









# **ELETROQUÍMICA**

Tenha uma vida mais equilibrada com o estudo dos equilíbrios de solubilidade, ácidobase, iônicos, com os fatores que interferem nesses fenômenos.

### Esta subárea é composta pelos módulos:

- 1. Exercícios Aprofundados: Pilhas e Potencial
- 2. Exercícios Aprofundados: Eletrólise e Lei de Faraday



# PILHAS E POTENCIAL

1. (UFJF 2017) O alumínio é um excelente agente redutor e, portanto, não pode ser utilizado na confecção de tanques para transporte e armazenagem de ácido clorídrico. Por outro lado, pode ser usado no transporte de ácido nítrico, uma vez que o alumínio é rapidamente oxidado formando uma camada protetora de óxido de alumínio que protege o metal de outros ataques.

Semirreações:	Eº
$A\ell_{(aq)}^{3+} + 3 e^- \Leftrightarrow A\ell_{(s)}$	-1,66 V
2 H <sub>(aq)</sub> + 2 e <sup>−</sup> ⇔ H <sub>2</sub>	+0,00 V
$4 H_{(aq)}^{+} + 2 NO_{3(aq)}^{-} + 2 e^{-} \Leftrightarrow 2 NO_{2(g)} + 2 H_{2}O_{(\ell)}$	+0,80 V
$Cu_{(aq)}^{2+} + 2 e^- \Leftrightarrow Cu_{(s)}$	+0,34 V
$O_{2(g)} + 2 H_2 O_{(\ell)} + 4 e^- \Leftrightarrow 4 OH_{(aq)}^-$	+0,40 V

- a. Por que o alumínio não pode ser usado no transporte de ácido clorídrico? Escreva a reação química para justificar sua resposta.
- b. Com base nos potenciais-padrão discuta a possibilidade de substituição do alumínio pelo cobre no transporte de ácido clorídrico.
- c. O cobre pode ser usado no transporte de ácido nítrico? Escreva a reação química para justificar sua resposta.
- d. O uso de tanques de cobre está sujeito ao processo de corrosão pelo oxigênio do arformando uma camada esverdeada (mistura de óxidos e hidróxidos de cobre). Calcule o potencial-padrão que representa este processo.

2. (FAC. SANTA MARCELINA 2016) Nesta última década, assistiu-se a um aumento na demanda por pilhas e baterias cada vez mais leves e de melhor desempenho. Consequentemente, existe atualmente no mercado uma grande variedade de pilhas e baterias que utilizam níquel, cádmio, zinco e chumbo em suas fabricações. Usadas em automóveis, as baterias de chumbo, conhecidas como chumbo-ácido, apresentam um polo negativo, constituído de chumbo metálico, e um polo positivo, constituído de óxido de chumbo (IV).

Polo negativo:

$$Pb_{(s)} + SO_4^{-2}_{(aq)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2e^ E^{\circ} = +0.36 \text{ V}$$

Polo positivo:

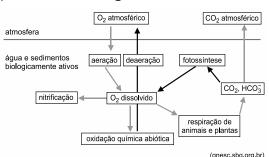
$${\rm PbO}_{2(s)} + {\rm SO_4}^{-2}{}_{(aq)}^{-2} + 4\,{\rm H}^+ + 2\,{\rm e}^- \to {\rm PbSO}_{4(s)} + 2\,{\rm H}_2{\rm O}_{\left(\ell\right)} \quad E^\circ = +1,68\,{\rm V}$$

(www.qnint.sbq.org.br. Adaptado.)

- a. Baseando-se na localização dos elementos cádmio e zinco em seus estados mais estáveis na Classificação Periódica, indique qual desses elementos apresenta maior raio atômico. Justifique sua resposta.
- b. Considerando os potenciais de redução padrão medidos a 25°C e as semirreações nos eletrodos da bateria chumbo-ácido, indique o anodo e calcule, em volts, o valor da diferença de potencial da reação global.



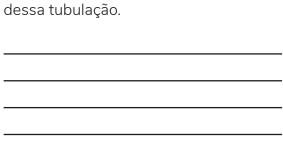
**3.** (USCS 2016) Analise o balanço de oxigênio em sistemas aquáticos representado na figura.



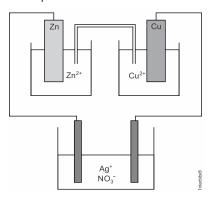
- a. Uma das fontes de oxigênio para um sistema aquático é o oxigênio atmosférico. Indique outra fonte de oxigênio para esse sistema, e equacione a reação simplificada desse processo.
- b. Apesar de essencial para a vida, a presença de oxigênio dissolvido em altas concentrações acentua a corrosão de tubulações de ferro, processo que pode ocorrer segundo as equações:

$$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$$
  $E^{\circ} = -0.44 \text{ V}$ 
 $O_2 + 4 \text{ H}^+ + 4e^{-} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$   $E^{\circ} = 1.23 \text{ V}$ 
(oxigênio dissolvido em solução ácida)
 $O_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4e^{-} \rightarrow 4 \text{ OH}^ E^{\circ} = 0.40 \text{ V}$  (oxigênio dissolvido em solução neutra)

Escreva a equação global da reação que ocorre quando uma solução ácida passa por uma tubulação de ferro e determine o valor da diferença de potencial (ddp) que surge no processo de corrosão dessa tubulação.



**4.** (UERJ 2016) Em um experimento, a energia elétrica gerada por uma pilha de Daniell foi utilizada para a eletrólise de 500 ml de uma solução aquosa de AgNO<sub>3</sub>, na concentração de 0,01 mol.l<sup>-1</sup>. Observe o esquema:



A pilha empregou eletrodos de zinco e de cobre, cujas semirreações de redução são:

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Zn^{0}(s)$$
  $E^{0} = -0.76 \text{ V}$   
 $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu^{0}(s)$   $E^{0} = +0.34 \text{ V}$ 

A eletrólise empregou eletrodos inertes e houve deposição de todos os íons prata contidos na solução de AgNO<sub>3</sub>.

Calcule a diferença de potencial da pilha, em volts, e a massa, em gramas, do anodo consumido na deposição.

Dados: Zn= 65,5; Ag=108.

5. (UEMA 2015) Somente quem tem restaurações dentárias sabe o infortúnio que é a sensação de tomarmos um choque ao tocar no dente obturado com um objeto metálico. Simplesmente porque formase uma pilha, dois metais diferentes em meio ácido. O alumínio transforma-se no polo negativo, e seus elétrons caminham através da saliva (que é levemente ácida) para a obturação, que recebe os elétrons.

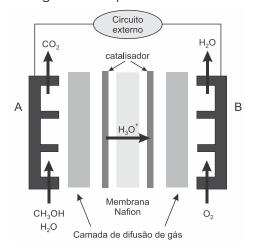
Fonte: SUPERINTERESSANTE. Nº 7, ano 13, jul. 1999. São Paulo: Abril.





Com base nesse texto, responda

- a. Por que o alumínio constitui o polo negativo da pilha?
- b. Qual a denominação dada ao polo negativo?
- c. Qual o papel assumido pela saliva nessa pilha?
- d. Qual a denominação dada à saliva?
- **6.** (UFPR 2015) Células a combustível são promissores dispositivos de conversão de energia. A célula de alimentação direta a metanol (DMFC), esquematizada, possui vantagens em relação à célula a hidrogênio, principalmente pela facilidade de manipulação do combustível. A DMFC baseia-se na oxidação de metanol sobre catalisador, de modo a formar dióxido de carbono. No processo, água é consumida no ânodo e produzida no cátodo. Os prótons são transportados pela membrana de Nafion. Os elétrons são transportados através de um circuito externo, fornecendo energia aos dispositivos conectados.



 $\mathrm{CH_3OH} + 3/2\ \mathrm{O_2} \rightarrow 2\ \mathrm{H_2O} + \mathrm{CO_2}$ 

	E <sup>0</sup> (V vs EPH*):
CO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH	0,02
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1,23

\*EPH: Eletrodo padrão de hidrogênio

- a. Escreva a semirreação que ocorre no ânodo.
- b. Qual o valor da diferença de potencial padrão dessa célula? Esse valor é maior ou menor que da célula a hidrogênio?

7. (UERJ 2015) Os preços dos metais para reciclagem variam em função da resistência de cada um à corrosão: quanto menor a tendência do metal à oxidação, maior será o preço.

Na tabela, estão apresentadas duas características eletroquímicas e o preço médio de compra de dois metais no mercado de reciclagem.

	Metal	Semirreação de redução	Potencial- padrão de redução (V)	Preço (R\$/ kg)
	cobre $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{0}_{(s)}$ ferro $Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Fe^{0}_{(s)}$		+0,34	13,00
			-0,44	0,25

Com o objetivo de construir uma pilha que consuma o metal de menor custo, um laboratório dispõe desses metais e de soluções aquosas de seus respectivos sulfatos, além dos demais materiais necessários.

Apresente a reação global da pilha eletroquímica formada e determine sua diferença de potencial, em volts, nas condições-padrão.





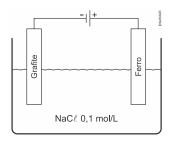
**8.** (UEM 2015) Considere uma pilha formada por eletrodos de manganês e de ferro imersos em soluções aquosas, respectivamente de sais de Mn<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> (1 mol/litro a 25°C, usando uma ponte salina), e assinale o que for **correto**.

Dados: 
$$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Mn_{(s)}$$
  $E^{0}_{red} = -1,18V$   
 $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightarrow Fe_{(s)}$   $E^{0}_{red} = -0,04V$ 

- 01. A força eletromotriz da pilha é -1,04V.
- 02. O ânodo da pilha é o manganês.
- 04. No eletrodo de ferro ocorre uma semirreação de redução.
- 08. A pilha pode ser representada por:

$${\rm Mn}^0_{({\rm s})}\,|\,{\rm Mn}^{2+}_{({\rm aq})}\,||\,{\rm Fe}^{3+}_{({\rm aq})}\,|\,{\rm Fe}^0_{({\rm s})}$$

- 16. A reação global de funcionamento da pilha é uma reação reversível e, portanto, ao atingir o equilíbrio, a voltagem da pilha será igual a zero.
- **9.** (UEPG 2015) A figura abaixo apresenta uma cela eletrolítica, contendo uma solução aquosa 0,10 mol/L de NaCl e uma fonte externa. Sobre o sistema apresentado, assinale o que for correto.

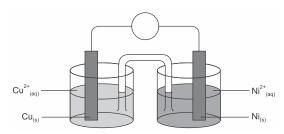


- 01. O cátodo é o eletrodo de grafite e o ânodo é o eletrodo de ferro.
- 02. Uma semirreação catódica possível é:  $_{2\,H_{2}\,O_{(\ell)}\,+\,2\,e^{-}\,\to\,H_{2(g)}\,+\,2\,OH^{-}_{(aq)}}$ .
- 04. O pH do meio reacional vai diminuir devido à formação de HCl.
- 08. No eletrodo de grafite ocorre um processo de redução.
- 16. No eletrodo de ferro pode-se observar a reação:  $Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$ .

**10.** (UEM 2015) Dados os potenciais padrão de redução (E<sup>0</sup>), julgue as afirmações e assinale o que for correto.

$$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn^0$$
  $E^0 = -0.76V$   
 $Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe^0$   $E^0 = -0.44V$   
 $Sn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Sn^0$   $E^0 = -0.14V$ 

- 01. A partir da galvanização, o zinco pode ser considerado eletrodo de sacrifício para o ferro.
- 02. Para se tornarem aptas a armazenar alimentos, as latas de ferro recebem camadas protetoras de estanho com objetivo de impedir o contato do ferro com ar e água.
- 04. O fluxo de elétrons do ferro para o estanho é espontâneo.
- 08. Dentre os três metais citados nas semi-reações acima, o zinco é o que tem maior tendência a sofrer redução.
- 16. O estanho é o melhor agente redutor entre os metais em questão.
- **11.** (IFSC 2015) A figura a seguir representa uma pilha com os respectivos potenciais de redução.



$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Cu_{(s)}$$
  $E^{0} = +0.34V$   
 $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Ni_{(s)}$   $E^{0} = -0.25V$ 

Sobre as pilhas, leia e analise as seguintes proposições e assinale a soma da(s) CORRETA(S).

- 01. Uma pilha é o emprego controlado de reações espontâneas de óxidoredução, gerando corrente elétrica.
- 02. Em uma pilha os elétrons são transferidos do cátodo para o ânodo.





- 04. Na pilha apresentada, o cobre atua como agente oxidante.
- 08. A pilha acima gera uma voltagem de 90 milivolts.
- 16. Em todas as pilhas o ânodo corresponde ao polo positivo, ou seja, polo onde ocorre a reação de oxidação.
- 32. O níquel sofre redução na pilha apresentada.
- 12. (UEL 2015) A pilha de Daniell é constituída basicamente de uma placa metálica de cobre mergulhada em uma solução de sulfato de cobre, constituindo o cátodo, e por uma placa metálica de zinco mergulhada em solução de sulfato de zinco, constituindo o ânodo. Ambos os metais são interligados por um circuito elétrico, e uma ponte salina faz a união das duas células, permitindo a migração de íons entre elas. A reação global que ocorre nessa pilha é representada por cu²+ zn → cu+zn²+, cuja diferença de potencial (ΔΕ°) da pilha formada é de 1,110 V.

Um estudante resolveu testar uma nova configuração de pilha, substituindo o cobre por uma placa metálica de alumínio mergulhada em uma solução de Al(SO<sub>4</sub>)3 e o zinco por uma placa metálica de ferro mergulhada em uma solução de FeSO<sub>4</sub>. As semirreações de redução envolvidas para a nova pilha construída são dadas a seguir.

$$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$$
  $E^{\circ} = -0.44 \text{ V}$   $A\ell^{3+} + 3e^{-} \rightarrow A\ell$   $E^{\circ} = -1.67 \text{ V}$ 

Com base nessas informações,

- a. Escreva a equação química balanceada que representa esse processo e a diferença de potencial da nova pilha construída;
- b. Indique o fluxo de elétrons, o agente oxidante e o agente redutor nessa nova pilha construída.

**13.** (ITA 2015) Considere um elemento galvânico formado por dois semielementos contendo soluções aquosas ácidas e cujos potenciais na escala do eletrodo de hidrogênio (E°) nas condições—padrão são

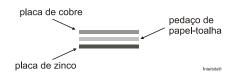
 $E^{\circ}(Pt/PtO_2) = 1,00 \text{ V } \ominus E^{\circ}(Br_2/BrO_3^-) = 1,48 \text{ V}.$ 

Baseando-se nessas informações, pedemse:

- a. Calcule o valor numérico da força eletromotriz do elemento galvânico.
- b. Apresente as equações químicas que representam as semirreações do anodo e catodo.
- c. Apresente a equação química que representa a reação global.

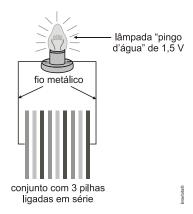
# TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

Em um laboratório didático, um aluno montou pilhas elétricas usando placas metálicas de zinco e cobre, separadas com pedaços de papel-toalha, como mostra a figura.



Utilizando três pilhas ligadas em série, o aluno montou o circuito elétrico esquematizado, a fim de produzir corrente elétrica a partir de reações químicas e acender uma lâmpada.





Com o conjunto e os contatos devidamente fixados, o aluno adicionou uma solução de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>) aos pedaços de papel-toalha de modo a umedecê-los e, instantaneamente, houve o acendimento da lâmpada.

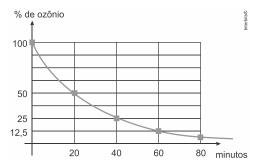
**14.** (UNESP 2015) A tabela apresenta os valores de potencial-padrão para algumas semirreações.

Equação de semirreação (1mol·L <sup>-1</sup> , 100kPa e <sup>25</sup>	
$2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \Leftrightarrow H_{2(g)}$	0,00
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \Leftrightarrow Zn_{(s)}$	-0,76
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \Leftrightarrow Cu_{(s)}$	+0,34

Considerando os dados da tabela e que o experimento tenha sido realizado nas condições ambientes, escreva a equação global da reação responsável pelo acendimento da lâmpada e calcule a diferença de potencial (ddp) teórica da bateria montada pelo estudante.

## TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

O gás ozônio, de fórmula molecular O<sub>3</sub>, tem se tornado uma alternativa para o tratamento da água. O gás ozônio é produzido quando uma corrente alternada é descarregada na presença de oxigênio; entre suas aplicações estão a desinfecção de efluentes e a clarificação da água por remoção de metais em suspensão, como ferro e manganês. O O<sub>3</sub> é uma substância instável e o estudo da cinética de decomposição dessa substância resulta no gráfico de meia-vida a seguir.



**15.** (USCS 2015) A presença de íons  $Mn^{2+}$  em solução pode causar uma turvação, a qual pode ser eliminada pela adição de  $O_3$  ao sistema.

Considere os potenciais de redução:

$$\begin{split} & \text{MnO}_2 + 4 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O} & \text{E}^\circ = +1,22 \text{ V} \\ & \text{O}_3 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} & \text{E}^\circ = +2,08 \text{ V} \end{split}$$

- a. Escreva a equação que representa a reação entre o ozônio e o manganês e indique se o sistema final será ácido ou básico.
- b. Indique o agente oxidante do processo e calcule o ΔE° associado à remoção do Mn²+ da solução.

**16.** (UEPG 2014) Analisando as semirreações apresentadas abaixo,





assinale o que for correto.

1. 
$$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \Leftrightarrow Mg_{(s)}$$
  $E^{0} = -2,36 \text{ V}$ 

||. 
$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \Leftrightarrow Fe_{(s)} = -0.44 \text{ V}$$

|||. 
$$2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \Leftrightarrow H_{2(g)} = 0.00 \text{ V}$$

$$IV. Cu^{2+} + 2e^{-} \Leftrightarrow Cu_{(s)}$$
  $E^{0} = +0.34 V$ 

$$\bigvee. \ Au^{3+}_{(aq)} + 3\,e^- \Leftrightarrow \ Au_{(s)} \quad E^0 = +1,42\;V$$

- 01. A ordem crescente do caráter redutor é Au<Cu<H<Fe<Mg.
- 02. A tendência em sofrer oxidação do magnésio é maior que a do cobre.
- 04. O metal cobre é mais nobre que o metal ferro.
- 08. Os íons H<sup>+</sup> podem oxidar apenas os metais magnésio e ferro.
- **17.** (UEM 2014) Considere uma pilha montada com duas barras metálicas, uma de magnésio e outra de prata, que são conectadas por um fio condutor e mergulhadas em um béquer contendo uma solução aquosa ácida com concentração de H<sup>+</sup> igual a 1,0 mol/litro, a 25 °C e 1 atm, e assinale o que for correto.

$${\rm Mg}^{2+}{}_{(aq)} + 2e \rightarrow {\rm Mg}^{0}{}_{(s)} \quad {\rm E}^{0}{}_{red} = -2{,}36 \ v$$

$$2H^{+}_{(aq)} + 2e \rightarrow H_{2(g)}$$
  $E^{0}_{red} = 0.0 \text{ V}$ 

$$Ag^{+}_{(aq)} + e \rightarrow Ag^{0}_{(s)}$$
  $E^{0}_{red} = +0.80 \text{ V}$ 

Dados:

01. A reação global na pilha é a seguinte:

$$2 A g^+_{(aq)} + M g^0_{(s)} \to 2 A g^0_{(s)} + M g^{2+}_{(aq)}.$$

- 02. O fluxo de elétrons é proveniente do eletrodo de magnésio.
- 04. Na barra de prata, ocorre a seguinte semirreação:

$$2Ag^{+}_{(aq)} + 2e \rightarrow 2Ag^{0}_{(s)}$$
.

08. Na barra de magnésio, ocorre a seguinte semirreação:

$$\mathrm{Mg}^{2+}(s) + 2e \rightarrow \mathrm{Mg}^{0}(s).$$

16. Se a barra de prata for substituída por uma barra de grafite, a pilha funcionará sem alteração alguma da força eletromotriz.

**18.** (UFG 2014) Em uma piscina tratada com sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>), um usuário deixou uma lata de alumínio submersa.

Considerando os potenciais padrão de redução dos metais citados,

- a. Demonstre, por meio de equações eletroquímicas, o que ocorre na superfície do alumínio;
- b. Calcule a ddp e escreva a reação global de uma célula eletroquímica formada por eletrodos de AI e Cu.

Dados:

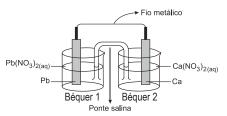
$$A\ell^3 + 3e^- \Leftrightarrow A\ell$$

$$E_{red} = -1,66 \text{ V}$$

$$Cu^2 + 2e^- \Leftrightarrow Cu$$

$$E_{red} = +0.34 \text{ V}$$

19. (PUCRJ 2014) Uma célula eletroquímica foi montada unindo-se uma semipilha do metal chumbo mergulhado em solução 1 mol L-1 de nitrato de chumbo II. A outra semipilha do metal cálcio mergulhado em solução 1 mol L-1 de nitrato de cálcio, de acordo com o esquema abaixo:



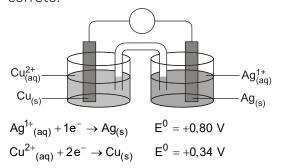
Sendo os potenciais de redução:  $E^0_{Pb2+/Pb} = -0,13 \text{ V}$  e  $E^0_{Ca2+/Ca} = -2,87 \text{ V}$ , pede-se, para essa pilha:

- a. Escrever a equação de oxirredução na forma iônica.
- b. Calcular o valor da diferença de potencial padrão ( $\Delta E^0$ ) .



- c. Indicar a espécie que atua como agente redutor.
- d. Indicar a semipilha que funciona como catodo.

**20.** (UEPG 2014) Considerando a pilha esquematizada abaixo e os potenciais de redução apresentados, assinale o que for correto.



- 01. O eletrodo que vai sofrer desgaste na pilha é o Ag.
- 02. O comportamento dos metais nesta pilha explica o uso de Ag nas tubulações de Cu, pois em contato com o cobre a prata sofre oxidação promovendo a redução do cobre.
- 04. A ddp gerada pela pilha é +0,46 V.
- 08. O agente redutor da reação global da pilha é o Cu.
- 16. A solução de Cu<sup>2+</sup> vai sofrer descoloração, pois os íons Cu<sup>2+</sup> serão reduzidos a Cu.
- 21. (UNICAMP 2019) A reação de evolução de oxigênio (REO) e a reação de evolução de cloro (REC) são dois processos eletroquímicos de alta relevância na decomposição da água para a conversão da energia solar e na produção de insumos químicos, respectivamente. Realizar esses dois processos separadamente é um

grande desafio quando se trata do uso de água do mar.

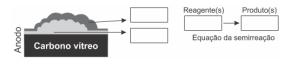
Assim começa o resumo de um estudo recente, em que pesquisadores investigaram a construção de um eletrodo para a eletrólise da água do mar em baixo valor de pH. Sabe-se que, nas condições avaliadas, o IrOx promove as duas reações (REO e REC) e é permeável a todas as espécies presentes na água do mar, ao passo que o MnOx não promove nenhuma das duas reações e é impermeável aos íons cloreto.

(Adaptado de The Journal of the American Chemical Society, v. 140, p. 10270-10281, 2018.)

- a. Do ponto de vista químico, por que utilizar a água do mar seria um desafio? E por que vencer esse desafio seria útil à sociedade?
- b. Os pesquisadores foram bem sucedidos no objetivo experimental ao empregar os dois óxidos na construção do anodo para a eletrólise da água do mar. Complete os espaços em branco da figura abaixo utilizando as opções fornecidas, de forma a ilustrar corretamente o resultado obtido nesse estudo.

Completar utilizando as seguintes opções:

 $IrO_{x}$ ,  $MnO_{x}$ ,  $H_{2}O$ ,  $H^{+}$ ,  $H_{2}$ ,  $C\ell_{2}$ ,  $C\ell^{-}$ ,  $e^{-}$ ,  $O_{2}$ .



**22.** (IME 2019) Adiciona-se lentamente K2CrO4 a uma solução que contém [Ag+] =  $8 \times 10^{-4}$  molar e [Pb<sup>2+</sup>] =  $4,5 \times 10^{-3}$  molar. Desprezando-se a variação de volume,



qual será a concentração do sal que começou a precipitar primeiro, no exato momento em que o segundo sal começar a precipitar?

Dados:

$$K_{PS}(Ag_2CrO_4) = 1.6 \times 10^{-12}$$
  
 $K_{PS}(PbCrO_4) = 1.8 \times 10^{-14}$ .

23. (UERJ 2018) Em função de seu poder oxidante, a solução de hipoclorito de sódio, usualmente conhecida como água sanitária, e o ozônio são utilizados na higienização de frutas e hortaliças. Quanto maior o poder oxidante, maior a capacidade de higienização.

Considere as reações abaixo, que indicam os valores dos potenciais-padrão Eº de redução do ozônio e do íon hipoclorito.

$$\begin{split} O_{3(g)} + H_2O + 2 \, e^- &\to O_{2(g)} + 2 \, OH^-_{(aq)} & E^\circ = +1,24 \, \, V \\ \\ C\ell O^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} + 2 \, e^- &\to C\ell^-_{(aq)} + 2 \, OH^-_{(aq)} & E^\circ = +0,89 \, \, V \end{split}$$

Indique a fórmula estrutural plana do ozônio e determine o número de oxidação do cloro no íon hipoclorito.

Com base nas informações apresentadas, indique, também, a substância que atuaria de maneira mais eficaz na higienização dos alimentos, justificando sua escolha.

**24.** (UNESP 2018) 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:

No cátodo:  $Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$ 

No ânodo:  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ 

$$Zn^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_{2}$$

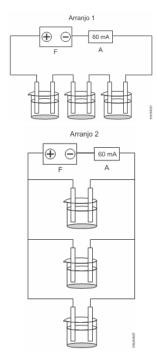
Reaçãoglobal:  $Zn + Ag_2O + H_2O \rightarrow 2 Ag + Zn(OH)_2$ 

(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 2,32g de óxido de prata.

25. (FUVEST 2018) 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 1,27g 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

1A = 1C/s

Carga elétrica de 1 mol de elétrons: 96.500 C.

**26.** (FUVEST 2018) Para investigar o efeito de diferentes poluentes na acidez da chuva ácida, foram realizados dois experimentos com os óxidos SO<sub>3(g)</sub> e NO<sub>2(g)</sub>. No primeiro experimento, foram coletados 45 mL de SO<sub>3</sub> em um frasco contendo água, que foi em seguida fechado e agitado, até que todo o óxido tivesse reagido. No segundo experimento, o mesmo procedimento foi realizado para o NO<sub>2</sub>. Em seguida, a solução resultante em cada um dos experimentos foi titulada com NaOH<sub>(ac)</sub> 0,1 mol/L, até sua neutralização.

As reações desses óxidos com água são representadas pelas equações químicas balanceadas:

$$\begin{split} &H_2O_{(\ell)} + SO_{3(g)} \to H_2SO_{4(aq)} \\ &H_2O_{(\ell)} + 2 \, NO_{2(g)} \to HNO_{2(aq)} + HNO_{3(aq)} \end{split}$$

- a. Determine o volume de  $NaOH_{(Aq)}$  utilizado na titulação do produto da reação entre  $SO_3$  e água. Mostre os cálculos.
- b. Esse volume é menor, maior ou igual ao utilizado no experimento com  $NO_{3(g)}$ . Justifique.
- c. Uma das reações descritas é de oxidorredução. Identifique qual é essa reação e preencha a tabela abaixo, indicando os reagentes e produtos das semirreações de oxidação e de redução.

Apresentam alteração no número de oxidação	Semirreação de oxidação	Semirreação de redução
Reagente		
Produto		

Note e adote:

Considere os gases como ideais e que a água contida nos frascos foi suficiente para a reação total com os óxidos.

Volume de 1 mol de gás: 22,5 L, nas condições em que os experimentos foram realizados.







#### 1.

a. 
$$2A\ell_{(s)} + 6HC\ell_{(aq)} \rightarrow 2A\ell C\ell_{3(aq)} + 3H_{2(g)}$$

O alumínio irá reagir com o ácido clorídrico formando um sal solúvel, provocando uma corrosão do recipiente.

- b. O cobre apresenta um potencial de redução maior que do ácido clorídrico, não ocorrendo a reação, não sendo portanto, oxidado pelo ácido. Assim, o cobre poderá substituir o alumínio no transporte do ácido clorídrico
- c. Não poderá ser usado, pois será oxidado pelo ácido.

$$4H_{(aq)}^{^{+}} + 2NO_{3(aq)}^{^{-}} + Cu_{(s)} \rightarrow 2NO_{2(g)} + 2H_{2}O_{(\ell)} + Cu_{(aq)}^{2+}$$

d. Teremos:

$$\begin{array}{lll} Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^{-} \; \Box \; & Cu_{(s)} & E^{0} = +0,34V \\ \\ O_{2(g)} + 2H_{2}O_{(\ell)}^{\Leftrightarrow} + 4e^{-} \; \Box \; & 4OH_{(aq)}^{-} \; E^{0} = +0,40V \\ \\ \Delta E^{0} = 0.40 - 0.34 = 0. & & V \\ \end{array}$$

 $\Delta E^0 > 0$  (reação espontanea)

#### 2.

a. Localização do cádmio (Cd) : grupo 12 ou IIB e quinto período (cinco camadas).

Localização do zinco (Zn) : grupo 12 ou IIB e quarto período (quatro camadas).

O cádmio apresenta maior raio atômico, pois está localizado no mesmo grupo do zinco, porém em um período abaixo, ou seja, apresenta uma camada a mais.

b. A partir das equações fornecidas no enunciado, vem:

$$\begin{split} &\text{\normalfont{A}} \quad \text{\normalfont{A}} \quad \text$$

#### 3.

a. As principais fontes de oxigênio para a água são: a atmosfera e a fotossíntese, cuja reação é:

$$6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(\ell)} + \text{luz solar } \rightarrow C_6H_{12}O_{6(aq)} + 6O_{2(g)}$$

b. Teremos:

$$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe \quad E^o = -0,44 \ V$$
 
$$O_2 + 4 \ H^+ + 4e^{-} \rightarrow 2 \ H_2O \quad E^o = 1,23 \ V \quad (o \times i \ g \ \hat{e} \ n \ i \ o \ dissolvido \ em \ solução \ ácida)$$

(×2) 
$$2 \text{ Fe} \rightarrow 2 \text{ Fe}^{2+} + \text{//e}^{-}$$
  $E^{\circ} = +0.44 \text{ V}$   
 $O_2 + 4 \text{ H}^{+} + \text{//e}^{-} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$   $E^{\circ} = 1.23 \text{ V}$ 

$$2 \text{ Fe} + \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ \rightarrow 2 \text{ Fe}^{2+} + 2 \text{ H}_2 \text{O} \Delta \text{E}^\circ = 1,67 \text{ V}$$

**4.** Houve deposição de todos os íons prata contidos na solução de **AgNO**<sub>3</sub>.

Conclusão: o potencial de redução da prata (Ag) é maior.

$$\begin{split} &Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \to Zn^0(s) \quad E^0 = -0.76 \text{ V} \\ &Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \to Cu^0(s) \quad E^0 = +0.34 \text{ V} \\ &+0.34 \text{ V} > -0.76 \text{ V} \\ &\Delta E = E_{maior} - E_{menor} = +0.34 - (-0.76) = +1.10 \text{ V} \\ &\Delta E = +1.10 \text{ V} \end{split}$$

Entre os potenciais de redução do cátion zinco e do cátion cobre, o menor potencial é o do zinco.

Então,

$$Zn^{0}(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e$$
 (anodo)  
 $2Ag^{+}(aq) + 2e$   $\rightarrow 2Ag^{0}(s)$  (catodo)  
 $Zn^{0}(s) + 2Ag^{+}(aq) \xrightarrow{Global} Zn^{2+}(aq) + 2Ag^{0}(s)$   
 $Zn^{0}(s) + 2Ag^{+}(aq) \xrightarrow{Global} Zn^{2+}(aq) + 2Ag^{0}(s)$   
 $65,5 g \xrightarrow{} 2 \times 108 g$ 

Tem-se 500 mL (0,5 L) de uma solução aquosa de  $AgNO_3$ , na concentração de  $0,01mol \cdot L^{-1}$ :

$$\begin{split} &[\text{AgNO}_3] = \frac{n_{\text{AgNO}_3}}{V} \\ &0,01 = \frac{n_{\text{AgNO}_3}}{0,5} \\ &n_{\text{AgNO}_3} = 0,005 \text{ mol} \\ &n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Ag}^0} = 0,005 \text{ mol} \\ &m_{\text{Ag}^0} = 0,005 \times 108 \text{ g} = 0,54 \text{ g} \\ &Zn^0(s) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \xrightarrow{\text{Global}} Zn^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag}^0(s) \\ &65,5 \text{ g} \xrightarrow{\text{2} \times 108 \text{ g}} \\ &m_{Zn} \xrightarrow{\text{0},16375 \text{ g}} \\ &m_{Zn} \approx 0,164 \text{ g} \end{split}$$

#### 5.

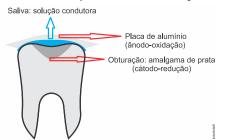
a. Pois o alumínio sofre oxidação.

$$A\ell(s) \rightarrow A\ell^{3+}(aq) + 3e^{-}$$



b. O pólo negativo é o ânodo.

c. A saliva é o meio de transferência de íons formados no processo de oxidação.



d. Sendo levemente ácida (possui cátions  $H^+$ ), a saliva equivale à solução condutora.

Observação teórica: os elétrons não "caminham" através da saliva, mas sim os íons.

6

a. Semirreação que ocorre no ânodo:

$$1 \text{ CH}_3 \text{OH}(\ell) + 1 \text{H}_2 \text{O}(\ell) \rightarrow 1 \text{CO}_2(g) + 6 \text{H}^+(aq) + 6 \text{e}^- \text{ (oxidação)}$$

$$1 \text{ CH}_3\text{OH}(\ell) + 7 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 1 \text{CO}_2(g) + 6 \text{H}_3\text{O}^+(aq) + 6 \text{e}^- \text{ (oxidação)}$$

b. Cálculo do valor da diferença de potencial padrão dessa célula (a partir da tabela fornecida):

Célula (me tan ol):

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

 $\Delta E = +1,23-0,02$ 

 $\Delta E = +1,21 \text{ V}$ 

Célula (hidrogênio – padrão):

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

 $\Delta E = +1,23-0,00$ 

 $\Delta E = +1,23 \text{ V}$ 

Conclusão: o valor da célula a metanol é menor (+1,21 V) do que o valor da célula a hidrogênio (+1,23 V).

**7.** Reação global da pilha eletroquímica formada por cobre e ferro:

+0,34 V > -0,44 V

Então:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{0}_{(s)}$$
 (redução)

$$\frac{\text{Fe}^0_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^{2} \quad (\text{oxidação})}{\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Fe}^0_{(s)} \frac{\text{Global}}{\text{Dobal}} \text{Cu}^0_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}}$$

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

 $\Delta E = +0.34 - (-0.44)$ 

 $\Delta E = +0.78 \text{ V}$ 

**8.** 02 + 04 + 08 + 16 = 30.

$${\rm Mn^{2^+}}_{(aq)} + 2{\rm e^-} \rightarrow {\rm Mn_{(s)}} \quad {\rm E^0}_{red} = -1.18 V \text{ (inverter; vezes 3)}$$
 
$${\rm Fe^{3^+}}_{(aq)} + 3{\rm e^-} \rightarrow {\rm Fe_{(s)}} \quad {\rm E^0}_{red} = -0.04 V \text{ (vezes 2)}$$

Então :

$$3Mn_{(s)} \rightarrow 3Mn^{2+}_{(aq)} + 6e^{-}$$
 (ânodo – oxidação)

$$2 \text{Fe}^{3+}_{\;\;(\text{aq})} + \cancel{\text{Se}^{2}} \rightarrow 2 \text{Fe}_{(\text{S})} \quad \; (\text{c\'atodo} - \text{redu\'ç\~ao})$$

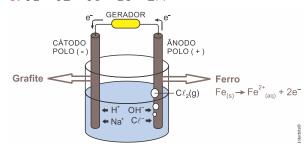
$$\frac{\text{Global}}{3\text{Mn}_{(s)} + 2\text{Fe}^{3+}_{(aq)} \xleftarrow{\text{Global}} 3\text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Fe}_{(s)}}$$

$${\rm Mn}_{({\rm s})}^0$$
 /  ${\rm Mn}_{({\rm aq})}^{2+}$  /  ${\rm Fe}_{({\rm aq})}^{3+}$  /  ${\rm Fe}_{({\rm s})}^0$  (representação da pilha)

$$\Delta E = -0.04 - (-1.18) = +1.14 \text{ V}$$

No equilíbrio,  $\Delta E = 0 \text{ V}$ .

**9.** 
$$01 + 02 + 08 + 16 = 27$$
.



$$2H_2O(\ell) \rightarrow 2H^+(aq) + 2OH^-(aq)$$

$$2NaC\ell(s) \rightarrow 2Na^{+}(aq) + 2C\ell^{-}(aq)$$

Ânodo (+): 
$$2C\ell^{-}(aq) \rightarrow C\ell_{2}(g) + 2e^{-}$$
 (oxidação)

Cátodo (-): 
$$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$$
 (redução)

$$2NaC\ell(s) + 2H_2O(\ell) \rightarrow 2Na^+(aq) + 2OH^-(aq) + H_2(g) + C\ell_2(g)$$

$$2NaOH(aq) + 2OH^-(aq) + OH^-(aq) + OH^-(aq)$$

ou

Ânodo (+): 
$$2C\ell^-$$
 →  $C\ell_2(g) + 2e^-$ 

$$\begin{split} & \frac{\text{C\'{a}todo (-): } 2\text{H}_2\text{O}(\ell) \quad + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(\text{aq})}{2\text{H}_2\text{O}(\ell) + 2\text{C}\ell^- \frac{\text{C\'{e}iula}}{\text{Global}} \rightarrow \text{H}_2(g) + \text{C}\ell_2(g) + 2\text{OH}^-(\text{aq})} \end{split}$$

**10.** 01 + 02 + 04 = 07.

[01] Correta. Eletrodo de sacrifício é uma técnica de proteção, onde um metal irá oxidar no lugar do metal que se quer proteger, esse metal deve possuir um potencial de oxidação maior que o do ferro para, assim, oxidar-se em seu lugar (daí o nome "eletrodo de sacrifício"), fornecendo elétrons para os íons Fe<sup>2+</sup>, que irá reduzir e voltar a ser ferro metálico.

[02] Correta. O estanho irá formar uma camada protetora para o ferro, impedindo que entre em contato com o ar, porém, uma vez rompida essa camada, o ferro voltará a se oxidar rapidamente, o estanho não age como metal de sacrifício, pois seu potencial de oxidação é menor que o ferro.

[04] Correta. Os elétrons fluem do ferro (ânodo) para o estanho (cátodo).

[08] Incorreta. Como o zinco possui o menor





potencial de redução, consequentemente, irá possuir o maior potencial de oxidação.

[16] Incorreta. O melhor agente redutor é o metal que possui o maior potencial de oxidação, no caso o zinco.

#### **11.** 01 + 04 = 05.

- [01] Correta. Uma pilha é um processo espontâneo onde uma reação química gera corrente elétrica.
- [02] Incorreta. Em uma pilha os elétrons fluem do ânodo para o cátodo.
- [04] Correta. Como o cobre irá reduzir, ele atuará como agente oxidante.
- [08] Incorreta. A pilha irá gerar uma tensão de 0,59 V ou 590mV.

$$\begin{split} &Cu^{2+}{}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu^0{}_{(s)} & E^0 = +0,34V \\ &Ni_{(s)} \rightarrow Ni^{2+}{}_{(aq)} + 2e^- & E^0 = +0,25V \end{split}$$

- [16] Correta. Em uma pilha o ânodo é o polo negativo, onde ocorre a oxidação.
- [32] Incorreta. O níquel irá sofrer oxidação na pilha apresentada.

#### 12.

a. Como é uma pilha, o processo é espontâneo, portanto, a variação de potencial será positiva.

$$(\times 3) 3 \text{Fe}^{2+} + 6 \text{e}^{2-} \rightarrow 3 \text{Fe}$$
  $\text{E}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$ 

$$(\times 2) 2 A \ell \rightarrow 2 A \ell^{3+} + 6 e^{2}$$
  $E^{\circ} = -1,67 \text{ V}$ 

$$3\text{Fe}^{2+} + 2\text{A}\ell \rightarrow 3\text{Fe} + 2\text{A}\ell^{3+} \quad \Delta\text{E}^{\circ} = 1,23\text{V}$$

b. O sentido do fluxo dos elétrons será do alumínio (ânodo) para o ferro (cátodo).

O agente oxidante é Fe<sup>+2</sup>, pois está reduzindo e o agente redutor será o alumínio, pois está oxidando na reação.

#### 13.

a. Calculo do valor numérico da força eletromotriz do elemento galvânico:

 $E^{\circ}(Pt/PtO_2) = 1,00 V$ 

 $E^{\circ}(Br_2/BrO_3^-) = 1,48 \text{ V}$ 

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

 $\Delta E = 1,48 - 1,00$ 

 $\Delta E = +0,48~V$ 

b. Equações químicas que representam as semirreações do ânodo e cátodo:

$$E^{\circ}(Pt/PtO_2) = 1,00 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(Br_2/BrO_3^-) = 1,48 \text{ V}$$

1,48 V (oxidação) > 1,00 V (redução)

$$Br_2 + 3H_2O \rightarrow 6H^+ + 2BrO_3^- + 4e^-$$
 (anodo – oxidação)

$$PtO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Pt + 2H_2O$$
 (cátodo – redução)

c. Reação global:

$$Br_2 + 3H_2O \rightarrow 6H^+ + 2BrO_3^- + 4e^-$$

$$PtO_2 + 4H^4 + 4e^2 \rightarrow Pt + 2H_2O$$

$$Br_2 + PtO_2 + H_2O \xrightarrow{Global} 2H^+ + 2BrO_3^- + Pt$$

14. De acordo com a tabela, teremos:

Maior potencial elétrico: +0,34 V.

Menor potencial elétrico: -0,76 V.

Então.

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Zn(s)$$
  $E^{0} = -0.76 \text{ V}$ 

$$E^{3} = -0,76 \text{ V}$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$$
  $E^{0} = +0.34 \text{ V}$   
+0.34 V > -0.76 V

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

$$Cu^{2+}(aq) + 2e \longrightarrow Cu(s)$$
 (redução)

$$\frac{\text{Slobal}}{\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})} \xrightarrow{\text{Global}} \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$$

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

$$\Delta E = E_{reducão} + E_{oxidação}$$

$$\Delta E = 0.34 - (-0.76) = 1.10 \text{ V}$$

$$\Delta E = 1,10 \text{ V}$$

ou

$$\Delta E = +0.34 + 0.76 = 1.10 \text{ V}$$

$$\Delta E = 1.10 V$$

Para um conjunto de três pilhas ligadas em série deve-se somar as diferenças de potenciais.

 $\Delta E = 3 \times ddp$ 

$$\Delta E = +1,10 + 1,10 + 1,10 = +3,30 \text{ V}$$

$$\Delta E = +3,30 \text{ V}$$

#### 15.

a. A partir da análise dos potenciais de redução, vem:

$$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2 H_2O$$
  $E^o = +1,22 V$   
 $O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow O_2 + H_2O$   $E^o = +2,08 V$ 

+2,08 V > +1,22 V



Então,

$$\begin{array}{ll} \text{MnO}_2 + 4 \ \text{H}^+ + 2 \ \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \ \text{H}_2\text{O} & \text{(inverter)} \\ \text{O}_3 + 2 \ \text{H}^+ + 2 \ \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} & \text{(manter)} \\ \text{Mn}^{2+} + 2 \ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \ \text{H}^+ + 2 \ \text{e}^- & \text{(oxidação} - \hat{\text{a}} \text{nodo)} \\ \\ \underline{\text{O}_3 + 2 \ \text{H}^+ + 2 \ \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}} & \text{(redução} - \text{cátodo)} \\ \\ \underline{\text{Mn}^{2+} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}} \xrightarrow{\text{Global}} \text{MnO}_2 + \underbrace{2\text{H}^+}_{\text{Meio}} + \text{O}_2 \\ & & \text{ácido} \\ \end{array}$$

O sistema final ficará ácido.

b. Agente oxidante (sofre redução):  $O_3$ 

$$\Delta E^o = E_{redução \; (maior)} - E_{redução \; (menor)}$$

$$\Delta E^{o} = +2,08 \text{ V} - (+1,22 \text{ V})$$

$$\Delta E^o = +0.86 \text{ V}$$

**16.** 
$$01 + 02 + 04 + 08 = 15$$
.

A ordem crescente do caráter redutor (a oxidação ocorre com maior facilidade) é Au<Cu<H<Fe<Mg.

A tendência em sofrer oxidação do magnésio é maior que a do cobre, pois seu potencial de redução é menor.

O metal cobre é mais nobre que o metal ferro, pois o potencial de redução do cobre é maior do que o potencial de redução do ferro.

Os íons  $H^+$  (0,00 V) podem oxidar apenas os metais magnésio e ferro, pois seu potencial de redução é maior do que os potenciais destes dois metais (-2,36 V e -0,44 V).

#### **17.** 02 + 16 = 18.

[01] A reação global na pilha é a seguinte:

$$\begin{split} & \text{Mg}^{2+}{}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow \text{Mg}^{0}{}_{(s)} \quad \text{E}^{0}{}_{red} = -2,36 \text{ V} \\ & 2\text{H}^{+}{}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_{2(g)} \qquad \text{E}^{0}{}_{red} = 0,0 \text{ V} \\ & 0,0 \text{ V} > -2,36 \text{ V} \\ & \text{Mg}^{0}{}_{(s)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}{}_{(aq)} + 2e^{-} \\ & \frac{2\text{H}^{+}{}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_{2(g)}}{\text{Mg}^{0}{}_{(s)} + 2\text{H}^{+}{}_{(aq)} \xrightarrow{\text{Global}} \text{Mg}^{2+}{}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)} \end{split}$$

- [02] O fluxo de elétrons é proveniente do eletrodo de magnésio (menor potencial de redução).
- [04] Na barra de prata, ocorre a seguinte semirreação:  $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ .
- [08] Na barra de magnésio, ocorre a seguinte semirreação:  ${\rm Mg^0}_{({\rm s})} \to {\rm Mg^{2^+}}_{({\rm s})} + 2{\rm e^-}.$
- [16] Se a barra de prata for substituída por uma barra de grafite, a pilha funcionará sem alteração alguma da força eletromotriz.

#### 18.

a. Como o potencial de redução do cobre é maior do que o do alumínio, teremos:

$$\begin{aligned} &\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) \ \, &\text{(redução)} \\ &\text{Então}: \\ &2\text{A}\ell(\text{s}) \rightarrow 6\text{e}^{-} + 2\text{A}\ell^{3+}(\text{aq}) \\ &\underline{3\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 6\text{e}^{-} \rightarrow 3\text{Cu}(\text{s})} \\ &2\text{A}\ell(\text{s}) + 3\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \underline{\qquad}^{\text{Global}} \rightarrow 2\text{A}\ell^{3+}(\text{aq}) + 3\text{Cu}(\text{s}) \end{aligned}$$

 $A\ell(s) \rightarrow 3e^- + A\ell^{3+}(aq)$  (oxidação)

A superfície do alumínio sofrerá corrosão.

b. ddp e reação global de uma célula eletroquímica formada por eletrodos de Al e Cu:

ddp = 
$$E_{maior} - E_{menor}$$
  
ddp = +0,34 - (-1,66) = 2,00 V  
 $2A\ell(s) + 3Cu^{2+}(aq) \xrightarrow{Global} 2A\ell^{3+}(aq) + 3Cu(s)$ 

#### 19.

-0.13 V > -2.87 V

a. Equação de oxirredução na forma iônica:

$$\frac{\mathsf{Pb}^{2+}(\mathsf{aq}) + 2e^{-} \to \mathsf{Pb}(\mathsf{s}) \; (\mathsf{redução} - \mathsf{cátodo})}{\mathsf{Ca}(\mathsf{s}) \to \mathsf{Ca}^{2+}(\mathsf{aq}) + 2e^{-} \; (\mathsf{oxidação} - \hat{\mathsf{a}nodo})}$$
$$\frac{\mathsf{Ca}(\mathsf{s}) \to \mathsf{Ca}^{2+}(\mathsf{aq}) + \mathsf{Ca}(\mathsf{s}) \to \mathsf{Pb}(\mathsf{s}) + \mathsf{Ca}^{2+}(\mathsf{aq})}{\mathsf{Pb}^{2+}(\mathsf{aq}) + \mathsf{Ca}(\mathsf{s}) \to \mathsf{Pb}(\mathsf{s}) + \mathsf{Ca}^{2+}(\mathsf{aq})}$$

b. Cálculo do valor da diferença de potencial padrão ( $\Delta E^0$ )

$$\Delta E^0 = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}} = -0.13 - (-2.87) = +2.74 \text{ V}$$

- c. Agente redutor: Ca(s).
- d. Semipilha que funciona como catodo:  $Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$  (redução cátodo).

O eletrodo que vai sofrer desgaste (oxidação) na pilha é o Cu, pois apresenta menor potencial de redução.

O comportamento dos metais nesta pilha explica a não utilização de Ag nas tubulações de Cu, pois em contato com o cobre a prata sofre redução promovendo a oxidação do cobre, pois o potencial de redução da prata é maior do que o do cobre (+ 0,80 V > + 0,34 V).

A ddp gerada pela pilha é +0,46 V (+0,80 V -0,34 V).

O agente redutor da reação global da pilha é o Cu, pois este metal sofre oxidação (apresenta menor potencial de redução).

A solução de  ${\rm Cu}^{2+}$  não vai sofrer descoloração, ou seja, sua cor será intensificada, pois os átomos do Cu(s) serão oxidados a  ${\rm Cu}^{2+}$ .





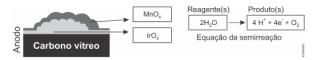
#### 21.

a. O maior desafio seria produzir separadamente  $O_2$  de  $Cl_2$ . Na reação de evolução de oxigênio (REO) e na reação de evolução de cloro (REC), devido às elevadas concentrações de íons cloreto (Cl-) presentes na água do mar, ocorreria a formação de  $O_2$  e  $Cl_2$  praticamente ao mesmo tempo.

Vencer este desafio seria útil à sociedade, pois o hidrogênio produzido no cátodo poderia ser utilizado como combustível limpo e o Cl<sub>2</sub> poderia ser utilizado como reagente em vários processos industriais produzindo compostos como, por exemplo, o NaCIO (hipoclorito de sódio), utilizado como desinfetante e alvejante.

b) O IrOx promove as duas reações (REO e REC) e é permeável a todas as espécies presentes na água do mar, ao passo que o MnOx não promove nenhuma das duas reações e é impermeável aos íons cloreto.

Completando os espaços em branco com  $IrO_x$ ,  $MnO_x$ ,  $H_2O$ ,  $H^+$ ,  $e^-$  e  $O_2$  , vem:



#### 22.

$$\begin{split} & [\text{Ag}^+] = 8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}; \ \text{K}_2\text{CrO}_4 \ \text{\'e} \ \text{adicionado}. \\ & 1 \, \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \Longleftrightarrow 2 \, \text{Ag}^+ + 1 \, \text{CrO}_4^{2-} \qquad \text{K}_{PS} = 1,6 \times 10^{-12} \\ & \text{K}_{PS} < \left[\text{Ag}^+\right]^2 \times \left[\text{CrO}_4^{2-}\right]^1 \quad \text{(precipitação)} \\ & 1,6 \times 10^{-12} < \left(8 \times 10^{-4}\right)^2 \times \left[\text{CrO}_4^{2-}\right] \\ & \left[\text{CrO}_4^{2-}\right] > \frac{1,6 \times 10^{-12}}{64 \times 10^{-8}} \\ & \left[\text{CrO}_4^{2-}\right] > 2,5 \times 10^{-6} \, \text{mol/L} \end{split}$$

$$\begin{split} & [\text{Pb}^{2+}] = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}; \ \text{K}_2 \text{CrO}_4 \ \text{\'e} \ \text{adicionado}. \\ & 1 \text{PbCrO}_4 \longleftrightarrow 1 \text{Pb}^{2+} + 1 \text{CrO}_4^{2-} \qquad \text{K}_{PS} = 1.8 \times 10^{-14} \\ & \text{K}_{PS} < \left[\text{Pb}^{2+}\right]^1 \times \left[\text{CrO}_4^{2-}\right]^1 \quad \text{(precipitação)} \\ & 1.8 \times 10^{-14} < 4.5 \times 10^{-3} \times \left[\text{CrO}_4^{2-}\right] \\ & \left[\text{CrO}_4^{2-}\right] > \frac{1.8 \times 10^{-14}}{4.5 \times 10^{-3}} \end{split}$$

$$\left[\text{CrO}_4^{2-}\right] > 4,0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Como 4,0 x  $10^{-12}$  mol/L < 2,5 x  $10^{-6}$  mol/L, concluise que PbCrO<sub>4</sub> precipita primeiro.

O segundo sal  $(Ag_2CrO_4)$  começará a precipitar quando  $[CrO_4^{2-}] = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}.$ 

Então, analogamente para o PbCrO<sub>4</sub> vem:

$$\begin{split} 1 \text{PbCrO}_4 & \longleftrightarrow 1 \text{Pb}^{2+} + 1 \text{CrO}_4^{2-} & \text{K}_{PS} = 1.8 \times 10^{-14} \\ \text{K}_{PS} &= \left[ \text{Pb}^{2+} \right]^1 \times \left[ \text{CrO}_4^{2-} \right]^1 & \text{(precipitação)} \\ 1.8 \times 10^{-14} &= \left[ \text{Pb}^{2+} \right] \times 2.5 \times 10^{-6} \\ &\left[ \text{Pb}^{2+} \right] = \frac{1.8 \times 10^{-14}}{2.5 \times 10^{-6}} \\ &\left[ \text{Pb}^{2+} \right] = 7.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L} & \text{(no exato momento em que o segundo sal começa a precipitar)}. \end{split}$$

(no exato momento em que o segundo sal começa a precipitar)

23. Fórmula estrutural plana do ozônio:

Número de oxidação do cloro no íon hipoclorito: +1.

$$\underbrace{\frac{C\ell}{x} \frac{O}{-2}}_{x-2}$$

$$x-2=-1$$

$$x=+1$$

$$Nox(C\ell)=+1$$

A substância que atuaria de maneira mais eficaz na higienização dos alimentos é o ozônio  $(O_3)$ , pois apresenta o maior potencial de redução (+1,24 V), ou seja, é um agente mais oxidante.

#### 24.

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

$$\begin{aligned} & \text{Ag}_2\text{O} \Rightarrow \text{Ag}^{1+}\text{Ag}^{1+}\text{O}^{2-} \\ & \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{ e}^- \rightarrow 2\text{ Ag} + 2\text{ OH}^- \\ & 2\text{Ag}^{1+} + 2\text{e}^- \xrightarrow{\text{Redução}} 2\text{ Ag}^0 \end{aligned}$$

b. Teremos:

$$\begin{split} Zn &= 65,4; \ Ag_2O = 232; \ Ag = 108 \\ Zn &+ Ag_2O + H_2O \longrightarrow 2 \ Ag + Zn(OH)_2 \\ 65,4 \ g &-- 232 \ g \longrightarrow 2 \times 108 \ g \\ 0,654 \ g &-- 2,32 \ g \longrightarrow \underbrace{2 \times 1,08 \ g}_{M_{Ag}} \end{split}$$

$$\begin{aligned} \text{Raz\~ao} &= \frac{m_{Zn}}{m_{Ag_2O}} = \frac{0,654 \text{ g}}{2,32 \text{ g}} = 0,281896 \\ \text{Raz\~ao} &\approx 0,28 \\ m_{Ag} &= 2 \times 1,08 \text{ g} \\ m_{Ag} &= 2,16 \text{ g} \end{aligned}$$

#### 25.

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 dividido por 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:

$$\begin{split} & m_{\text{Cu (um eletrodo)}} = 12.7 \text{ g} \\ & m_{\text{Cu (submersa)}} = \frac{m_{\text{Cu (um eletrodo)}}}{2} = \frac{12.7 \text{ g}}{2} = 6.35 \text{ g (massa corroída)} \\ & \text{Cu}_{\text{(s)}} \longrightarrow \text{Cu}^{2+}_{\text{(aq)}} + 2\text{e}^{-} \text{ (semirreação de oxidação - corrosão)} \\ & 63.5 \text{ g} \longrightarrow 2 \text{ mol de e}^{-} \\ & \text{Então,} \\ & 63.5 \text{ g} \longrightarrow 2 \times 96.500 \text{ C} \\ & 6.35 \text{ g} \longrightarrow 0.2 \times 96.500 \text{ C} \\ & 19.300 \text{ C} \\ & \text{Q} = 19.300 \text{ A.s} \\ & \text{i} = 60 \text{ mA} = 0.06 \text{ A} \\ & \text{Q} = \text{i} \times \text{t} \Rightarrow \text{t} = \frac{\text{Q}}{\text{i}} \\ & \text{t} = \frac{\text{Q}}{\text{i}} \\ & \text{t} = \frac{19.300 \text{ A.s}}{0.06 \text{ A}} = 321.666,66 \text{ s} \end{split}$$

#### 26.

 $t \approx 321.667 \text{ s}$ 

a. No primeiro experimento, foram coletados 45 mL (45 x  $10^{-3}$  L) de  ${\rm SO_3}$  em um frasco contendo água, então:

$$22,5 \ L \longrightarrow 1 \ mol$$
 
$$45 \times 10^{-3} \ L \longrightarrow n_{SO_{3(g)}}$$
 
$$n_{SO_{3(g)}} = 0,002 \ mol$$
 
$$H_2O_{(\ell)} + SO_{3(g)} \longrightarrow H_2SO_{4(aq)}$$
 
$$0,002 \ mol \longrightarrow 0,002 \ mol$$
 
$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow 2H_2O + Na_2SO_4$$
 
$$1 \ mol \longrightarrow 2 \ mol$$
 
$$0,002 \ mol \longrightarrow 0,004 \ mol \ NaOH$$
 
$$0,002 \ mol \longrightarrow 0,004 \ mol \ NaOH$$
 
$$1 \ maOH = 0,004 \ mol \ NaOH$$
 
$$1 \ maOH = 0,004 \ mol \ NaOH$$
 
$$1 \ maOH = 0,004 \ mol \ NaOH$$
 
$$2 \ maOH = 0,004 \ mol \ NaOH$$
 
$$2 \ maOH = 0,004 \ mol \ NaOH$$
 
$$2 \ maOH = 0,004 \ mol \ NaOH$$
 
$$3 \ maOH = 0,004 \ mol \ NaOH$$
 
$$40 \ mL$$
 
$$40 \ mL$$

b. O volume de NaOH gasto no experimento com  $\mathrm{NO_2}$  é menor.

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 &\longrightarrow \text{H}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{NO}_3 \\ \hline \text{H}_2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{NO}_3 + 2\text{NaOH} &\longrightarrow \text{Z}_2\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 \\ \hline 2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} &\xrightarrow{\text{Global}} &\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 \\ \hline 22,5 \text{L} &\longrightarrow 1 \text{mol} \\ 45 \times 10^{-3} \text{L} &\longrightarrow \text{n}_{\text{NO}_2(g)} \\ \hline \text{n}_{\text{NO}_2(g)} &= 0,002 \text{ mol} \\ \hline 2\text{NO}_2 &+ 2\text{NaOH} &\xrightarrow{\text{Global}} &\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 \\ 2 \text{ mol} &\longrightarrow 2 \text{ mol} \\ \hline 0,002 \text{ mol} &\longrightarrow 0,002 \text{ mol} \\ \hline \text{INaOH} &= 0,002 \text{ mol} \\ \hline \text{O}_1 \text{mol}_1\text{L} &\text{V} &= \frac{\text{n}_{\text{NaOH}}}{\text{INaOH}} \\ \hline \text{V} &= \frac{0,002 \text{ mol}}{0,1 \text{mol}_1\text{L}} &\text{O}_1 \text{O}_2\text{L} &= 20 \text{ mL} \\ \hline \text{V} &= 20 \text{ mL} \\ \hline \text{20 mL} &< 40 \text{ mL} \\ \hline \text{C}. \text{ Reac}_2 \tilde{\text{ao}} \text{C} \text{ H}_2\text{O}_{(\ell)} + 2\text{NO}_{2(g)} &\longrightarrow \text{HNO}_{2(aq)} + \text{HNO}_{3(aq)}. \\ \hline \text{NO}_2 &\Rightarrow \underbrace{\text{N}}_2 \text{O}_2 \text{O}_{+1+3-2-2} \\ \hline \text{HNO}_3 &\Rightarrow \underbrace{\text{H}}_1 \text{N}_2 \text{O}_2 \text{O}_2 \\ &+ 1+3-2-2 \\ \hline \text{HNO}_3 &\Rightarrow \underbrace{\text{H}}_1 \text{N}_2 \text{O}_2 \text{O}_2 \\ &+ 1+5-2-2-2 \\ \hline \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + 2\text{NO}_{2(g)} &\longrightarrow \text{HNO}_{2(aq)} + \text{HNO}_{3(aq)} \\ \hline \text{N}^{4+} &+ \text{e}^- &\longrightarrow \text{N}^{3+} \text{ (Re dução)} \\ \hline \text{N}^{4+} &\longrightarrow \text{N}^{5+} + \text{e}^- \text{ (Oxidação)} \\ \hline \end{array}$$

Apresentam alteração no número de oxidação	Semirreação de oxidação	Semirreação de redução
Reagente	NO <sub>2(g)</sub>	NO <sub>2(g)</sub>
Produto	HNO <sub>3(aq)</sub>	HNO <sub>2(aq)</sub>

ANOTAÇÕES		