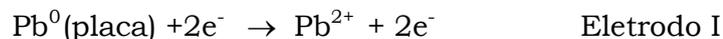
$$E_0 = -0,3546 \text{ V (Condição padrão)}$$

Na situação pedida temos:

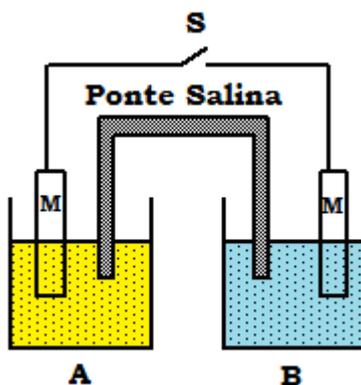
$$E = -0,3546 - (0,0592/2).\log(10^{-5}) = -0,2069 \text{ V}$$

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

- 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:



**06.** (Ita 2003) 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  $\text{Fe}^{2+}$  e  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  em  $\text{Fe}^{3+}$ . O semi-elemento B contém uma solução aquosa, também isenta de oxigênio,  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  em  $\text{Fe}^{2+}$  e  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  em  $\text{Fe}^{3+}$ . M é um condutor metálico (platina). A temperatura do elemento galvânico é mantida constante num valor igual a  $25^\circ\text{C}$ . A partir do instante em que a chave "S" é fechada, considere as seguintes afirmações:



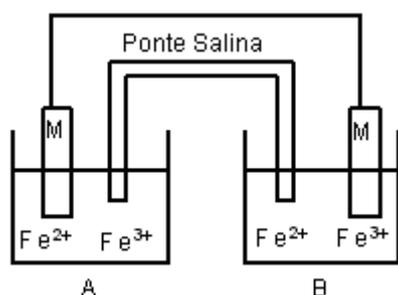
- I. O sentido convencional de corrente elétrica ocorre do semi-elemento B para o semi-elemento A.
- II. Quando a corrente elétrica for igual a zero, a relação de concentrações  $[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})] / [\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]$  tem o mesmo valor tanto no semi-elemento A como no semi-elemento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

Das afirmações feitas, estão CORRETAS

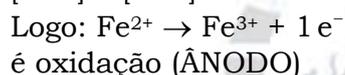
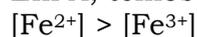
- a) apenas I, II e III.  
 b) apenas I, II e IV.  
 c) apenas III e V.  
 d) apenas IV e V.  
 e) todas.

**Resolução:**

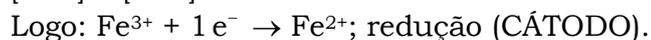
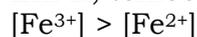
Alternativa A



Em A, temos:



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<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> 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:

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

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

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

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

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:

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

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

De acordo com a equação (i):

No eletrodo A:

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

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

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

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

Sabemos que  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{red B}} - \varepsilon_{\text{red A}}$

e que  $\varepsilon^0_{\text{red A}} = \varepsilon^0_{\text{red B}} = \varepsilon^0$ , teremos então,:

de acordo com (ii) e (iii):

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

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

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

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

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

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.

**07.** (Ita 2004) Descreva os procedimentos utilizados na determinação do potencial de um eletrodo de cobre  $\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ . 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 pólos 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.

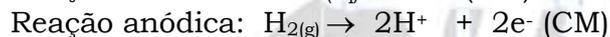
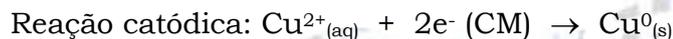
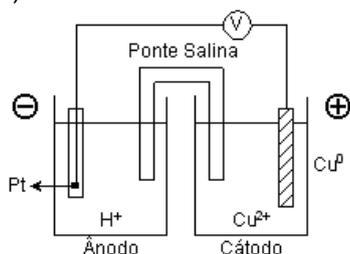
C) A explicação de como um aumento do valor das grandezas seguintes afeta o potencial do eletrodo de cobre (Aumenta? Diminui? Não altera?): área de eletrodo, concentração de cobre no condutor metálico, concentração de íons cobre no condutor eletrolítico e temperatura.

**Resolução:**

a) São necessários os materiais:

Dois bêqueres, 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 semi-reação de redução do cobre:

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

$$E = E^0 - (RT/nF) \cdot \ln Q, \text{ onde } Q = 1/[Cu^{2+}]$$

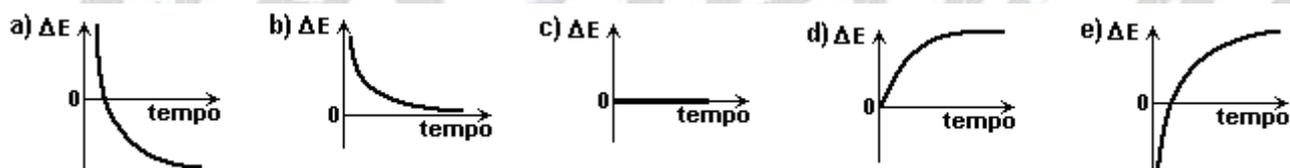
Ou seja:

Um aumento da temperatura irá diminuir o potencial de redução.

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

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

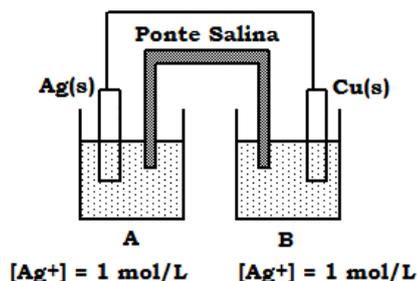
**08.** (Ita 2005) Dois copos (A e B) contem solução aquosa 1 mol.L<sup>-1</sup> em nitrato de prata e estão conectados entre si por uma ponte salina. Mergulha-se parcialmente um fio de prata na solução contida no copo A. Conectando-o a um fio de cobre mergulhado parcialmente na solução contida no copo 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.



**Resolução:**

Alternativa B.

Estado inicial:



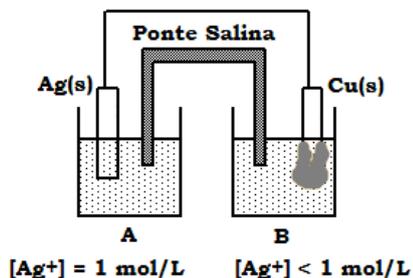
Eletrodo A não ocorre reação.

Eletrodo B ocorre a seguinte reação:

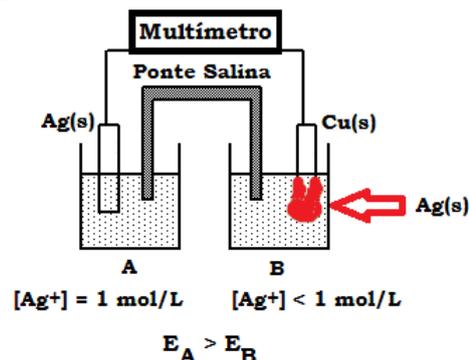


Verifica-se a deposição de prata metálica no eletrodo de cobre.

Teremos assim o quadro a seguir:



Após conectar no multímetro, vem:



Temos uma pilha com diferentes concentrações de  $(\text{Ag}^+)$ . Ocorre transferência de elétrons até igualar as concentrações e  $\Delta E$  ficar igual a zero.

**09.** (Unimontes 2011) 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  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  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.

**Resolução:**

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  $E > 0$ .

**10.** (ITA 2016) 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<sup>-1</sup>, de Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> e de Cl<sup>-</sup> numa solução aquosa saturada de calomelano.

b) o potencial padrão de um eletrodo de calomelano.

**Resolução:**

a) Tem-se o seguinte equilíbrio:



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

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

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

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

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

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

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

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

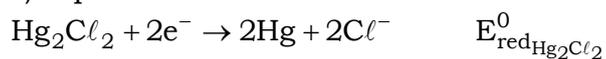
$$\text{M} = 0,866 \times 10^{-6} = 8,66 \times 10^{-7}$$

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

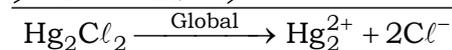
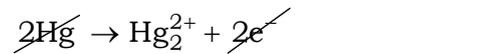
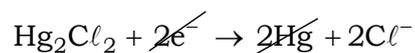
$$[\text{Cl}^-] = 2 \times 8,66 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = 17,32 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

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

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  $\Delta E$ .

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

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

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

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

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

$$n = 2 \text{ mols de elétrons}$$

$$Q = K_{ps}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$-0,519 \text{ V} = E_{\text{reduçãoHg}_2\text{Cl}_2}^0 + E_{\text{oxidaçãoHg}_2^{2+}}^0$$

$$E_{\text{reduçãoHg}_2\text{Cl}_2}^0 = -0,519 \text{ V} - E_{\text{oxidaçãoHg}_2^{2+}}^0 \quad \text{ou}$$

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

11. (ITA 2015) É de 0,76 V a força eletromotriz padrão,  $E^\circ$ , 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  $\text{Zn}^{2+}$  igual a  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  e pressão de  $\text{H}_2$  de 1,0 bar, a  $25^\circ\text{C}$  foi verificado que a força eletromotriz da célula eletroquímica é de 0,64 V. Nestas condições, assinale a concentração de íons  $\text{H}^+$  em  $\text{mol.L}^{-1}$ .

- a)  $1,0 \times 10^{-12}$
- b)  $4,2 \times 10^{-4}$
- c)  $1,0 \times 10^{-4}$
- d)  $1,0 \times 10^{-2}$
- e)  $2,0 \times 10^{-2}$

**Resolução:**

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:

$\Delta E$  = ddp da pilha ( $25^\circ\text{C}$ ; solução de qualquer concentração molar) = 0,64 V.

$\Delta E^0$  = ddp da pilha ( $25^\circ\text{C}$ ; solução de concentração 1 molar ou 1 mol/L) = 0,76 V.

0,059 = valor constante a  $25^\circ\text{C}$ , 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:

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

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

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

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

**12.** (Ita 2014) Água líquida neutra (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 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 °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 ( $V_{\text{EPH}}$ ), à temperatura de 25 °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 ( $\Delta G^\circ$ ) da semirreação eletroquímica do item (a).

São dados:

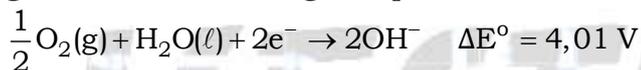
$$E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 V_{\text{EPH}} \quad V_{\text{EPH}} = \text{volt na escala padrão do hidrogênio}$$

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

Dado do cabeçalho: 1 F = 96.500 C.

**Resolução:**

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 ( $V_{\text{EPH}}$ ), à temperatura de 25 °C (298 K), da semirreação obtida no item (a):

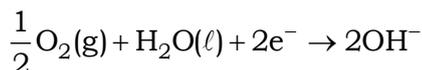
A Equação de Nernst (homenagem ao alemão Walter Nernst que deduziu esta equação em 1889) é dada por:

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

Com esta equação pode-se calcular a tensão produzida a partir dos valores de  $\varepsilon^0$  (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 ( $\Delta G^\circ$ ) da semirreação eletroquímica do item (a):

A variação de energia livre de Gibbs é dada por:

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

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

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

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

**13.** (Ime 2013) Considere 40 mL de uma solução 0,015 mol/L de  $\text{Ag}^+$ , em água, contida em um recipiente. Titula-se essa solução com  $\text{KCl}$  0,010 mol/L, a uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , 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:

a) o volume de  $\text{KCl}$  necessário para atingir o ponto de equivalência;

b) o potencial quando a concentração de  $\text{Ag}^+$  na solução for equivalente a  $e^{-5}$  molar, onde “e” representa o número de Neper; e

c) o potencial no ponto de equivalência.

Dados:

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

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

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

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

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

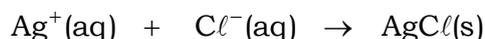
**Resolução:**

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  $\text{Ag}^+$ , vem:



Aplicando a Equação de Nernst para esta semi-reação, teremos:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \times \ln Q, \text{ onde } Q = \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

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

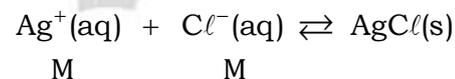
$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times \ln \frac{1}{e^{-5}}$$

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

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

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

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



$$M \quad M$$

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

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

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

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

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

$$\text{Sabemos que: } E = E^0 - \frac{RT}{nF} \times \ln Q, \text{ onde } Q = \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

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

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

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

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

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

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times \ln(18 \times 10^{-11})^{\frac{1}{2}}$$

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times \ln(18 \times 10^{-11})^{-0,5}$$

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times (-0,5) \ln(18 \times 10^{-11})$$

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times (-0,5) [\ln 18 + \ln 10^{-11}]$$

$$E = +0,80 - \frac{8,314 \times 298}{1 \times 96.500} \times (-0,5) [\ln 18 - 11 \ln 10]$$

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

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

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

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

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

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

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

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

**14.** (Ita 2012) A  $25^{\circ}\text{C}$ , 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  $\text{H}^+$ , assinale a opção com o valor aproximado do pH da solução.

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

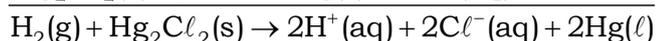
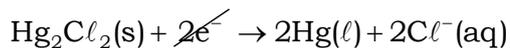
**Resolução:**

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<sub>2</sub>:

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

Para  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$  e  $n = 2$  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):

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

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

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

**15.** (Ita 2012) 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  $E^{\circ}$  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)  $1 \cdot 10^{10}$

**Resolução:**

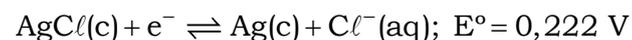
Alternativa B

Neste caso deve-se aplicar a equação de Nernst:

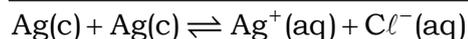
$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \times \log Q; \text{ onde } n = 1 \text{ mol.}$$

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

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:

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

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

**16.** (Ita 2011) Assinale a opção correta que apresenta o potencial de equilíbrio do eletrodo  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ , em volt, na escala do eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre, a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , calculado para uma concentração do íon alumínio de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

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

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

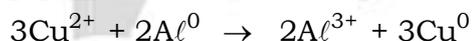
$$E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,67 \text{ V}$$

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

**Resolução:**

Alternativa E

Teremos:



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

Utilizando a equação de Nernst, vem:

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

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

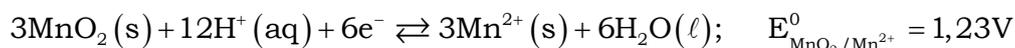
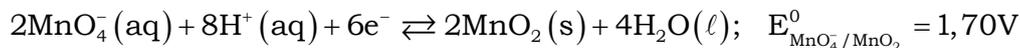
$$E = -1,98 - \frac{0,059}{3} \times 3$$

$$E = -1,98 - 0,059 = -2,039 = -2,04 \text{ V}$$

17. (Ita 2011) Determine a constante de equilíbrio, a 25 °C e 1,0 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:



### Resolução:

Teremos:



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

Utilizando a equação de Nernst, vem:

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

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

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

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

$$\log K = 47,8$$

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

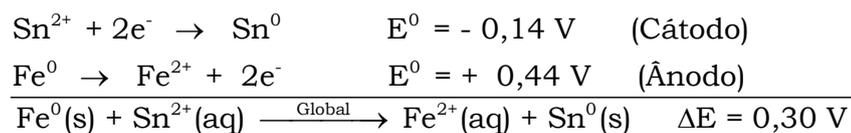
18. (Ita 2009) Um elemento galvânico é constituído por uma placa de ferro e por uma placa de estanho, de mesmas dimensões, imersas em uma solução aquosa  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido cítrico. Considere que esta solução: contém íons ferrosos e estanosos; é ajustada para  $\text{pH} = 2$ ; é isenta 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:

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

**Resolução:**

Teremos:



$\Delta E$  diminui conforme o íon citrato reage com o íon estano ( $\text{Sn}^{2+}$ ).

Quando  $\Delta E$  alcançar o valor zero, o estanho se comportará como um anodo.

Pela Equação de Nernst, teremos:

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

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

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

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

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

**19.** (Ita 2010) 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  $\text{FeSO}_4$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{HCl}$  isenta de oxigênio. Um fluxo de gás hidrogênio é mantido constante sobre a parte imersa da superfície da platina, com pressão nominal ( $P_{\text{H}_2}$ ) de  $1,0 \text{ atm}$ , e a força eletromotriz medida a  $25^\circ\text{C}$  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:  $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,000 \text{ V}$ ;  $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = -0,440 \text{ V}$

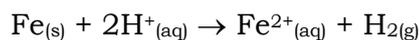
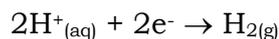
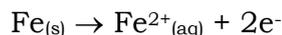
- a) 0,75
- b) 1,50
- c) 1,75
- d) 2,50
- e) 3,25

**Resolução:**

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 a as concentrações molares das soluções nas quais os eletrodos estão imersos:

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

Onde:

$\Delta E$  = ddp da pilha a 25 °C com solução de concentração molar diferente de 1 M.

$\Delta E^0$  = 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 ( $\Delta E$ ). O número de elétrons transferidos é igual a 2, ou seja,  $n = 2$ . Utilizando a equação de Nernst, teremos:

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

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

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

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

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

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

**20.** (Ita 2009) 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 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de potássio;

Eletrodo II: fio de platina em contato com 180 mL de solução aquosa 0,225 mol L<sup>-1</sup> de ácido perclórico adicionado a 320 mL de solução aquosa 0,125 mol L<sup>-1</sup> 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<sub>O<sub>2</sub></sub>) 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<sup>0</sup>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1,23 V (EPH);

E<sup>0</sup>O<sub>2</sub>/OH = 0,40 V (EPH)

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

**Resolução:**

Alternativa D

Dados: = E<sup>0</sup>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1,23 V (EPH);

E<sup>0</sup>O<sub>2</sub>/OH = 0,40 V (EPH)

A partir dos dados, vem:



Eletrodo I: fio de platina em contato com 500 mL de solução aquosa 0,010 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de potássio. 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<sub>O<sub>2</sub></sub>) dissolvido é igual a 1 atm.

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



$$P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}; \quad n = 2; \quad [\text{OH}^-] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

$$E_{\text{eletrodo I}} = E^0 - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{[\text{OH}^-]^2}{(P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}$$

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

Eletrodo II: fio de platina em contato com 180 mL de solução aquosa 0,225 mol L<sup>-1</sup> de ácido perclórico adicionado a 320 mL de solução aquosa 0,125 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio. Então:

Estas informações permitem o cálculo do potencial de redução do eletrodo II a partir do equacionamento da reação entre o ácido (HClO<sub>4</sub>) e a base (NaOH) descobrindo o excesso de cátions H<sup>+</sup>:

$$[\text{HClO}_4] = 0,225 \text{ mol.L}^{-1}; \quad V = 180 \text{ mL} = 0,180 \text{ L}$$

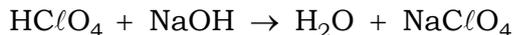
$$n_{\text{HClO}_4} = [\text{HClO}_4] \times V$$

$$n_{\text{HClO}_4} = 0,225 \times 0,180 = 0,0405 \text{ mol}$$

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

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

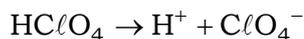
$$n_{\text{NaOH}} = 0,125 \times 0,320 = 0,040 \text{ mol}$$



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

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

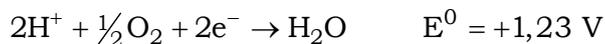
$$n_{\text{HClO}_4 (\text{excesso})} = 0,405 - 0,040 = 0,0005 \text{ mol}$$



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

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

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



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

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

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

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

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

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

Cálculo da força eletromotriz:

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

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

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

**21.** (Ita 2008) 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 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  $25^\circ\text{C}$ , sabendo-se que  $\log 2 = 0,3$  e  $E^0 \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V (EPH)}$ .

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

**Resolução:**

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:  $\log 2 = 0,3$



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

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

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

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

Cálculo da força eletromotriz:

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

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

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

**22.** (Ita 2008) Assinale o valor da constante de equilíbrio, nas condições-padrão, da reação química descrita pela seguinte equação:  $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})} + 2\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ .

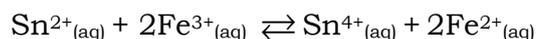
Dados eventualmente necessários: Potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições padrão:

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

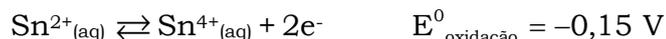
- a)  $10^{21}$    b)  $10^{18}$    c)  $10^{15}$    d)  $10^{12}$    e)  $10^9$

**Resolução:**

Alternativa A



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



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



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

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

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

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

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

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

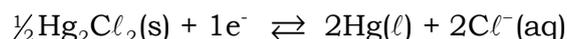
23. (Ita 2005) Considere o elemento galvânico representado por:



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

### Resolução:

a) A solução saturada apresenta maior concentração de íons  $\text{Cl}^-$ , 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:  $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\ell)$ , 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).



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

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

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

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

