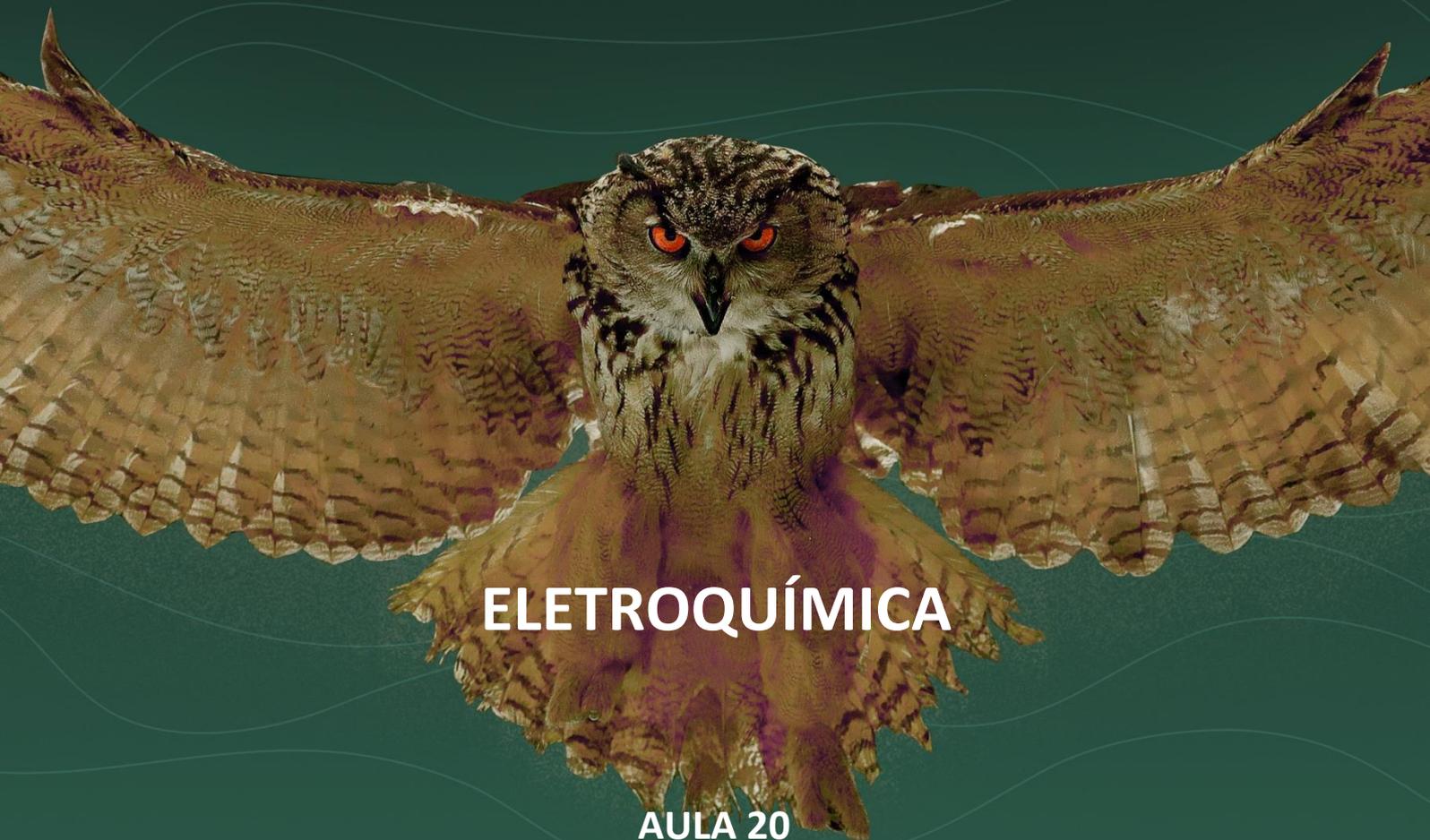




# ITA 2023



## ELETROQUÍMICA

**AULA 20**  
**Eletroquímica**

**Prof. Thiago Cardoso**





# Sumário

<b>Apresentação da Aula</b>	<b>5</b>
<b>Eletroquímica nas Provas do ITA</b>	<b>5</b>
<b>1. Células Galvânicas</b>	<b>6</b>
<b>1.1. Pilha de Daniell</b>	<b>6</b>
<b>1.2. Definições Importantes</b>	<b>9</b>
<b>2. Potencial de Eletrodo</b>	<b>10</b>
2.1.1. Força Eletromotriz da Pilha	12
2.1.2. Relação entre Carga e Energia	14
2.1.3. Eletrodo Padrão de Hidrogênio	18
<b>2.3. Equação de Nernst</b>	<b>21</b>
<b>3. Eletrólise</b>	<b>27</b>
<b>3.1. Leis de Faraday</b>	<b>27</b>
<b>3.2. Eletrólise Ígnea</b>	<b>29</b>
<b>3.3. Eletrólise em Meio Aquoso</b>	<b>31</b>
3.3.1. Eletrodo de Concentração	37
<b>4. Física de Dispositivos Eletroquímicos</b>	<b>42</b>
<b>4.1. Interpretação Física</b>	<b>42</b>
4.1.1. Curto-Circuito	46
<b>4.2. Associação de Células Eletroquímicas</b>	<b>46</b>
<b>4.3. Corrosão</b>	<b>48</b>
4.3.1. Corrosão pela Água	49
4.3.2. Proteção Anódica	52
4.3.3. Proteção Catódica	53
4.3.4. Oxidações Intermediárias	54
<b>5. Lista de Questões Propostas</b>	<b>55</b>
<b>6. Gabarito</b>	<b>92</b>
<b>7. Lista de Questões Comentadas</b>	<b>94</b>
<b>7.1. Lista de Questões Nível I</b>	<b>94</b>
<b>7.2. Lista de Questões Nível II</b>	<b>114</b>
<b>8. Referências</b>	<b>209</b>



## 9. Considerações Finais

210



### Siga minhas redes sociais!



*Prof. Thiago Cardoso*



*@thiagofernando.pe*



## Apresentação da Aula

A matéria é composta de partículas eletricamente carregadas. O fluxo dessas partículas numa reação química pode liberar ou absorver energia elétrica.

A Eletroquímica é o ramo da Química que estuda as conversões entre energia elétrica e uma reação química.

A eletricidade foi primeira descrita pelo físico e médico italiano Luigi Galvani, por volta do ano 1800. Ele descreveu diversos experimento em que utilizava correntes elétricas para estimular nervos de rãs. Como resultado, os músculos do animal se contraíam. Galvani criou, então, o termo “eletricidade animal”.

O físico Alessandro Volta aprimorou os estudos de Galvani, teorizando que, na verdade, não existia a eletricidade animal, pois a rã não seria capaz de produzir eletricidade própria. Em vez disso, eram os metais utilizados na conexão dos nervos e músculos do animal que produziam as correntes elétricas. Volta concluiu, portanto, que a eletricidade estava relacionada aos metais.

O primeiro grande desafio a Alessandro Volta veio de Eusebio Valli, que mostrou que era possível produzir contrações em rãs dissecadas sem o uso de metais.

Volta acreditava que qualquer sequência de condutores diferentes (metálicos ou não) poderia gerar efeitos elétricos. Porém, até então, não havia nenhuma evidência de eletricidade fora da matéria orgânica.



Figura 1: Físico Italiano Alessandro Volta

Por isso, Volta se pôs a pesquisar sobre como construir um dispositivo completamente inorgânico que pudesse também conduzir eletricidade. Na época (final do Século XVIII e início do Século XIX), ainda não havia aparelhagem suficiente para medir as baixas tensões induzidas nos músculos da rã.

Volta teorizou que uma **força eletromotriz** seria gerada quando dois metais diferentes eram colocados em contato. Com isso, ele idealizou a primeira pilha, atualmente conhecida como **pilha voltaica**, em que ele dispôs diversos discos metálicos empilhados.

Os discos eram alternados – um de cobre e outro de zinco –, separados por discos de feltro encharcados de solução condutora.

A Pilha de Volta foi o primeiro dispositivo produzido pelo ser humano que foi capaz de gerar um fluxo contínuo de energia elétrica. Representou, portanto, um marco na história da Eletroquímica, permitindo que esse ramo florescesse no início do Século XIX [2].

## Eletroquímica nas Provas do ITA

O assunto Eletroquímica é um dos favoritos da Físico-Química pela prova do ITA. O ITA ama cobrar esse assunto com alto nível de profundidade, com bastantes detalhes teóricos.



Trata-se, portanto, de uma aula imperdível e que você deve considerar revisar várias vezes.

Faça todos os exercícios e treine bastante. Certamente, é um dos assuntos que vai fazer o diferencial que você precisa para a sua aprovação.

Como eu sou formado em Engenharia Eletrônica pelo ITA, devo dizer que essa foi uma das aulas que preparei com maior carinho e entusiasmo.

## 1. Células Galvânicas

Uma célula eletroquímica ou galvânica é um dispositivo que utiliza reações de óxido-redução para produzir a interconversão de energia química e elétrica.

Embora teoricamente seja possível converter energia química e elétrica uma na outra por meio de reações que não envolvem oxirredução, essas reações são as mais comuns e que envolvem maior transferência de energia. Por isso, são as mais usadas na Eletroquímica.

Outra condição importante é que **o meio reacional deve ser condutor de eletricidade**. Caso contrário, não há a possibilidade de geração de fluxo de elétrons.

São classificadas em dois tipos:

- **Células galvânicas:** também conhecidas como **pilhas**, nas quais energia química é convertida em energia elétrica por meio de uma **reação espontânea**.
- **Células eletrolíticas:** nas quais energia elétrica é utilizada para induzir uma **reação não-espontânea**.

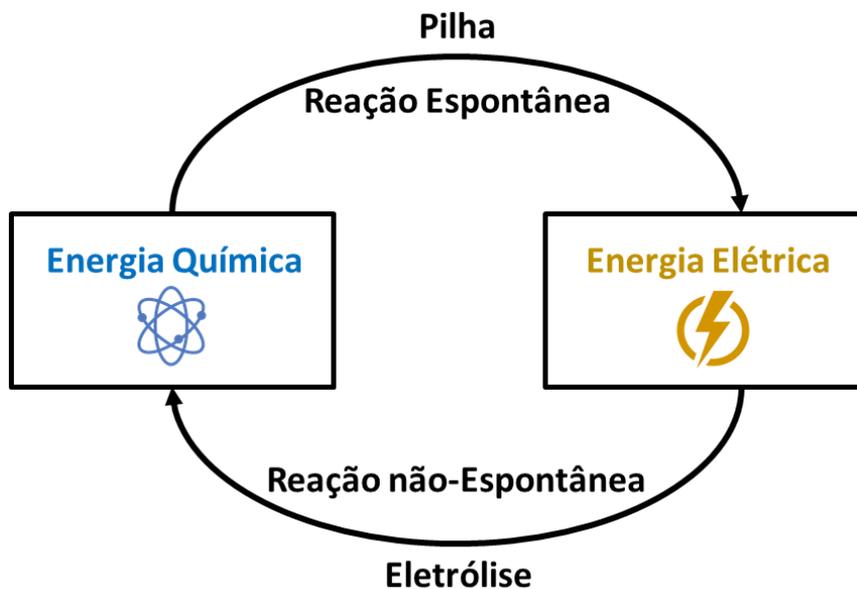
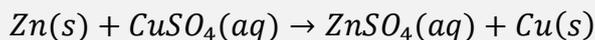


Figura 2: Tipos de Células Eletroquímicas

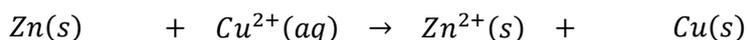
### 1.1. Pilha de Daniell

Considere que mergulhamos uma chapa de zinco metálico ( $Zn$ ) em uma solução aquosa de sulfato de cobre ( $CuSO_4$ ). a seguinte reação de óxido-redução:



Essa reação já é conhecida, uma vez que se trata de uma Simples Troca. Além disso, tanto o sulfato de cobre como o de zinco são sais solúveis

Essa reação é bastante interessante de se estudar, tendo em vista que é bastante visual. A solução de íons cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) é azul intensa, portanto, à medida que a reação prossegue, a solução perde a coloração azul.



**Cinza metálico**                      **Azul**                      **Incolor**                      **Vermelho escuro**

Como o Zn é mais eletropositivo que o Cu, essa reação é espontânea ( $\Delta G^0 = -212 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ). Portanto, ela pode acontecer diretamente caso uma barra de zinco metálico seja mergulhada numa solução de sulfato de cobre.

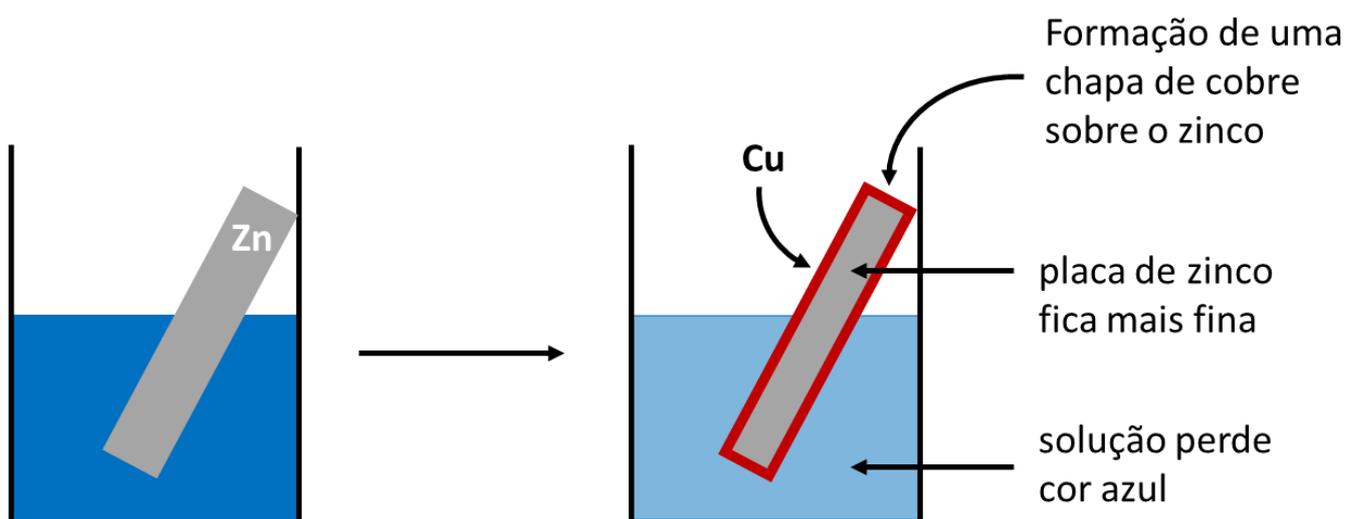
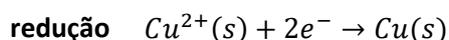
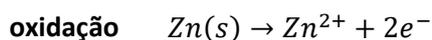


Figura 3: Reação entre o Zinco e o Sulfato de Cobre

Em toda reação de oxirredução, acontece a transferência de elétrons da substância oxidada para a substância reduzida.

Para facilitar enxergar isso, podemos fracionar a reação global em duas semi-reações: uma que trata a oxidação do zinco, e outra que trata a redução do cobre.



Perceba, portanto, que os elétrons saem da chapa metálica de zinco e migram para a solução de cobre.

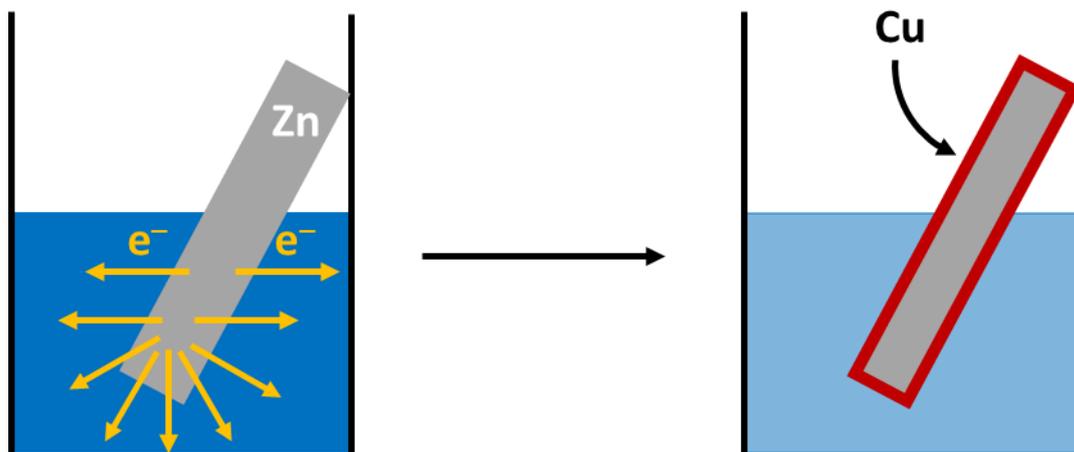


Figura 4: Fluxo de Elétrons na Reação do Zinco com o Sulfato de Cobre

A reação do zinco com o sulfato de cobre é uma reação espontânea e que cria um fluxo de elétrons. Porém, do jeito que foi montada na Figura 3 e na Figura 4, não cria uma corrente elétrica que pode ser aproveitada para esses fins, como a construção de uma pilha.

É possível, entretanto, arquitetar a reação, de modo que o zinco e cobre estejam em compartimentos separados. Em um eletrodo, teríamos uma mistura de zinco metálico e sulfato de zinco. No outro, teríamos, uma mistura de cobre metálico e sulfato de cobre. Os dois eletrodos precisam ser ligados por um fio para que haja um fluxo de elétrons de um para o outro.

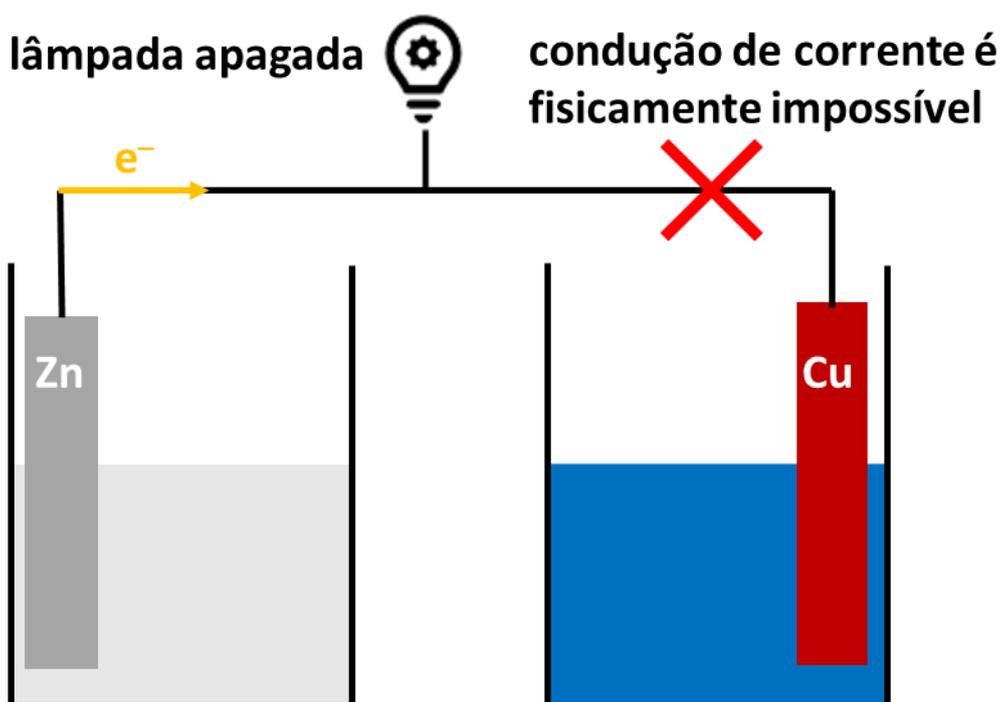


Figura 5: Pilha fisicamente impossível com os dois eletrodos separados

Porém, com a montagem da Figura 5, a condução de corrente elétrica é fisicamente impossível.

A impossibilidade física se deve ao fato de que as soluções são **eletricamente neutras**, logo, não é possível que um béquer acumule cargas positivas e o outro acumule cargas negativas isoladamente.

Ambas as soluções devem permanecer eletricamente neutras.



Portanto, é necessário ser introduzida uma nova fonte de íons que seja capaz de manter o equilíbrio das cargas em ambas as soluções.

Essa fonte de íons é conhecida como **ponte salina**. Ela é normalmente construída com sais formado por cátions e ânions que formem sais solúveis com facilidade – como é o caso dos metais alcalinos, dos cloretos e dos sulfatos. Por isso, o cloreto de potássio ( $KCl$ ) e o sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) são muito utilizados nesse papel.

A ponte de cobre e zinco com a pilha salina de cloreto de potássio é conhecida como **Pilha de Daniell**, construída pelo químico John Frederic Daniell (1790 – 1845), que foi uma evolução da pilha de Volta.

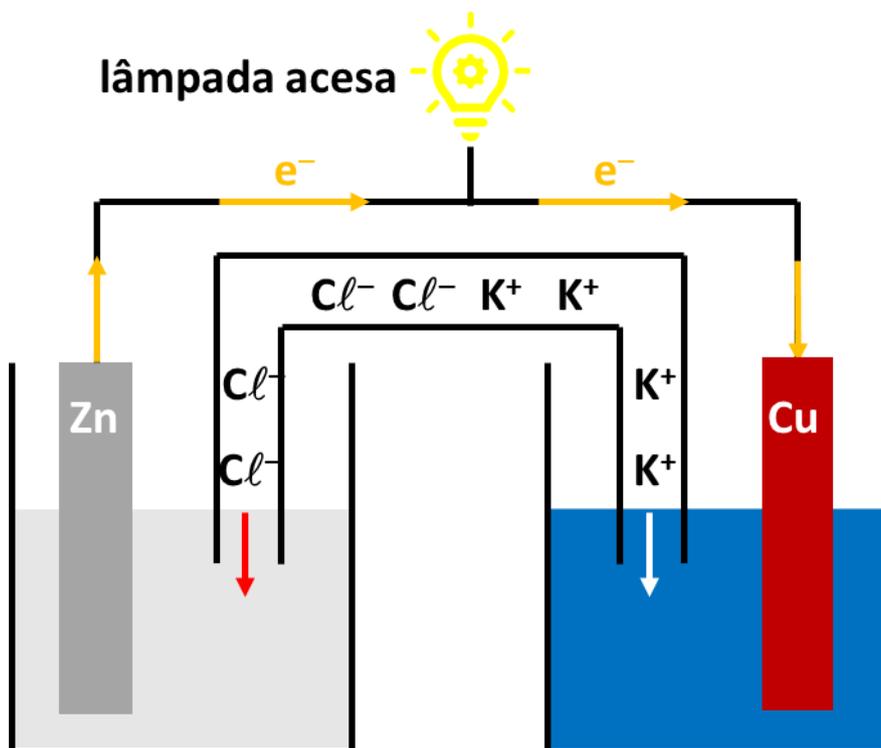


Figura 6: Esquema da Pilha de Daniell

Com a pilha de Daniell, ficou muito mais fácil aproveitar a corrente elétrica gerada pelos dois metais.

Vale ressaltar que, embora a pilha de Daniell seja representada normalmente com uma lâmpada acesa acima, essa representação não condiz com a construção original do dispositivo. Em 1836, quando ela foi construída pela primeira vez, a lâmpada não existia. A lâmpada só veio a ser inventada por Thomas Edison em 1836.

## 1.2. Definições Importantes

No estudo de células galvânicas, é importante ter em mente os conceitos de cátodo e ânodo.

- **Ânodo:** é o eletrodo de onde saem os elétrons, portanto, é onde ocorre a **oxidação**;
- **Cátodo:** é o eletrodo para onde vão os elétrons, portanto, é onde ocorre a **redução**.

As definições vistas valem tanto para as pilhas como para as células eletrolíticas. Portanto, é útil memorizar o seguinte bizu.



Ânodo começa com vogal, assim como **O**xidação, que também começa com vogal.  
Cátodo começa com consoante, assim como **R**edução, que também começa com consoante.

Em uma pilha, como a reação é espontânea, os elétrons saem do polo negativo e partem para o polo positivo. Portanto, o polo negativo é o ânodo e o polo positivo é o cátodo. Portanto, podemos complementar a Pilha de Daniell evidenciando a posição dos polos, do cátodo e do ânodo.

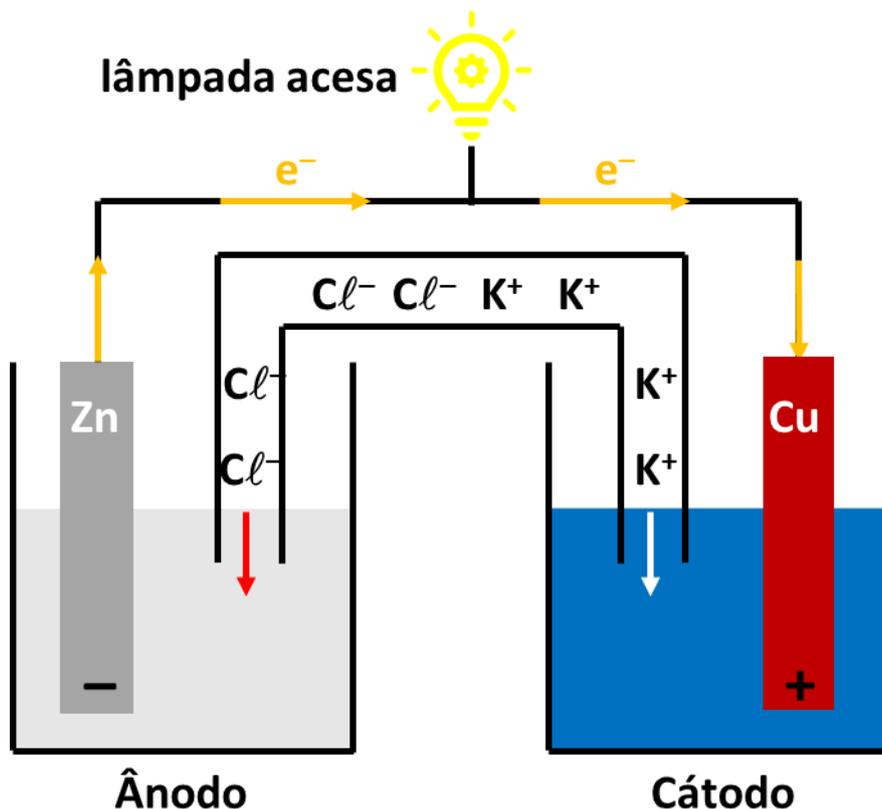


Figura 7: Representação da Pilha de Daniell evidenciando o ânodo e o cátodo

## 2. Potencial de Eletrodo

O potencial é uma grandeza física que está relacionada com a capacidade que um corpo carregado tem de atrair ou repelir outras cargas elétricas. Considere uma carga  $q$  e um ponto situado a uma distância  $r$  dessa carga. Considerando que o potencial no infinito seja nulo, podemos escrever:

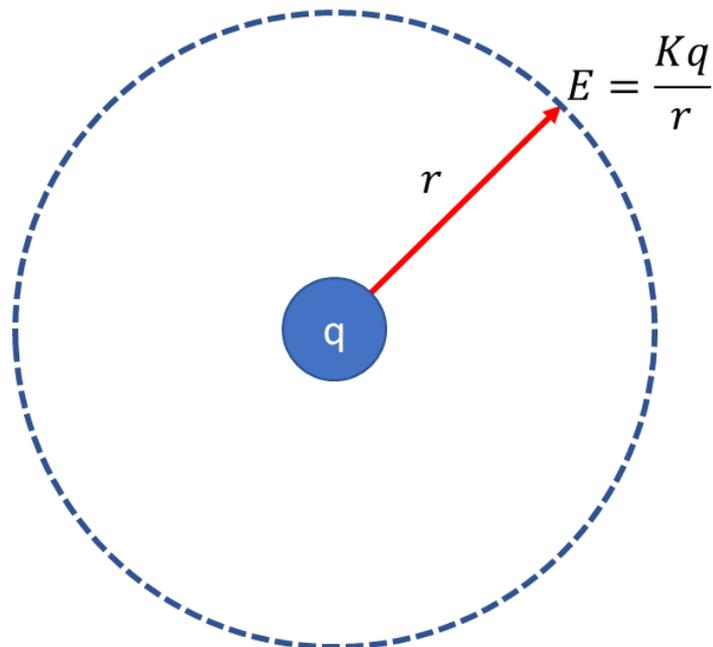


Figura 8: Potencial Elétrico

Na Física, o potencial é representado normalmente pelas letras **V** ou **U**. Porém, na Química, é mais comum a representação pela letra **E**.

É importante destacar que o potencial independe da carga localizada na posição em estudo. Trata-se, portanto, de **uma grandeza intensiva**.

Os elétrons, por serem carga negativa, tendem a se dirigir para o potencial mais elevado, ou seja, para o polo positivo, que é simbolizado na Química por um **+**. Isso é o que acontece nas pilhas, que são caracterizadas por reações espontâneas.

Por outro lado, nas células eletrolíticas, que se caracterizam por reações não-espontâneas, os elétrons tendem a se dirigir para o potencial menor, ou seja, para o polo negativo, que é simbolizado na Química por um **-**.

Note, portanto, que, nas pilhas, o cátodo é o polo positivo, porém, na eletrólise, o cátodo é o polo negativo.

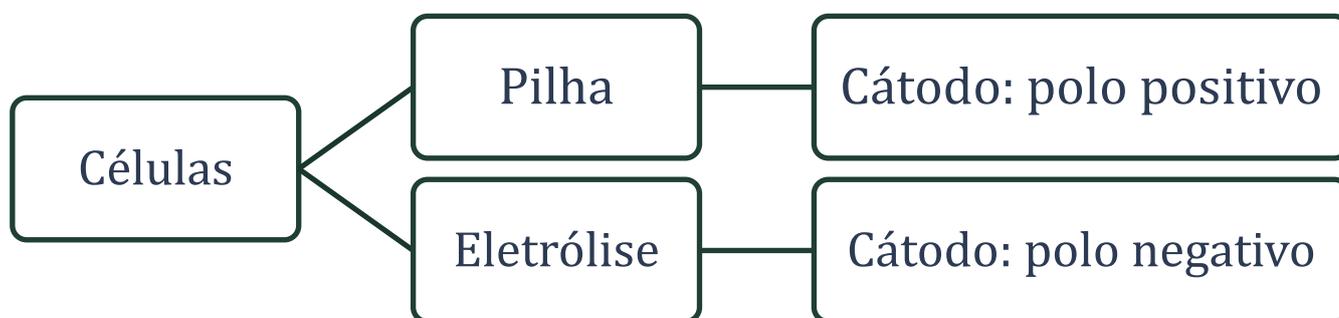


Figura 9: Polos correspondentes ao cátodo na pilha e na eletrólise



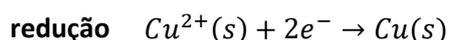
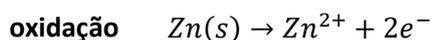
A minha dica para você se lembrar do esquema da Figura 9 é se lembrar da Física. Primeiramente, lembre-se que o **cátodo** tem consoante, assim como **redução** tem consoante. Portanto, o cátodo é o eletrodo em que acontece a redução. Portanto, é para onde vão os elétrons.

A pilha é sempre uma reação espontânea. Da Física, os elétrons migram espontaneamente para o polo positivo. Portanto, na pilha, o cátodo é o polo positivo.

Por outro lado, na eletrólise, ocorre uma reação não-espontânea. Portanto, nessa situação, os elétrons migram para o polo negativo – contrariamente à tendência natural da Física. Portanto, na eletrólise, o cátodo é o polo negativo.

### 2.1.1. Força Eletromotriz da Pilha

Na Química, faz pouco sentido falar do potencial puramente, uma vez que estamos interessados principalmente em **reações químicas**. Voltemos ao exemplo da Pilha de Daniell.



O que nos interessa, em geral, é calcular a diferença de potencial, que pode ser medida por um **voltímetro**, que é representado na Figura 10 por um **V**.

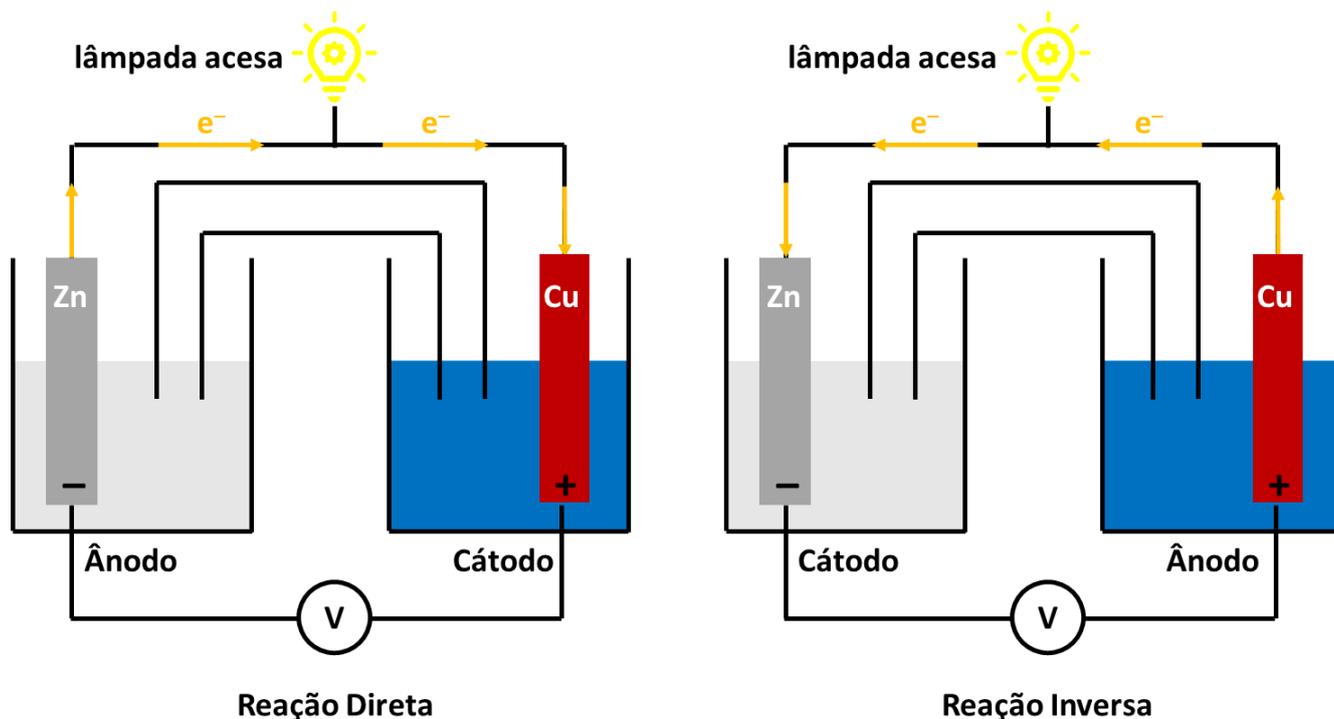


Figura 10: Representação da Pilha de Daniell com voltímetro

A diferença de potencial corresponde à **força eletromotriz**, que foi primeiramente teorizada por Alessandro Volta. A diferença de potencial entre as duas células causa a movimentação dos elétrons.



Como se trata de uma pilha que, portanto, é espontânea, o fluxo de elétrons ocorre do polo negativo para o polo positivo.

Quando a reação é invertida, a diferença de potencial é também invertida, como mostrado na Figura 10. Ou seja, ela conserva o seu valor absoluto, trocando apenas o sinal.

Olhando, ainda, para a Figura 10, podemos notar uma importante relação. Considerando que a pilha seja ideal, ou seja, que não há resistência interna, a diferença de potencial (ddp) registrada pelo voltímetro entre os dois polos da pilha é igual à diferença entre os potenciais de redução dos dois eletrodos.

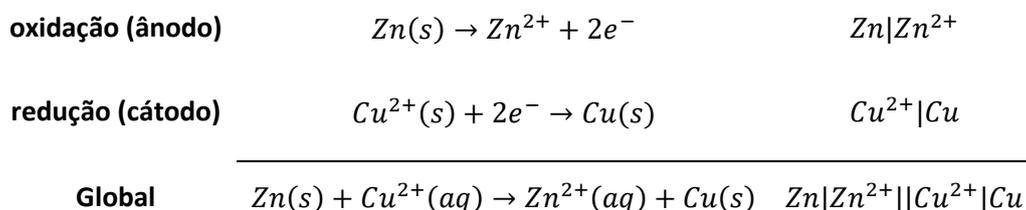
$$fem = E = E_{red}^{cátodo} - E_{red}^{ânodo}$$

A diferença de potencial (ddp) entre os terminais da pilha é também conhecida como força eletromotriz (fem). Popularmente, é conhecida como voltagem ou tensão da pilha.

Utilizamos os potenciais de redução, porque eles dizem respeito à tendência de o eletrodo receber elétrons. De maneira geral, podemos entender que os dois eletrodos brigam pelos elétrons. Aquele que tiver maior potencial será aquele que o fluxo de elétrons irá escolher para migrar.

Veremos mais adiante que os potenciais de redução são tabelados. Não se preocupe. No momento oportuno, nós aprenderemos a trabalhar com essas tabelas.

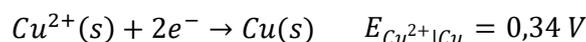
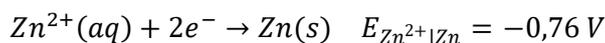
No caso específico da pilha de Daniell, podemos escrever as semi-reações e a reação global da pilha.



A força eletromotriz dessa pilha, portanto, é a diferença entre os potenciais de redução dos dois elementos.

$$E = E_{red}^{cátodo} - E_{red}^{ânodo} = E_{Cu^{2+}|Cu} - E_{Zn^{2+}|Zn}$$

A força eletromotriz, portanto, corresponderia ao cálculo entre as diferenças de potenciais das duas reações. Encontram-se tabelados os seguintes valores:

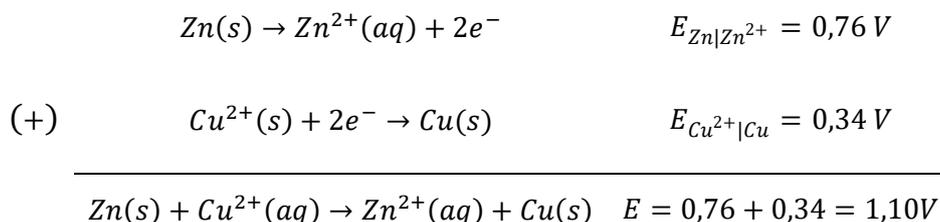


Perceba que podemos simplesmente subtrair os potenciais.

$$E = E_{Cu^{2+}|Cu} - E_{Zn^{2+}|Zn} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$



Também podemos trabalhar a equação, de modo a inverter a reação de redução do zinco. Como falamos anteriormente, sempre que invertemos uma reação, o sinal do potencial se inverte.



É importante observar que uma pilha sempre se baseia em uma reação espontânea. Portanto, caso tenhamos calculado o potencial da pilha e encontrado um valor negativo, isso significa que a reação está invertida. Basta inverter os polos da pilha e trocar o sinal da sua diferença de potencial.

## 2.1.2. Relação entre Carga e Energia

Além disso, quando posicionamos uma carga na posição caracterizada pelo potencial **E**, a energia elétrica de atração entre as duas cargas é dada pelo produto entre carga e potencial.

$$Energia = Carga \times Potencial$$

Em uma célula eletroquímica, a carga posicionada é uma certa quantidade de elétrons. A carga de 1 mol de elétrons é definida como 1 Faraday negativo. O valor do Faraday costuma ser fornecido nas questões de prova, quando necessário, portanto, você não precisa decorar esse valor.

$$1 F = 96500 C$$

Portanto, podemos calcular a carga de uma amostra de elétrons como sendo o produto entre o número de mols e a carga de 1 mol de elétrons, que é  $-1F$

$$\Delta G = \text{número de mols de elétrons} \times (-1F) \times E$$

Daí, temos a importante relação.

$$\Delta G = -nFE$$

Perceba a diferença entre o potencial e a energia eletrostática.



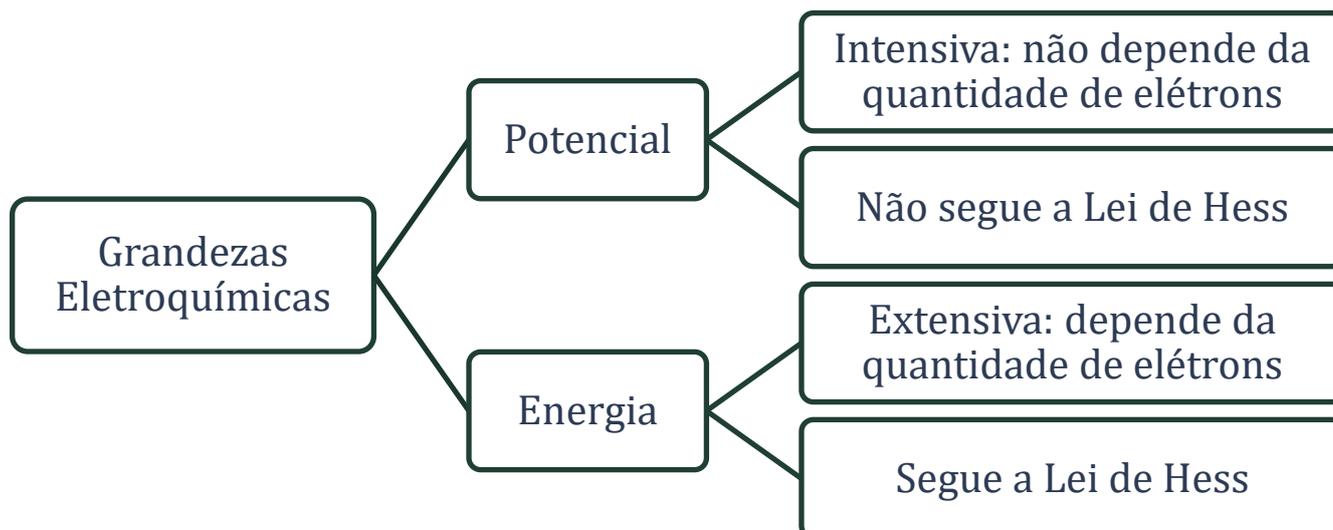


Figura 11: Grandezas Eletroquímicas

Duas consequências importantes do fato de o potencial ser uma grandeza intensiva são:

- Ao multiplicar uma reação química por qualquer valor, não se altera o seu potencial;
- O potencial não segue a Lei de Hess, portanto, ao somar duas reações, não se pode somar os seus potenciais.

Porém, como observado na Figura 11, a energia segue a Lei de Hess e, como ela guarda relação com os potenciais, pode ser utilizada para calcular o potencial de uma reação que é igual à soma de outras duas. Vejamos um exemplo:



### 1. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

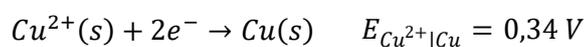
Considere os potenciais de redução



Qual o potencial da reação  $\text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

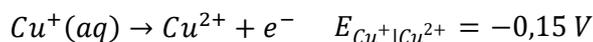
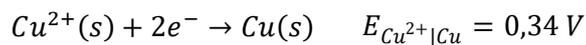
#### Comentários

Olhando para o par de reações fornecidas e para a desejada, temos a tentação de inverter a segunda reação.

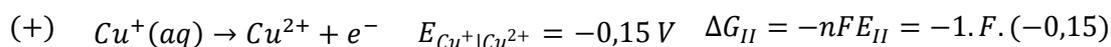
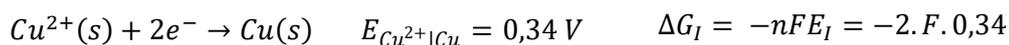




Ao inverter a segunda reação, invertemos também o seu potencial.



Podemos, agora, somar as duas reações e chegaremos à reação desejada. Porém, devemos nos lembrar que não podemos somar diretamente os potenciais, tendo em vista que eles não seguem à Lei de Hess. Em vez disso, podemos somar as Energias Livres de Gibbs associadas às reações.



Substituindo a expressão  $\Delta G = -nFE$  nas três reações, temos:

$$\Delta G_{\text{III}} = -1.F.E$$

Aplicando a Lei de Hess para as energias livres de Gibbs, temos:

$$\Delta G_{\text{III}} = \Delta G_{\text{I}} + \Delta G_{\text{II}}$$

$$-1.F.E = -2.F.0,34 - 1.F.(-0,15)$$

Podemos cortar o sinal negativo e a constante de Faraday de ambos os lados da reação.

$$E = 2.0,34 - 0,15$$

$$E = 0,68 - 0,15 = 0,53 \text{ V}$$

**Gabarito: 0,53 V**

---

## 2. (ÍME – 2018 – 1ª Fase)

Considere que a reação abaixo ocorra em uma pilha.



Assinale a alternativa que indica o valor correto do potencial padrão dessa pilha.

Dados:



a) +1,20 V

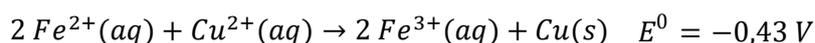
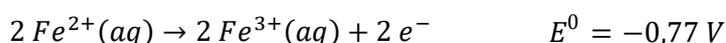


- b)  $-0,43\text{ V}$
- c)  $+1,88\text{ V}$
- d)  $-1,20\text{ V}$
- e)  $+0,43\text{ V}$

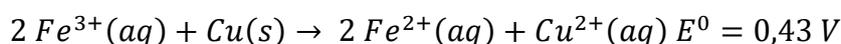
### Comentários

De vez em quando, até o IME também coloca questões bem fáceis. Esse tipo de questão você deve responder rapidamente para garantir os pontos de que você precisa. Fique esperto.

Observe que foi fornecido o potencial de oxidação do ferro. Para somar as reações, precisamos multiplicar a oxidação do ferro por 2 para igualar o fluxo de elétrons. Para isso, devemos nos lembrar que o potencial se mantém inalterado.



Como o potencial encontrado foi negativo e a reação se trata de uma pilha, isso significa que devemos invertê-la, pois a pilha é sempre o sentido espontâneo da reação.



### Gabarito: E

Outro ponto importante que podemos extrair da relação entre a Variação de Energia Livre de Gibbs em uma reação e o seu potencial é a condição para espontaneidade de reação. Vejamos:

$$\Delta G = -nFE$$

Note que os sinais da Variação de Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e do potencial da reação ( $E$ ) são sempre opostos.

Tabela 1: Espontaneidade de Reação

Espontaneidade	Interpretação	$\Delta G$	$E$
Espontânea	Pilha	$\Delta G < 0$	$E > 0$
Equilíbrio	Pilha descarregada	$\Delta G = 0$	$E = 0$
Não-espontânea	Eletrólise	$\Delta G > 0$	$E < 0$



Dessa maneira, as pilhas devem ser construídas com base em uma reação que gere um potencial positivo.

### 2.1.3. Eletrodo Padrão de Hidrogênio

O voltímetro é um equipamento capaz de medir apenas uma diferença de potencial. Ele não mede potenciais absolutos.

Por isso, para definir o potencial de um eletrodo, é necessário **adotar um referencial**, o qual será considerado como tendo potencial nulo.

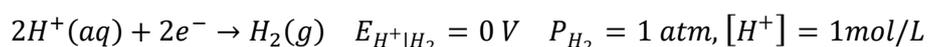
Dessa forma, para medir o potencial entre o eletrodo que se deseja construir, basta construir uma pilha formada por esse eletrodo e pelo eletrodo referencial. A partir da tensão registrada na pilha e no sentido da corrente elétrica, seremos capazes de determinar o potencial do eletrodo desejado.

Para estudar o principal eletrodo de referência utilizado na Química Teórica, primeiramente precisamos do conceito de eletrodo padrão.

Um eletrodo padrão é aquele em que todos os reagentes e produtos da semi-reação do eletrodo se encontram nos seus estados padrão, observando o seguinte:

- a concentração dos íons deve ser  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ;
- a pressão parcial dos gases deve ser  $1 \text{ atm}$  (ou  $760 \text{ mmHg}$ ).

Na Química, é utilizado para esse fim o **eletrodo padrão de hidrogênio**, que se baseia na seguinte reação:



Nesse eletrodo, o gás hidrogênio se encontra associado à platina, de modo que suas moléculas ficam adsorvidas na superfície do metal, facilitando a reação. Além disso, a platina é condutora, permitindo que a corrente elétrica possa fluir e atingir o hidrogênio gasoso.

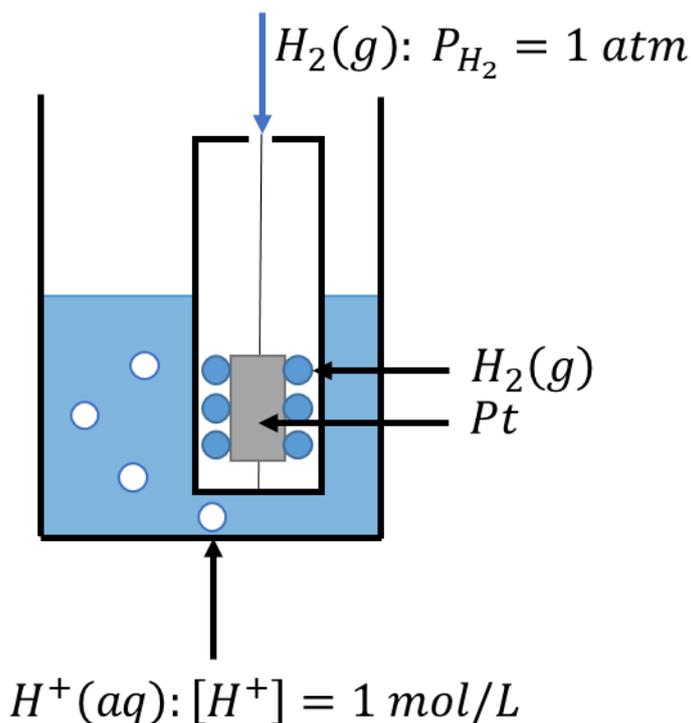


Figura 12: Eletrodo Padrão de Hidrogênio

Os **potenciais-padrão** de redução dos eletrodos são tabelados em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Quanto maior o potencial de redução de um eletrodo, maior é a sua capacidade de se reduzir, isto é, oxidar outros eletrodos.

Tabela 2: Potenciais Padrão de Redução a 25°C

Reação de Redução	Potencial Padrão $E^0$ (V)
$2e^- + F_{2(g)} \rightarrow 2F_{(aq)}^-$	+2,87
$5e^- + 8H_{(aq)}^+ + MnO_{4(aq)}^- \rightarrow Mn_{(aq)}^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$2e^- + Cl_{2(g)} \rightarrow 2Cl_{(aq)}^-$	+1,36
$6e^- + 14H_{(aq)}^+ + Cr_2O_{7(aq)}^{2-} \rightarrow 2Cr_{(aq)}^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$4e^- + 4H_{(aq)}^+ + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O$	+1,23
$2e^- + Br_{2(l)} \rightarrow 2Br_{(aq)}^-$	+1,07
$3e^- + 4H_{(aq)}^+ + NO_{3(aq)}^- \rightarrow NO_{(g)} + 2H_2O$	+0,96
$e^- + Ag_{(aq)}^+ \rightarrow Ag_{(s)}$	+0,80
$e^- + Fe_{(aq)}^{3+} \rightarrow Fe_{(aq)}^{2+}$	+0,77
$2e^- + I_{2(s)} \rightarrow 2I_{(aq)}^-$	+0,54
$4e^- + 2H_2O + O_{2(g)} \rightarrow 4OH_{(aq)}^-$	+0,41
$2e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,34
$e^- + AgCl_{(s)} \rightarrow Ag_{(s)} + Cl_{(aq)}^-$	+0,22
$2e^- + Sn_{(aq)}^{4+} \rightarrow Sn_{(aq)}^{2+}$	+0,15
$2e^- + 2H_{(aq)}^+ \rightarrow H_{2(g)}$	0,00
$2e^- + Sn_{(aq)}^{2+} \rightarrow Sn_{(s)}$	-0,14
$e^- + Cr_{(aq)}^{3+} \rightarrow Cr_{(aq)}^{2+}$	-0,41
$2e^- + Fe_{(aq)}^{2+} \rightarrow Fe_{(s)}$	-0,45



$3e^- + Cr_{(aq)}^{3+} \rightarrow Cr_{(s)}$	-0,74
$2e^- + Zn_{(aq)}^{2+} \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,76
$3e^- + Al_{(aq)}^{3+} \rightarrow Al_{(s)}$	-1,67
$2e^- + Mg_{(aq)}^{2+} \rightarrow Mg_{(s)}$	-2,37
$e^- + Na_{(aq)}^+ \rightarrow Na_{(s)}$	-2,71
$2e^- + Ca_{(aq)}^{2+} \rightarrow Ca_{(s)}$	-2,87
$e^- + Li_{(aq)}^+ \rightarrow Li_{(s)}$	-3,04

Fonte: [3]

Observe que os dados da Tabela 2 se referem aos potenciais padrão dos eletrodos citados. Ou seja, **as concentrações dos íons são iguais a 1 mol/L e a pressão parcial dos gases envolvidos é igual a 1 atm.**

Em condições diferentes da condição padrão, os potenciais de eletrodo são diferentes.

**Importante:** É comum o uso do índice 0 sobrescrito para indicar que o potencial é padrão. Isto é, a concentração dos íons é 1 mol.L<sup>-1</sup> e a pressão parcial dos gases envolvidos é de 1 atm.

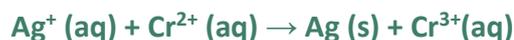
Na Tabela 2, quanto mais acima estiver a reação, maior a tendência de o elemento citado sofrer redução. Por exemplo, o flúor tem bastante tendência a se reduzir a fluoreto ( $F^-$ ). Por outro lado, o lítio apresentará uma menor tendência a se reduzir. Será muito mais fácil o lítio metálico se oxidar a  $Li^+$ .

Conhecidos os potenciais padrão de redução para diversas reações, é possível calcular o potencial padrão de diversas pilhas.



### 3. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

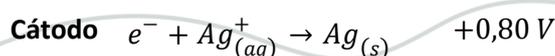
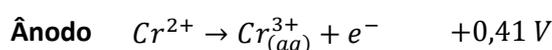
Com os dados da Calcule a tensão produzida a 25°C por uma célula galvânica, na qual se dá a reação:



Admita que as concentrações iônicas sejam iguais a 1 mol L<sup>-1</sup>.

#### Comentários

Primeiro decompos a reação de célula nas semi-reações de eletrodo:





Célula

$$E^0 = +1,21V$$

Gabarito: 1,21 V

### 2.3. Equação de Nernst

Na Tabela 2, vimos os potenciais padrão. Nunca é demais lembrar que, por potencial padrão, entendemos aquele que é registrado quando as concentrações molares dos íons envolvidos na reação são iguais a 1 mol/L e a pressão parcial dos gases envolvidos é igual a 1 atm.

Sabemos que a energia livre de uma reação cresce, de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

Na expressão anterior, Q é o coeficiente de ação de massas para a reação. Utilizando a reação entre  $\Delta G$  e  $E$ :

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q$$

Portanto, tem-se a seguinte equação de descarga de uma pilha:

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

Conhecida como Equação de Nernst, essa é uma das equações mais importantes da Eletroquímica. Ela indica o comportamento do potencial fora das condições padrão.

Vale lembrar que a condição padrão requer que as concentrações de todas as espécies dissolvidas sejam iguais a 1 mol/L e de todos os gases seja igual a 1 atm. Portanto, ainda que uma pilha tenha sido iniciada nessa condição, assim que as reações começarem, ela vai se afastar dessa condição.

À medida que a reação da pilha prossegue, ela é **descarregada**. Ou seja, **a diferença de potencial entre os seus terminais diminui** até atingir o valor zero, em que a célula eletroquímica se encontra em estado de equilíbrio.

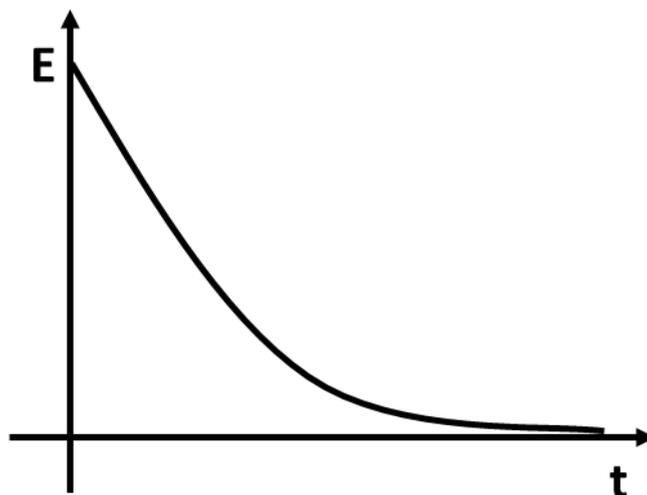


Figura 13: Curva de Descarga de uma Pilha

Podemos calcular o termo  $RT/F$  a 25 °C (298K). Para isso, devemos utilizar os valores dessas constantes no SI.

$$R = 8,31 \frac{J}{mol.K} \quad T = 298 K \quad F = 96500 C$$

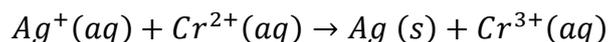
Portanto, o termo  $RT/F$  a 25 °C é igual a:

$$\frac{RT}{F} = \frac{8,31 \cdot 298}{96500} \cong 0,059$$

Portanto, a 25 °C, o termo  $RT/F$  da Equação de Nernst se torna 0,059. É um termo que eu recomendo que você decore, tendo em vista que as questões de prova normalmente não o fornecem, mas que pode ser muito útil, pois evitar que você faça a conta mostrada acima, o que lhe dá muito trabalho.

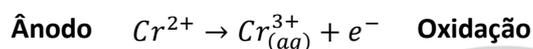
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$$

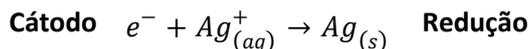
Na Equação de Nernst, o  $n$  é o número de mols de elétrons envolvidos nas semi-reações. Tomemos como exemplo a reação:



Observe que a prata se reduz de +1 para 0 – portanto, recebe um elétron. Por outro lado, o cromo se oxida de +2 para +3 – portanto, perde um elétron. Assim, o número de elétrons envolvidos na semi-reação é 1.

Outra forma de ver é separando a reação global em duas semi-reações:





Nunca é demais lembrar que **cátodo** tem consoante, assim como **redução** tem consoante. Já **ânodo** tem vogal, assim como **oxidação** tem vogal.

Podemos ver que, em ambas as semi-reações, existe a participação de 1 mol de elétrons. Na oxidação, o cromo perde 1 elétron, enquanto, na redução, a prata ganha 1 elétron.

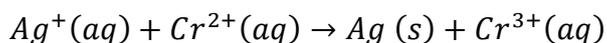
O termo **Q** é o coeficiente de ação de massas da reação, que deve ser obtido sempre a partir da **reação global da pilha**. A expressão é exatamente a mesma que é estudada em Termoquímica.

$$Q = \frac{\text{atividade dos produtos}}{\text{atividade dos reagentes}}$$

A atividade de uma espécie química é um número adimensional dado por:

- **No caso de sólidos e líquidos:** é sempre igual a 1;
- **No caso de gases:** é igual à sua pressão parcial normalizada por 1 atm ou 760 mmHg;
- **No caso de espécies dissolvidas:** é igual à sua concentração molar normalizada por 1 mol/L.

Tomemos novamente como exemplo a pilha  $Ag^+|Ag||Cr^{2+}|Cr^{3+}$ , cuja reação global já foi descrita anteriormente.



Para essa reação, a expressão do coeficiente de ação de massas é:

$$Q = \frac{[Cr^{3+}]}{[Ag^+][Cr^{2+}]}$$

A prata metálica não entra no coeficiente de ação de massas, porque ela é sólida, e a atividade de qualquer sólido é sempre igual a 1.

Outro resultado muito interessante da Equação de Nernst é o cálculo da constante de equilíbrio associada a um sistema a partir do potencial padrão.

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

No equilíbrio, o potencial se anula ( $E = 0$ ) e o coeficiente de ação de massas se iguala à constante de equilíbrio ( $Q = K_C$ ).

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

$$\therefore E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_C$$

$$\ln K_C = \frac{nFE^0}{RT} \rightarrow K_C = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right)$$



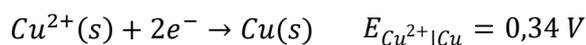
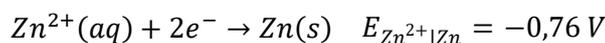
#### 4. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Calcule a ddp de uma pilha  $Zn|Zn^{2+} || Cu^{2+}|Cu$ , sabendo que as concentrações dos íons são:  $[Zn^{2+}] = 0,6$  mol/L e  $[Cu^{2+}] = 0,15$  mol/L.

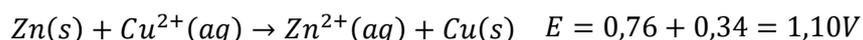
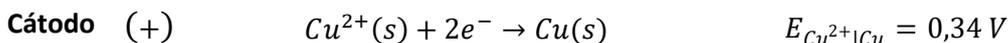
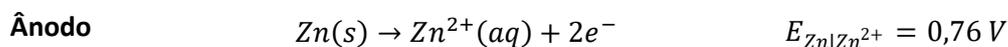
Dado:  $\log 2 = 0,3$

#### Comentários

Primeiramente, devemos calcular o potencial padrão da pilha a partir dos potenciais de redução fornecidos na Tabela 2.



Em uma pilha, um dos participantes se reduz e o outro se oxida. Portanto, devemos escolher o que possui o menor potencial de redução – no caso, o zinco – para se oxidar.



De posse do potencial padrão, podemos aplicar a equação de Nernst.

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \left( \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \right)$$

$$E = 1,10 - \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \right)$$

$$\xi = 1,10 - \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{0,6}{0,15} \right)$$

$$\xi = 1,10 - 0,03 \log(4)$$

$$\xi = 1,10 - 0,03 \cdot 2 \cdot 0,3 = 1,08V$$

**Gabarito: 1,08 V**

#### 5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)



Determine a Constante de Equilíbrio para a pilha de Daniell.

### Comentários

### Solução:

Como vimos, o potencial padrão da pilha de Daniell é 1,10 V. No equilíbrio,  $\xi = 0$  e  $Q = K_C$ .

$$0 = \xi^0 - \frac{0,059}{2} \log K_C$$

$$\log K_C = \frac{2,1,1}{0,059} = 37,3$$

$$K_C = 10^{37,3} = 2 \cdot 10^{37}$$

O altíssimo valor de  $K_C$  é uma indicação de que a reação é quase completa.

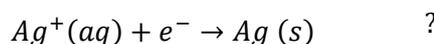
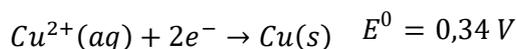
**Gabarito:  $2 \cdot 10^{37}$**

### 6. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

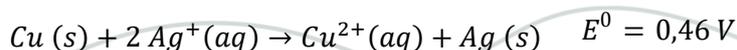
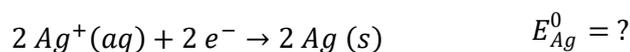
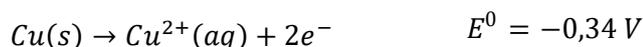
A tensão produzida por uma célula galvânica, composta de um ânodo de cobre-íon cúprico e de um cátodo de prata-íon prata, é de 0,46V a 25 °C. Se o potencial de redução padrão para  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} (s)$  é igual a 0,34V, qual o valor do potencial de redução padrão para  $\text{Ag}^+ (aq) + e^- \rightarrow \text{Ag} (s)$  a esta temperatura?

### Comentários

Considere os potenciais de redução oferecidos na questão.



Sabemos que, nessa pilha o ânodo é formado por cobre. Portanto, o cobre se oxida. Logo, devemos inverter a reação do cobre. Além disso, para manter o equilíbrio de cargas, devemos multiplicar por 2 a equação de redução da prata.





Agora, basta tomar a diferença de potencial entre os eletrodos e igualar ao potencial fornecido no enunciado, que é igual a 0,46 V.

$$-0,34 + E_{Ag} = 0,46$$

$$\therefore E_{Ag} = 0,46 + 0,34 = 0,80$$

**Gabarito: 0,80 V**

### 7. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Calcule a tensão produzida a 25 °C por uma célula galvânica na qual se dá a reação:

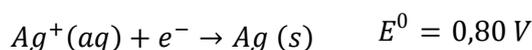
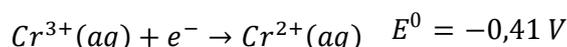


Admita que as concentrações iônicas sejam iguais a  $[Ag^+] = 0,4 \text{ mol/L}$ ,  $[Cr^{2+}] = 0,2 \text{ mol/L}$  e  $[Cr^{3+}] = 0,1 \text{ mol/L}$ .

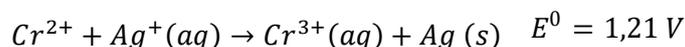
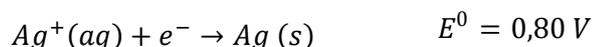
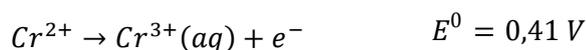
Dados:  $Cr^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Cr^{2+}(aq) \quad E^0 = -0,41 \text{ V}$ ;  $\log 2 = 0,3$ .

#### Comentários

Primeiramente, vamos calcular o potencial padrão da pilha.



Em uma pilha, o par de maior potencial de redução é o que efetivamente se reduz. O outro deve ser invertido. Podemos, portanto, inverter a reação do cromo e somar as duas semi-reações.



A expressão do coeficiente de ação de massas para a pilha é:

$$Q = \frac{[produtos]}{[reagentes]} = \frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{2+}][Ag^+]} = \frac{0,1}{0,2 \cdot 0,4} = \frac{1}{2 \cdot 0,4} = \frac{1}{0,8} = \frac{10}{8}$$

Agora, vamos aplicar a Equação de Nernst.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q = 1,21 - \frac{0,059}{1} \cdot \log \left( \frac{10}{8} \right)$$

$$E = 1,21 - 0,059 \cdot [1 - 3,0,3]$$



$$E = 1,21 - 0,059 \cdot [0,1] = 1,151V$$

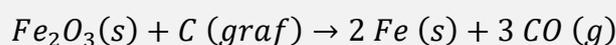
Gabarito: 1,151 V

### 3. Eletrólise

A eletrólise utiliza energia elétrica para forçar uma reação química não-espontânea.

Esse processo é muito útil para produzir metais a partir de minérios, porém, é bastante custoso, pois envolve um altíssimo consumo de energia, já que a constante de Faraday é um número muito grande  $1F = 96500 C$ .

Nas indústrias metalúrgicas, é comum recorrer a outros processos, sempre que possível. Tomemos, como exemplo, o ferro, que pode ser reduzido por carvão.



Porém, na ausência de reações como essas, como é o caso, por exemplo, dos metais alcalinos, a eletrólise se revela como principal alternativa. Por isso, o estudo desse capítulo é muito importante.

#### 3.1. Leis de Faraday

O físico inglês Michael Faraday (1791 – 1867) estudou a eletricidade e o magnetismo. Faraday é considerado como “o melhor experimentalista na história da ciência”, pois não dominava a matemática avançada, porém, com sua engenhosidade, traçava experimentos e, com isso, foi capaz de elaborar importantes leis sobre os fenômenos que estudava.

Em 1831, Faraday descobriu a indução eletromagnética, princípio que, mais tarde, foi utilizado para a construção do gerador e do transformador elétrico.

Na Eletroquímica, Faraday é considerado um dos grandes precursores, tendo sido o criador dos termos que estudamos nesse capítulo: eletrólito, ânodo, cátodo, eletrodo e íon.

Atualmente, as Leis de Faraday para a eletrólise são triviais, tendo em conta o modelo que conhecemos para o átomo. Porém, à época que foram propostas, não se conhecia nem mesmo o conceito de elétron.

É por isso que, naquela época, foram consideradas revolucionárias e permitiram um grande avanço da Eletroquímica.

Vejam as suas leis:

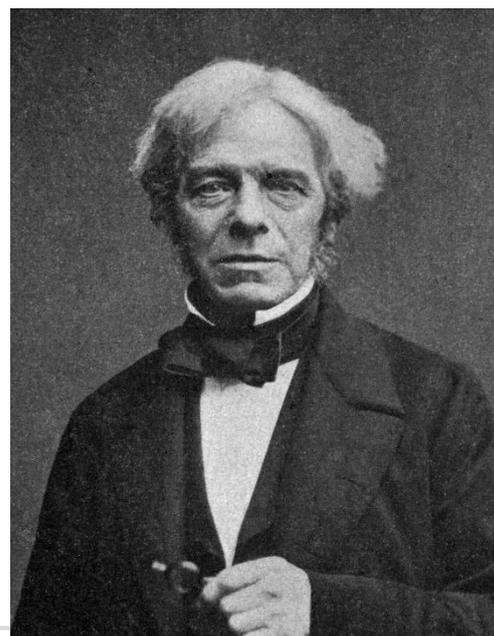


Figura 14: Físico Inglês Michael Faraday (fonte: [4])



- **Primeira Lei:** Durante a eletrólise, a massa de uma substância libertada em qualquer um dos eletrodos, assim como a massa da substância decomposta, é **diretamente proporcional** à quantidade de eletricidade que passa pela solução.
- **Segunda Lei:** Quando uma mesma quantidade de eletricidade atravessa diversos eletrólitos, as massas das espécies químicas libertadas nos eletrodos, assim como as massas das espécies químicas decompostas, são diretamente proporcionais aos seus **equivalentes químicos**.

O equivalente químico ( $X$ ) pode ser entendido como a massa do metal produzida por 1 C de eletricidade. As Leis de Faraday podem ser sintetizadas pela expressão:

$$m = Q \cdot X$$

O equivalente químico pode ser calculado como a razão entre a massa molar do metal e a carga necessária para produzir 1 mol do metal, que é igual ao produto do número de mols de elétrons que o metal precisa absorver pela carga de 1 mol de elétrons – ou seja, a própria Constante de Faraday.

Portanto, podemos escrever:

$$m = \frac{Q}{nF} M$$

Ao trabalhar a equação, chegamos a um resultado bastante intuitivo.

$$\frac{m}{M} = \frac{Q}{nF}$$

$$n_{metal} = \frac{Q}{nF}$$

Concluimos, portanto, que o número de mols produzidos do metal na eletrólise é igual à razão entre a carga que o atravessa e a carga necessária para produzir 1 mol do metal.

Podemos, ainda, relacionar a carga elétrica com a corrente elétrica que atravessa o metal. Da Física, temos que a carga deposita é igual ao produto da corrente elétrica pelo tempo.

$$Q = I \cdot t$$

Para obter a carga em Coulomb (C) nas unidades do SI, deve-se utilizar a corrente elétrica em Ampères (A) e o tempo em segundos (s).



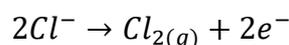
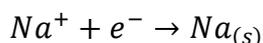
## 8. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Uma amostra de cloreto de sódio fundida é eletrolisada usando-se eletrodos inertes. Quantos gramas de sódio metálico e de gás cloro são produzidos se uma corrente de 4,0 A atravessa a célula durante 1,5h?



### Comentários

A eletrólise em questão é dada pelas seguintes equações:



Sendo assim, o número de mols de fórmulas de sódio metálico e de moléculas de cloro gasoso produzida é:

$$n_{Na} = \frac{Q}{nF} = \frac{It}{nF} = \frac{1,5.3600.4}{1.96500} = 0,22$$

$$n_{Cl_2} = \frac{Q}{nF} = \frac{It}{nF} = \frac{1,5.3600.4}{2.96500} = 0,11$$

Sendo assim, a massa das substâncias produzidas é:

$$m_{Na} = 0,22.23 = 5,15g$$

$$m_{Cl_2} = 0,11.2.35,5 = 15,9g$$

Note que aplicamos uma corrente muito grande para

**Gabarito: 5,15 g de sódio e 15,9 g de cloro**

## 3.2. Eletrólise Ígnea

Quando fundidos – ou seja, no estado líquido –, **os compostos iônicos são eletrólitos**, que é um sinônimo para são condutores de eletricidade. Portanto, eles podem ser atravessados por correntes elétricas e sofrer eletrólise no estado líquido.

A Figura 15 ilustra uma célula eletrolítica. Ela consiste em um par de eletrodos inertes, digamos, de platina, mergulhados em NaCl fundido. Para isso, a temperatura da célula deve ser superior à temperatura de fusão do sal (801 °C).



gerador de tensão força a migração dos elétrons do polo positivo para o negativo

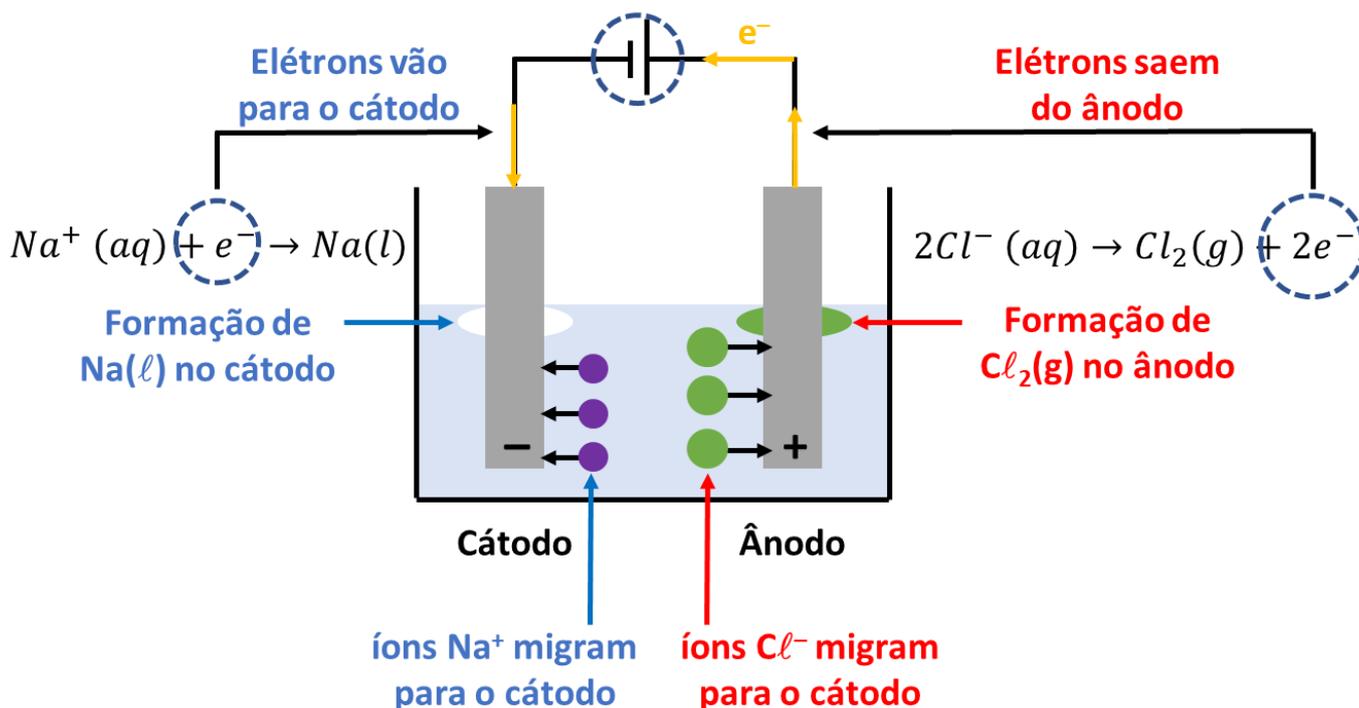
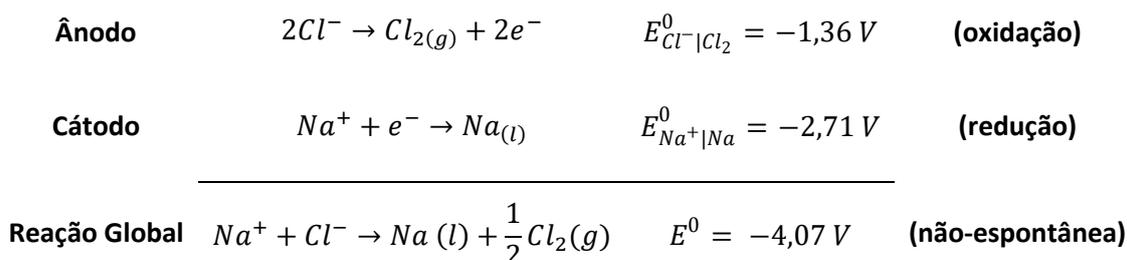


Figura 15: Eletrólise Ígnea do Cloreto de Sódio ( $\text{NaCl}$ )

Devido à corrente elétrica, ocorrem as seguintes reações:



**Obs.:** À temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , o sódio metálico é um líquido menos denso que o  $\text{NaCl}$ . Por isso, ele flutua como ilustrado na Figura 15.

Perceba, ainda, que a reação global que acontece na célula eletrolítica não é espontânea, visto que implica em um potencial negativo. Esse potencial é o menor valor de tensão que deve ser aplicado aos polos da bateria para promover a reação no sentido inverso.

É importante ressaltar que a eletrólise ígnea requer que o material seja condutor no estado líquido. É o que acontece com os compostos iônicos.

Tomemos, como exemplo, a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), que é uma substância molecular. A água não sofre eletrólise ígnea, porque não é condutora no estado líquido.

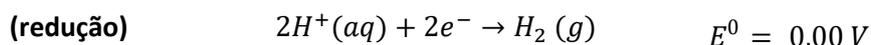
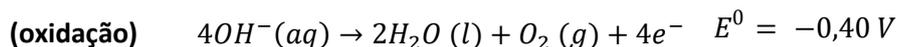


### 3.3. Eletrólise em Meio Aquoso

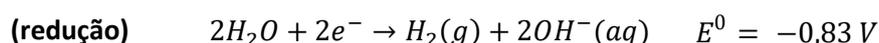
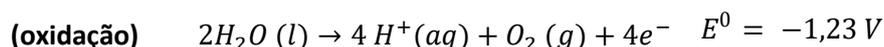
Quando a eletrólise é realizada em solução aquosa, ocorre competição entre os íons da água e os íons da espécie dissolvida.

A água – ou seus íons – podem sofrer oxidação ou redução. Note que, na molécula de água ( $H_2O$ ), o hidrogênio possui nox +1 e oxigênio possui nox -2. Portanto, o hidrogênio pode se reduzir a  $H_2$  (g) e o oxigênio pode se oxidar a  $O_2$  (g).

Com base nisso, podemos escrever as reações de oxidação e redução dos íons da água.



Outra forma que considero mais apropriada para escrever as reações de oxidação e redução é considerando a molécula de água como reagente. Considero mais adequado, porque, em solução aquosa, as moléculas de água são muito mais abundantes do que os íons  $H^+ / OH^-$ .



Eu recomendo que você saiba escrever as equações de oxidação e redução das duas formas, tanto a partir dos íons da água como a partir da própria molécula. Ambas as formas podem aparecer nas questões de prova.

Em uma célula eletrolítica em meio aquoso, a reação acontece de forma similar. É necessária a presença de uma bateria para forçar que os elétrons migrem do polo positivo para o negativo.

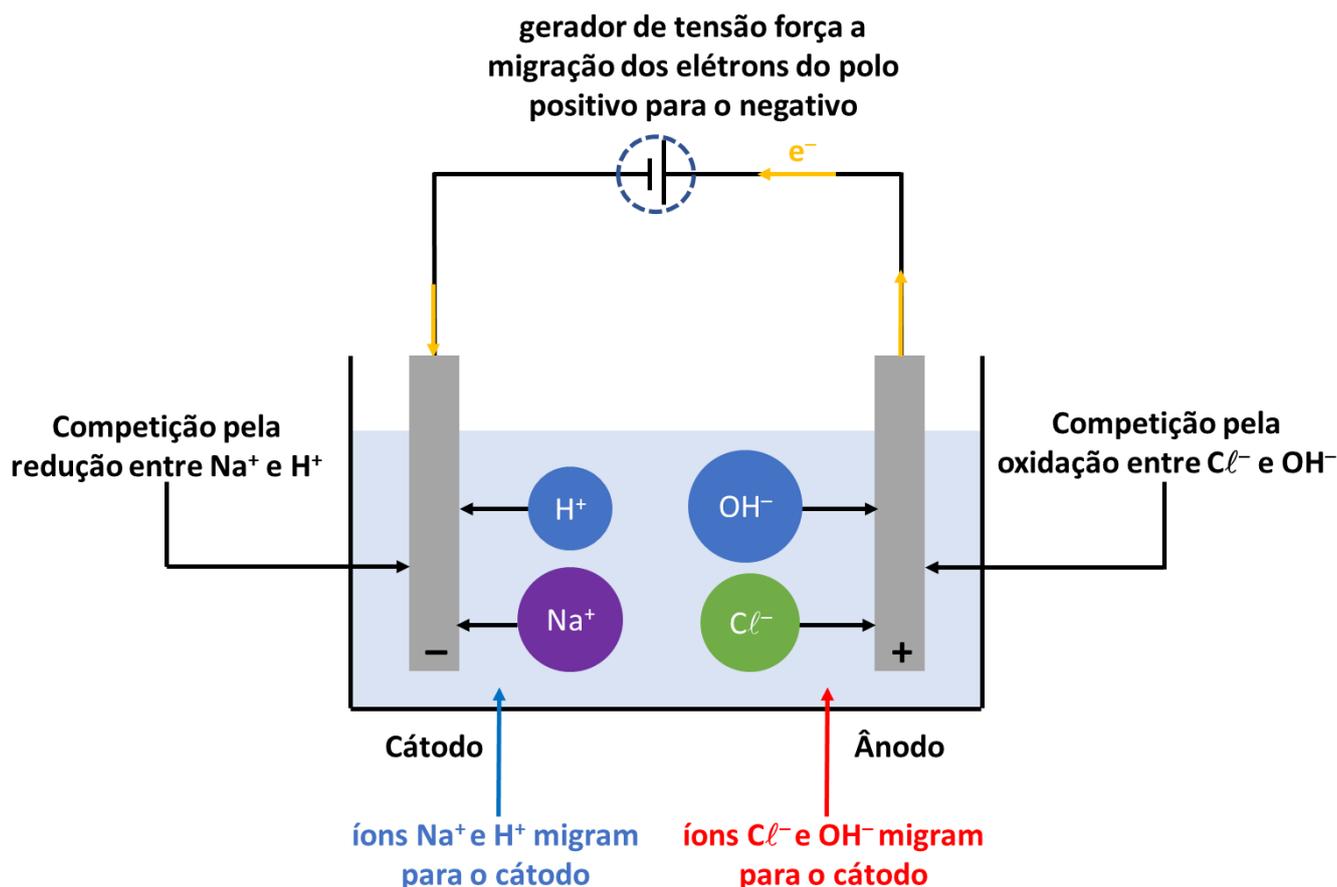
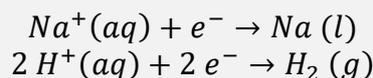
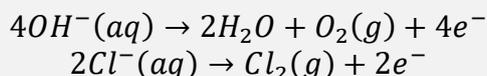


Figura 16: Competição pela descarga no cátodo e no ânodo de uma célula eletrolítica em meio aquoso

A Figura 16 mostra que ocorre uma competição no cátodo pela redução entre o cátion derivado do sal – no caso do exemplo, o íon  $\text{Na}^+$  – e o cátion derivado da água ( $\text{H}^+$ ). Portanto, as duas reações concorrem:



Além disso, ocorre também competição no ânodo pela oxidação entre os íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{Cl}^-$ .

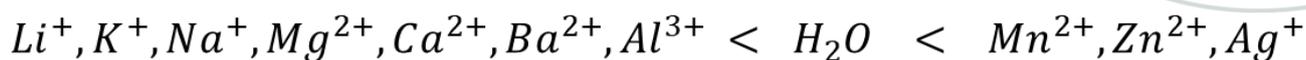


Essas competições também são conhecidas como **competição por descarga**, em alusão ao fato de que a redução de qualquer um dos cátions produz uma espécie neutra ( $\text{Na}$  ou  $\text{H}_2$ ) e a oxidação de qualquer um dos ânions produz também espécies neutras ( $\text{O}_2$  ou  $\text{Cl}_2$ ).

Para saber quais os verdadeiros produtos que se originarão da eletrólise de uma solução salina qualquer, devemos conhecer a lista de **prioridade ou facilidade de descarga**.

No cátodo, devemos saber que a água tem maior prioridade de descarga que os metais alcalinos, alcalino-terrosos e o alumínio. Em contrapartida, a água tem menor prioridade de descarga do que os demais metais.

Apresentamos na forma de gráfico, porém, não é preciso decorar a ordem da facilidade de descarga. Você precisa apenas saber que a água tem maior facilidade que os metais alcalinos, alcalino-terrosos e o alumínio. Somente isso é o suficiente para a sua prova.



**metais alcalinos**

**metais alcalino-terrosos**

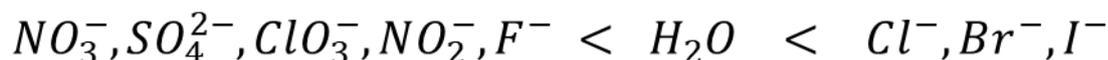
**metais alcalino-terrosos**

**Maior facilidade de descarga**

Figura 17: Facilidade de Descarga no Cátodo

No ânodo, a água tem maior prioridade de descarga que os ânions oxigenados e o fluoreto. Em contrapartida, a água tem menor prioridade de descarga que os ânions não oxigenados e o hidrogenossulfato ( $HSO_4^-$ ).

Recomendo lembrar dos ânions oxigenados e o fluoreto como os únicos que perdem para a água em termos de prioridade de descarga.



**ânions oxigenados e fluoreto**

**ânions não-oxigenados**

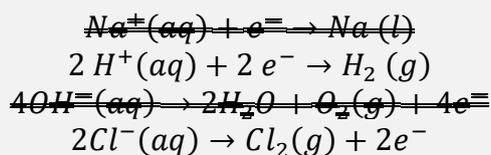
**Maior facilidade de descarga**

Figura 18: Facilidade de Descarga no Ânodo

Assim, no caso da eletrolise do cloreto de sódio em solução aquosa, temos que:

- A água tem maior facilidade de descarga que o íon sódio ( $Na^+$ ), que é de metal alcalino. Portanto, ocorre produção de hidrogênio gasoso no cátodo.
- O íon cloreto ( $Cl^-$ ) não é oxigenado, portanto, tem maior facilidade de descarga que a água. Portanto, ocorre produção de cloro gasoso no ânodo.

Portanto, as reações envolvidas na eletrólise da solução aquosa de cloreto de sódio são:



Podemos esquematizar a célula eletrolítica.

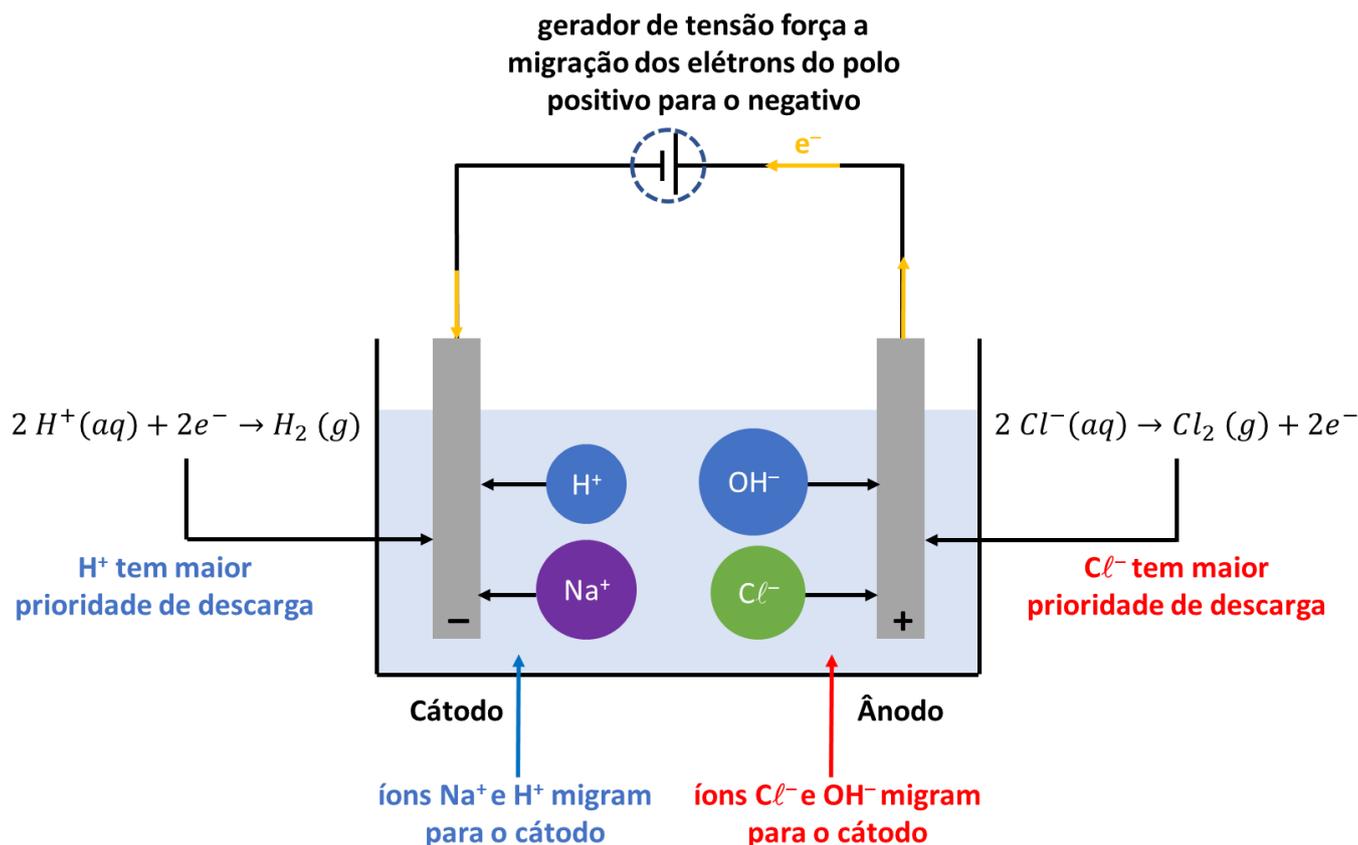
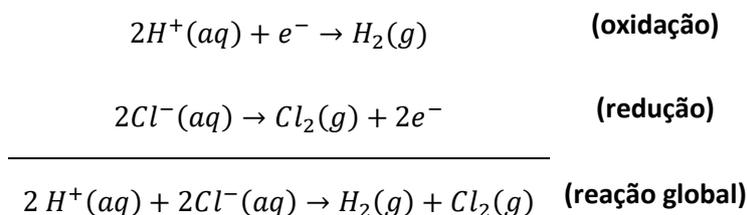


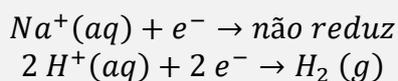
Figura 19: Eletrólise de Solução Aquosa de Cloreto de Sódio (NaCl)

Podemos, portanto, escrever o conjunto de reações associadas à eletrólise do cloreto de sódio em meio aquoso.

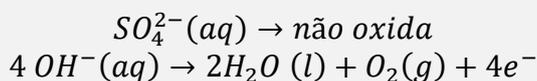


Um caso interessante acontece quando a água possui maior prioridade de descarga do que ambos os íons provenientes do sal. Tomemos como exemplo a eletrólise de uma solução aquosa de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

No cátodo, a competição pela redução, acontece entre o cátion da água (H<sup>+</sup>) e o cátion sódio (Na<sup>+</sup>). A água tem maior prioridade de descarga, tendo em vista que o íon sódio é de metal alcalino.

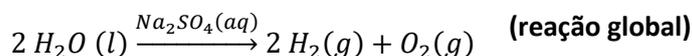
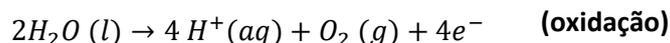


No ânodo, a competição pela oxidação, acontece entre o ânion da água (OH<sup>-</sup>) e o ânion da água (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).





Dessa maneira, o que acontece é simplesmente a eletrólise da própria água, produzindo os gases hidrogênio e oxigênio.



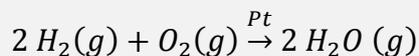
Diante disso, o aluno pode se questionar: para que serve o sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) nesse sistema? Já que somente a própria molécula de água ( $H_2O$ ) sofre eletrólise.

A resposta é que o sulfato de sódio é essencial para que a água seja condutora. Como a água destilada é um isolante elétrico, ela sozinha não seria capaz de sofrer eletrólise, como visto na Seção sobre Eletrólise Ígnea.

Por isso, é necessário adicionar um eletrólito para que a condutividade elétrica da solução aumente. Além do sulfato de sódio, industrialmente, também é muito utilizado o hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) para esse papel.

A eletrólise da água é um dos principais métodos para a produção industrial de hidrogênio. Essa é, inclusive, uma das propostas para o projeto do carro a hidrogênio.

O hidrogênio pode ser produzido pela eletrólise da água e abastecer o cilindro do veículo. A principal vantagem alegada desse tipo de veículo é o menor impacto ambiental em relação aos veículos movidos a combustíveis fósseis, já que a combustão do hidrogênio produz unicamente água.



Outro ponto interessante é que não existe combustão incompleta do hidrogênio, portanto, é bastante possível que o motor a hidrogênio seja mais eficiente do que o motor a gasolina. Porém, eu vejo algumas grandes desvantagens desse tipo de motor em um veículo:

- Por ser gasoso, o hidrogênio requer tanques de armazenamento de combustível muito maiores do que os que são necessários para armazenar gasolina;
- O hidrogênio é muito inflamável. Qualquer faísca provocará a explosão do tanque de combustível, com muito mais facilidade do que o que acontece com o gás natural ( $CH_4$ );
- Embora a queima do hidrogênio seja limpa, o seu processo de produção requer a eletrólise, que possui um consumo muito grande de energia elétrica.



## 9. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A respeito das pilhas e da eletrólise, pode-se afirmar que:

- a) A redução sempre acontece no polo positivo nos dois casos.
- b) O ânodo é o polo positivo nos dois casos.



- c) No cátodo, acontece redução em ambos os sistemas.
- d) No ânodo, acontece redução em ambos os sistemas.
- e) Os dois casos se baseiam em reações espontâneas.

### Comentários

O cátodo é o eletrodo em que ocorre redução – ou para onde vão os elétrons – e o ânodo é o eletrodo em que acontece a oxidação – ou de onde saem os elétrons –, por definição. Portanto, a letra C está correta e a D está errada.

A diferença crucial entre a pilha e a eletrólise é que a pilha se baseia em reações espontâneas e a eletrólise em reações não-espontâneas. Portanto, a letra E está errada.

O sentido espontâneo do fluxo de elétrons é partir do polo negativo para o polo positivo. Isso acontece nas pilhas. Portanto, nas pilhas, o ânodo é o polo negativo e o cátodo é o polo positivo. Logo, o item B está errado.

Na eletrólise, acontece o inverso do sentido espontâneo. Os elétrons migram do polo positivo para o negativo. Portanto, na eletrólise, o ânodo é o polo positivo e o cátodo é o polo negativo. Portanto, a redução acontece no polo negativo. Logo, a letra A está errada.

**Gabarito: C**

---

### 10. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A eletrólise do nitrato ferroso em solução aquosa produz:

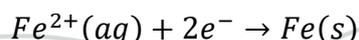
- a) Ferro metálico no polo negativo
- b) Íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) no polo positivo
- c) Oxigênio ( $\text{O}_2$ ) no polo negativo
- d) Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) no polo positivo
- e) Hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) no polo negativo

### Comentários

Na eletrólise, os elétrons seguem o sentido oposto ao sentido espontâneo. Portanto, eles saem do polo positivo e vão para o polo negativo.

Logo, o cátodo, que é onde acontece a redução, é o polo negativo. Portanto, no polo negativo, acontecerá a competição pela redução, entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e a molécula de água.

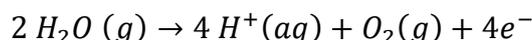
A água tem maior prioridade de descarga que os metais alcalinos e alcalino-terrosos. Como o ferro não pertence a essa categoria os íons  $\text{Fe}^{2+}$  é que terão maior prioridade de descarga.



Portanto, como afirmado na letra A, forma-se ferro metálico no polo negativo.



O polo positivo é o ânodo da reação, que é onde acontece a oxidação. Haverá competição entre o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e a molécula de água, produzindo gás oxigênio.



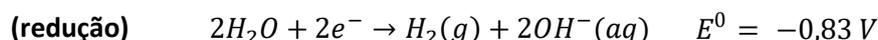
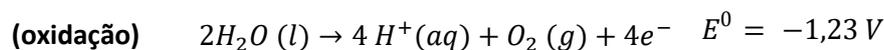
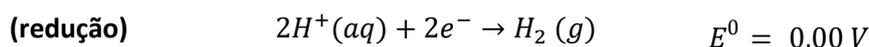
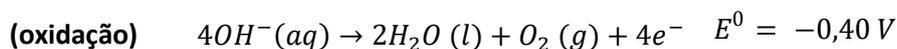
Portanto, o erro da letra C é afirmar que o oxigênio é produzido no polo negativo.

As letras B, C e E estão erradas, pois citam produtos que não se originam dessa eletrólise, que produz apenas ferro no polo negativo e oxigênio no polo positivo.

**Gabarito: A**

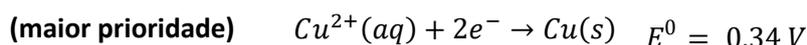
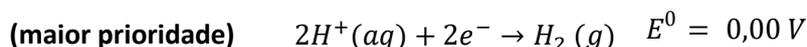
### 3.3.1. Eletrodo de Concentração

Nessa seção, vamos comentar sobre detalhes da matéria que são pouco explorados em questões de prova. Vejamos novamente as reações de oxidação e redução da água e de seus íons.



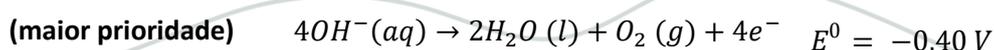
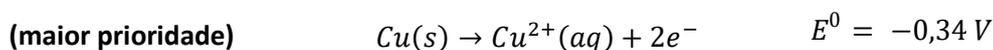
O primeiro ponto que devemos saber é que a oxidação da água não é a reação inversa da reação de redução. São reações diferentes, sem nenhuma relação entre si, com potenciais diferentes.

É o que acontece, por exemplo, no eletrodo de cobre. Como vimos, em uma célula eletrolítica, o íon  $\text{Cu}^{2+}$  tem maior potencial de redução que a água, portanto, é ele que se reduz. Isso pode ser justificado pela análise dos potenciais de redução.



Logo, o cobre tem maior facilidade de se reduzir que a água. Muitos alunos pensam que isso implicaria que o cobre tivesse menor facilidade de se oxidar.

Porém, não é isso o que acontece, quando analisamos os potenciais de oxidação.





O cobre apresenta potencial de oxidação ligeiramente superior ao do íon  $OH^-$  (e muito superior ao da água pura).

Portanto, se imaginar um dispositivo que possua dois eletrodos de cobre imersos em uma solução aquosa de sulfato de cobre.

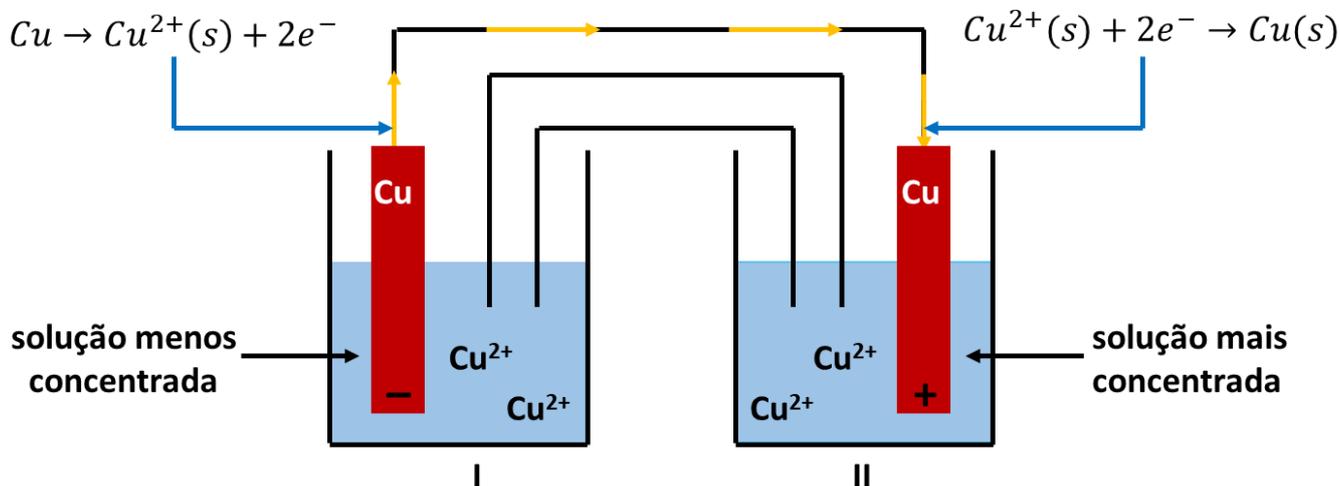
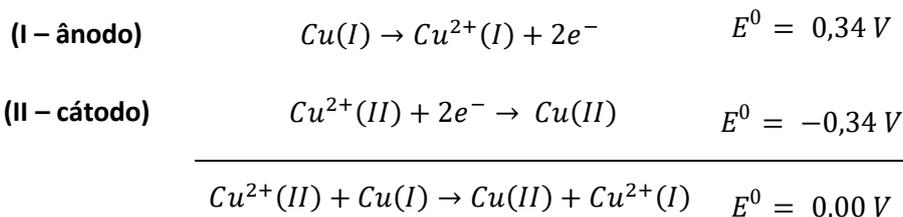


Figura 20: Eletrodo de Concentração de Cobre-Sulfato de Cobre

O dispositivo mostrado na Figura 20 possui potencial padrão nulo, já que as reações do ânodo e do cátodo são as mesmas.



Embora o dispositivo tenha potencial padrão nulo, pode haver diferença de potencial, se as concentrações de íon  $Cu^{2+}$  forem diferentes nas duas células. Esse potencial pode ser calculado pela Equação de Nernst.

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

$$E = 0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{[Cu^{2+}(I)]}{[Cu^{2+}(II)]} \right)$$

$$E = + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{[Cu^{2+}(II)]}{[Cu^{2+}(I)]} \right)$$

Portanto, se a célula II tiver concentração maior de íons  $Cu^{2+}$  do que a célula I, essa célula funcionará como cátodo. O cobre dessa célula, portanto, sofre redução, causando o depósito de cobre metálico

Assim, a célula que tiver maior concentração de  $Cu^{2+}$  vai se reduzir. Como qualquer pilha, o eletrodo de concentração também descarrega. Nesse caso, a condição de descarga é bem simples: basta que as concentrações de  $Cu^{2+}$  se igualem nos dois eletrodos.

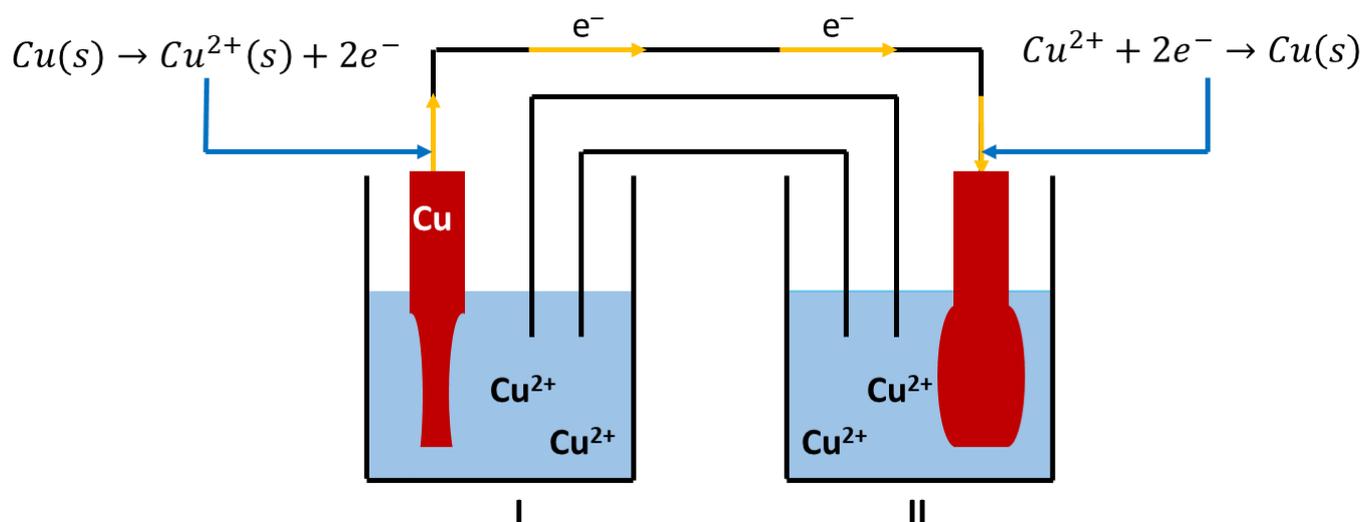


Figura 21: Descarga da Pilha de Concentração

E para quê serve o esquema mostrada na Figura 21? Qual o objetivo de uma célula eletroquímica que processe exatamente as mesmas reações no cátodo e no ânodo?

O grande propósito do eletrodo de concentração é que ele permite obter cobre com elevado grau de pureza no ânodo (célula II). É uma técnica que pode ser utilizada, por exemplo, para a fabricação de fios finos de cobre, como os que são usados na construção de linhas de transmissão para sinal de telefonia.

Por esse motivo, é também interessante estudarmos algumas técnicas que podem ser úteis para facilitar a produção desse eletrodo.

A técnica mais simples consiste em transformá-lo em uma célula eletrolítica. Para isso, basta conectá-lo aos terminais de uma pilha.

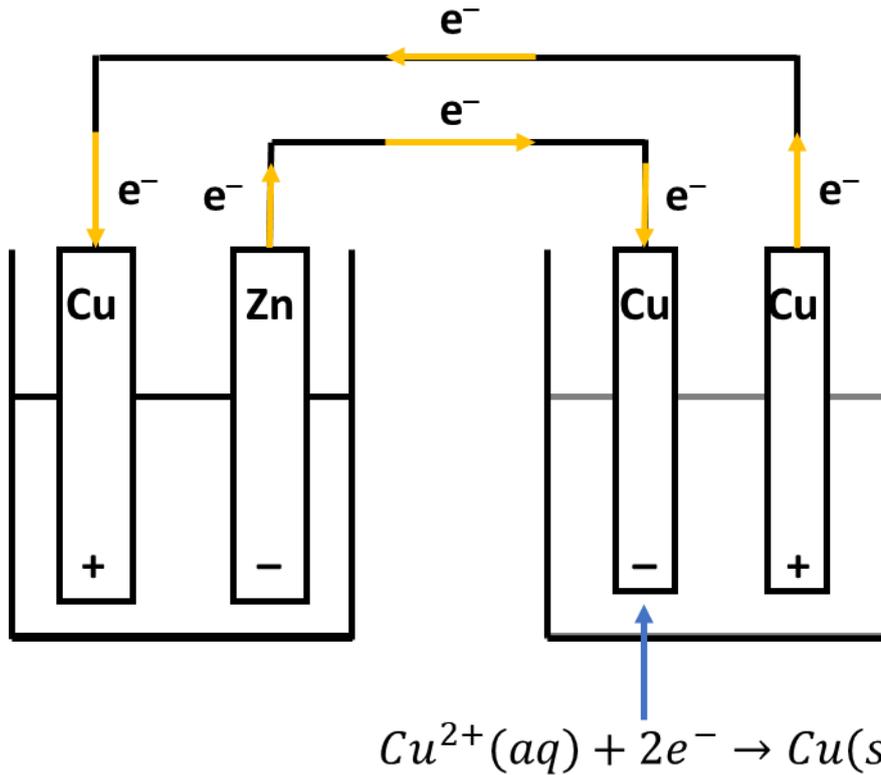


Figura 22: Eletrodo de Concentração Alimentado por uma Pilha

Como o eletrodo de concentração foi montado como uma célula eletrolítica, o cátodo passa a ser o polo negativo. Portanto, é no polo negativo que ocorrerá a redução e a deposição de cobre metálico.

Outra técnica bastante interessante é o uso de amônia, que é um poderoso agente complexante. Voltemos ao esquema da pilha de cobre.

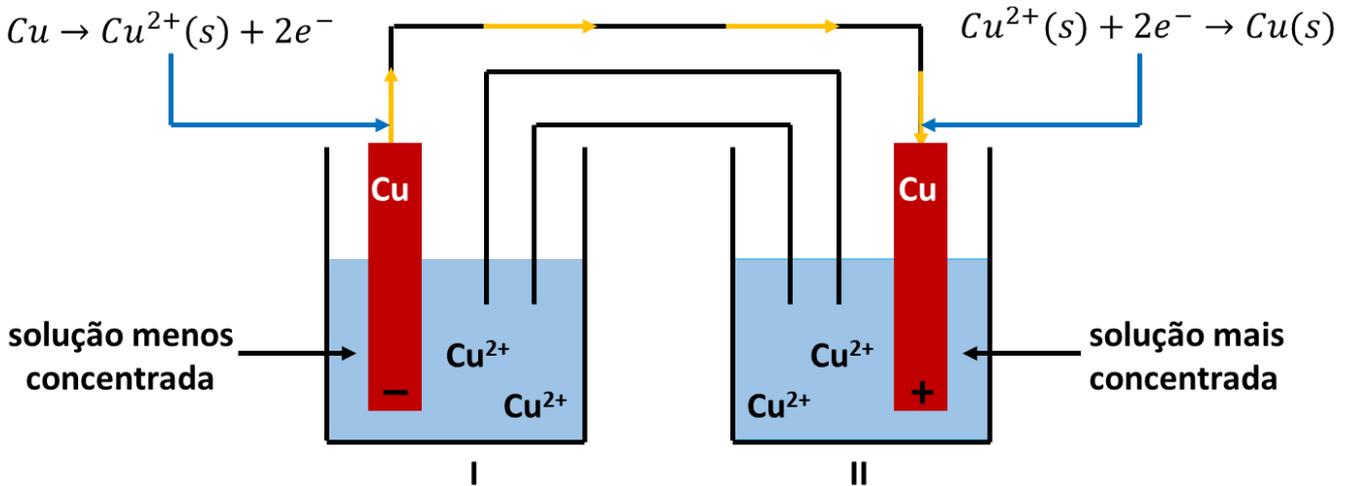
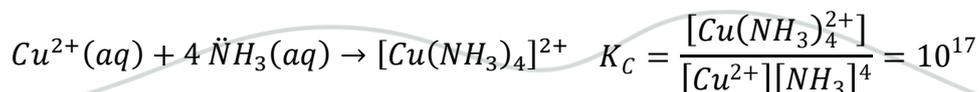


Figura 23: Pilha de Concentração de Cobre-Sulfato de Cobre

Note que o eletrodo com menor concentração de íons cobre será o ânodo. Já o eletrodo com maior concentração de íons cobre será o cátodo, que é onde se depositará o cobre metálico.

O papel da amônia forma um interessante complexo de coordenação com os íons cobre.





Como a constante de equilíbrio da reação é muito elevada, a amônia reduz dramaticamente a concentração de íons cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Portanto, o eletrodo em que for colocada a amônia será a solução menos concentrada, portanto, o ânodo da pilha de concentração.

O interessante é que, enquanto houver amônia no sistema, a diferença de potencial será mantida, pois praticamente todos os íons  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  produzido na célula I serão absorvidos pela amônia.



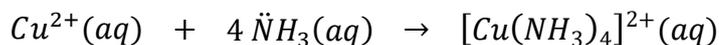
### 11. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Uma pilha de concentração cobre-sulfato de cobre é construída com dois eletrodos de cobre mergulhados em duas soluções iguais de 0,1 mol/L em sulfato de cobre. A uma delas é acrescentada uma solução 0,5 mol/L de amônia. Determine a diferença de potencial surgida na pilha.

Dado:  $K_C = 10^{17}$

#### Comentários

Primeiramente, vamos estudar o equilíbrio envolvendo o cobre e a amônia. Como a constante de equilíbrio é muito elevada, é uma reação de consumo total, produzindo rendimento de quase 100%, deixando apenas uma pequena concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$ .



<b>início</b>	0,1	0,5	0,0
<b>reage</b>	$0,1 - x$	$0,4 - 4x$	$0,1 - x$
<b>equilíbrio</b>	$x$	$0,1 + 4x$	$0,1 - x$

$$K_C = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^{17}$$

Considerando que, como a constante de equilíbrio da reação é muito elevada, temos que  $x \ll 0,1$ . Podemos escrever que  $(0,1 + 4x \sim 0,1)$  e que  $(0,1 - x \sim 0,1)$ .

$$\frac{0,1}{x \cdot (0,10)^4} = 10^{17}$$

$$\therefore x = [\text{Cu}^{2+}(\hat{\text{ânodo}})] = \frac{0,1}{(0,1)^4 \cdot 10^{17}} = \frac{0,1}{10^{13}} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$$



A célula eletrolítica que recebeu amônia ocupará o ânodo da pilha. No cátodo, a concentração permanece igual a 0,1 mol/L. Pela Equação de Nernst, temos:

$$E = + \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{[Cu^{2+}(\text{cátodo})]}{[Cu^{2+}(\text{ânodo})]} \right) = + \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{0,1}{10^{-14}} \right)$$

$$E = + \frac{0,059}{2} \cdot \log(10^{13}) = \frac{0,059 \cdot 13}{2} = 0,383 \text{ V}$$

Portanto, a amônia é capaz de induzir um pequeno potencial, o que não deixa de ser interessante, pois o processo não requer o consumo de energia elétrica, característico de uma eletrólise.

**Gabarito: 0,383 V**

## 4. Física de Dispositivos Eletroquímicos

Nessa seção, vamos falar alguns tópicos adicionais que são frequentes nas questões de Eletroquímica.

### 4.1. Interpretação Física

Na Física, as pilhas são conhecidas como geradores de tensão. A diferença de potencial entre os seus terminais passa a ser denominada **força eletromotriz**.

Até o momento, estamos falando da pilha como um gerador ideal, ou seja, estamos desprezando as suas resistências internas.

Porém, podemos recorrer à Física para trabalhar um gerador não-ideal, ou seja, uma pilha que possui resistências internas. Nesse caso, há uma queda de tensão.

Na Figura 24, representamos por:

- **E:** a força eletromotriz da pilha, que é dada pela diferença de potencial entre seus eletrodos;
- **r:** o total de resistências internas da pilha;
- **R:** a resistência equivalente de um objeto externo que recebe a corrente da pilha – é essencial para fechar o circuito
- **U:** a diferença de potencial sentida pelo objeto que recebe a corrente oriunda da pilha.

Na Física, um gerador é representado por duas barras paralelas de tamanhos diferentes. A maior corresponde ao polo negativo, enquanto a menor corresponde ao polo positivo.

Outro ponto importante é que, por razões históricas, a corrente elétrica convencional na Física é definida no sentido inverso ao do movimento de elétrons.

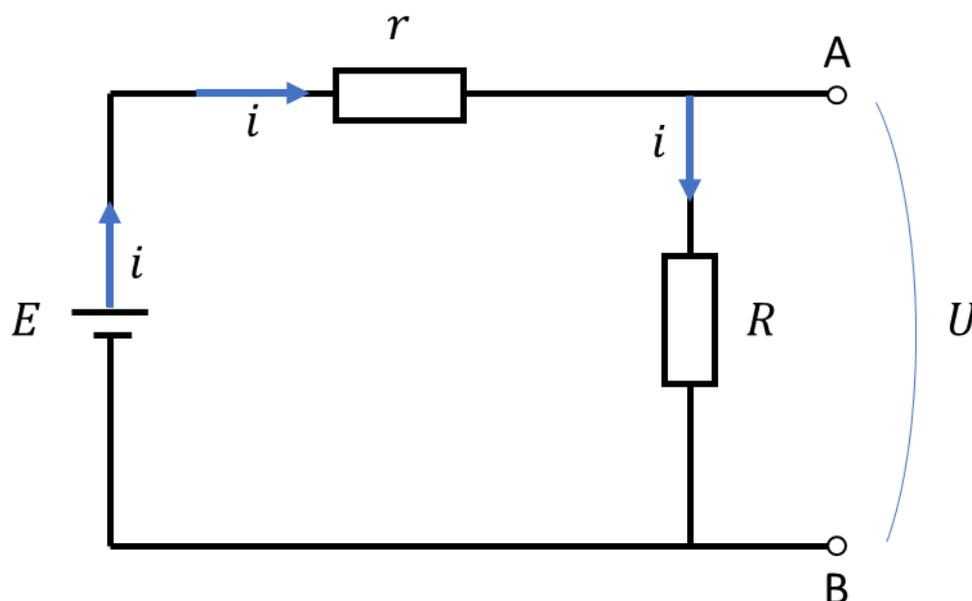


Figura 24: Queda de Tensão em um Gerador não-Ideal

Pelas Leis de Kirchhoff, temos que a força eletromotriz da pilha é igual à soma entre a tensão no resistor  $r$  e no resistor  $R$

$$E = U_{resistor} + U_{AB}$$

Pela Lei de Ohm, a queda de tensão no resistor  $r$  é igual ao produto da sua resistência pela corrente que o atravessa.

$$E = ri + U$$

$$\therefore U = E - ri$$

Portanto, quanto maior a corrente gerada pela pilha, maior o efeito da sua resistência interna no sentido de abaixar a tensão efetiva que o dispositivo é capaz de entregar.

Se tivermos conhecimento da resistência equivalente entre os terminais de saída da pilha, podemos calcular a corrente também pela Lei de Ohm.

$$U = E - ri$$

$$Ri = E - ri \therefore (R + r)i = E \therefore i = \frac{E}{R + r}$$

Basta agora substituir na expressão da ddp nos terminais da pilha.

$$U = Ri = \frac{R}{R + r} E$$

Em uma pilha, necessariamente a corrente convencional deve ser desenhada no sentido mostrado na Figura 24, ou seja, ela deve sair do polo positivo para o polo negativo. Alternativamente, o fluxo de elétrons em um apilha deve partir do polo negativo para o polo positivo. Considere, por exemplo, a pilha de Daniell.

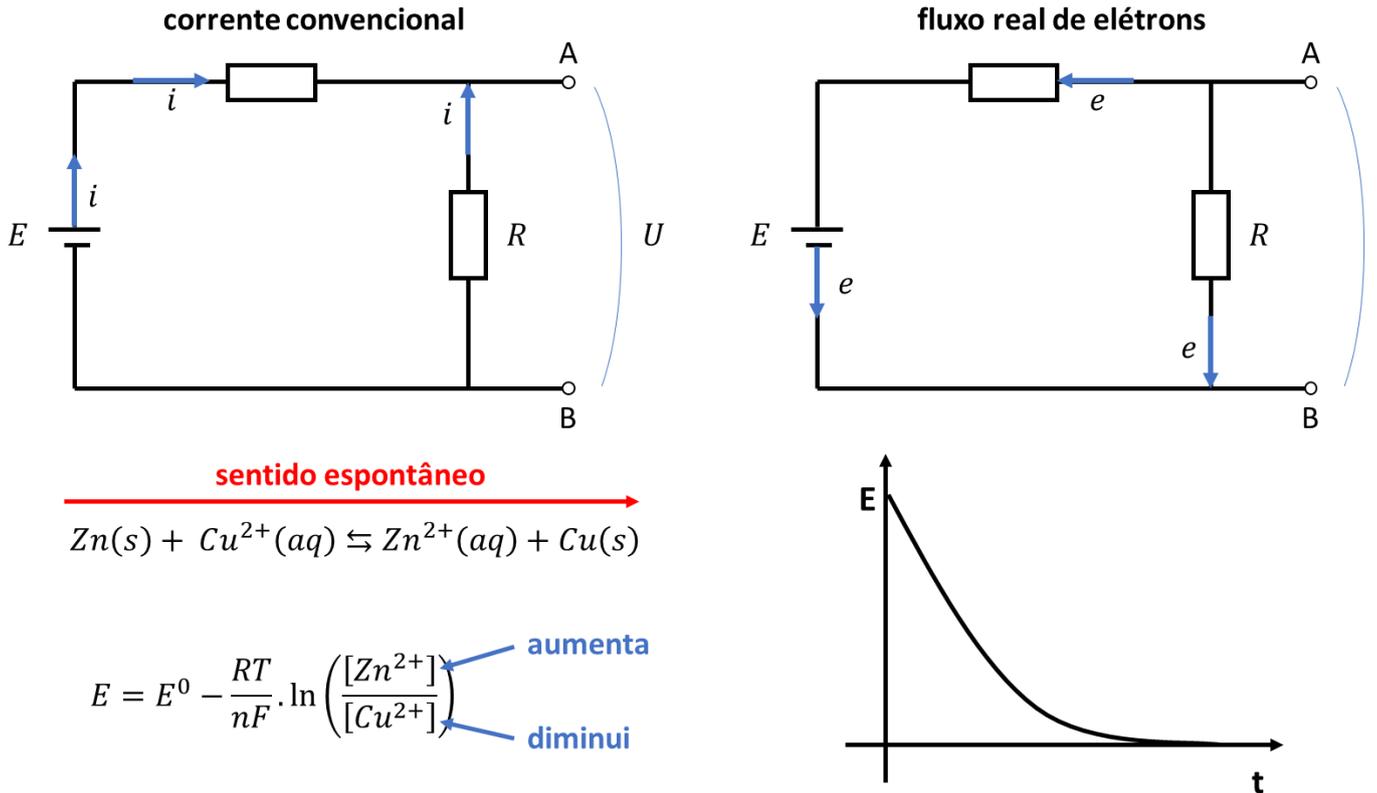
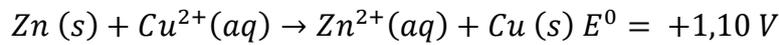


Figura 25: Corrente Convencional e Fluxo Real de elétrons em uma Pilha Descarregando

Na situação mostrada na Figura 25, a pilha sofre descarga. Isso significa que a reação acontece no sentido espontâneo.



O potencial da pilha em função do tempo é decrescente.

Quando a pilha é atravessada por uma corrente em sentido contrário ao que é mostrado na Figura 25, ela sofre a reação inversa. Trata-se de uma recarga.

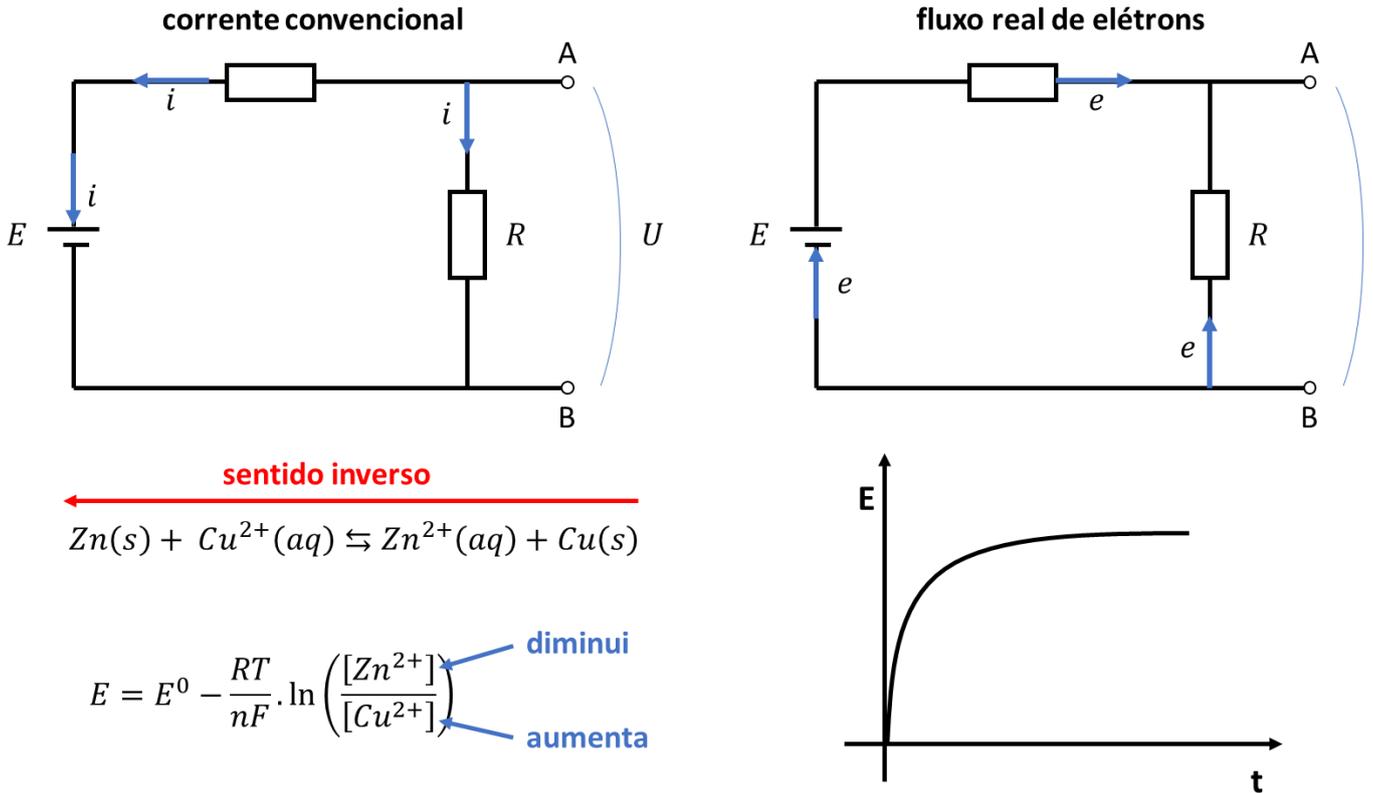


Figura 26: Recarga de uma Pilha

Mas, dado que a reação de uma pilha é espontânea, o que pode fazê-la acontecer no sentido oposto?

A resposta para isso é simples: outra pilha com diferença de potencial mais elevada. É o que fazemos, por exemplo, ao dar uma “chupeta” no carro.

Quando a bateria do carro descarrega, ela pode ser reanimada por uma “chupeta” proveniente de outra bateria carregada. Ao aplicar uma tensão mais elevada nas extremidades de uma bateria descarregada, ela vai absorver corrente e reverter a reação.

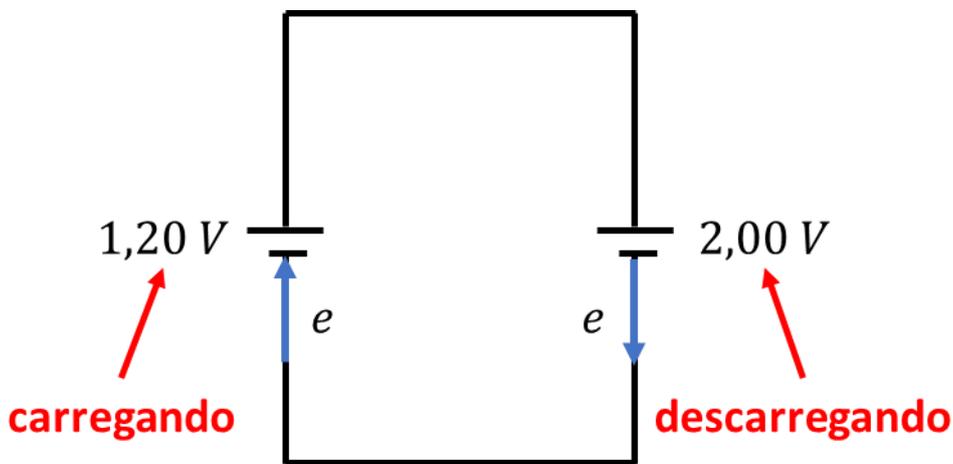


Figura 27: Recarga de uma Pilha por outra

É exatamente da mesma forma mostrada na Figura 27 que uma pilha pode ser utilizada para forçar uma eletrólise.



### 4.1.1. Curto-Circuito

Uma pilha está em curto-circuito quando o seu polo positivo é ligado por um fio de resistência desprezível, como um fio de cobre, ao seu polo negativo. Vamos esquematizar:

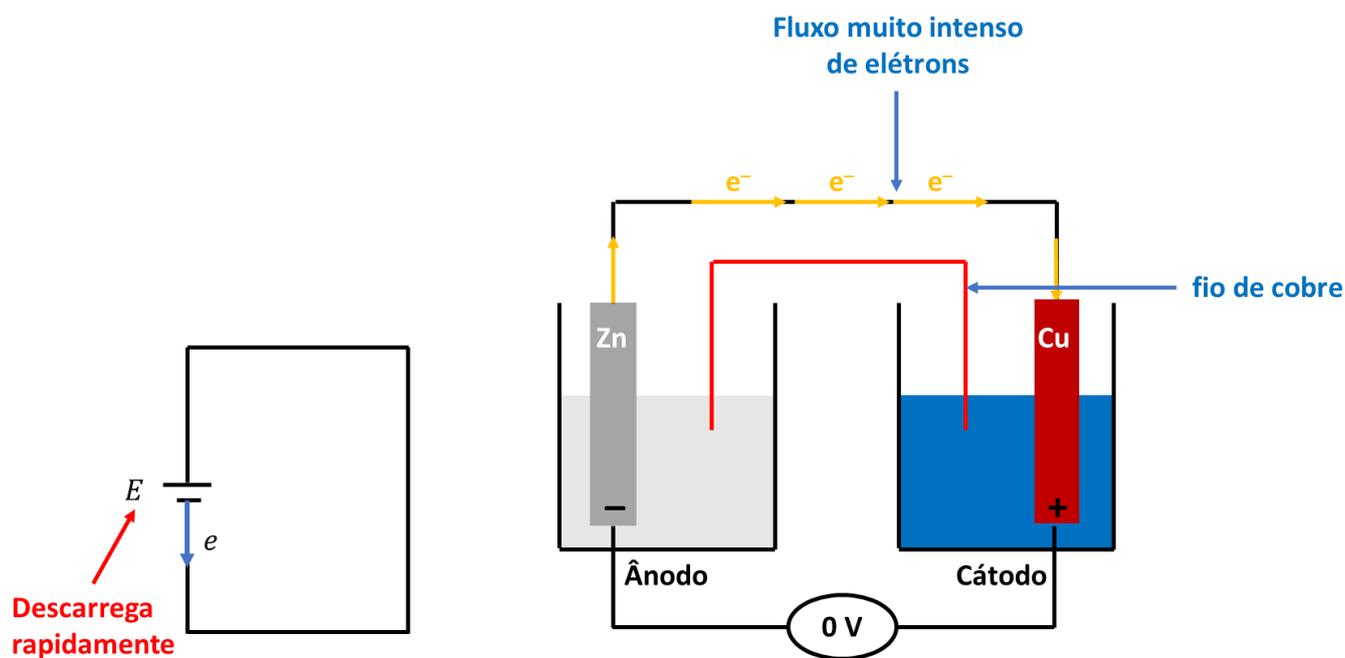


Figura 28: Pilha em Curto-Circuito

Durante o curto-circuito, a corrente que atravessa a pilha é muito grande, de modo que ela descarrega rapidamente.

A explicação para isso se deve à Lei de Ohm que estabelece que a corrente que atravessa uma diferença de potencial é inversamente proporcional à resistência entre seus terminais.

$$i = \frac{U}{R}$$

Por força da Lei de Ohm, se a resistência é praticamente nula, a corrente será muito elevada.

É bastante provável, inclusive, que a sua fiação queime devido a essas correntes elevadas. É por isso que tantos equipamentos eletrônicos estragam quando entram em curto-circuito.

## 4.2. Associação de Células Eletroquímicas

Os potenciais padrão de redução vistos para as principais reações químicas é muito pequeno. São poucas as pilhas que excedem a diferença de potencial de 2 V.

A despeito disso, é muito comum vermos baterias de 12 V e a maioria dos equipamentos eletrônicos DC funcionam com uma tensão de entrada de 12 V, 24 V ou até 36 V. Caso você desconheça, um equipamento DC é aquele que é abastecido por corrente contínua, que é diferente da corrente alternada que vem das tomadas (110 V ou 220 V).



Você pode facilmente reconhecer esse tipo de equipamento, porque eles são acompanhados por uma fonte de tensão, semelhante à de um notebook. Essa fonte tem o papel de converter a tensão alternada elevada proveniente da tomada (AC 110 V ou AC 220 V) em uma tensão contínua para ser injetada no equipamento.

A especificação da voltagem adequada vem escrita no próprio equipamento, como é o caso da bomba de circulação – equipamento que serve para oxigenar a água – mostrado na Figura 29.



Figura 29: Exemplo de Equipamento DC 24 V

Diante disso, como é possível fornecer uma tensão de 24 V a um equipamento, se a maioria das reações gera diferenças de potencial na faixa de 1 a 2 V?

É possível associar várias pilhas em série, formando uma **bateria**. Uma associação em série presume que o polo positivo de uma pilha seja ligado ao polo negativo da outra, como mostrado na Figura 30.

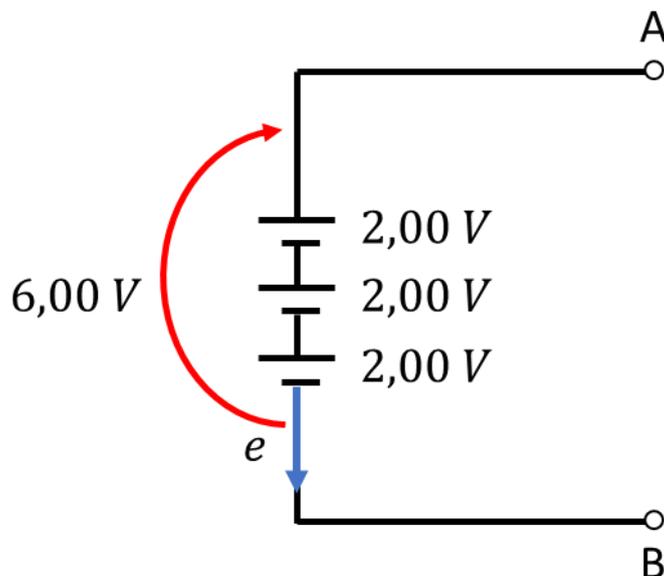


Figura 30: Associação em Série de Pilhas

Quando duas pilhas são associadas em série, a diferença de potencial total da bateria é igual à soma das diferenças de potenciais de cada célula. Por exemplo, ao associar 3 pilhas de 2,00 V em série, formamos uma bateria com diferença de potencial total igual a 6,00 V.

Portanto, podemos montar uma bateria de 24 V associando 12 células de 2 V cada ou 24 células de 1 V.

### 4.3. Corrosão

A corrosão é um dos fenômenos mais importantes da Química, influenciando bastante praticamente todos os sistemas físicos que podem ser montados. É o principal responsável por estragar equipamentos mecânicos e eletrônicos com o tempo.

Ela consiste na oxidação de metais, formando uma camada de um composto iônico – normalmente um óxido ou um sal.

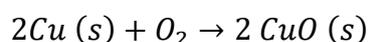
Como as propriedades do composto iônico são bem diferentes das propriedades dos metais, essa mudança de composição termina por comprometer o equipamento. Considere, por exemplo, uma placa de circuito impresso, cujas trilhas são feitas por cobre metálico.



www.shutterstock.com · 1175529532

Figura 31: Exemplo de uma Placa de Circuito Impresso com Trilhas de Cobre

O cobre oxida lentamente na presença de ar atmosférico formando uma película preta de óxido de cobre (II).



O óxido de cobre, por ser composto iônico, não é condutor de corrente elétrica no estado sólido. Portanto, a oxidação prejudica o funcionamento da placa.

### 4.3.1. Corrosão pela Água

A corrosão pela água é definida pela Fila de Reatividade dos Metais. O que é de mais importante para você saber a respeito dessa fila é:

- Os metais alcalinos são os mais reativos e são os únicos que reagem diretamente com a água pura;
- Os metais alcalino-terrosos e os comuns são mais reativos que o hidrogênio e reagem com ácidos ou com água aerada (mistura de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ );
- Os metais nobres são menos reativos que o hidrogênio. Portanto, não reagem com a água pura ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Os principais podem ser decorados pelo mnemônico **Cuhagau** (Cu, Hg, Ag, Au), mas existem outros, como o irídio (Ir) e a platina (Pt).

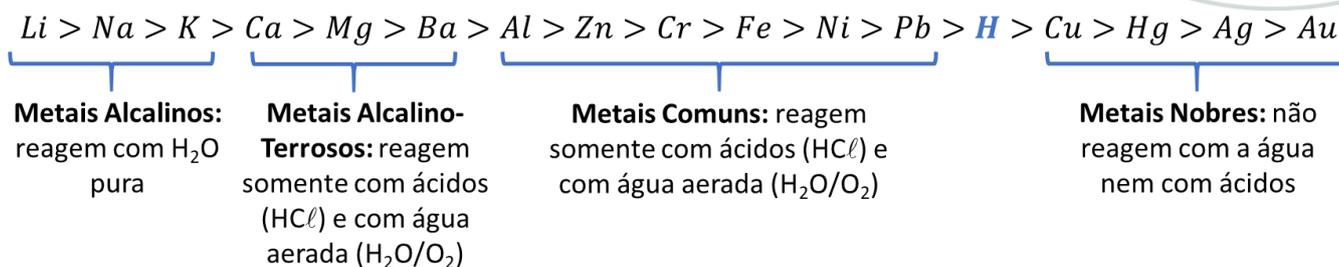
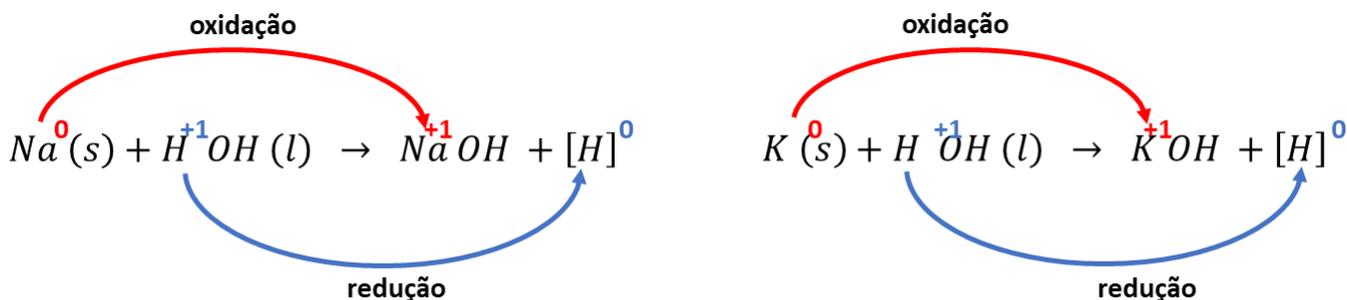


Figura 32: Fila de Reatividade dos Metais

Os metais alcalinos são os únicos que reagem com a água pura. Nessas reações, eu prefiro escrever a água como HOH em referência, ao fato de que, em geral, somente um dos hidrogênios da molécula se reduz.



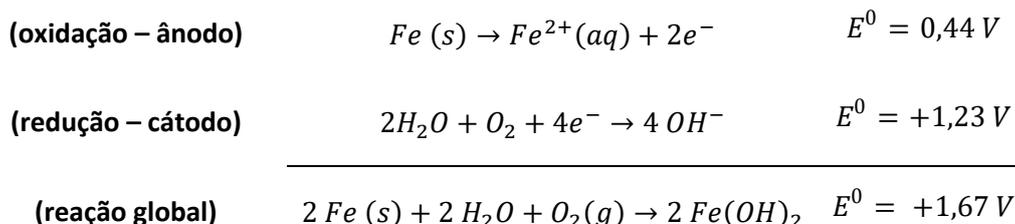
Os metais alcalinos são extremamente reativos, de modo que eles raramente são utilizados na forma metálica – eu, particularmente, desconheço qualquer aplicação, e, se você souber de alguma, por favor, me conte.

É uma grande dificuldade mantê-los na forma de substância simples, porque eles reagem com muita facilidade com a água destilada, com o oxigênio do ar ou com praticamente qualquer substância polar com que entrem em contato.

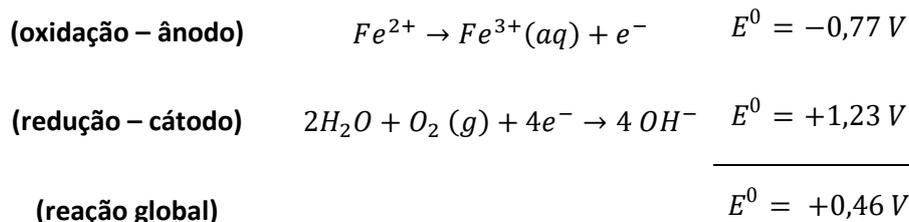
A forma mais conhecida de armazenar metais alcalinos é mantê-los em solvente apolar em que o oxigênio tenha baixa solubilidade, como o querosene.

Os metais comuns, em especial, o ferro, são os mais utilizados na fabricação de produtos mecânicos e eletrônicos. Por isso, é muito importante estudar **a corrosão do ferro**.

A oxidação do ferro pela água requer a presença de oxigênio devido ao par de semi-reações que acontecem. Como estudamos, a reação de redução da água envolve, na verdade, o oxigênio, que se oxida a hidróxido (OH<sup>-</sup>).



A água é capaz também de corroer o ferro a +3 com um potencial de reação bem menor. A reação é mais lenta, porém, é espontânea.



Outra possibilidade consiste de oxidar o ferro consiste na reação direta com ácidos.



Portanto, os dois fatores que interferem na oxidação do ferro são:

- Presença de oxigênio dissolvido na água;
- Redução do pH.

CURIOSIDADE



O sal também é bastante associado à corrosão de metais. Porém, a sua fama é, de certa forma, injusta.

Quando jogamos um pouco de sal sobre uma barra de ferro, ela se oxidará rapidamente, porque o sal é um **agente higroscópico**. Isso significa que **ele absorve a umidade do ar**.

Você pode constatar esse fato na sua própria casa. Basta deixar um pouco de sal exposto ao ar livre. Você verá que, em poucas horas, ele adquirirá um aspecto umedecido.

Portanto, o sal atrai a água, mas não em quantidade suficiente para encharcar a barra de ferro, portanto, ela continua exposta ao ar. A mistura de água e ar é fatal para provocar a oxidação da estrutura.

Somado a isso, a água do mar também oxida uma barra de ferro muito mais rapidamente que a água doce de um rio. De fato, a água do mar tem um elevadíssimo potencial de redução – o que contribui para oxidar o ferro, lembre-se: tudo o que se reduz provoca a oxidação de outra substância.

Porém, o elevado potencial de redução da água do mar não se deve ao sal especificamente, mas sim ao fato de que o mar é um ambiente com altíssima oxigenação, que se deve principalmente à agitação de suas águas.

Existem duas técnicas básicas de proteção à corrosão.

Para entender a diferença entre elas, observe que, quando uma substância é corroída, ela ocupa o ânodo de uma célula eletroquímica – no ânodo, acontece a oxidação. Com base nisso, define-se:

- **Proteção Anódica:** consiste em envolver a estrutura que se deseja proteger com um material quimicamente inerte. Com isso, deseja-se bloquear a área de contato entre os reagentes, impedindo a oxidação.



- **Proteção Catódica:** consiste em transformar a estrutura que se deseja proteger no cátodo de uma célula eletroquímica, promovendo a sua redução. Para isso, é comum o emprego de metais de sacrifício.

### 4.3.2. Proteção Anódica

A proteção anódica é bastante simples, mas é muito utilizada. O seu nome pode ser entendido como “proteger o ânodo”.

Como vimos, na reação entre o ferro e a água, o ferro se oxida, portanto, ocupa o ânodo de uma célula eletroquímica. Como essa reação é indesejável, é comum proteger o ânodo.

O zarcão ( $Pb_3O_4$ ) é um pigmento vermelho que possui excelentes propriedades anticorrosivas. É insolúvel em água e em ácidos. Por isso, é capaz de proteger superfícies de ferro com ou sem ferrugem do ataque de agentes oxidantes.



*Figura 33: O zarcão tem excelentes propriedades anticorrosivas*

Outro uso muito interessante da proteção anódica são os **banhos de ouro** aplicados em placas de circuito impresso.

O ouro é um dos metais mais nobres que existem, sendo muito difícil de sofrer corrosão pela água ou pelo ar – a água régia é uma das poucas misturas capazes de oxidar esse metal nobre.

Ao aplicar um banho de ouro sobre uma placa de circuito impresso, o ouro também veda o cobre, impedindo-o de entrar em contato com o oxigênio do ar. Isso ajuda a manter a placa intacta.

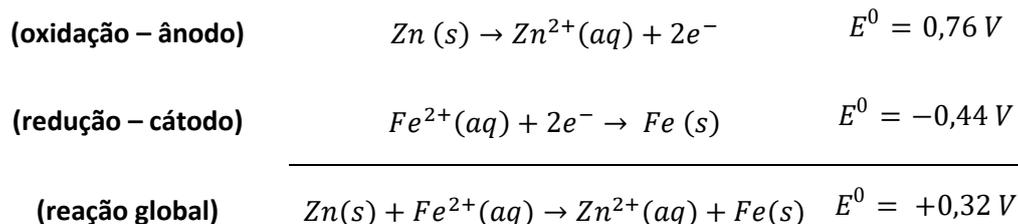


### 4.3.3. Proteção Catódica

A proteção catódica consiste em “transformar o ânodo em um cátodo”. Para isso, emprega-se **um metal de sacrifício**, que é uma substância que possui maior facilidade de se oxidar do que o metal que se deseja proteger.

No caso do ferro, são bastante empregados: o cromo, o zinco e o alumínio, que são metais baratos e com considerável potencial de oxidação.

Vejamos como funciona a proteção do ferro pelo zinco.



Por ter maior facilidade de se oxidar, o zinco se oxida antes do ferro, protegendo a estrutura. É comum também a formação de uma camada de óxido do metal que cobre a estrutura de ferro.

É o caso dos navios antigos. Muita da ferrugem que vemos, na verdade, é óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ). O alumínio foi adicionado ao ferro de propósito para protegê-lo da corrosão, como metal de sacrifício.



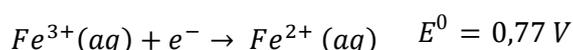
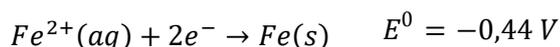
Figura 34: Navio Enferrujado



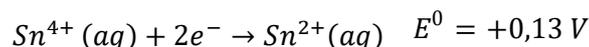
Uma das técnicas mais conhecidas para aplicar uma camada de metal de sacrifício sobre uma chapa metálica é a **galvanização**, que consiste em dar um banho de zinco fundido à estrutura metálica.

### 4.3.4. Oxidações Intermediárias

Muitos metais possuem diferentes estados de oxidação, como é o caso do ferro, que pode se oxidar a +2 ou +3. E uma observação interessante é que os potenciais de redução são diferentes. Vejamos:

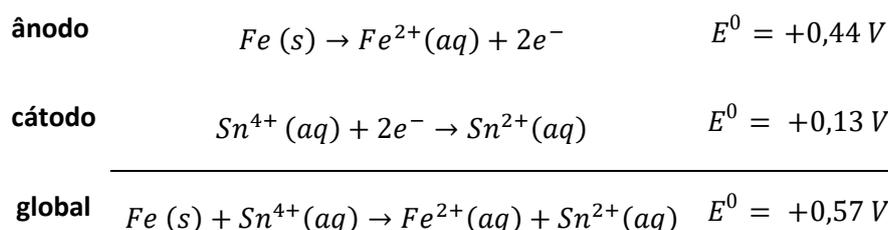


É possível manter o ferro no estado de oxidação intermediário ( $Fe^{2+}$ ), se utilizarmos um eletrodo que tenha potencial de redução **intermediário** entre os potenciais de redução  $Fe^{2+}|Fe$  e  $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ . É o caso do eletrodo  $Sn^{4+}|Sn^{2+}$ .

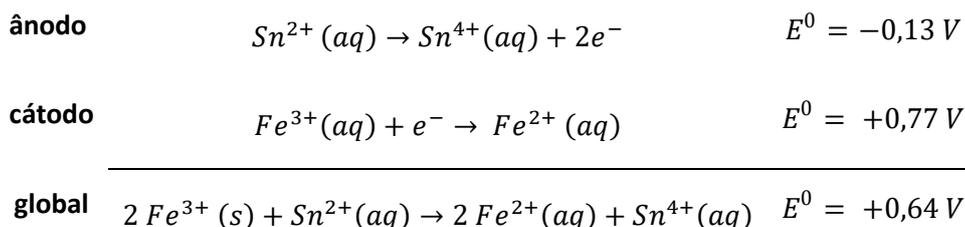


Devido ao seu potencial de redução, esse eletrodo funciona como cátodo diante do  $Fe(s)$  – portanto, oxida o  $Fe$  a  $Fe^{2+}$  – e funciona como ânodo diante de  $Fe^{3+}$  – portanto, reduz o  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ . Isso é fácil de ver quando examinamos as pilhas formadas pelos dois pares de eletrodos.

Primeiramente, vejamos a pilha formada pelo  $Sn^{2+}|Sn^{4+}$  com o par  $Fe^{2+}|Fe$ .



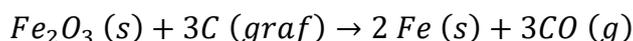
Agora, vejamos a pilha formada pelo  $Sn^{2+}|Sn^{4+}$  com o par  $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ .



Note que ambas as reações são espontâneas com a produção de  $Fe^{2+}$ . Portanto, a adição do eletrodo  $Sn^{2+}|Sn^{4+}$  é uma técnica que pode ser utilizada para manter o ferro sempre no estado de oxidação +2, se desejável.



Outro tipo de oxidação intermediária que é bastante útil de lembrar é a redução de metais pelo carvão, que produz apenas monóxido de carbono (CO), não dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).



## 5. Lista de Questões Propostas

### CONSTANTES

Constante de Avogadro (N <sub>A</sub> )	= 6,02 x 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>
Constante de Faraday (F)	= 9,65 x 10 <sup>4</sup> °C mol <sup>-1</sup> = 9,65 x 10 <sup>4</sup> A s mol <sup>-1</sup> = 9,65 x 10 <sup>4</sup> J V <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
Volume molar de gás ideal	= 22,4 L (CNTP)
Carga elementar	= 1,602 x 10 <sup>-19</sup> C
Constante dos gases (R)	= 8,21 x 10 <sup>-2</sup> atm L K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> = 8,31 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> = 1,98 cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
Constante gravitacional (g)	= 9,81 m s <sup>-2</sup>
Constante de Planck (h)	= 6,626 x 10 <sup>-34</sup> m <sup>2</sup> kg s <sup>-1</sup>
Velocidade da luz no vácuo	= 3,0 x 10 <sup>8</sup> m s <sup>-1</sup>
Número de Euler (e)	= 2,72

### DEFINIÇÕES

Pressão: 1 atm = 760 mmHg = 1,01325 x 10<sup>5</sup> N m<sup>-2</sup> = 760 Torr = 1,01325 bar

Energia: 1 J = 1 N m = 1 kg m<sup>2</sup> s<sup>-2</sup>

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

Condições ambientes: 25 °C e 1 atm

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

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

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em mol L<sup>-1</sup>

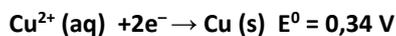
### MASSAS MOLARES



Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )
H	1	1,01	Mn	25	54,94
Li	3	6,94	Fe	26	55,85
C	6	12,01	Co	27	58,93
N	7	14,01	Cu	29	63,55
O	8	16,00	Zn	30	65,39
F	9	19,00	As	33	74,92
Ne	10	20,18	Br	35	79,90
Na	11	22,99	Mo	42	95,94
Mg	12	24,30	Sb	51	121,76
Al	13	26,98	I	53	126,90
Si	14	28,08	Ba	56	137,33
S	16	32,07	Pt	78	195,08
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
Ca	20	40,08	Hg	80	200,59

**1. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)**

Considere os potenciais de redução



Qual o potencial da reação  $\text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

**2. (ÍME – 2018 – 1ª Fase)**

Considere que a reação abaixo ocorra em uma pilha.



Assinale a alternativa que indica o valor correto do potencial padrão dessa pilha.

Dados:

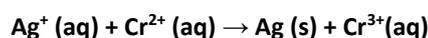




- a) +1,20 V
- b) -0,43 V
- c) +1,88 V
- d) -1,20 V
- e) +0,43 V

### 3. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Com os dados da Calcule a tensão produzida a 25°C por uma célula galvânica, na qual se dá a reação:



Admita que as concentrações iônicas sejam iguais a 1 mol L<sup>-1</sup>.

### 4. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Calcule a ddp de uma pilha Zn|Zn<sup>2+</sup> || Cu<sup>2+</sup>|Cu, sabendo que as concentrações dos íons são: [Zn<sup>2+</sup>] = 0,6 mol/L e [Cu<sup>2+</sup>] = 0,15 mol/L.

Dado: log 2 = 0,3

### 5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

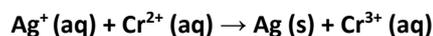
Determine a Constante de Equilíbrio para a pilha de Daniell.

### 6. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A tensão produzida por uma célula galvânica, composta de um ânodo de cobre-íon cúprico e de um cátodo de prata-íon prata, é de 0,46V a 25 °C. Se o potencial de redução padrão para Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> → Cu (s) é igual a 0,34V, qual o valor do potencial de redução padrão para Ag<sup>+</sup> (aq) + e<sup>-</sup> → Ag (s) a esta temperatura?

### 7. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Calcule a tensão produzida a 25 °C por uma célula galvânica na qual se dá a reação:



Admita que as concentrações iônicas sejam iguais a [Ag<sup>+</sup>] = 0,4 mol/L, [Cr<sup>2+</sup>] = 0,2 mol/L e [Cr<sup>3+</sup>] = 0,1 mol/L.

Dados: Cr<sup>3+</sup> (aq) + e<sup>-</sup> → Cr<sup>2+</sup> (aq) E<sup>0</sup> = -0,41 V; log 2 = 0,3.

### 8. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Uma amostra de cloreto de sódio fundida é eletrolisada usando-se eletrodos inertes. Quantos gramas de sódio metálico e de gás cloro são produzidos se uma corrente de 4,0 A atravessa a célula durante 1,5h?

### 9. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A respeito das pilhas e da eletrólise, pode-se afirmar que:



- a) A redução sempre acontece no polo positivo nos dois ambos.
- b) O ânodo é o polo positivo nos dois casos.
- c) No cátodo, acontece redução em ambos os sistemas.
- d) No ânodo, acontece redução em ambos os sistemas.
- e) Os dois casos se baseiam em reações espontâneas.

### 10. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A eletrólise do nitrato ferroso em solução aquosa produz:

- a) Ferro metálico no polo negativo
- b) Íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) no polo positivo
- c) Oxigênio ( $\text{O}_2$ ) no polo negativo
- d) Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) no polo positivo
- e) Hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) no polo negativo

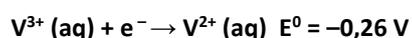
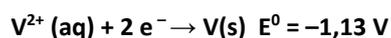
### 11. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Uma pilha de concentração cobre-sulfato de cobre é construída com dois eletrodos de cobre mergulhados em duas soluções iguais de 0,1 mol/L em sulfato de cobre. A uma delas é acrescentada uma solução 0,5 mol/L de amônia. Determine a diferença de potencial surgida na pilha.

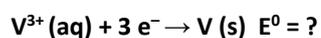
Dado:  $K_c = 10^{17}$

### 12. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Sendo dados os seguintes potenciais padrão de redução:



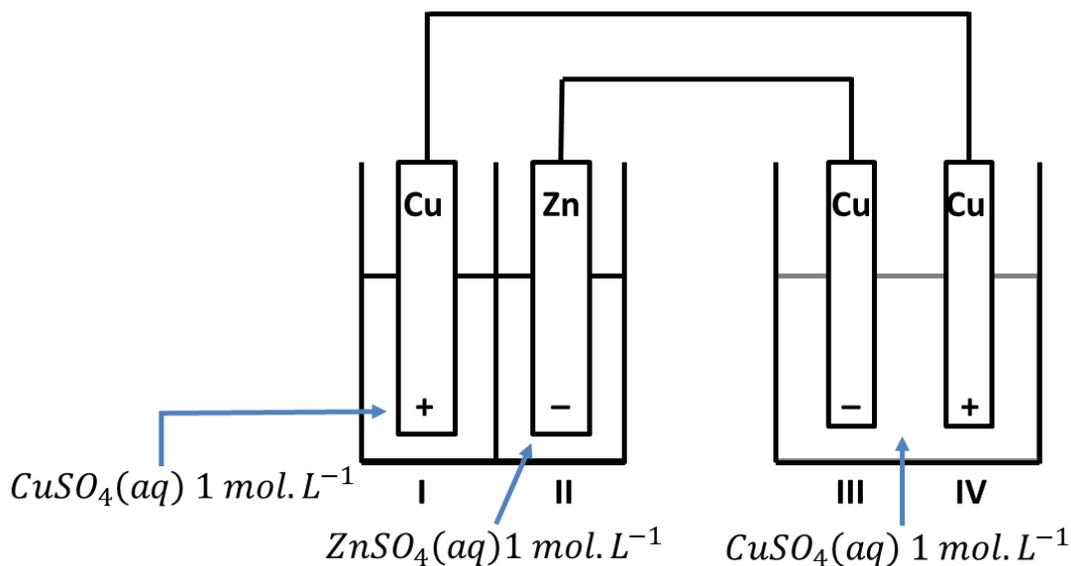
Qual o potencial padrão de redução para a redução do  $\text{V}^{3+}(\text{aq})$  para o  $\text{V}(\text{s})$ ?



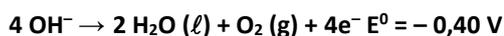
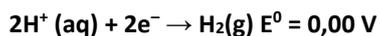
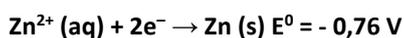
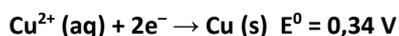
- a) -0,70 V
- b) -0,84 V
- c) -0,87 V
- d) -1,39 V
- e) -1,65 V

### 13. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere o seguinte esquema:



Dados:

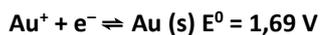
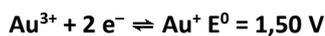


A respeito dessa situação, pode-se afirmar que:

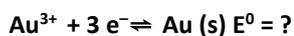
- No eletrodo I, acontecerá a redução da água.
- No eletrodo II, acontecerá aumento da massa de zinco.
- No eletrodo III, acontece redução da massa de cobre.
- No eletrodo IV, acontece redução da massa de cobre.
- A água sofre oxidação e redução em dois pontos diferentes do sistema.

#### 14. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Sendo conhecidos os seguintes potenciais de redução:



Determine o potencial de redução da seguinte reação:



- 0,19
- 1,56
- 1,60



d) 3,19

e) 4,69

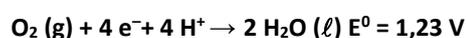
**15. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

A bateria de chumbo-ácido é bastante utilizada em automóveis. Ela é preparada com dois eletrodos: o primeiro contém chumbo sólido imerso em uma solução aquosa concentração de ácido sulfúrico. O segundo contém óxido de chumbo (IV) também imerso em uma solução aquosa concentrada de ácido sulfúrico.

Considere uma bateria operando nas condições padrão. As reações de meia célula e seus respectivos potenciais-padrão de eletrodo, a 298 K, são:



Durante a descarga da bateria, reações acessórias podem acontecer. Entre elas, a decomposição da molécula de água.



Determine o maior valor de pH em que a bateria deve operar, de modo a evitar a decomposição do solvente:

a) 3,8

b) 5,4

c) 7,6

d) 9,2

e) 15,2

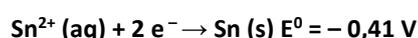
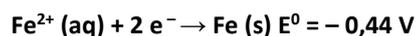
**16. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Uma amostra de minério de ferro, que é constituída por uma mistura de FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi tratada com uma solução aquosa 0,1 mol/L permanganato. Na primeira etapa do processo, foi gasta uma alíquota de 20 mL dessa solução.

Na segunda etapa do processo, o restante do minério foi tratado com Sn<sup>2+</sup>, utilizado como agente redutor. A seguir, foi feito um novo tratamento com a mesma solução aquosa de permanganato de potássio, gastando, dessa vez, 50 mL de solução.

Assinale a alternativa que indica os percentuais de FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na amostra.

Dados:



a) 18,7%

b) 25%

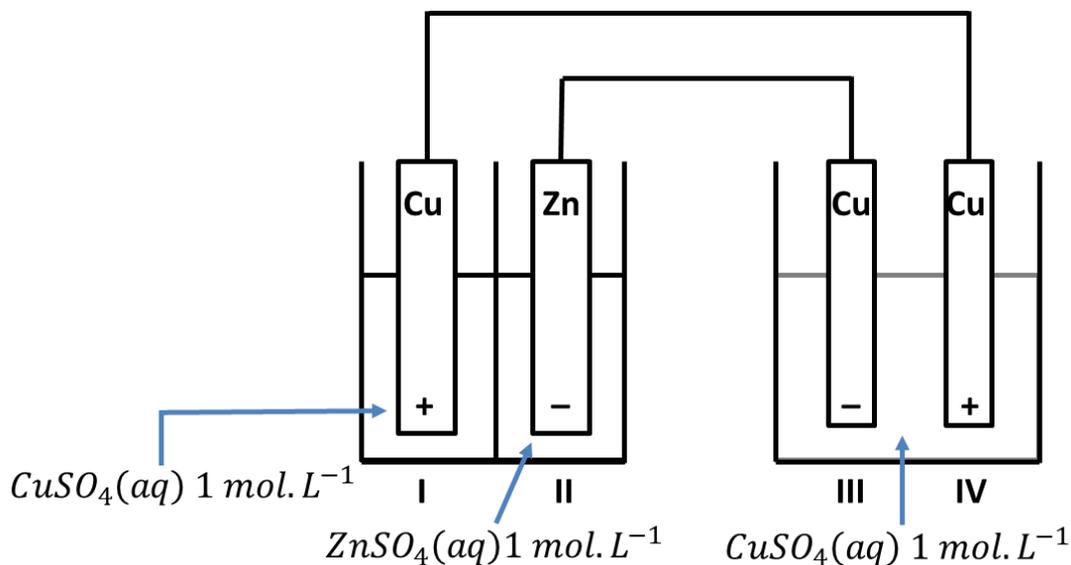
c) 37,5%



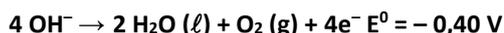
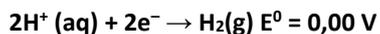
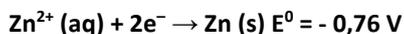
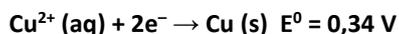
- d) 50%  
e) 62,5%

**17. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Considere o seguinte esquema:



Dados:



Haverá aumento na massa de cobre:

- a) Apenas no eletrodo I  
b) Apenas no eletrodo III  
c) Apenas no eletrodo IV  
d) Apenas nos eletrodos I e III  
e) Apenas no eletrodos I e IV

**18. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Uma barra de ferro deve ser recoberta com zinco metálico para protegê-la da oxidação. Sabendo que uma barra deve ser recoberta com 13 g de Zn, que a massa molar do zinco é igual a 65 g/mol e a peça leva 3 minutos e 13 segundos para ser recoberta, qual a corrente elétrica utilizada nesse processo?

(Constante de Faraday:  $1 \text{ F} = 96550 \text{ C.mol}^{-1}$ )

- a) 10 A



- b) 20 A
- c) 50 A
- d) 100 A
- e) 200 A

**19. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

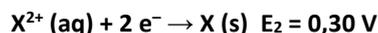
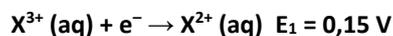
Deseja-se cobrir uma placa quadrada de lado igual a 2 cm com uma película de níquel metálico. Para isso, uma solução aquosa de nitrato de cobre foi atravessada por uma corrente elétrica de 2,8 A. Determine quantas horas serão necessárias para que a placa seja coberta com uma película de níquel de 1 mm de espessura.

Dado: massa específica do cobre = 9 g/cm<sup>3</sup>

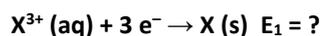
- a) 1,1
- b) 1,8
- c) 2,2
- d) 3,6
- e) 4,3

**20. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Considere os seguintes valores para os potenciais padrão de redução de um metal X:



Calcule o seguinte potencial de redução:



- a) 0,25 V
- b) 0,35 V
- c) 0,45 V
- d) 0,65 V
- e) 0,75 V

**21. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Sabendo que uma empresa de galvanização produz peças recobertas com cobre, como para cada peça feita é utilizada 16 g de cobre e uma corrente igual a 8 A. Assinale a alternativa que corresponde ao tempo gasto para recobrir essa peça:

Considere:

- Massa molar do cobre: 63,5 g/mol
- Constante de Faraday: 1 F = 96500 C/mol



- a) 37 minutos
- b) 1 hora e 41 minutos
- c) 3 horas
- d) 15 horas e 24 minutos
- e) 6078 horas

**22. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Deseja-se recobrir uma metálica de 4,5 cm x 5,9 cm com uma fina camada de 3 mm de níquel obtida a partir da eletrólise de uma solução de nitrato de níquel. Para isso, utiliza-se uma corrente elétrica de 0,965 A. Determine o número aproximado de dias para que a eletrólise se complete, atingindo a camada de 3 mm de níquel.

Dado: densidade do níquel = 9 g/cm<sup>3</sup>; massa molar do níquel = 59 g/mol; Constante de Faraday = 96500 C.

- a) 2 dias
- b) 3 dias
- c) 4 dias
- d) 5 dias
- e) 6 dias

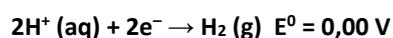
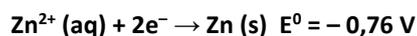
**23. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Assinale a afirmação correta sobre a Eletroquímica:

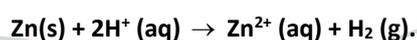
- a) O casco de um navio de ferro pode ser protegido adequadamente com o uso de sódio metálico, pois o sódio é um metal mais reativo.
- b) A prata metálica é um metal nobre, portanto, não se oxida diante do ar atmosférico.
- c) Uma trilha de cobre metálico utilizada para a construção de placas de circuito impresso pode ser protegida da corrosão coberta por ouro metálico. Esse processo é uma proteção anódica.
- d) O potencial da reação “ $2 \text{Hg}^{2+} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Hg} (\ell)$ ” é igual ao dobro do potencial da “ $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} (\ell)$ ”.
- e) A reação do sódio metálico com o ácido clorídrico provoca a liberação de água.

**24. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Considere os seguintes potenciais padrão:



Para medir o pH de uma solução aquosa, foi criada uma pilha entre essa solução e um eletrodo padrão de zinco, com  $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e pressão de  $\text{H}_2$  igual a 1,0 bar:





Foi verificado a 25 °C que a força eletromotriz da célula eletroquímica é de 0,64 V. Nestas condições, assinale a concentração de íons  $H^+$  em  $mol.L^{-1}$ .

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

### 25. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Para a medida de pH de uma solução, foi construído um dispositivo eletrolítico em que a solução desconhecida foi imersa em um tubo de  $H_2/Pt$  em que o hidrogênio tem pressão parcial igual a 1 bar.

Do outro lado, foi conectada um eletrodo de cobre, cujo potencial de redução padrão é igual a 0,34 V.

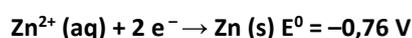
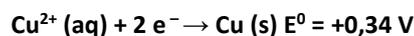
Nesse eletrodo, registrou-se uma concentração de 1 mol/L do íon cobre e a diferença de potencial da pilha medida foi igual a 0,83 V.

Determine o pH da solução desconhecida.

- a) 4,2
- b) 6,5
- c) 7,2
- d) 8,3
- e) 9,5

### 26. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A pilha de Daniell funciona com dois eletrodos, sendo um de cobre e de zinco, cujos potenciais padrão de redução são:



A respeito dessa pilha, assinale a opção que causaria aumento no potencial da pilha:

- a) Adicionar uma solução aquosa diluída de hidróxido de amônio ao eletrodo de cobre.
- b) Aumentar o volume da solução de cobre, mantendo a sua concentração.
- c) Adicionar uma solução concentrada de nitrato de cobre ao eletrodo de cobre.
- d) Adicionar uma solução concentrada de sulfato de zinco ao eletrodo de zinco.
- e) Diminuir a área dos eletrodos, de modo a aumentar a corrente que atravessa o material.

### 27. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)



Uma célula eletroquímica é construída com um eletrodo de cobre, conectado ao cátodo, é imerso em uma solução aquosa 0,1 mol/L de sulfato de cobre e um eletrodo de hidrogênio e platina, submetido a uma pressão parcial igual a 1 atm, é imerso em uma solução aquosa de pH desconhecido.

Sabendo que a célula eletroquímica registrou diferencial de potencial igual a 0,500 V, determine o pH da solução desconhecida:

Dados:  $Cu^{2+} // Cu = 0,15 V$

- a) 7,00
- b) 6,33
- c) 10,33
- d) 12,12
- e) 2,33

### 28. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma empresa de telecomunicações utilizou a eletrólise de uma solução aquosa 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de sulfato de cobre para a produção do metal com elevado grau de pureza. Para isso, foi utilizada uma densidade de corrente de 9,65 A/m<sup>2</sup>. Qual a espessura da chapa que será produzida após o período de 10 horas de aplicação da corrente?

Dado: densidade do cobre = 9000 kg/m<sup>3</sup>.

### 29. (ITA 2021 – 1ª Fase)

Assinale a opção que apresenta a afirmação ERRADA sobre processos de oxidação e redução.

- a) Certas pilhas apresentam ânodo e cátodo constituídos de materiais metálicos de mesma natureza.
- b) Processos corrosivos são benéficos em muitas aplicações, como na oxidação de peças metálicas, com formação de película protetora.
- c) Uma forma de diminuir a velocidade da corrosão eletroquímica é diminuir a velocidade da reação catódica associada ao processo de corrosão.
- d) Na proteção catódica, a estrutura a ser protegida torna-se cátodo de uma célula eletroquímica, não sendo necessária a utilização de uma fonte externa de corrente elétrica contínua caso a proteção ocorra com o uso de ânodo de sacrifício.
- e) Os valores de potenciais padrão de eletrodo indicam maior ou menor tendência termodinâmica para o processo de corrosão, além de fornecerem informações sobre a velocidade da reação.

### 30. (ITA 2021 – 1ª Fase)

Sejam dadas as reações no equilíbrio envolvidas nos processos de carga e descarga de uma bateria chumbo-ácido e seus respectivos potenciais padrão de eletrodo *versus* EPH (E°) ou constantes de dissociação ácidas (K<sub>a</sub>), todos a 25 °C.



Semirreações principais:	$E^{\circ}$ (V)
i. $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0,36
ii. $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{HSO}_4^{-}(\text{aq})$	-0,30
iii. $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{HSO}_4^{-}(\text{aq}) + 3\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	1,63
iv. $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	1,69
Semirreações secundárias:	
v. $2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,00
vi. $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	1,23
Reações de equilíbrio ácido-base:	$K_a$
vii. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{HSO}_4^{-}(\text{aq})$	grande
viii. $\text{HSO}_4^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$1 \times 10^{-2}$

Sabe-se que a bateria converte Pb e  $\text{PbO}_2$  em  $\text{PbSO}_4$  na descarga e que, em condições normais, o pH da solução eletrolítica é menor que 1.

A respeito dessa bateria, foram feitas as seguintes afirmações:

- I. Em condições normais, durante a descarga, a semirreação principal que ocorre no ânodo é a i e, no cátodo, é a iv.
- II. Em condições normais, o potencial da bateria no equilíbrio pode ser representado por  $E = 1,93 - 0,06\text{pH} + 0,06\log[\text{HSO}_4^{-}]$ .
- III. Em condições padrão, a eletrólise da água sempre acontece.
- IV. Em  $\text{pH} \sim 2$ , os potenciais das semirreações secundárias igualam-se aos potenciais das semirreações principais do ânodo e do cátodo, respectivamente, portanto a eletrólise da água não ocorre quando o eletrólito tem  $\text{pH} > 2$ .

Considerando apenas argumentos baseados no equilíbrio termodinâmico a 25 °C, estão ERRADA(S) apenas a(s) afirmação(ões):

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

### 31. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Sejam dados os seguintes pares redox e seus respectivos potenciais padrão de eletrodo, a 25°C.

Semirreação	$E^{\circ}$ (V versus EPH)	Semirreação	$E^{\circ}$ (V versus EPH)
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37	$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74	$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44	$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Au}$	1,50



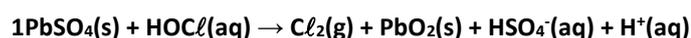
Com base nessas informações, responda aos itens abaixo sobre a tendência à corrosão de metais em diferentes meios.

- Apresente os elementos metálicos listados na tabela em ordem decrescente (do maior para o menor) de tendência à corrosão.
- Se esses elementos metálicos forem mergulhados em uma solução desaerada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0,5 \text{ mol-L}^{-1}$ , quais deles sofrerão corrosão? Justifique.
- Se a solução do item b) for aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique.
- Se os elementos metálicos forem mergulhados em uma solução aquosa desaerada de  $\text{NaOH}$  a  $1 \text{ mol-L}^{-1}$ , quais deles sofrerão corrosão? Justifique.
- Se a solução do item d) for substituída por uma de  $\text{NaOH}$  a  $0,1 \text{ mol-L}^{-1}$  e aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique.

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

### 32. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Considere a reação de oxirredução não balanceada de um mol de sulfato de chumbo com ácido hipocloroso, a  $25^\circ\text{C}$ .

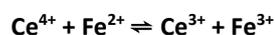


Para esta reação, a variação de entalpia padrão é  $\Delta H_r^\circ = +19,9 \text{ kJ}$ . Sabe-se que o potencial de eletrodo padrão da espécie que sofre oxidação é  $+1,63 \text{ V}$  e o da espécie que sofre redução é  $+1,61 \text{ V}$ .

- Escreva as semirreações, a reação global balanceada e o potencial padrão da reação global.
- Determine a variação de energia interna da reação ( $\Delta U_r^\circ$ ), considerando comportamento ideal das espécies.
- Justifique termodinamicamente a diferença entre os valores de  $\Delta H_r^\circ$  e  $\Delta U_r^\circ$  para a reação acima.

### 33. (IME – 2021 – 2ª Fase)

Titulou-se uma solução  $0,15 \text{ molar}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{Ce}^{4+}$  com um eletrodo de platina mergulhado em  $40,0 \text{ mL}$  da solução e acoplado a um eletrodo de referência por meio de uma ponte salina. A titulação, conforme a reação abaixo, foi monitorada pela leitura de um voltímetro.



Calcule a força eletromotriz (fem) indicada nesse voltímetro após a adição de  $8,0 \text{ mL}$  de uma solução de  $\text{Ce}^{4+}$   $0,15 \text{ molar}$ , a  $298 \text{ K}$ .

### 34. (IME – 2020 – 1ª Fase)

O minério de bauxita é uma mistura de óxido de alumínio e outros compostos. Para obtenção do alumínio puro, inicialmente a bauxita é aquecida em um reator, juntamente com uma solução de hidróxido de sódio, formando hidróxido de alumínio. Após purificação e calcinação, o hidróxido gera óxido de alumínio, que é então dissolvido em um eletrólito inerte e eletrolisado com anodos de carbono. Esses anodos reagem com o óxido, eliminando gás não tóxico. Uma indústria tem a capacidade de processar até  $9 \text{ mil toneladas}$  de bauxita por dia e, a cada  $6 \text{ kg}$  desse minério são obtidos  $3,6 \text{ kg}$  de óxido de alumínio. Atualmente, a indústria aplica à cuba eletrolítica uma corrente de  $130 \text{ MA}$  durante  $24 \text{ horas}$ . Supondo  $100\%$  de eficiência da corrente, calcule o percentual da capacidade máxima que é atualmente utilizado pela indústria.

### 35. (ITA – 2020 – 2ª Fase)

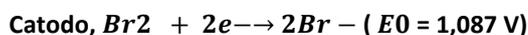
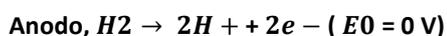


Uma barra de zinco foi soldada a um tubo de ferro fundido para protegê-lo contra a corrosão, estando ambos enterrados no solo. Sabendo que uma corrente constante de 0,02 A escoava entre os dois, responda:

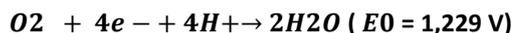
- Qual é a semirreação que ocorre na superfície da barra de zinco?
- Como a reação descrita em (a) atua para proteger o ferro contra corrosão?
- Como se chama este sistema de proteção contra a corrosão?
- Qual deve ser a massa do metal consumida em 10 anos?

**36. (ITA – 2020 – 1ª Fase)**

Considere uma bateria de fluxo de hidrogênio gasoso ( $H_2$ ) e bromo líquido ( $Br_2$ ) operando nas condições padrão. Durante a descarga, a bateria converte  $H_2$  e  $Br_2$  em ácido bromídrico ( $HBr$ ). As reações de meia célula e os respectivos potenciais – padrão de eletrodo, a 298K, são:



A dissociação da água pode ser observada pelo efeito da seguinte semirreação:



A formação de complexos iônicos de polibrometo ocorre segundo as reações e suas respectivas constantes de equilíbrio:



Sejam feitas as seguintes afirmações a respeito dessa bateria:

I – O potencial da célula pode ser aproximado pela equação:  $E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 1,087 + 0,06 \text{ pH}$ .

II – O solvente (água) é termodinamicamente estável somente a  $\text{pH} < 2,4$ .

III – Recarregar a bateria com um potencial catódico inferior a 1,229 V garante a estabilidade do solvente.

IV – Durante a descarga da bateria, a concentração de HBr aumenta e podem formar complexos iônicos de  $Br_3^-$  e  $Br_5^-$ .

Das afirmações acima, estão CORRETAS:

- apenas I, II e IV
- apenas I e III
- apenas II e IV
- apenas III e IV
- todas

**37. (ITA – 2019)**



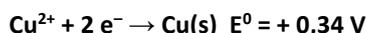
Considere uma pequena chapa de aço revestido com zinco (aço galvanizado) mergulhada em uma solução azul de sulfato de cobre nas condições padrão e a 25 °C. Após determinado intervalo de tempo, observa-se que a solução fica verde. Com base nessas observações e desconsiderando a presença de espécies interferentes, é ERRADO afirmar que

- a) o aço foi corroído.
- b) o íon cobre atuou como agente oxidante preferencialmente ao oxigênio atmosférico.
- c) o zinco foi parcialmente oxidado.
- d) o zinco foi oxidado preferencialmente ao ferro.
- e) a função do zinco no aço galvanizado é oferecer proteção catódica.

### 38. (IME – 2019)

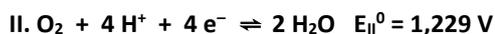
Sabe-se que o íon cobre (II) tem tendência a reagir quase que totalmente com a amônia, em meio aquoso, formando o íon  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ . A constante de equilíbrio dessa reação, denominada constante de formação ( $K_f$ ), permite avaliar a estabilidade desse íon na solução. Considere uma célula voltaica, a 25 °C, em que uma semicélula é constituída por uma haste de cobre mergulhada em 50,0 mL de solução aquosa 0,20 mol/L de  $CuSO_4$  e a outra por uma haste de ferro mergulhada em 50,0 mL de solução aquosa 0,25 mol/L de  $FeSO_4$ . Adicionando-se 50,0 mL de solução aquosa 2,80 mol/L de  $NH_3$  ao compartimento que contém  $CuSO_4$ , obtém-se uma fem de 0,387 V na célula. Determine a constante de formação do  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ .

Dados:



### 39. (ITA – 2018)

Considere as seguintes semirreações de oxirredução e seus respectivos potenciais padrão na escala do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH):



Assinale a opção que apresenta a afirmação ERRADA sobre uma célula eletroquímica em que a semirreação I ocorre no ânodo e a semirreação II, no cátodo.

- a) A reação global é exotérmica.
- b) Trata-se de uma célula a combustível.
- c) O potencial padrão da célula é de 1,144 V.
- d) O trabalho máximo que pode ser obtido é, em módulo, de 4.171 kJ por mol de etanol.
- e) A célula converte energia livre da reação de combustão do etanol em trabalho elétrico.

### 40. (ITA – 2017)

Pode-se utilizar metais de sacrifício para proteger estruturas de aço (tais como pontes, antenas e cascos de navios) da corrosão eletroquímica. Considere os seguintes metais:



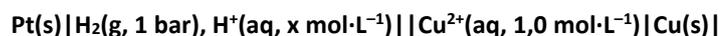
- I. Alumínio
- II. Magnésio
- III. Paládio
- IV. Sódio
- V. Zinco

Assinale a opção que apresenta o(s) metal(is) de sacrifício que pode(m) ser utilizado(s).

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

**41. (ITA – 2017)**

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



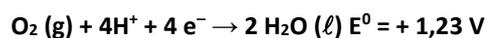
- a) 6,5
- b) 5,7
- c) 3,7
- d) 2,0
- e) 1,5

**42. (IME – 2017)**

Com base nos potenciais-padrão de redução ( $E^\circ_{\text{red}}$ ) disponíveis abaixo, determine a constante de equilíbrio para a oxidação do íon  $\text{Fe}^{2+}$  por oxigênio, a 25 °C, em meio ácido, de acordo com a reação:



Dados:



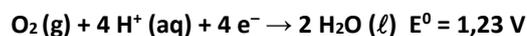
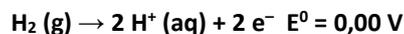
**43. (IME – 2016)**

Em uma célula a combustível, reações de oxidação e redução originam uma corrente que pode ser aproveitada, por exemplo, para suprir a potência necessária para alimentar um motor elétrico. Considere um sistema formado por uma



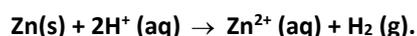
célula a combustível que utiliza hidrogênio e oxigênio, acoplada ao motor de um veículo elétrico. Sabendo que o sistema opera sem perdas, que a potência do motor é de 30 kW e que o comportamento do gás ( $H_2$ ) é ideal, calcule a pressão em um tanque de 100 L de hidrogênio, mantido a 27 °C, de forma que esse veículo percorra um trajeto de 100 km a uma velocidade média de 90 km/h.

Dados a 27 °C:



**44. (ITA – 2015)**

É de 0,76 V a força eletromotriz padrão,  $E^0$ , de uma célula eletroquímica, conforme a reação



Na concentração da espécie de  $Zn^{2+}$  igual a  $1,0 \text{ molL}^{-1}$  e pressão de  $H_2$  de 1,0 bar, a 25 °C, foi verificado que a força eletromotriz da célula eletroquímica é de 0,64 V. Nestas condições, assinale a concentração de íons  $H^+$  em  $\text{molL}^{-1}$ .

- 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)  $2,0 \times 10^{-2}$

**45. (ITA – 2017)**

Deseja-se depositar uma camada de 0,85 g de níquel metálico no cátodo de uma célula eletrolítica, mediante a passagem de uma corrente elétrica de 5 A através de uma solução aquosa de nitrato de níquel. Assinale a opção que apresenta o tempo necessário para esta deposição, em minutos.

- a) 4,3
- b) 4,7
- c) 5,9
- d) 9,3
- e) 17,0

**46. (ITA – 2014)**

Em um processo de eletrodeposição, níquel metálico é eletrodepositado no cátodo de uma célula eletrolítica e permanece coeso e aderido a esse eletrodo. Sabendo que a massa específica do níquel metálico  $\rho_{Ni}, 25^\circ C = 8,9 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  e que a espessura total da camada eletrodepositada, medida final do processo, foi de  $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ , calcule a densidade de corrente aplicada (admitida constante), expressa em  $A/m^2$ , considerando nesse processo uma eficiência de corrente de eletrodeposição de 100% e um tempo de operação de 900s.

Dado: massa atômica do Ni = 59u

**47. (ITA – 2014)**



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

Escrever a equação química balanceada da semirreação que representa o processo de redução do oxigênio gasoso em meio de água líquida neutra e aerada.

Determinar o potencial de eletrodo, à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , da semirreação obtida no item (a), considerando as condições estabelecidas no enunciado desta questão.

Determinar o valor numérico, expresso em  $\text{kJ/mol}$ , da variação de energia livre de Gibbs padrão  $\Delta G^0$  da semirreação eletroquímica do item (a).

Dados:

$E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 \text{ V}_{\text{EPH}}$ ;  $\text{V}_{\text{EPH}} = \text{volt na escala do hidrogênio}$

$\log = \ln/2,303$

$0,2 = 10^{0,3-1}$

#### 48. (ITA – 2012)

Assinale a opção que corresponde, aproximadamente, ao produto de solubilidade do  $\text{AgCl}$  (c) em água nas condições-padrão, sendo dados:

$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{s}) \quad E^0 = 0,799 \text{ V}$

$\text{AgCl} (\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{s}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \quad E^0 = 0,222 \text{ V}$

Em que  $E^0$  é o potencial de 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)  $1 \cdot 10^{10}$

#### 49. (ITA – 2013)

É errado afirmar que, à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , o potencial de um eletrodo de cobre constituído pela imersão de uma placa de cobre em solução aquosa  $1 \text{ mol/L}$  de cloreto de cobre:

a) Diminui se amônia é acrescentada à solução eletrolítica.

b) Diminui se a concentração do cloreto de cobre na solução eletrolítica for diminuída.

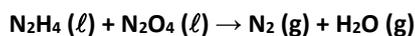
c) Duplica se a área da placa de cobre imersa na solução for duplicada.

d) Permanece inalterado se nitrato de potássio for adicionado à solução eletrolítica tal que sua concentração seja  $1 \text{ mmol/L}$ .

e) Aumenta se a concentração de íons cúprico for aumentada na solução eletrolítica.

**50. (ITA – 2013)**

A hidrazina ( $N_2H_4$ ) e o tetróxido de dinitrogênio ( $N_2O_4$ ) são utilizados na propulsão líquida de foguete. A equação química que representa a reação global entre esses dois reagentes químicos é:



Analizando esta reação do ponto de vista eletroquímico:

- Esquematize um dispositivo eletroquímico (célula de combustível) no qual é possível realizar a adição química representada pela equação do enunciado.
- Escreva as reações químicas balanceadas das semirreações anódica e catódica que ocorrem no dispositivo eletroquímico.

**51. (ITA – 2014)**

Considere uma célula a combustível alcalina (hidrogênio-oxigênio) sobre a qual são feitas as seguintes afirmações:

- Sob condição de consumo de carga elétrica, a voltagem efetiva de serviço desse dispositivo eletroquímico é menor que a força eletromotriz da célula.
- O combustível (hidrogênio gasoso) é injetado no compartimento do anodo e um fluxo do oxigênio gasoso alimenta o catodo dessa célula eletroquímica.
- Sendo o potencial padrão dessa célula galvânica igual a  $1,229 V_{EPH}$  (volt na escala padrão do hidrogênio), a variação de energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^0$ ) da reação global do sistema redox é igual a  $-237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas:

- I.
- I, II e III.
- I e III.
- II.
- II e III.

**52. (ITA – 2014)**

São descritos dois experimentos:

- Ovo cozido em água fervente teve sua casca, de modo que parte de sua clara permaneceu em contato com esta água, na qual a seguir foi também imerso um objetivo polido de prata. Após certo período de tempo, observou-se o escurecimento desse objeto, que foi retirado da água e lavado.
- Em um béquer, foi aquecida água até a fervura e adicionada uma colher de sopa de cloreto de sódio. A seguir, esta solução foi transferida para um béquer revestido com papel alumínio. O objeto de prata utilizado no experimento I foi então imerso nesta solução e retirado após alguns minutos.

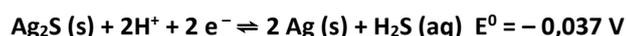
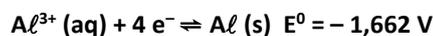
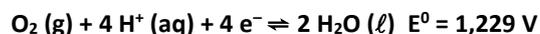
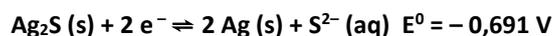
Em relação a esses experimentos:

- Apresente a equação global que representa a reação química ocorrida na superfície do objeto de prata no experimento I e calcule a diferença de potencial da reação química.
- Preveja a aparência do objeto de prata após a realização do segundo experimento.



c) Apresente a equação global da reação química envolvida no experimento II e sua diferença de potencial elétrico.

Dados:



### 53. (ITA – 2013)

Nas condições ambientes, uma placa de ferro metálico puro é mergulhada numa solução aquosa, com pH 9 e isenta de oxigênio, preparada pelo borbulhamento de sulfeto de hidrogênio gasoso em solução alcalina. Nesta solução, o ferro é oxidado (corroído) pelo íon hidrogenossulfeto com formação de uma camada sólida aderente e protetora sobre a superfície desse material metálico. A adição de cianeto de potássio à solução aquosa em contato com o substrato metálico protegido desestabiliza sua proteção promovendo a dissolução da camada protetora formada.

Com base nessas informações, escreva as equações químicas balanceadas das reações que representam:

- a corrosão eletroquímica do ferro pelo íon hidrogenossulfeto, produzindo hidrogênio atômico.
- a dissolução da camada passiva sobre o ferro pelo íon cianeto.

### 54. (ITA – 2012)

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

- 0,33
- 0,13
- +0,13
- +0,33
- +1,00

### 55. (ITA – 2012)

São feitas as seguintes afirmações a respeito dos produtos formados preferencialmente em eletrodos eletroquimicamente inertes durante a eletrólise de sais inorgânicos fundidos ou de soluções aquosas de sais inorgânicos:

- Em  $\text{CaCl}_2(\text{l})$ , há formação de  $\text{Ca (s)}$  no cátodo.
- Na solução aquosa  $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , há aumento do pH ao redor do ânodo.
- Na solução aquosa  $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  em  $\text{AgNO}_3$ , há formação de  $\text{O}_2(\text{g})$  no ânodo.
- Em  $\text{NaBr (l)}$ , há formação de  $\text{Br}_2(\text{l})$  no ânodo.

Das afirmações acima, está(ão) ERRADA(S) apenas:

- I e II.



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

**56. (ITA – 2012)**

A 25°C, a força eletromotriz da seguinte célula eletroquímica é de 0,45V:



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

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

**57. (ITA – 2016)**

Considere a reação descrita pela seguinte equação química:



Sendo  $X$  o potencial padrão ( $E^0$ ) da reação, o pH da solução a 25 °C quando o potencial da reação ( $E$ ) for  $Y$  será dado por:

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

**58. (ITA – 2017)**

Assinale o opção que indica a técnica de química analítica empregada em etilômetros (bafômetros) que utilizam dicromato de potássio.

- a) Calorimetria.
- b) Densimetria.
- c) Fotometria.
- d) eGravimetria.



) Volumetria.

**59. (ITA – 2011)**

Assinale a opção CORRETA que apresenta o potencial de equilíbrio do eletrodo  $Al^{3+} | Al$ , em volt, na escala do eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre, à temperatura de 25 °C, calculado para uma concentração do íon alumínio de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Dados: Potenciais do eletrodo padrão do cobre-sulfato de cobre –  $E^0(CuSO_4 | Cu)$  – e do alumínio –  $E^0(Al^{3+} | Al)$  –, na escala do eletrodo de hidrogênio, nas condições-padrão:

$$E^0(CuSO_4 | Cu) = 0,310 \text{ V}$$

$$E^0(Al^{3+} | Al) = -1,67 \text{ V}$$

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

Comentário: Em geral, medem-se os potenciais em relação ao hidrogênio. Nesse caso, deseja-se saber o potencial em relação ao eletrodo de cobre. Isto é, a ddp de uma pilha formada pelo eletrodo estudado e o eletrodo padrão de cobre.

**60. (ITA – 2011)**

Em um experimento eletrolítico, uma corrente elétrica circula através de duas células durante 5 horas. Cada célula contém condutores eletrônicos de platina. A primeira célula contém solução aquosa de íons  $Au^{3+}$  enquanto que, na segunda célula, está presente uma solução aquosa de íons  $Cu^{2+}$ .

Sabendo que 9,85 g de ouro puro foram depositados na primeira célula, assinale a opção que corresponde à massa de cobre, em gramas, depositada na segunda célula eletrolítica.

- a) 2,4
- b) 3,6
- c) 4,8
- d) 6,0
- e) 7,2

**61. (ITA – 2011)**

Em um experimento de laboratório, cloreto de alumínio, cloreto de zinco e carbonato de sódio são dissolvidos, individualmente, em três recipientes separados contendo água neutra aerada com pH = 7. Uma placa de ferro metálico é imersa em cada um dos recipientes, que são mantidos à temperatura de 25 °C.

Admitindo-se as condições experimentais apresentadas acima, são feitas as seguintes afirmações em relação à influência da hidrólise dos sais na velocidade de corrosão das placas metálicas:

- I. O cátion alumínio hidratado forma soluções aquosas que aceleram a corrosão do ferro.



II. As soluções aquosas produzidas pela hidrólise do ânion carbonato inibem a corrosão do ferro.

III. A corrosão do ferro é inibida pela solução aquosa formada no processo de hidrólise do cátion zinco hidratado.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas

a) I e II.

b) I e III.

c) II.

d) II e III.

e) III.

**62. (IME – 2017 – 1ª Fase)**

Uma empresa de galvanoplastia produz peças especiais recobertas com zinco. Sabendo que cada peça recebe 7 g de Zn, que é utilizada uma corrente elétrica de 0,7 A e que a massa molar do zinco é igual a 65 g/mol, qual o tempo necessário para o recobrimento dessa peça especial?

(Constante de Faraday:  $1 F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ )

a) 4 h e 45 min.

b) 6 h e 30 min.

c) 8 h e 15 min.

d) 10 h e 30 min.

e) 12 h e 45 min.

**63. (IME – 2014)**

Realiza-se a eletrólise de uma solução aquosa diluída de ácido sulfúrico com eletrodos inertes durante 10 minutos. Determine a corrente elétrica média aplicada, sabendo-se que foram produzidos no catodo 300 mL de hidrogênio, coletados a uma pressão total de 0,54 atm sobre a água, à temperatura de 300 K.

Considere:

- Pressão de vapor da água a 300 K = 0,060 atm;
- Constante de Faraday:  $1 F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ;
- Constante universal dos gases perfeitos:  $R = 0,08 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

a) 2,20 A

b) 1,93 A

c) 1,08 A

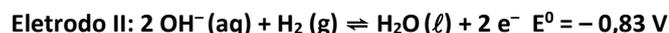
d) 0,97 A

e) 0,48 A



**64. (ITA – 2007)**

Um dos métodos de síntese do clorato de potássio ( $KClO_3$ ) é submeter uma solução de cloreto de potássio ( $KCl$ ) a um processo eletrolítico, utilizando eletrodos de platina. São mostradas abaixo as semi-equações que representam as semi-reações em cada um dos eletrodos e os respectivos potenciais elétricos na escala do eletrodo de hidrogênio nas condições-padrão ( $E^\circ$ ):



- Faça um esquema da célula eletrolítica.
- Indique o cátodo.
- Indique a polaridade dos eletrodos.
- Escreva a equação que representa a reação química global balanceada.

**65. (ITA – 2007)**

Considere duas placas X e Y de mesma área e espessura. A placa X é constituída de ferro com uma das faces recoberta de zinco. A placa Y é constituída de ferro com uma das faces recoberta de cobre. As duas placas são mergulhadas em béqueres, ambos contendo água destilada aerada. Depois de um certo período, observa-se que as placas passaram por um processo de corrosão, mas não se verifica a corrosão total de nenhuma das faces dos metais.

Considere sejam feitas as seguintes afirmações a respeito dos íons formados em cada um dos béqueres:

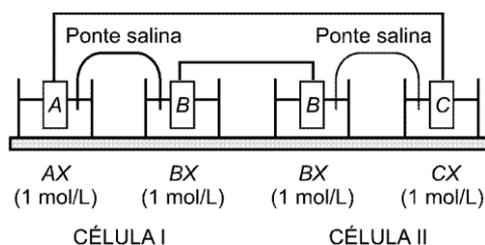
- Serão formados íons  $Zn^{2+}$  no béquer contendo a placa X.
- Serão formados íons  $Fe^{2+}$  no béquer contendo a placa X.
- Serão formados íons  $Fe^{2+}$  no béquer contendo a placa Y.
- Serão formados íons  $Fe^{3+}$  no béquer contendo a placa Y.
- Serão formados íons  $Cu^{2+}$  no béquer contendo a placa Y.

Então, das afirmações acima, estão CORRETAS

- apenas I, II e IV.
- apenas I, III e IV.
- apenas II, III e IV.
- apenas II, III e V.
- apenas IV e V.

**66. (ITA – 2007)**

Dois células (I e II) são montadas como mostrado na figura. A célula I consiste de uma placa A(c) mergulhada em uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em AX, que está interconectada por uma ponte salina a uma solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em BX, na qual foi mergulhada a placa B(c). A célula II consiste de uma placa B(c) mergulhada em uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em BX, que está interconectada por uma ponte salina à solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em CX, na qual foi mergulhada a placa C(c). Considere que durante certo período as duas células são interconectadas por fios metálicos, de resistência elétrica desprezível.



Assinale a opção que apresenta a afirmação ERRADA a respeito de fenômenos que ocorrerão no sistema descrito.

Dados eventualmente necessários:

$$E^0 (A^+ | A) = 0,40 \text{ V}$$

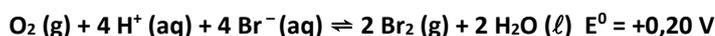
$$E^0 (B^+ | B) = - 0,70 \text{ V}$$

$$E^0 (C^+ | C) = 0,80 \text{ V}$$

- a) A massa da placa C aumentará.
- b) A polaridade da semicélula  $B^+/B(aq)$  da célula II será negativa.
- c) A massa da placa A diminuirá.
- d) A concentração de  $B(aq)$  na célula I diminuirá.
- e) A semicélula  $A^+/A(aq)$  será o cátodo.

**67. (ITA – 2007)**

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



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

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

**68. (ITA – 2006)**

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

Eletrodo A: Placa de chumbo metálico mergulhada em uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de chumbo.

Eletrodo B: Placa de níquel metálico mergulhada em uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de níquel.



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

Dados eventualmente necessários:

- Produto de solubilidade de  $PbI_2$ :  $K_{ps}(PbI) = 8,5 \cdot 10^{-9}$
- Potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão:

$$E^0 (Pb | Pb^{2+}) = -0,13 \text{ V}$$

$$E^0 (Ni | Ni^{2+}) = -0,25 \text{ V}$$

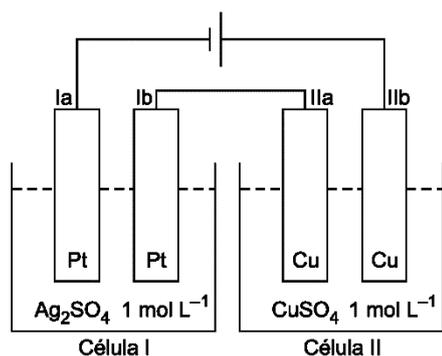
$$E^0 (I^- | I_2) = -0,53 \text{ V}$$

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

- $1,0 \cdot 10^{-2}$
- $1,0 \cdot 10^{-3}$
- $1,0 \cdot 10^{-4}$
- $1,0 \cdot 10^{-5}$
- $1,0 \cdot 10^{-6}$

**69. (ITA – 2006)**

Dois células (I e II) são montadas como mostrado na figura. A célula I contém uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em sulfato de prata e duas placas de platina. A célula II contém uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em sulfato de cobre e duas placas de cobre. Uma bateria fornece uma diferença de potencial elétrico de 12 V entre os eletrodos Ia e IIb, por um certo intervalo de tempo. Assinale a opção que contém a afirmativa ERRADA em relação ao sistema descrito.



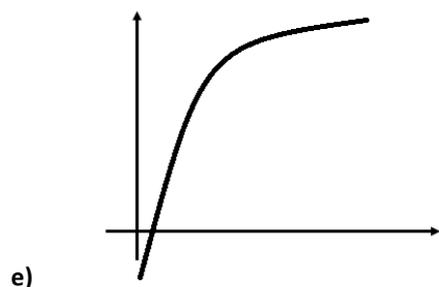
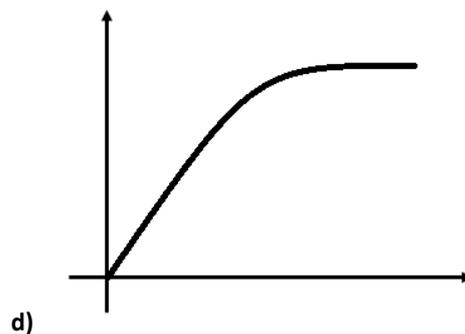
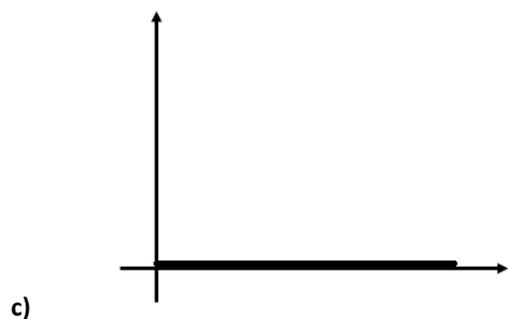
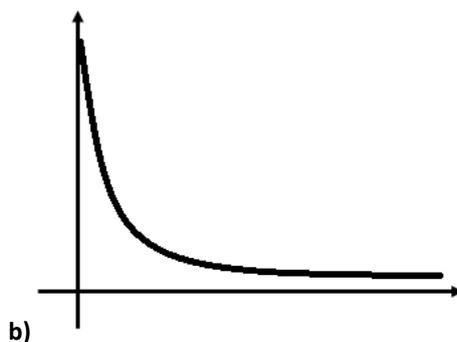
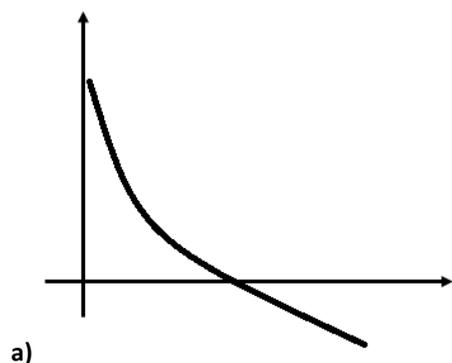
- Há formação de  $O_2$  (g) no eletrodo Ib.
- Há um aumento da massa do eletrodo Ia.
- A concentração de íons  $Ag^+$  permanece constante na célula I.
- Há um aumento de massa do eletrodo IIa.
- A concentração de íons  $Cu^{2+}$  permanece constante na célula II.

**70. (ITA – 2005)**



Dois copos (A e B) contêm solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em nitrato de prata e estão conectados entre si por uma ponte salina. Mergulha-se parcialmente um fio de prata na solução contida no copo A, conectando-o a um fio de cobre mergulhado parcialmente na solução contida no copo B. Após certo período de tempo, os dois fios são desconectados. A seguir, o condutor metálico do copo A é 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.



**71. (ITA – 2005)**

Considere o elemento galvânico representado por:

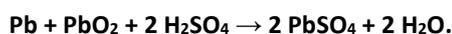




- a) Preveja se o potencial do eletrodo representado no lado direito do elemento galvânico será maior, menor ou igual ao potencial desse mesmo eletrodo nas condições-padrão. Justifique sua resposta.
- b) Se o eletrólito no eletrodo à esquerda do elemento galvânico for uma solução  $0,002 \text{ mol L}^{-1}$  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.

## 72. (IME – 2006)

Os eletrodos de uma bateria de chumbo são de Pb e  $\text{PbO}_2$ . A reação global de descarga é:



Admita que o “coeficiente de uso” seja de 25%. Este coeficiente representa a fração de Pb e  $\text{PbO}_2$  presente na bateria que são realmente usados nas reações dos eletrodos.

Calcule:

- a) A massa mínima de chumbo em quilogramas (incluindo todas as formas em que se encontra esse elemento) que deve existir numa bateria para que ela possa fornecer uma carga de  $38,6 \cdot 10^4 \text{ C}$ .
- b) O valor aproximado da variação da energia livre da reação, sendo de 2,00V a voltagem média da bateria quando fora de uso.

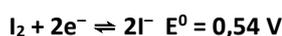
Dado: massa molar do Pb = 207,2 g/mol.

## 73. (IME – 2001)

Construiu-se uma célula eletrolítica de eletrodos de platina, tendo como eletrólito uma solução aquosa de iodeto de potássio. A célula operou durante um certo intervalo de tempo sob corrente constante de 0,2A. Ao final da operação, o eletrólito foi completamente transferido para um outro recipiente e titulado com solução 0,1M de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

Sabendo-se que foram consumidos 25mL da solução de tiosulfato na titulação, determine o tempo durante o qual a célula operou.

Dados: Constante de Faraday,  $F = 96.500 \text{ C}$



## 74. (IME – 2004)

Uma pilha de combustível utiliza uma solução de KOH e dois eletrodos porosos de carbono, por onde são admitidos, respectivamente, hidrogênio e oxigênio. Este processo resulta numa reação global de combustão que gera eletricidade.

Considerando que a pilha opera nas condições padrão:

- a) Calcule a entropia padrão de formação da água líquida;
- b) Justifique por que a reação da pilha é espontânea;



c) Avalie a variação da entropia nas vizinhanças do sistema.

Dados: Potenciais de redução nas condições padrão

Outras informações:

Calor de formação da água líquida:  $-285,9 \text{ kJ/mol}$ ;

$1F = 96500 \text{ C}$ ;

Relações termodinâmicas:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

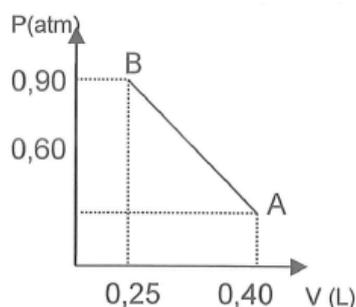
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Constante ebulioscópica ( $K_{eb}$ ) da água:  $0,52 \text{ K.kg/mol}$ ;

Densidade da água:  $1,00 \text{ kg/L}$ .

### 75. (IME – 2008)

Uma amostra de  $0,512 \text{ g}$  de uma liga metálica  $\text{Al-Zn}$  reage com  $\text{HCl}$ , recolhendo-se o gás formado. Após a total dissolução da amostra, o gás recolhido é seco, resfriado e submetido a um processo de compressão representado pela reta AB no diagrama P-V. Sabendo que a temperatura máxima ao longo do processo de compressão é de  $298 \text{ K}$ , determine o teor de alumínio nesta amostra. Considere que o gás se comporta idealmente.



### 76. (IME – 2008)

A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e limonita ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) são os principais minérios de ferro encontrados na natureza. Estes minérios contêm, normalmente, pequenas quantidades de impurezas.

Um frasco sem rótulo contém um dos três minérios citados. Para se determinar qual, pesou-se uma amostra de  $0,500 \text{ g}$ . Esta amostra reagiu com  $\text{HCl}$  concentrado sob aquecimento. Após a dissolução completa da amostra, um pequeno excesso de  $\text{HCl}$  foi adicionado à solução remanescente. A seguir, a solução foi tratada com cloreto de estanho (II). Considere que as impurezas não foram reduzidas pelos íons estanho (II). O pequeno excesso de cloreto de estanho (II) foi eliminado através da adição de cloreto mercúrico, formando um precipitado branco que não interferiu nas reações subsequentes. Logo em seguida, a mistura foi titulada por  $12,80 \text{ mL}$  de uma solução de permanganato de potássio até a formação de uma coloração violeta persistente.

Sabendo que  $10,00 \text{ mL}$  dessa mesma solução de permanganato foram titulados por  $5,00 \text{ mL}$  de solução de oxalato de sódio  $0,5 \text{ M}$ , determine qual dos minérios está contido no frasco sem rótulo. Justifique sua resposta.

Dados (IME-2008): Potenciais padrão de redução em solução aquosa (meio ácido) a  $25^{\circ}\text{C}$  (em volts):

$$E^{\circ} (\text{Al}^{3+} | \text{Al}) = -1,66 \text{ V}$$



$$E^0 (2 \text{CO}_2 | \text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,20 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}) = -0,14 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

### 77. (IME – 2010)

O alumínio é o metal mais empregado pelo homem depois do ferro. É o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre (8,29% em massa) e não existe naturalmente na forma livre, sendo o minério sílico-aluminato seu composto natural mais importante.

Apresenta propriedade anfotérica, isto é reage tanto com ácidos quanto com bases.

Partindo da equação apresentada abaixo, responda o que se pede:



- a equação da semi-reação de oxidação iônica balanceada (carga e massa) com os menores coeficientes inteiros possíveis.
- a equação da semi-reação de redução iônica balanceada (carga e massa) com os menores coeficientes inteiros possíveis.
- a equação total balanceada (carga e massa) com os menores coeficientes inteiros possíveis.
- o íon oxidante.
- a fórmula do redutor.
- o nome da espécie resultante da oxidação.
- a classificação, segundo o conceito de ácido e base de Lewis, da espécie resultante da redução.

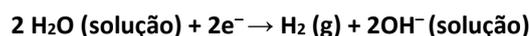
### 78. (IME – 2015)

Uma pequena indústria farmacêutica constatou que a água destinada aos seus processos produtivos encontrava-se contaminada por ferro. O técnico responsável pelo laboratório de controle de qualidade coletou uma amostra de 50 mL da água de processo e realizou uma titulação com solução padronizada 0,025 mol/L de  $\text{KMnO}_4$ , em meio ácido. À medida em que a reação progredia, o técnico observou que a coloração violeta-escuro, característica da solução de permanganato de potássio adicionada, tornava-se rapidamente clara, sinalizando a redução do  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$ . Após a adição de 40 mL de titulante, a cor violeta do permanganato de potássio passou a prevalecer, indicando que todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  haviam sido consumidos ao serem oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$ . A seguir, a amostra foi tratada com zinco metálico, de modo que todos os íons  $\text{Fe}^{3+}$  foram convertidos em íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Em um última etapa, foram adicionados 60 mL da mesma solução de  $\text{KMnO}_4$ , oxidando todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Determine as concentrações molares de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na amostra inicial.

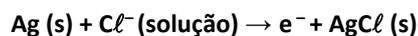
### 79. (ITA – 1983)

Num copo contendo 200,0 cm<sup>3</sup> de solução 0,400 mol de NaCl em água, são introduzidos dois eletrodos. Um é uma chapa de platina e outro uma chapa de prata. Ligando os eletrodos a um gerador elétrico, nota-se o seguinte:

I – da platina se desprende hidrogênio gasoso de acordo com:



II – sobre a prata se deposita  $\text{AgCl}$  insolúvel de acordo com:



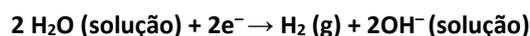
Assinale a única alternativa FALSA:

- a) II corresponde a uma oxidação.
- b) II ocorre no ânodo.
- c) II ocorre no eletrodo ligado ao pólo negativo do gerador.
- d) na solução os ânions migram do cátodo para o ânodo.
- e) apesar da eletrólise, o total do número de ânions dissolvido permanece constante.

### 80. (ITA – 1983)

Num copo contendo  $200,0 \text{ cm}^3$  de solução  $0,400 \text{ mol}$  de  $\text{NaCl}$  em água, são introduzidos dois eletrodos. Um é uma chapa de platina e outro uma chapa de prata. Ligando os eletrodos a um gerador elétrico, nota-se o seguinte:

I – da platina se desprende hidrogênio gasoso de acordo com:



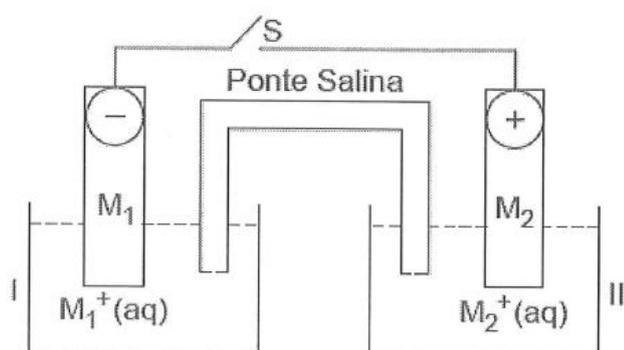
II – sobre a prata se deposita  $\text{AgCl}$  insolúvel de acordo com:



Pergunta: A corrente constante que circula pela célula eletrolítica sendo igual a  $0,500 \text{ A}$ , calcule quantos minutos o circuito precisa ficar ligado para que se forme  $0,040 \text{ mol}$  de  $\text{OH}^-$ .

### 81. (ITA – 2000)

Corrente elétrica flui através do circuito, representado na figura abaixo, quando a chave S é "fechada".



Assinale a opção que contém a afirmação ERRADA a respeito do que ocorre no sistema após a chave S ter sido "fechada".

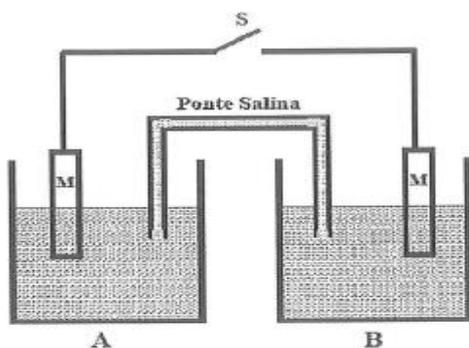
- a) O fluxo de corrente elétrica ocorre no sentido semicélula II  $\rightarrow$  semicélula I.
- b) A diferença de potencial entre os eletrodos  $\text{M}_2/\text{M}_2^+ (\text{aq})$  e  $\text{M}_1/\text{M}_1^+ (\text{aq})$  diminui.
- c) O eletrodo  $\text{M}_1/\text{M}_1^+ (\text{aq})$  apresentará um potencial menor do que o eletrodo  $\text{M}_2/\text{M}_2^+ (\text{aq})$ .



- d) Ao substituir a ponte salina por um fio de cobre a diferença de potencial entre os eletrodos será nula.  
e) A concentração de íons  $M_2^+$  (aq) na semicélula II diminui.

**82. (ITA – 2003)**

Considere o elemento galvânico mostrado na figura abaixo:



O semi-elemento A contém uma solução aquosa, isenta de oxigênio, 0,3 mol/L em  $Fe^{2+}$  e 0,2 mol/L em  $Fe^{3+}$ .

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

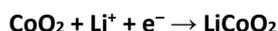
- I – O sentido convencional de corrente elétrica ocorre do semi-elemento B para o semi-elemento A.
- II – Quando a corrente elétrica for igual a zero, a relação de concentrações  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  tem o mesmo valor tanto no semi-elemento A como no semi-elemento B.
- III – Quando a corrente elétrica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

**83. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

A bateria de um drone é conhecida como bateria de lítio-polímero, cujas reações são representadas a seguir:





A depender da diferença de potencial a que a bateria esteja submetida, é possível a produção de compostos intermediários  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , em que  $0 < x < 1$ .

A respeito dessa bateria, são feitas as seguintes afirmações:

- I – A bateria deve ter uma membrana que seja permeável a íons lítio.
- II – No cátodo, o lítio sofre redução.
- III – O número de oxidação do cobalto nos compostos  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  varia de +3 a +4.
- IV – O acúmulo de  $\text{LiCoO}_2$  pode provocar a oxidação do lítio a  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Das afirmações acima, estão correta (s):

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

#### 84. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um eletrodo de hidrogênio e platina, submetido a pressão parcial igual a 0,5 atm, é mergulhado em uma solução aquosa desconhecida, cujo pH se deseja determinar. Outro eletrodo de cobre metálico é mergulhado em uma solução aquosa 0,2 mol/L de sulfato de cobre. Sabendo que o potencial medido foi igual a 0,67 V, determine o pH da solução aquosa.

Dado:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) \quad E^0 = 0,34 \text{ V}$

- a) 1,3
- b) 1,9
- c) 2,6
- d) 3,8
- e) 5,0

#### 85. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O íon  $\text{Fe}^{2+}$  apresenta um papel muito importante no metabolismo das células humanas, porém, o íon  $\text{Fe}^{3+}$  é o estado de oxidação mais comum do ferro na natureza. Por esse motivo, o íon  $\text{Sn}^{4+}$  é bastante utilizado para promover a redução do ferro em laboratório para aumentar o teor de  $\text{Fe}^{2+}$ . São conhecidos os seguintes potenciais de redução:

$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) \quad E^0 = -0,44 \text{ V}$

$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) \quad E^0 = -0,037 \text{ V}$

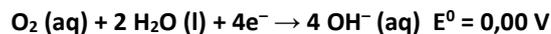
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \quad E^0 = +0,13 \text{ V}$

Calcule o  $\Delta G^0$  da reação de redução do ferro de +3 para +2 pelo  $\text{Sn}^{4+}$

#### 86. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)



A medida do potencial de redução da água do aquário é uma medida muito importante, pois se relaciona com a quantidade de oxigênio dissolvido na água. Sabendo que o potencial de redução da água de um aquário é igual a 300 mV medido em relação ao seguinte eletrodo padrão:



Sabendo que o pH da água do aquário é igual a 8,3, determine a concentração em mg/L de oxigênio dissolvido na água do aquário.

Dado:  $\log 2 = 0,30$ .

### 87. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma pilha é construída por duas soluções aquosas de 100 mL com concentração igual a 1 mol/L de sulfato de cobre e dois eletrodos de cobre. Para induzir a uma diferença de potencial, de modo a promover a deposição de cobre metálico praticamente puro sobre um dos eletrodos, são injetados 100 mL de uma solução aquosa de amônia 5,0 mol/L. A amônia reage com o cobre por complexação formando o íon complexo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , observando-se uma diferença de potencial igual a 0,295 V. Determine a constante de formação

- a)  $1 \cdot 10^9$
- b)  $4 \cdot 10^9$
- c)  $8 \cdot 10^9$
- d)  $4 \cdot 10^{10}$
- e)  $8 \cdot 10^{10}$

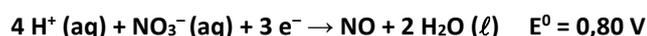
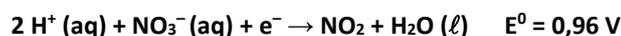
### 88. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O ácido nítrico é um poderoso agente corrosivo para diversos metais. Para o estudo do poder de corrosão desse ácido, considere os seguintes dados:

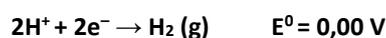
Potenciais de Redução dos Metais:



Equações de Redução do Ácido Nítrico



Considere, ainda, as reações de hidrólise:



A respeito dessa situação, são feitas as seguintes afirmações:

- I – A reação produzirá  $\text{NO}_2$  quando a concentração de ácido nítrico for superior a  $10^{-2}$  mol/L.
- II – O cobre só pode ser corroído por uma solução de ácido nítrico pura com pH superior a 3,5.



III – A oxidação de metais por ácido nítrico é acompanhada pela liberação de gás hidrogênio.

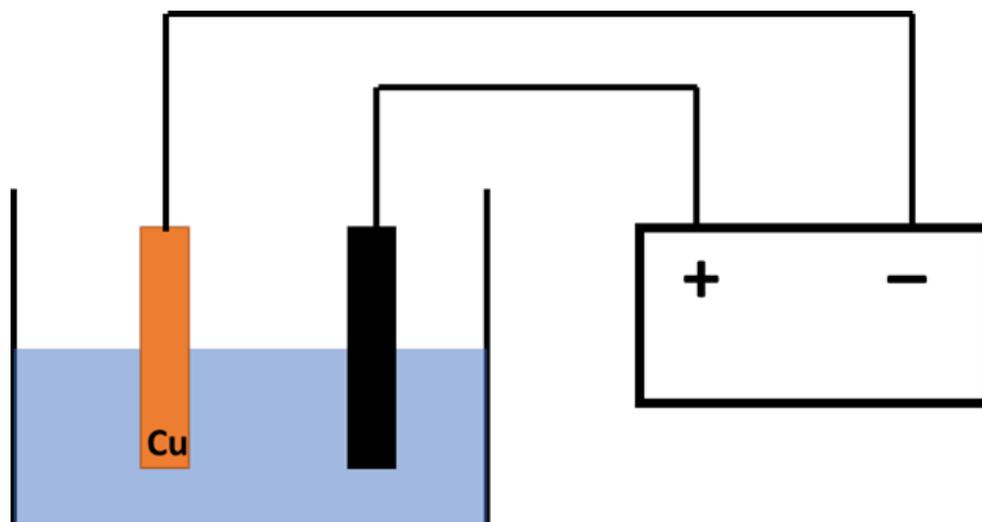
IV – Uma solução de nitrato de potássio  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  é capaz de oxidar o ferro, mas não o cobre.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S):

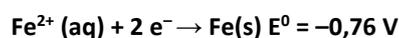
- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I, III e IV.
- c) Apenas I e IV.
- d) Apenas II, III e IV.
- e) Apenas II e III.

**89. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Um eletrodo de cobre metálico e um eletrodo de grafite são mergulhados em uma solução aquosa de cloreto de ferro (II), de modo a provocar a eletrólise da solução até que a solução perdesse a cor.



Dados:



Assinale a alternativa que indica a substância presente na solução aquosa final:

- a) Cloreto de ferro (II).
- b) Carbonato de ferro (II).
- c) Gás carbônico.
- d) Ácido clorídrico.
- e) Hidróxido de ferro (II).

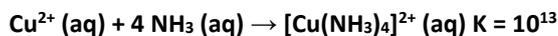
**90. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Uma forma muito eficiente de produzir o cobre metálico praticamente puro é por meio de um eletrodo de concentração, que consiste em um eletrodo de cobre mergulhado em duas soluções aquosas de sulfato de cobre.



Em uma indústria, foi construída uma pilha com 500 mL de uma solução aquosa de sulfato de cobre 1 mol/L no béquer A e 100 mL da mesma solução no béquer B. Ao béquer B, foi adicionada uma 400 mL de uma solução aquosa 1,25 mol/L de amônia.

Sabendo que o cobre reage com a amônia por meio da seguinte reação de complexação:

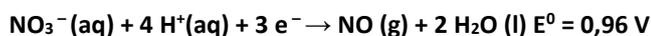
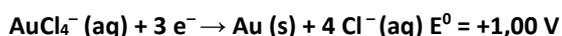
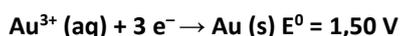


Assinale a alternativa que indica a diferença de potencial surgida entre os dois eletrodos:

- a) 0,27 V
- b) 0,32 V
- c) 0,45 V
- d) 0,54 V
- e) 0,64 V

### 91. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A água régia é uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico concentrados. Ela é capaz de dissolver muitos metais nobres, como ouro.



Considerando os potenciais de redução acima, explique por que a água régia é capaz de dissolver o ouro.

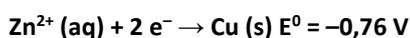
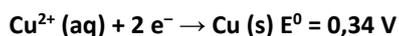
### 92. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um dispositivo eletroquímico pode ser utilizado para a medida do produto de solubilidade de sais pouco solúveis. Para isso, construiu-se uma pilha com dois lados: o primeiro foi um eletrodo de cobre imerso em uma solução 0,1 mol/L de  $\text{Cu}^{2+}$ ; o segundo foi um eletrodo de zinco imerso em uma solução 0,1 mol/L de  $\text{Zn}^{2+}$ .

No primeiro eletrodo, foi borbulhada uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{S}$ . Sabendo que o pH da solução foi mantido igual a 7 e que, na solução saturada de  $\text{H}_2\text{S}$ , a concentração do gás dissolvida é igual a 0,1 mol/L, determine o produto de solubilidade do  $\text{CuS}$ .

Sabendo que a força eletromotriz da pilha medida foi igual a 0,67 V, em que o eletrodo de cobre serviu como cátodo, determine o produto de solubilidade do  $K_{\text{PS}}$ .

Dados:  $K_{\text{a}1} = 10^{-7}$ ;  $K_{\text{a}2} = 10^{-15}$ ;  $\log 2 = 0,30$ .

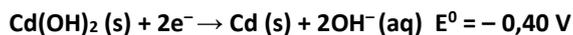


### 93. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

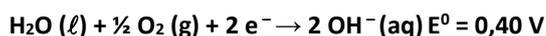
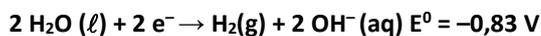
As pilhas alcalinas são bastante utilizadas em equipamentos que exigem trabalho contínuo e duradouro, como relógios de pulso e calculadoras eletrônicas. Uma das pilhas mais usadas é a de níquel/cádmio.



Considere uma pilha de níquel-cádmio operando nas condições padrão. Ela é constituída por dois eletrodos imersos numa pasta de hidróxido de potássio.



A dissociação da água pode ser observada pelo fato das seguintes semirreações:



Sejam feitas as seguintes afirmações a respeito dessa bateria:

I – O potencial da célula é independente do pH.

II – Se a bateria for armazenada carregada, há um risco bem maior de se produzir gás oxigênio do que gás hidrogênio, causando estufamento da bateria.

III – Recarregar a bateria é também um processo que pode contribuir para o seu estufamento.

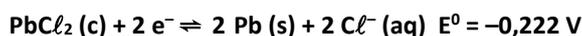
Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

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

#### 94. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um dispositivo eletroquímico foi construído nas CNTP com um eletrodo de prata imerso em uma solução aquosa de sulfato de sódio em que havia um precipitado de cloreto de prata disperso.

A fim de reduzir o precipitado, construiu-se um segundo eletrodo de platina e hidrogênio, cuja pressão parcial é mantida constante e igual a 1 bar, e ele foi imerso em outra solução aquosa de sulfato de sódio.



Determine o pH final da solução.

- a) 1,88
- b) 2,82
- c) 3,76
- d) 4,54
- e) 5,64



## 6. Gabarito

- |  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 0,53 V                                    | 33. 0,76 V                |
| 2. E   | 34. 36,6%                 |
| 3. 1,21 V                                    | 35. E                     |
| 4. 1,08 V                                    | 36. E                     |
| 5. $2 \cdot 10^{37}$                         | 37. C                     |
| 6. 0,80 V                                    | 38. $4 \cdot 10^{13}$     |
| 7. 1,151 V                                   | 39. D                     |
| 8. 5,15 g de sódio e 15,9 g de cloro         | 40. A                     |
| 9. C   | 41. C                     |
| 10. A  | 42. $10^{31}$             |
| 11. 0,383 V                                  | 43. 124 atm               |
| 12. B  | 44. B                     |
| 13. D  | 45. D                     |
| 14. B  | 46. 64,7 A/m <sup>2</sup> |
| 15. C  | 47. -310,7 kJ/mol         |
| 16. A  | 48. B                     |
| 17. D  | 49. B                     |
| 18. E  | 50. discursiva            |
| 19. A  | 51. B                     |
| 20. A  | 52. discursiva            |
| 21. B  | 53. discursiva            |
| 22. B  | 54. C                     |
| 23. C  | 55. C                     |
| 24. D  | 56. C                     |
| 25. D  | 57. B                     |
| 26. C  | 58. C                     |
| 27. B  | 59. C                     |
| 28. 1,27 cm                                  | 60. C                     |
| 29. E  | 61. A                     |
| 30. B  | 62. C                     |
| 31. Discursiva                               | 63. B                     |
| 32. a) - 0,02 V; b) 17,4 kJ/mol; c) trabalho | 64. discursiva            |



65. B
66. E
67. A
68. A
69. C
70. B
71. discursiva
72. -38,6 kJ/mol
73. 1206,25 s
74. discursiva
75. 10,5%
76. magnetita
77. discursiva
78.  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,05 \text{ mol/L}$
79. D
80. 128 min 40 seg
81. C
82. A
83. B
84. B
85. -173,7 kJ/mol
86. 51,2 mg/L
87. D
88. C
89. E
90. B
91. discursiva
92.  $2,5 \cdot 10^{-25}$
93. E
94. A



## 7. Lista de Questões Comentadas

### 7.1. Lista de Questões Nível I

#### 12. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Sendo dados os seguintes potenciais padrão de redução:



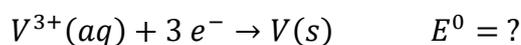
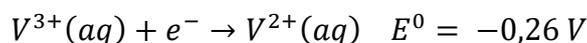
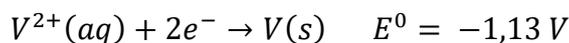
Qual o potencial padrão de redução para a redução do  $V^{3+}(aq)$  para o  $V(s)$ ?



- a) -0,70 V
- b) -0,84 V
- c) -0,87 V
- d) -1,39 V
- e) -1,65 V

#### Comentários:

Forma dados os seguintes potenciais. Observe que a reação pedida corresponde à soma das duas reações, cujos potenciais foram dados.

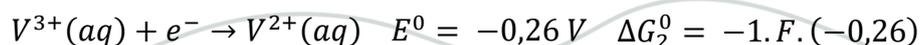
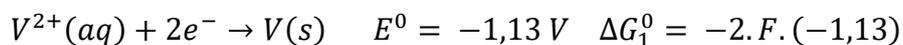


Não podemos somar duas equações e somar seus potenciais, pois o potencial é uma grandeza intensiva, portanto, não segue a Lei de Hess.

No entanto, a Lei de Hess se aplica à Energia Livre de Gibbs, que é uma grandeza bastante relacionada ao potencial.

$$\Delta G = -nFE$$

Vamos escrever nas reações.





Logo, somando as duas semirreações do enunciado, obtemos a semirreação desejada:

$$\begin{aligned} \Delta G_3 &= \Delta G_1 + \Delta G_2 = \\ -3FE_3 &= -2.F.(-1,13) - 1.F.(-0,26) \end{aligned}$$

Podemos trocar o sinal da reação e simplificar a constante de Faraday.

$$3E_3 = 2.(-1,13) + 1.(-0,26) = -2,26 - 0,26 = -2,62$$

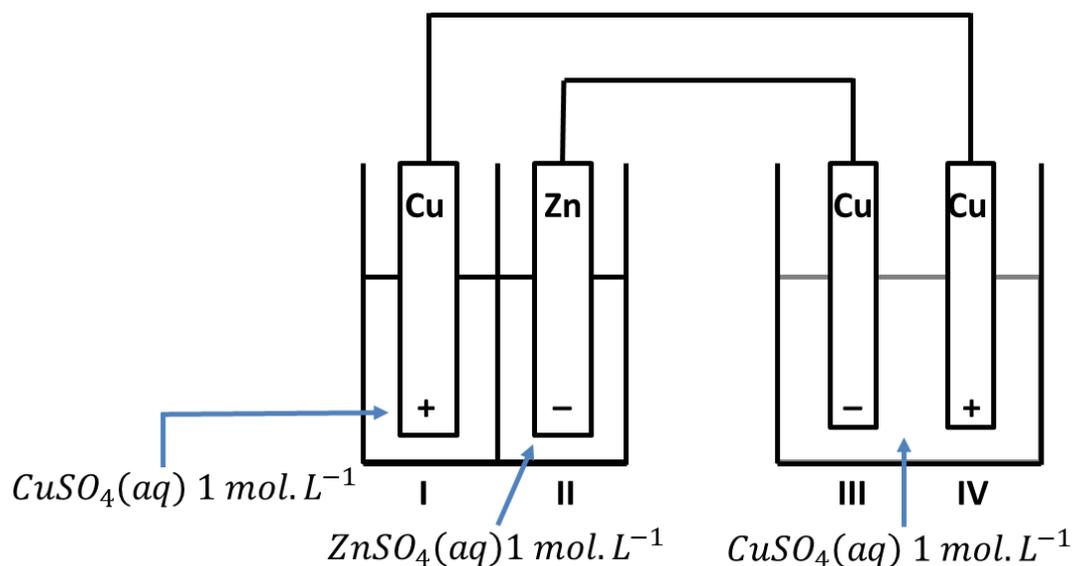
Basta isolar o  $E_3$ .

$$\therefore E_3 = -\frac{2,52}{3} = -0,84$$

**Gabarito: B**

### 13. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere o seguinte esquema:



Dados:



A respeito dessa situação, pode-se afirmar que:

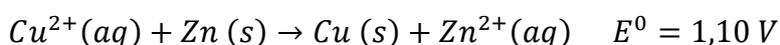
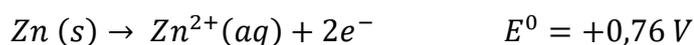
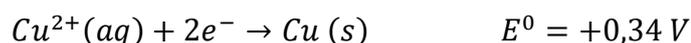
- No eletrodo I, acontecerá a redução da água.
- No eletrodo II, acontecerá aumento da massa de zinco.
- No eletrodo III, acontece redução da massa de cobre.
- No eletrodo IV, acontece redução da massa de cobre.



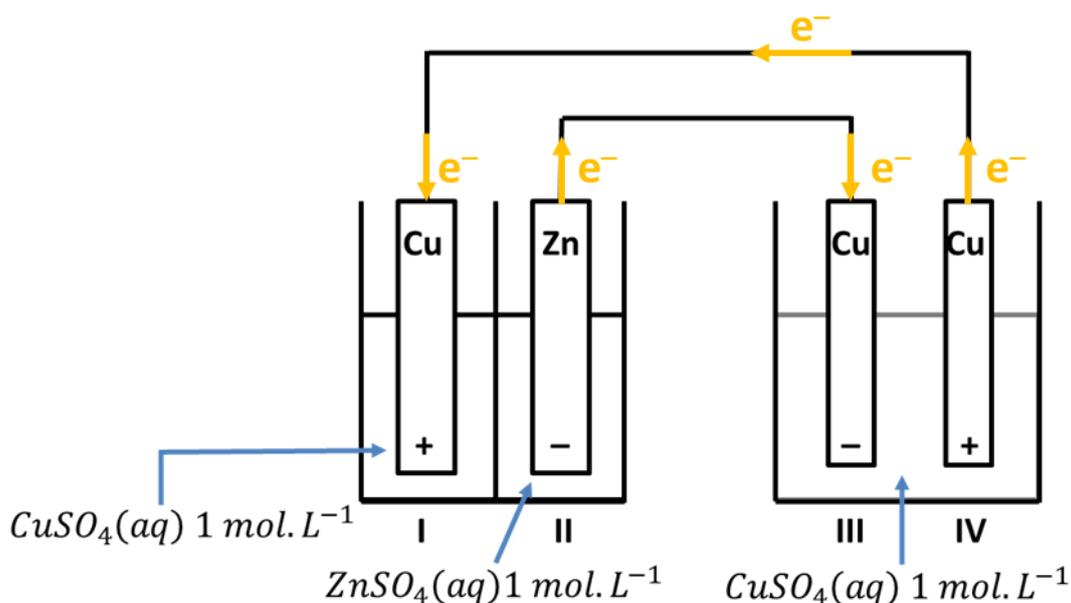
e) A água sofre oxidação e redução em dois pontos diferentes do sistema.

### Comentários

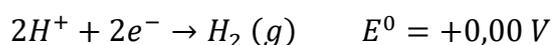
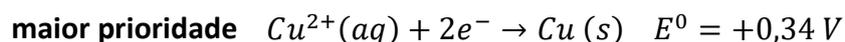
O par de eletrodos I e II forma a conhecida pilha de Daniell, em que o cobre se reduz e o zinco se oxida.



Portanto, no eletrodo I, ocorre aumento da massa de cobre. A pilha de Daniell, portanto, criará um fluxo de elétrons.



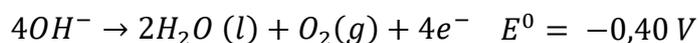
No eletrodo III, ocorrerá redução. Porém, devemos decidir quem vai se reduzir: o cobre ou a molécula de água. Para isso, devemos consultar os potenciais de redução.



O cobre se reduz preferencialmente à água, pois apresenta maior potencial de redução. Portanto, no eletrodo III, também acontecerá deposição de cobre.



No eletrodo IV, por sua vez, ocorre oxidação. Portanto, não há a possibilidade de se formar cobre. Nesse eletrodo, haverá a competição pela oxidação entre o cobre e os íons da água. Para decidir quem vai efetivamente se oxidar, devemos consultar os potenciais de oxidação.



Sendo assim, é o cobre novamente que se oxida. Logo, no eletrodo IV, haverá redução da massa de cobre.

Portanto, ocorre aumento da massa de cobre nos eletrodos I e III.

**Gabarito: D**

#### 14. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Sendo conhecidos os seguintes potenciais de redução:



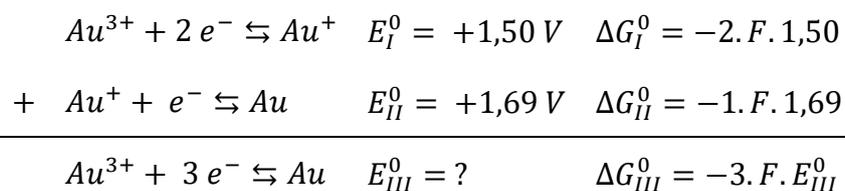
Determine o potencial de redução da seguinte reação:



- a) 0,19
- b) 1,56
- c) 1,60
- d) 3,19
- e) 4,69

#### Comentários

Não podemos aplicar a Lei de Hess diretamente para os potenciais, porque o potencial é uma grandeza intensiva.



Porém, podemos aplicar a Lei de Hess para a Variação de Energia Livre de Gibbs. Podemos dizer:

$$\Delta G_{III}^0 = \Delta G_I^0 + \Delta G_{II}^0$$



$$-3.F.E_{III}^0 = -2.F.1,50 - 1.F.1,69$$

Simplificando tudo por (-F), temos:

$$+3.E_{III}^0 = +2.1,50 + 1.1,69$$

$$\therefore E_{III}^0 = \frac{+2.1,50 + 1.1,69}{3} = \frac{3 + 1,69}{3} = \frac{4,69}{3} \cong 1,56$$

**Gabarito: B**

### 15. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A bateria de chumbo-ácido é bastante utilizada em automóveis. Ela é preparada com dois eletrodos: o primeiro contém chumbo sólido imerso em uma solução aquosa concentração de ácido sulfúrico. O segundo contém óxido de chumbo (IV) também imerso em uma solução aquosa concentrada de ácido sulfúrico.

Considere uma bateria operando nas condições padrão. As reações de meia célula e seus respectivos potenciais-padrão de eletrodo, a 298 K, são:



Durante a descarga da bateria, reações acessórias podem acontecer. Entre elas, a decomposição da molécula de água.

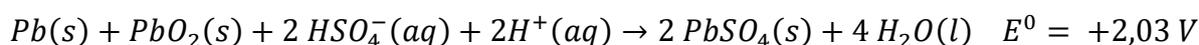
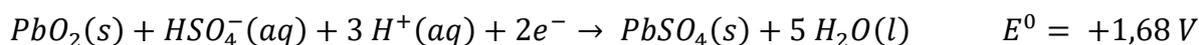
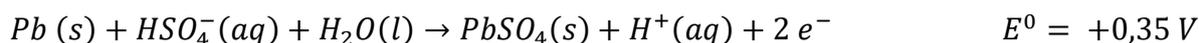


Determine o maior valor de pH em que a bateria deve operar, de modo a evitar a decomposição do solvente:

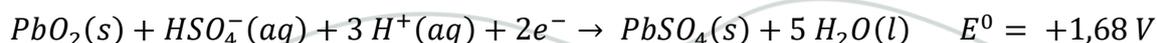
- a) 3,8
- b) 5,4
- c) 7,6
- d) 9,2
- e) 15,2

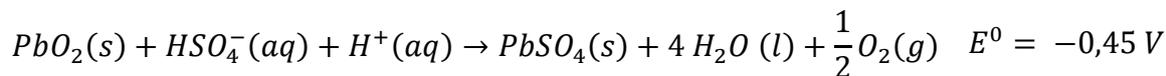
### Comentários

A reação característica da pilha é a seguinte, em que o  $\text{PbO}_2$  se reduz a  $\text{PbSO}_4$ .



Observe que a reação do cátodo pode criar uma pilha com a reação de quebra da molécula de água, liberando oxigênio ( $\text{O}_2$ ).





Usando a Equação de Nernst:

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

O solvente será estável enquanto o potencial total da pilha for negativo.

$$-0,45 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{P_{O_2}^{1/2}}{[HSO_4^-][H^+]^2} \right) < 0$$

Como o eletrodo opera nas condições padrão, usamos que a pressão parcial do oxigênio é igual a 1 atm. Utilizando o fato de que todo o íon  $HSO_4^-$  e os íons  $H^+$  são provenientes da ionização do ácido sulfúrico, temos:

$$-\frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{1}{[H^+]^2} \right) < 0,45$$

$$-\frac{0,059}{2} \cdot 2 \cdot \log \left( \frac{1}{[H^+]} \right) < 0,45$$

Pela definição de pH, temos:

$$+0,059 \cdot pH < 0,45$$

Dessa forma, extraímos o pH em que o solvente é estável.

$$pH < \frac{0,45}{0,059} = 7,6$$

Portanto, o solvente será estável para  $pH < 7,6$ .

**Gabarito: C**

### 16. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma amostra de minério de ferro, que é constituída por uma mistura de FeO e  $Fe_2O_3$ , foi tratada com uma solução aquosa 0,1 mol/L permanganato. Na primeira etapa do processo, foi gasta uma alíquota de 20 mL dessa solução.

Na segunda etapa do processo, o restante do minério foi tratado com  $Sn^{2+}$ , utilizado como agente redutor. A seguir, foi feito um novo tratamento com a mesma solução aquosa de permanganato de potássio, gastando, dessa vez, 50 mL de solução.

Assinale a alternativa que indica os percentuais de FeO e  $Fe_2O_3$  na amostra.

Dados:



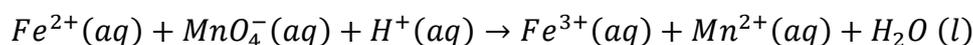


- a) 18,7%
- b) 25%
- c) 37,5%
- d) 50%
- e) 62,5%

### Comentários

Embora a questão seja muito complexa, note que precisamos apenas de uma razão entre o número de mols de fórmulas de FeO e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para isso, devemos observar que o permanganato reage exclusivamente com os íons Fe<sup>2+</sup>, por meio da seguinte reação não balanceada.



Na primeira etapa da reação, são consumidos apenas 20 mL de solução.

Na segunda etapa, é feito um tratamento com Sn<sup>2+</sup>. Pelos potenciais de redução fornecidos no enunciado, esse íon é capaz de reduzir o Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, mas não é capaz de reduzir Fe<sup>2+</sup> a Fe. Portanto, o estanho transforma toda a amostra em íon Fe<sup>2+</sup>.

Com isso, houve um incremento no consumo da solução de permanganato, passando a 50 mL. Assim, a razão entre o número de mols de ferro na forma Fe<sup>2+</sup> (n<sub>2</sub>) e o total de mols de ferro presentes, que é a soma do ferro na forma Fe<sup>2+</sup> (n<sub>2</sub>) com o ferro na forma Fe<sup>3+</sup> (n<sub>3</sub>).

$$\frac{n_2}{n_2 + n_3} = \frac{20}{50}$$

Para facilitar, consideremos uma amostra de minério equivalente que tenha um total 1 mol de ferro. Nessa amostra, serão 0,4 mols de Fe<sup>2+</sup> e 0,6 mols de Fe<sup>3+</sup>.

Considerando que os íons Fe<sup>2+</sup> aparecem na forma de FeO, concluímos que há 0,4 mols de FeO. Por outro lado, os íons Fe<sup>3+</sup> aparecem na forma de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, portanto, são 0,3 mols de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$M_{FeO} = 1.56 + 1.16 = 72 \text{ g/mol}$$

$$M_{Fe_2O_3} = 2.56 + 3.16 = 160 \text{ g/mol}$$

Agora, calculemos as massas presentes de FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$m_{FeO} = n_{FeO} \cdot M_{FeO} = 0,4 \cdot 72 = 28,8 \text{ g}$$

$$m_{Fe_2O_3} = n_{Fe_2O_3} \cdot M_{Fe_2O_3} = 0,3 \cdot 160 = 48 \text{ g}$$

Portanto, a amostra terá a massa total:

$$m = m_{FeO} + m_{Fe_2O_3} = 28,8 + 48 = 76,8 \text{ g}$$

Logo, o percentual de massa de FeO é:

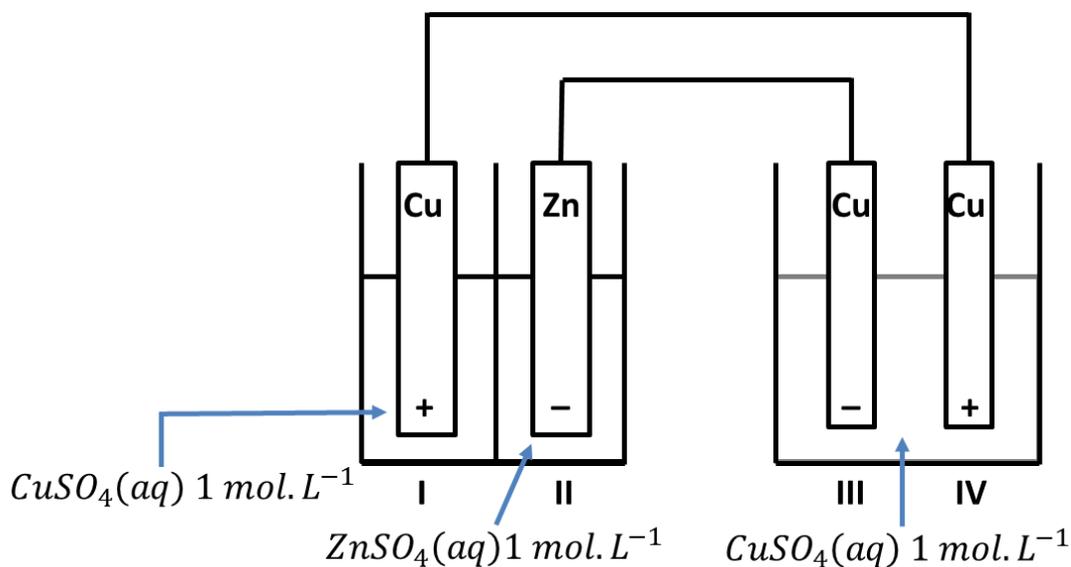
$$teor = \frac{28,8}{76,8} = 0,375 = 37,5\%$$

**Gabarito: A**



**17. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Considere o seguinte esquema:



Dados:

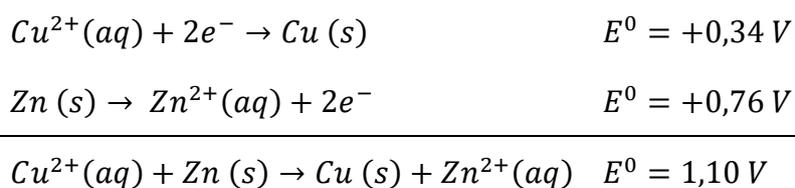


Haverá aumento na massa de cobre:

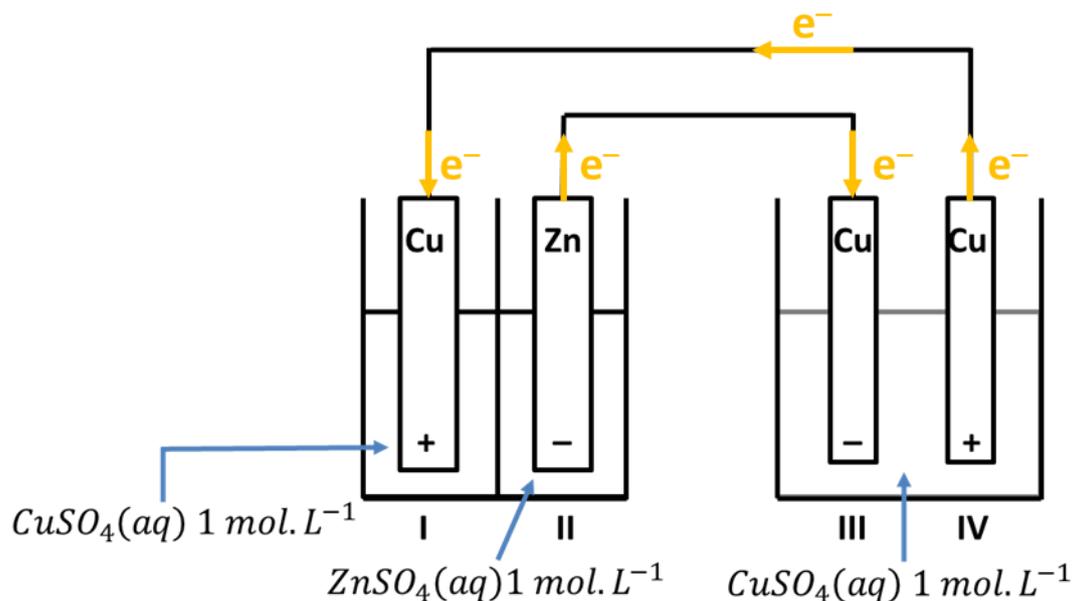
- a) Apenas no eletrodo I
- b) Apenas no eletrodo III
- c) Apenas no eletrodo IV
- d) Apenas nos eletrodos I e III
- e) Apenas no eletrodos I e IV

**Comentários**

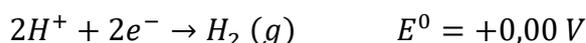
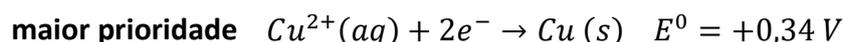
O par de eletrodos I e II forma a conhecida pilha de Daniell, em que o cobre se reduz e o zinco se oxida.



Portanto, no eletrodo I, ocorre aumento da massa de cobre. A pilha de Daniell, portanto, criará um fluxo de elétrons.

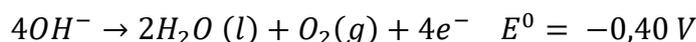
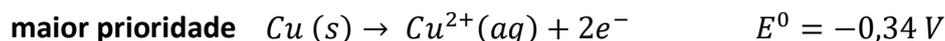


No eletrodo III, ocorrerá redução. Porém, devemos decidir quem vai se reduzir: o cobre ou a molécula de água. Para isso, devemos consultar os potenciais de redução.



O cobre se reduz preferencialmente à água, pois apresenta maior potencial de redução. Portanto, no eletrodo III, também acontecerá deposição de cobre.

No eletrodo IV, por sua vez, ocorre oxidação. Portanto, não há a possibilidade de se formar cobre. Nesse eletrodo, haverá a competição pela oxidação entre o cobre e os íons da água. Para decidir quem vai efetivamente se oxidar, devemos consultar os potenciais de oxidação.



Sendo assim, é o cobre novamente que se oxida. Logo, no eletrodo IV, haverá redução da massa de cobre.

Portanto, ocorre aumento da massa de cobre nos eletrodos I e III.

**Gabarito: D**

### 18. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma barra de ferro deve ser recoberta com zinco metálico para protegê-la da oxidação. Sabendo que uma barra deve ser recoberta com 13 g de Zn, que a massa molar do zinco é igual a 65 g/mol e a peça leva 3 minutos e 13 segundos para ser recoberta, qual a corrente elétrica utilizada nesse processo?

(Constante de Faraday:  $1 F = 96550 C.mol^{-1}$ )

a) 10 A

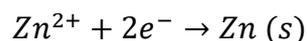
b) 20 A



- c) 50 A
- d) 100 A
- e) 200 A

### Comentários

O primeiro ponto que devemos saber é que o zinco apresenta o número de oxidação +2 na maioria de seus compostos. Portanto, ele recebe 2 mols de elétrons para se reduzir à forma metálica.



O número de mols de zinco pode ser obtido como a razão entre a massa do metal e a sua massa molar.

$$n_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} = \frac{13}{65} = 0,2 \text{ mol}$$

Como o zinco absorve 2 mols de elétrons para a sua eletrolise, o número de mols de elétrons envolvidos no processo é:

$$n_{\text{elétrons}} = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ mol}$$

Agora, podemos calcular a carga, observando que a constante de Faraday é a carga de 1 mol de elétrons.

$$Q = n_{\text{elétrons}} \cdot F = 0,4 \cdot 96500$$

Da Física, a carga pode ser obtida como o produto da corrente elétrica pelo tempo. Como queremos a carga em Ampères, precisamos do tempo em segundos.

$$t = 3.60 + 13 = 193 \text{ s}$$

$$Q = It$$

$$0,4 \cdot 96500 = I \cdot 193$$

$$\therefore I = \frac{0,4 \cdot 96500}{193} = 0,4 \cdot 500 = 200 \text{ A}$$

**Gabarito: E**

---

### 19. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Deseja-se cobrir uma placa quadrada de lado igual a 2 cm com uma película de níquel metálico. Para isso, uma solução aquosa de nitrato de cobre foi atravessada por uma corrente elétrica de 2,8 A. Determine quantas horas serão necessárias para que a placa seja coberta com uma película de níquel de 1 mm de espessura.

**Dado:** massa específica do cobre = 9 g/cm<sup>3</sup>



- a) 1,1
- b) 1,8
- c) 2,2
- d) 3,6
- e) 4,3

### Comentários

Primeiramente, vamos determinar o volume de cobre que deve ser adicionado.

$$V = 2.2.0,1 = 0,4 \text{ cm}^3$$

Com base na densidade do cobre, podemos determinar a massa adicionada:

$$\rho = \frac{m}{V} \therefore m = \rho V = 9.0,4 = 3,6 \text{ g}$$

Por fim, o número de mols de cobre é:

$$M_{Cu} = 64,5 \text{ g/mol}$$

$$n_{Cu} = \frac{3,6}{64,5} = 0,056 \text{ mol}$$

Como o cobre aparece normalmente na forma de  $\text{Cu}^{2+}$ , ele precisa absorver 2 elétrons para se reduzir a cobre metálico. Portanto, o número de mols de elétrons envolvidos na eletrólise é:

$$n_{elétrons} = 2.0,056 = 0,112 \text{ mol}$$

A carga necessária para a eletrólise corresponde ao número de mols de elétrons multiplicado pela Constante de Faraday. Pode também ser obtida da Física como o produto da corrente elétrica pelo tempo de operação.

$$Q = nF = It$$

$$\therefore t = \frac{nF}{I} = \frac{0,112.96500}{2,8} = 3860s$$

Podemos converter o tempo para horas usando que 1 hora tem 60 minutos e cada minuto tem 60 segundos:

$$\therefore t = \frac{3860}{60.60} \cong 1,1 \text{ h}$$

**Gabarito: A**

### 20. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere os seguintes valores para os potenciais padrão de redução de um metal X:



Calcule o seguinte potencial de redução:





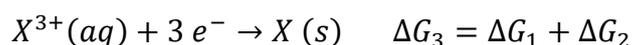
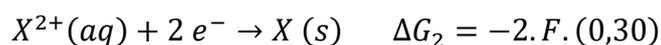
- a) 0,25 V
- b) 0,35 V
- c) 0,45 V
- d) 0,65 V
- e) 0,75 V

**Comentários:**

É muito importante lembrar que não podemos utilizar a Lei de Hess para potenciais de redução, porque os potenciais são grandezas intensivas. Porém, podemos utilizá-la para a variação de Energia Livre de Gibbs, que é uma grandeza extensiva.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

Do enunciado, temos:



Por fim, temos:

$$\begin{aligned} \Delta G_3 &= -0,15F - 0,60F = -0,75F \\ \rightarrow -3 \cdot F \cdot E_3 &= -0,75F \rightarrow E_3 = 0,25V \end{aligned}$$

**Gabarito: A**

---

**21. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Sabendo que uma empresa de galvanização produz peças recobertas com cobre, como para cada peça feita é utilizada 16 g de cobre e uma corrente igual a 8 A. Assinale a alternativa que corresponde ao tempo gasto para recobrir essa peça:

Considere:

- Massa molar do cobre: 63,5 g/mol
- Constante de Faraday: 1 F = 96500 C/mol

- a) 37 minutos
- b) 1 hora e 41 minutos
- c) 3 horas
- d) 15 horas e 24 minutos
- e) 6078 horas

**Comentários:**



Sabendo que a reação de recobrimento do Cobre é dada por:



Então, da estequiometria, podemos calcular o número de mols de cobre:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol Cu} \text{ --- } 2 \text{ mol } e^{-} \\ \frac{16}{63,5} \text{ mol Cu} \text{ --- } i . t \end{array}$$

Com isso, temos:

$$\begin{aligned} 8 . t &= \frac{16}{63,5} . 2 . 96500 \\ \therefore t &= \frac{16 . 2 . 96500}{8 . 63,5} = 6078 \text{ s} \end{aligned}$$

Convertendo o tempo para horas e minutos, teremos:

$$\Rightarrow t = \frac{6078}{60} = 101,3 \text{ min} = 1 \text{ h } 41 \text{ min}$$

Gabarito: B

## 22. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Deseja-se recobrir uma metálica de 4,5 cm x 5,9 cm com uma fina camada de 3 mm de níquel obtida a partir da eletrólise de uma solução de nitrato de níquel. Para isso, utiliza-se uma corrente elétrica de 0,965 A. Determine o número aproximado de dias para que a eletrólise se complete, atingindo a camada de 3 mm de níquel.

Dado: densidade do níquel = 9 g/cm<sup>3</sup>; massa molar do níquel = 59 g/mol; Constante de Faraday = 96500 C.

- a) 2 dias
- b) 3 dias
- c) 4 dias
- d) 5 dias
- e) 6 dias

### Comentários

Primeiramente, vamos calcular o volume de níquel utilizado para recobrir a chapa metálica.

$$V = 4,5 \cdot 5,9 \cdot 0,3 \text{ cm}^3$$

Deixaremos assim, sem fazer as contas, pois temos esperanças de simplificar esse volume com os outros dados da questão.

A massa de níquel pode ser calculada a partir da densidade.



$$d = \frac{m}{V} \therefore m = dV = 9,4,5,5,9,0,3 \text{ g}$$

O número de mols de níquel pode ser obtido

$$n = \frac{m}{\text{massa molar}} = \frac{9,4,5 \cdot 5,9 \cdot 0,3}{59} = 9,4,5 \cdot 0,1 \cdot 0,3 = 1,215 \text{ mol}$$

Agora, devemos observar que o número de oxidação do níquel inicial é +2, portanto, cada átomo de níquel precisa absorver 2 elétrons para se converter em níquel metálico.

Logo, o número de mols de elétrons necessários é:

$$n_{\text{elétrons}} = 2n_{\text{níquel}} = 2 \cdot 1,215 = 2,43 \text{ mol}$$

Agora, podemos calcular a carga necessária, lembrando-nos que a carga de 1 mol de elétrons é igual à Constante de Faraday.

$$Q = n_{\text{elétrons}}F = 2,43 \cdot 96500$$

A carga também pode ser obtida como o produto da intensidade da corrente pelo tempo.

$$Q = It$$

$$2,43 \cdot 96500 = 0,965 \cdot t$$

$$\therefore t = \frac{2,43 \cdot 96500}{0,965} = 243000 \text{ s}$$

Considerando que 1 dia tem 24 horas; 1 hora tem 60 minutos; e 1 minuto tem 60 segundos, basta fazer as divisões para chegar ao número de dias para a eletrólise.

$$t = \frac{243000}{60 \cdot 60 \cdot 24} \cong 2,8 \text{ dias}$$

Portanto, o número de dias necessários para a eletrólise é aproximadamente igual a 3.

**Gabarito: B**

### 23. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a afirmação correta sobre a Eletroquímica:

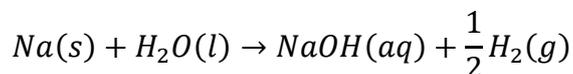
- a) O casco de um navio de ferro pode ser protegido adequadamente com o uso de sódio metálico, pois o sódio é um metal mais reativo.
- b) A prata metálica é um metal nobre, portanto, não se oxida diante do ar atmosférico.
- c) Uma trilha de cobre metálico utilizada para a construção de placas de circuito impresso pode ser protegida da corrosão coberta por ouro metálico. Esse processo é uma proteção anódica.
- d) O potencial da reação “ $2 \text{ Hg}^{2+} + 4 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Hg} (\ell)$ ” é igual ao dobro do potencial da “ $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg} (\ell)$ ”.
- e) A reação do sódio metálico com o ácido clorídrico provoca a liberação de água.



## Comentários

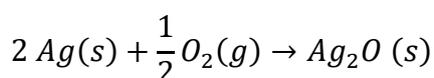
Vamos analisar as afirmações.

a) Se o sódio fosse utilizado como metal de sacrifício, ele realmente reagiria antes do ferro, por ser mais reativo, porém, o produto formado é o hidróxido de sódio, que é bastante solúvel.



Como o hidróxido de sódio é solúvel, ele se desprende do casco do navio, expondo o ferro, permitindo que ele seja oxidado. Portanto, o sódio não serviria de proteção ao ferro. Afirmação incorreta.

b) O fato de ser um metal nobre significa que a prata não é capaz de reagir com a água. Porém, ela pode ser oxidada pelo ar atmosférico, segundo a reação.

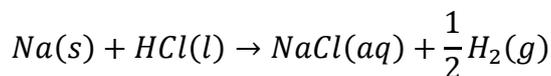


Afirmação incorreta.

c) O ouro metálico é um excelente protetor contra a corrosão. Ele é utilizado em circuitos sensíveis, como o de celulares e notebooks. O ouro cobre o metal que se deseja proteger, impedindo-o de ser oxidado. Esse procedimento é denominado proteção anódica. Afirmação correta.

d) O potencial é uma grandeza intensiva. Portanto, quando uma equação é multiplicada por 2, o seu potencial se mantém constante. Afirmação incorreta.

e) A reação libera gás hidrogênio. Afirmação incorreta.



## Gabarito: C

### 24. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere os seguintes potenciais padrão:



Para medir o pH de uma solução aquosa, foi criada uma pilha entre essa solução e um eletrodo padrão de zinco, com  $[Zn^{2+}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e pressão de  $H_2$  igual a 1,0 bar:



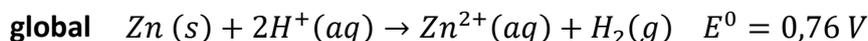
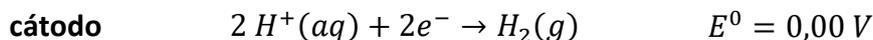
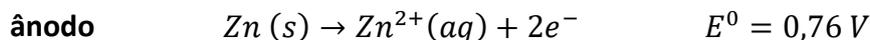
Foi verificado a 25 °C que a força eletromotriz da célula eletroquímica é de 0,64 V. Nestas condições, assinale a concentração de íons  $H^+$  em  $\text{mol.L}^{-1}$ .

- 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)  $2,0 \times 10^{-2}$

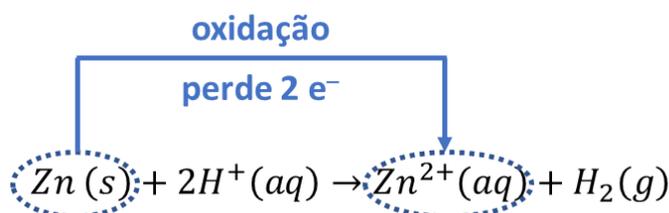


## Comentários

Vamos escrever as duas semirreações de oxidação e redução da célula:



O número de mols de elétrons envolvidos na oxidação é igual a 2. Outra forma de descobrir isso de maneira mais rápida é pela análise do elemento que se oxida diretamente na reação global:



O coeficiente de ação de massas pode ser obtido pela reação global:

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

Agora, vamos utilizar essas informações na Equação de Nernst, para a reação a 25°C:

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

$$0,64 = 0,76 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{1}{[\text{H}^{+}]^2} \right)$$

Podemos utilizar as propriedades do logaritmo da potência para explicitar o  $\log[\text{H}^{+}]$ :

$$\begin{aligned} 0,64 &= 0,76 + 0,059 \cdot \log[\text{H}^{+}] \\ \therefore \log[\text{H}^{+}] &= \frac{0,64 - 0,76}{0,059} = -\frac{0,12}{0,059} \cong -2 \end{aligned}$$

Portanto, a concentração dos íons pedida é dada por:

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

**Gabarito: D**

### 25. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Para a medida de pH de uma solução, foi construído um dispositivo eletrolítico em que a solução desconhecida foi imersa em um tubo de  $\text{H}_2/\text{Pt}$  em que o hidrogênio tem pressão parcial igual a 1 bar.

Do outro lado, foi conectada um eletrodo de cobre, cujo potencial de redução padrão é igual a 0,34 V.

Nesse eletrodo, registrou-se uma concentração de 1 mol/L do íon cobre e a diferença de potencial da pilha medida foi igual a 0,83 V.

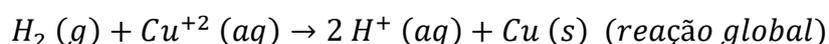
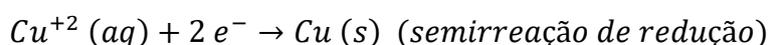
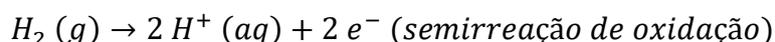
Determine o pH da solução desconhecida.



- a) 4,2
- b) 6,5
- c) 7,2
- d) 8,3
- e) 9,5

### Comentários

Temos uma pilha constituída por um eletrodo de hidrogênio e um eletrodo de cobre. Escrevendo as semirreações da pilha e a reação global. Então, temos:



Ainda, devemos lembrar que o eletrodo de  $H_2/Pt$  a qual o enunciado se refere é a constituição do eletrodo padrão de hidrogênio, que tem, por convenção,  $E^\circ = 0 V$ .

Como  $E^\circ_{Cu} = +0,34 V$ , temos que:

$$\Delta E^\circ = E_{Cu}^\circ - E_{H_2}^\circ = 0,34 - 0 = +0,34 V$$

Contudo, o enunciado nos fala que a diferença de potencial da pilha é de  $\Delta E = 0,83V$ . Logo, da equação de Nernst, com  $[Cu^{+2}] = 1 \text{ mol/L}$ , vem:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q \\ 0,83 &= 0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[H^+]^2}{[Cu^{+2}]} \\ 0,49 &= -\frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{[H^+]^2}{1} \\ 0,49 &= \frac{0,059}{2} \cdot 2 \cdot (-\log[H^+]) \end{aligned}$$

Mas,  $pH = -\log [H^+]$ , então:

$$0,49 = 0,059 \cdot pH$$

$$pH = \frac{0,49}{0,059} = 8,3$$

### Gabarito: D

#### 26. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A pilha de Daniell funciona com dois eletrodos, sendo um de cobre e de zinco, cujos potenciais padrão de redução são:



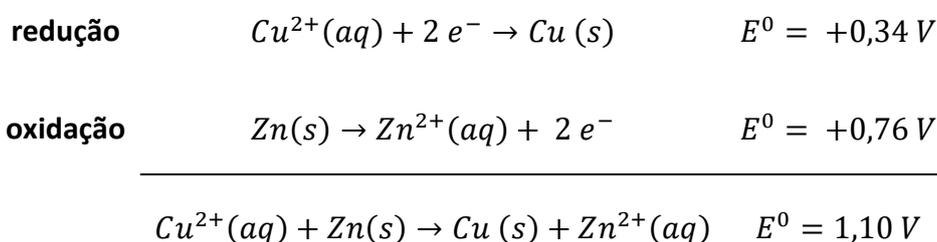


A respeito dessa pilha, assinale a opção que causaria aumento no potencial da pilha:

- a) Adicionar uma solução aquosa diluída de hidróxido de amônio ao eletrodo de cobre.
- b) Aumentar o volume da solução de cobre, mantendo a sua concentração.
- c) Adicionar uma solução concentrada de nitrato de cobre ao eletrodo de cobre.
- d) Adicionar uma solução concentrada de sulfato de zinco ao eletrodo de zinco.
- e) Diminuir a área dos eletrodos, de modo a aumentar a corrente que atravessa o material.

### Comentários

Como o cobre tem maior potencial de redução, ele é o elemento que se reduz. Já o zinco se oxida. Vamos escrever a reação global dessa pilha.



O potencial da reação é dado pela Equação de Nernst:

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

O coeficiente de ação de massas da reação (Q) pode ser expresso como a razão entre a concentração dos produtos e a concentração dos reagentes.

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Dessa forma, o potencial da reação da pilha é:

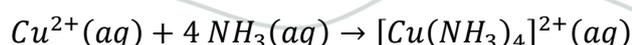
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \log \left( \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \right) = 1,10 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \right)$$

Para facilitar a análise da questão, vamos trocar o sinal negativo do potencial, invertendo a fração no interior do logaritmo.

$$E = 1,10 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \right)$$

Com base nisso, vamos analisar as afirmações:

- a) Ao se adicionar a solução de hidróxido de amônio, os íons  $Cu^{2+}$  serão consumidos:





Dessa forma, haverá uma redução na concentração de íons cobre. Essa redução causará uma redução no logaritmo. E, portanto, uma redução no potencial. Afirmação incorreta.

b) O volume da solução nos eletrodos não influencia o potencial da pilha, apenas a concentração. Portanto, ao manter a concentração, o eletrodo será mantido constante. Afirmação incorreta.

c) Ao aumentar a concentração de cobre, o logaritmo será aumentado. Afirmação correta.

d) Ao precipitar o zinco, a concentração de zinco será aumentada e também o logaritmo. Mas, como o logaritmo é subtraído, isso causará redução no potencial da pilha. Afirmação incorreta.

e) A área dos eletrodos também não influencia o potencial da reação, somente as concentrações das espécies participantes. Afirmação incorreta.

**Gabarito: C**

### 27. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma célula eletroquímica é construída com um eletrodo de cobre, conectado ao cátodo, é imerso em uma solução aquosa 0,1 mol/L de sulfato de cobre e um eletrodo de hidrogênio e platina, submetido a uma pressão parcial igual a 1 atm, é imerso em uma solução aquosa de pH desconhecido.

Sabendo que a célula eletroquímica registrou diferencial de potencial igual a 0,500 V, determine o pH da solução desconhecida:

Dados:  $Cu^{2+} // Cu_s = 0,15 V$

a) 7,00

b) 6,33

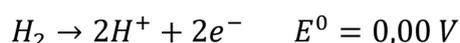
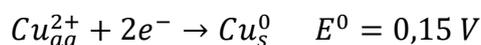
c) 10,33

d) 12,12

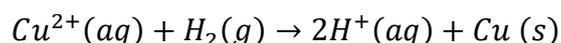
e) 2,33

#### Comentários:

Pela célula eletrolítica, temos que as semirreações:



Assim, temos que a equação global é:



Pela equação de Nernst, temos:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}] \cdot p_{H_2}}$$

Como queremos o pH da solução, temos do enunciado que:

$$\Delta E = 0,5V$$

Assim:



$$0,5 = 0,15 - \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[H^+]^2}{0,1}$$

$$\rightarrow \frac{0,06}{2} (\log[H^+]^2 + 1) = -0,35$$

$$\rightarrow \log[H^+]^2 + 1 = -\frac{0,7}{0,06} - 1 \rightarrow \log[H^+]^2 = -12,666$$

$$2 \cdot \log[H^+] = -12,666 \rightarrow -\log[H^+] = 6,333$$

$$\rightarrow pH = 6,333$$

**Gabarito: B**

### 28. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma empresa de telecomunicações utilizou a eletrólise de uma solução aquosa  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfato de cobre para a produção do metal com elevado grau de pureza. Para isso, foi utilizada uma densidade de corrente de  $9,65 \text{ A/m}^2$ . Qual a espessura da chapa que será produzida após o período de 10 horas de aplicação da corrente?

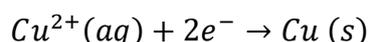
**Dado:** densidade do cobre =  $9000 \text{ kg/m}^3$ .

#### Comentários

Pela Química, a carga que atravessa uma solução é igual ao número de mols de elétrons vezes a Constante de Faraday. Da Física, é igual ao produto da corrente elétrica pelo tempo.

$$Q = nF = It$$

Como o cobre precisa absorver 2 elétrons para se reduzir:



Podemos concluir que o número de mols de elétrons é o dobro do número de mols de cobre.

$$2 \cdot n_{\text{Cu}}F = It$$

Da Física, a corrente elétrica é igual ao produto da densidade de corrente pela área.

$$2 \cdot n_{\text{Cu}}F = J \cdot A \cdot t$$

O número de mols de cobre pode ser calculado como a razão da massa produzida pela massa molar do elemento.

$$2 \cdot \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} F = J \cdot A \cdot t$$

Já a massa de cobre pode ser obtida como o produto da massa específica pelo volume. O volume, por sua vez, é igual à área da chapa pela sua espessura.

$$2 \cdot \frac{\rho_{\text{Cu}} \cdot V}{M_{\text{Cu}}} F = J \cdot A \cdot t$$

$$2 \cdot \frac{\rho_{\text{Cu}} \cdot A \cdot e}{M_{\text{Cu}}} F = J \cdot A \cdot t$$

Resolvendo a equação para a espessura, temos:



$$2 \cdot \frac{\rho_{Cu} \cdot e}{M_{Cu}} F = Jt$$

$$e = \frac{M_{Cu} \cdot Jt}{2 \cdot F \cdot \rho_{Cu}} = \frac{63,5 \cdot 96500 \cdot 10 \cdot 3600}{2 \cdot 96500 \cdot 9 \cdot 10^3} = \frac{63,5 \cdot 9 \cdot 65 \cdot 10 \cdot 200}{96500 \cdot 10^3}$$

$$e = \frac{63,5 \cdot 9 \cdot 65 \cdot 20}{965 \cdot 10^3} = \frac{63,5 \cdot 20}{100 \cdot 10^3} = \frac{12,7}{1000} = 0,0127 \text{ m} = 1,27 \text{ cm}$$

**Gabarito: 1,27 cm**

## 7.2. Lista de Questões Nível II

### 29. (ITA 2021 – 1ª Fase)

Assinale a opção que apresenta a afirmação **ERRADA** sobre processos de oxidação e redução.

- a) Certas pilhas apresentam ânodo e cátodo constituídos de materiais metálicos de mesma natureza.
- b) Processos corrosivos são benéficos em muitas aplicações, como na oxidação de peças metálicas, com formação de película protetora.
- c) Uma forma de diminuir a velocidade da corrosão eletroquímica é diminuir a velocidade da reação catódica associada ao processo de corrosão.
- d) Na proteção catódica, a estrutura a ser protegida torna-se cátodo de uma célula eletroquímica, não sendo necessária a utilização de uma fonte externa de corrente elétrica contínua caso a proteção ocorra com o uso de ânodo de sacrifício.
- e) Os valores de potenciais padrão de eletrodo indicam maior ou menor tendência termodinâmica para o processo de corrosão, além de fornecerem informações sobre a velocidade da reação.

### Comentários

a) As pilhas de concentração são um exemplo dessa situação, no qual os ânodo e cátodo apresentação metálica, e a diferença na concentração do íon do metal nas células anódica e catódica produz um certo potencial. Afirmação verdadeira.

b) O processo de corrosão é indesejado em algumas situações, mas altamente útil em outras. A corrosão de um metal pode, em certos casos, formar uma película protetora que impede que o metal continue sendo oxidado. O alumínio, por exemplo, é muito utilizado na indústria pelas suas propriedades de passivação. Afirmação verdadeira.

c) Para um processo eletroquímico qualquer, os processos de redução e oxidação estão relacionados estequiometricamente pela conservação de carga. Ou seja, os elétrons que saem do ânodo devem chegar no cátodo. Dessa forma, ao diminuir a velocidade da reação catódica, diminui-se a quantidade de elétrons que chegam no cátodo, e portanto menos elétrons saem do ânodo, reduzindo-se a velocidade do processo de oxidação. Afirmação verdadeira.

d) Como a alternativa descreve, na proteção catódica, a estrutura a ser protegida torna-se o cátodo de uma célula eletroquímica. Assim, nessa técnica, polariza-se a estrutura de maneira positiva, seja por meio de uma fonte externa de corrente, ou pela utilização de um ânodo de sacrifício, que irá polarizar-se negativamente. Afirmação verdadeira.



e) A primeira parte da frase encontra-se correta: realmente o potencial padrão de eletrodo indica a tendência para a corrosão, pois a Energia Livre de Gibbs está diretamente relacionada à diferença de potencial de uma célula:

$$\Delta G = -nF\Delta E^0$$

No entanto, nada é possível afirmar sobre a velocidade de reação com base apenas no valor de potencial padrão. É importante lembrar que uma reação pode ser bastante espontânea, e, mesmo assim, ser bastante lenta. Não existe relação entre o potencial da reação e a sua velocidade. Afirmação incorreta.

**Gabarito: E**

### 30. (ITA 2021 – 1ª Fase)

Sejam dadas as reações no equilíbrio envolvidas nos processos de carga e descarga de uma bateria chumbo-ácido e seus respectivos potenciais padrão de eletrodo *versus* EPH ( $E^0$ ) ou constantes de dissociação ácidas ( $K_a$ ), todos a 25 °C.

Semirreações principais:	$E^0$ (V)
i. $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0,36
ii. $\text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$	-0,30
iii. $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	1,63
iv. $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	1,69
Semirreações secundárias:	
v. $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,00
vi. $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	1,23
Reações de equilíbrio ácido-base:	$K_a$
vii. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$	grande
viii. $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$1 \times 10^{-2}$

Sabe-se que a bateria converte Pb e  $\text{PbO}_2$  em  $\text{PbSO}_4$  na descarga e que, em condições normais, o pH da solução eletrolítica é menor que 1.

A respeito dessa bateria, foram feitas as seguintes afirmações:

I. Em condições normais, durante a descarga, a semirreação principal que ocorre no ânodo é a i e, no cátodo, é a iv.

II. Em condições normais, o potencial da bateria no equilíbrio pode ser representado por  $E = 1,93 - 0,06\text{pH} + 0,06\log[\text{HSO}_4^-]$ .

III. Em condições padrão, a eletrólise da água sempre acontece.

IV. Em  $\text{pH} \sim 2$ , os potenciais das semirreações secundárias igualam-se aos potenciais das semirreações principais do ânodo e do cátodo, respectivamente, portanto a eletrólise da água não ocorre quando o eletrólito tem  $\text{pH} > 2$ .

Considerando apenas argumentos baseados no equilíbrio termodinâmico a 25 °C, estão ERRADA(S) apenas a(s) afirmação(ões):

- a) I.
- b) I e IV.
- c) II.



d) II e III.

e) III e IV.

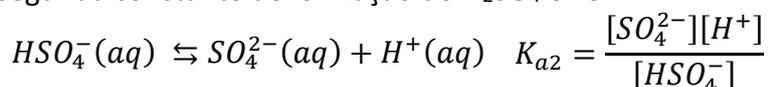
### Comentários

Essa questão foi uma das mais difíceis da prova, por envolver uma grande quantidade de análises e por exigir muita organização e paciência do aluno para resolver corretamente o exercício. As questões difíceis de eletroquímica têm se mostrado uma tendência nos últimos vestibulares do ITA.

Para resolver essa questão, vamos analisar todas as afirmativas do enunciado.

I – Numa bateria em condições normais, as semirreações acontecem no sentido de promover a maior força eletromotriz produzida pela célula. Neste exercício, a bateria é construída a partir de um equilíbrio químico de várias espécies, resultando numa disputa entre as diversas semirreações apresentadas, tanto no cátodo quanto no ânodo.

Vale observar que, nas condições normais, a célula opera em pH menor que 1. Dessa forma, podemos olhar para a segunda constante de ionização do  $H_2SO_4$  e ver:



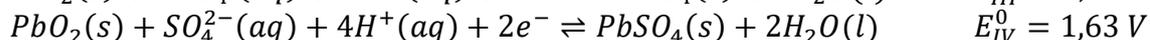
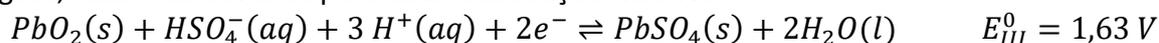
Vamos trabalhar o  $K_{a2}$ .

$$K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}][H^+]}{[HSO_4^-]} \therefore \frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{K_{a2}}{[H^+]}$$

Como o  $pH < 1$ , temos que  $[H^+] > 10^{-1}$  mol/L. Então, podemos escrever:

$$K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}][H^+]}{[HSO_4^-]} \therefore [SO_4^{2-}][H^+] = K_{a2} \cdot [HSO_4^-]$$

Agora, vamos escrever os potenciais das reações III e IV.



Vamos utilizar a Equação de Nernst em ambas as reações.

$$E_{III} = E_{III}^0 - \frac{0,06}{2} \cdot \log \left( \frac{1}{[HSO_4^-] \cdot [H^+]^3} \right)$$

$$E_{IV} = E_{IV}^0 - \frac{0,06}{2} \cdot \log \left( \frac{1}{[SO_4^{2-}] \cdot [H^+]^4} \right)$$

Vamos trabalhar o potencial da reação IV.

$$E_{IV} = E_{IV}^0 - \frac{0,06}{2} \cdot \log \left( \frac{1}{[SO_4^{2-}] \cdot [H^+]^4} \right)$$

Podemos utilizar a relação obtida a partir do  $K_{a2}$ .

$$E_{IV} = E_{IV}^0 - \frac{0,06}{2} \cdot \log \left( \frac{1}{K_{a2} \cdot [HSO_4^-] [H^+]^3} \right)$$

$$E_{IV} = 1,69 + \frac{0,06}{2} \cdot \{ \log K_{a2} + \log [HSO_4^-] - pH \}$$

$$E_{IV} = 1,69 + \frac{0,06}{2} \cdot \{ -2 + \log [HSO_4^-] - pH \}$$

$$E_{IV} = 1,69 - 0,06 + 0,03 \cdot \log [HSO_4^-] - 0,03 \cdot pH$$

$$E_{IV} = 1,63 + 0,03 \cdot \log [HSO_4^-] - 0,03 \cdot pH$$

Agora, vamos trabalhar a equação III.



$$E_{III} = E_{III}^0 - \frac{0,06}{2} \cdot \log \left( \frac{1}{[HSO_4^-] \cdot [H^+]^3} \right)$$

$$E_{III} = 1,63 + \frac{0,06}{2} \cdot \{\log[HSO_4^-] - 3 \cdot pH\}$$

$$E_{III} = 1,63 + 0,03 \cdot \log[HSO_4^-] - 0,03 \cdot pH$$

Portanto, as duas reações têm o mesmo potencial em qualquer faixa de pH. Isso é bastante coerente com a constante de ionização. Agora, basta notar a relação:

$$\frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{K_{a2}}{[H^+]} < \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 10^{-1} \therefore [SO_4^{2-}] < 0,1 \cdot [HSO_4^-]$$

Dessa forma, a concentração de íons sulfato é menos de 10% a concentração dos íons bissulfato. Portanto, os íons bissulfato são a espécie química predominante no meio reacional. Portanto, a reação III é predominante sobre a reação IV no cátodo. Afirmação incorreta.

Pelo mesmo raciocínio, podemos concluir que a reação II é predominante no ânodo.

II – Vamos escrever a reação global com base nas reações II e III.

<b>Ânodo</b>	$Pb(s) + HSO_4^-(aq) \rightleftharpoons PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2e^-$	$E_{II}^0 = +0,30$
<b>Cátodo</b>	$PbO_2(s) + HSO_4^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	$E_{III}^0 = +1,63$
<b>Global</b>	$Pb(s) + PbO_2(s) + 2HSO_4^-(aq) + 2H^+ \rightleftharpoons 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	$E^0 = 1,93$

O coeficiente de ação de massas para essa reação global é:

$$Q = \frac{1}{[H^+]^2 [HSO_4^-]^2}$$

Utilizando a equação de Nernst em condições normais, temos:

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

Como são 2 elétrons envolvidos na reação de oxirredução, temos  $n = 2$ .

$$E = 1,93 - \frac{0,06}{2} \cdot \log \left[ \frac{1}{[H^+]^2 [HSO_4^-]^2} \right]$$

Usando as propriedades do logaritmo, temos que dividir o logaritmo por 2 é equivalente a extrair a raiz quadrada.

$$E = 1,93 + 0,06 \cdot \log \left( \frac{1}{[H^+][HSO_4^-]} \right)$$

Além disso, podemos inverter o logaritmo, mudando o sinal

$$E = 1,93 + 0,06 \cdot \log([H^+][HSO_4^-])$$

Desmembrando o logaritmo, temos:

$$E = 1,93 + 0,06 \cdot \log[H^+] + 0,06 \cdot \log[HSO_4^-]$$

Sendo  $pH = -\log[H^+]$ , temos:

$$E = 1,93 + 0,06 \cdot \log[HSO_4^-] - 0,06 \cdot pH$$

Logo, a afirmação está correta.

III – Considerando a reação invertida da eletrólise da água (vi) e também a reação (iv) multiplicada por 2, temos:

	Reação	E(V)
<b>Ânodo</b>	$2H_2O(l) \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$	-1,23 V
<b>Cátodo</b>	$2PbO_2(s) + 2HSO_4^-(aq) + 6H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2PbSO_4(s) + 4H_2O(l)$	1,63 V
<b>Reação global</b>	$PbO_2(s) + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O(l)$	0,40 V



Logo, pela equação de Nernst, temos:

$$E = E^0 - 0,06 \cdot \log \left( \frac{1}{[H^+]^4 [SO_4^{2-}]^2} \right)$$

É nesse ponto que a resolução fica ambígua e que talvez a banca do ITA tenha cometido algum engano na elaboração da questão.

Nas condições padrão, temos:  $[HSO_4^-] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  e  $[H^+] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , logo:

$$E = E^0 = 0,40 \text{ V}$$

Dessa forma, sendo  $E > 0$ , nas condições padrão a reação de hidrólise de fato sempre ocorre. Isso tornaria o item III também correto.

IV – Neste item, vamos analisar novamente a equação (vi) invertida, juntamente com a equação (iii) multiplicada por 2. Devemos utilizar a equação (iii) porque para valores de pH acima de 1,9 a equação a ser utilizada deve ser a (iii) e não mais a (iv).

	Reação	E(V)
Ânodo	$2H_2O(l) \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$	-1,23 V
Cátodo	$2PbO_2(s) + 2HSO_4^-(aq) + 6H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2PbSO_4(s) + 4H_2O(l)$	1,63 V
Reação global	$2PbO_2(s) + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightleftharpoons O_2(g) + 2PbSO_4 + 2H_2O(l)$	0,40 V

Aplicando novamente a equação de Nernst, de forma análoga ao item anterior, temos:

$$E = 0,46 - 0,06 \cdot \log \left( \frac{pO_2}{[HSO_4^-]^2 [H^+]^2} \right)$$

Considerando ainda que as condições padrão se referem apenas à pressão de 1 bar, temperatura de 25°C e  $[HSO_4^-] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , temos:

$$E = 0,40 - 0,06 \cdot 2 \cdot pH$$

Para que a reação aconteça, devemos ter  $E > 0$ , portanto,

$$0,40 - 0,12 \cdot pH > 0$$

Logo,

$$pH < \frac{0,40}{0,12} = 3,33$$

Portanto, a reação ocorre para valores de  $pH < 3,33$ . Logo, os itens I e IV estão errados.

**Gabarito: B**

### 31. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Sejam dados os seguintes pares redox e seus respectivos potenciais padrão de eletrodo, a 25°C.



Semirreação	$E^{\circ}$ (V versus EPH)	Semirreação	$E^{\circ}$ (V versus EPH)
$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mg$	-2,37	$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2$	0,00
$Al^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al$	-1,66	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$	0,34
$Cr^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr$	-0,74	$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$	0,80
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe$	-0,44	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb$	-0,13	$Au^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Au$	1,50

Com base nessas informações, responda aos itens abaixo sobre a tendência à corrosão de metais em diferentes meios.

a) Apresente os elementos metálicos listados na tabela em ordem decrescente (do maior para o menor) de tendência à corrosão.

b) Se esses elementos metálicos forem mergulhados em uma solução desaerada de  $H_2SO_4$  a  $0,5 \text{ mol-L}^{-1}$ , quais deles sofrerão corrosão? Justifique.

c) Se a solução do item b) for aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique.

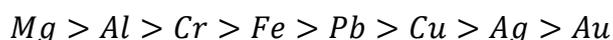
d) Se os elementos metálicos forem mergulhados em uma solução aquosa desaerada de  $NaOH$  a  $1 \text{ mol-L}^{-1}$ , quais deles sofrerão corrosão? Justifique.

e) Se a solução do item d) for substituída por uma de  $NaOH$  a  $0,1 \text{ mol-L}^{-1}$  e aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique.

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

### Comentários

- a) A tendência à corrosão refere-se ao potencial de oxidação. Portanto, o elemento que tiver maior potencial de oxidação (ou seja, menor potencial de redução) é aquele que possui a maior tendência à corrosão. Portanto, olhando a tabela, podemos separar os elementos em ordem de tendência à corrosão:



- b) A solução desaerada de  $H_2SO_4$  é uma solução em que não há a presença de oxigênio atmosférico. Portanto, a semirreação de redução do hidrogênio é dada por:



Aplicando a equação de Nernst para essa semirreação, temos:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{1}{[H^{+}]^2}$$

Utilizando os valores conhecidos, temos:

$$E = 0 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{[H^{+}]^2} = -0,059 \cdot pH$$

Mas  $pH = -\log(0,5) = \log 2 = 3$ , portanto:

$$E = -0,059 \cdot (2) = -0,0177 \text{ V}$$

Portanto, sofrerão corrosão todos os elementos cujo potencial padrão de redução seja menor que  $-0,0177 \text{ V}$ . Pela tabela, podemos descobrir quais são esses elementos:



*Mg, Al, Cr, Fe e Pb*

- c) Sendo a solução aerada, teremos agora a presença de oxigênio atmosférico. Portanto, devemos utilizar uma outra semirreação de redução:



Repetindo o procedimento da alternativa anterior, vamos aplicar a equação de Nernst à semirreação acima:

$$E = 1,23 - \frac{0,059}{4} \cdot \log\left(\frac{1}{[H^+]^4}\right)$$

$$E = 1,23 - 0,059 \cdot pH$$

Mas  $pH = -\log(0,5) = \log 2 = 3$ , portanto:

$$E = 1,23 - 0,059 \cdot 0,3 = 1,2123 V$$

Portanto, apenas as espécies cujo potencial padrão for menor que 1,2123 V vão sofrer corrosão. Novamente, pela tabela, vemos que essas espécies são:

*Mg, Al, Cr, Fe, Pb, Cu e Ag*

Ou seja, **a tendência à corrosão é SIM alterada.**

- d) Vamos repetir os procedimentos anteriores, agora para uma solução desaerada de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>:

Como a solução tem concentração de 1 mol.L<sup>-1</sup>, sendo NaOH uma base forte, temos:

$$[OH^-] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \therefore pOH = 0$$

Assim,

$$pH = 14$$

Utilizando novamente as equações do item B, temos:

$$E = 0 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{[H^+]^2} = -0,059 \cdot pH$$

Logo,

$$E = -0,059 \cdot 14 = -0,826 V$$

Portanto, apenas as espécies com potencial padrão de redução abaixo de -0,826 V sofrem corrosão. Estas são:

*Mg e Al*

- e) Utilizando novamente as equações do item C (solução aerada) teremos:

$$E = 1,23 - 0,059 \cdot pH$$

Como  $[OH^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,

$$pOH = 1 \rightarrow pH = 13$$

Logo,

$$E = 1,23 - 0,059 \cdot 13 = 0,463 V$$

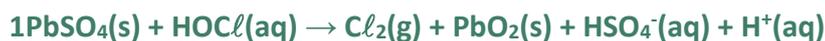
Portanto, as espécies que sofrerão corrosão são agora:

*Mg, Al, Cr, Fe, Pb e Cu*

### Gabarito: Discursiva

### 32. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Considere a reação de oxirredução não balanceada de um mol de sulfato de chumbo com ácido hipocloroso, a 25°C.



Para esta reação, a variação de entalpia padrão é  $\Delta H_r^\circ = +19,9 \text{ kJ}$ . Sabe-se que o potencial de eletrodo padrão da espécie que sofre oxidação é  $+1,63 \text{ V}$  e o da espécie que sofre redução é  $+1,61 \text{ V}$ .

- Escreva as semirreações, a reação global balanceada e o potencial padrão da reação global.
- Determine a variação de energia interna da reação ( $\Delta U_r^\circ$ ), considerando comportamento ideal das espécies.
- Justifique termodinamicamente a diferença entre os valores de  $\Delta H_r^\circ$  e  $\Delta U_r^\circ$  para a reação acima.

### Comentários

Utilizando os dados do enunciado, vamos resolver essa questão por alternativas.

- As semirreações e a reação global, bem como seus respectivos potenciais padrão, são dados por:

Reação	Potenciais
$2\text{HOCl}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E^\circ = +1,61 \text{ V}$
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{PbO}_2(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$E^\circ = -1,63 \text{ V}$
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{HOCl}(\text{aq})$ $\rightleftharpoons \text{PbO}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	$E^\circ = -0,02 \text{ V}$

- Do enunciado, temos:

$$\Delta H_r^\circ = +19,9 \text{ kJ}$$

Mas também sabemos que a variação de entalpia da reação pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta U_r^\circ + \Delta n \cdot R \cdot T$$

Sendo  $\Delta n$  a variação da quantidade, em mols, de moléculas gasosas, dos reagentes para os produtos. Observando a reação global, vemos que  $\Delta n = 1$ . Portanto, sendo  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  e  $T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$ , temos:

$$19,9 \cdot 10^3 = \Delta U_r^\circ + 1 \cdot 8,31 \cdot 298$$

$$\therefore \Delta U_r^\circ = +17,423 \text{ kJ}$$

- Do item anterior, vemos que  $|\Delta U_r^\circ| < |\Delta H_r^\circ|$ . Isso ocorre devido à formação do  $\text{Cl}_2$ . Uma parte do calor recebido pela reação ( $\Delta H_r^\circ > 0$ ) é utilizado para realização do trabalho de expansão das moléculas gasosas.

**Gabarito: a)  $-0,02 \text{ V}$ ; b)  $17,4 \text{ kJ/mol}$ ; c) trabalho**

### 33. (IME – 2021 – 2ª Fase)



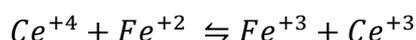
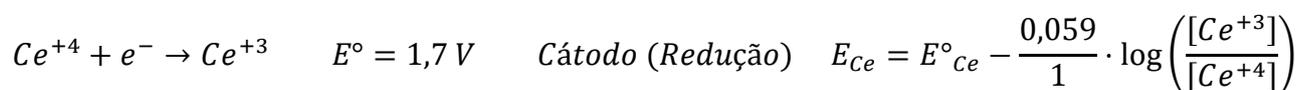
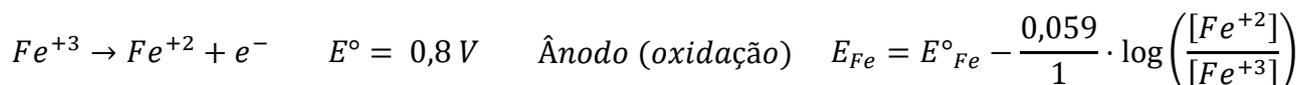
Titulou-se uma solução 0,15 molar de  $Fe^{2+}$  com  $Ce^{4+}$  com um eletrodo de platina mergulhado em 40,0 mL da solução e acoplado a um eletrodo de referência por meio de uma ponte salina. A titulação, conforme a reação abaixo, foi monitorada pela leitura de um voltímetro.



Calcule a força eletromotriz (fem) indicada nesse voltímetro após a adição de 8,0 mL de uma solução de  $Ce^{4+}$  0,15 molar, a 298 K.

### Comentários

Vamos analisar as semirreações envolvidas no processo (escritas no sentido da redução).



A questão pediu para calcular o potencial do eletrodo de ferro em relação ao eletrodo padrão, cujo potencial é nulo. Portanto, devemos apenas calcular  $E_{Fe}$  após a reação.

No início da titulação, a solução não contém íons  $Ce^{+4}$  ou  $Ce^{+3}$ , apresentando apenas  $Fe^{+2}$ , ou seja, o potencial no início da titulação é indeterminado.

Contudo, após a adição do titulante, começamos a ser capazes de determinar o potencial desejado. Assim, ao adicionar 8 mL do titulante, devemos levar em conta que:

$$V_{Final} = V_{Fe^{+2}} + V_{adicionado} = 40 + 8 = 48 mL$$

Inicialmente, havia apenas íons  $Fe^{+2}$  e  $Ce^{+4}$ . A quantidade em número de mols desses íons é:

$$n(Fe^{2+}) = [Fe^{2+}] \cdot V_{Fe^{2+}} = 0,15 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(Ce^{4+}) = [Ce^{4+}] \cdot V_{Ce^{4+}} = 0,15 \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Com base nisso, podemos montar a tabela estequiométrica, considerando que a reação entre o  $Fe^{+2}$  e o  $Ce^{+4}$  é total.

	$Fe^{+2}$	+	$Ce^{+4}$	→	$Fe^{+3}$	+	$Ce^{+3}$
<b>início</b>	$6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$0 \text{ mol}$		$0 \text{ mol}$
<b>reage</b>	$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
<b>final</b>	$4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$0 \text{ mol}$		$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$		$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Agora, podemos calcular as concentrações molares dos íons derivados do ferro:

$$[Fe^{+2}] = \frac{4,8 \cdot 10^{-3}}{48 \cdot 10^{-3}} = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$[Fe^{+3}] = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{48 \cdot 10^{-3}} = 0,025 \text{ mol/L}$$



Como o sistema está ligado a um eletrodo de referência, basta calcular o potencial do eletrodo de Fe para chegarmos à resposta correta.

$$E_{Fe} = 0,8 - 0,059 \cdot \log\left(\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}\right)$$

$$E_{Fe} = 0,8 - 0,059 \cdot \log\left(\frac{10^{-1}}{2,5 \cdot 10^{-2}}\right)$$

$$E_{Fe} = 0,8 - 0,059 \cdot \log\left(\frac{10}{2,5}\right)$$

$$E_{Fe} = 0,8 - 0,059 \cdot \log(4)$$

$$E_{Fe} = 0,8 - 0,059 \cdot \log(2^2)$$

$$E_{Fe} = 0,8 - 0,059 \cdot 2 \cdot \log(2)$$

$$E_{Fe} = 0,8 - 0,059 \cdot 2 \cdot 0,301$$

$$E_{Fe} \cong 0,76 \text{ V}$$

Como o eletrodo de Fe está ligado a um eletrodo de referência ( $E = 0 \text{ V}$ ), temos:

$$E_{\text{Voltmetro}} = E_{Fe} - E_{ref} = 0,76 - 0 = 0,76 \text{ V}$$

**Gabarito: 0,76 V**

### 34. (IME – 2020 – 1ª Fase)

O minério de bauxita é uma mistura de óxido de alumínio e outros compostos. Para obtenção do alumínio puro, inicialmente a bauxita é aquecida em um reator, juntamente com uma solução de hidróxido de sódio, formando hidróxido de alumínio. Após purificação e calcinação, o hidróxido gera óxido de alumínio, que é então dissolvido em um eletrólito inerte e eletrolisado com anodos de carbono. Esses anodos reagem com o óxido, eliminando gás não tóxico. Uma indústria tem a capacidade de processar até 9 mil toneladas de bauxita por dia e, a cada 6 kg desse minério são obtidos 3,6 kg de óxido de alumínio. Atualmente, a indústria aplica à cuba eletrolítica uma corrente de 130 MA durante 24 horas. Supondo 100% de eficiência da corrente, calcule o percentual da capacidade máxima que é atualmente utilizado pela indústria.

#### Comentários e Resolução:

Segundo o enunciado, a capacidade da indústria é de 9 mil toneladas. Como 1 tonelada é igual a  $10^3 \text{ kg}$  e que  $1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$ , teremos que  $1 \text{ ton} = 10^6 \text{ g}$ . Dessa forma, a capacidade de processamento de bauxita é:

$$C = 9000 \text{ ton} = 9000 \cdot 10^6 \text{ g}$$

Como cada 6 kg de bauxita geram 3,6 kg de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , temos que a massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que pode ser produzida pode ser obtida por regra de três:

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{produzido}} = \frac{3,6 \cdot 9 \cdot 10^9}{6} = 5,4 \cdot 10^9 \text{ g de Al}_2\text{O}_3.$$

Vamos agora calcular a produção máxima para um rendimento de 100%:

$$I = 130 \cdot 10^6 \text{ A}$$



Da Física, a carga que atravessa o material que sofre eletrólise pode ser obtida como o produto da corrente elétrica pelo tempo. Da Química, pode ser obtida como o número de mols de elétrons pela Constante de Faraday.

$$Q = It = n_{elétrons} \cdot F$$

Dessa forma podemos calcular o número de mols de elétrons envolvidos na eletrólise:

$$\therefore n_{elétrons} = \frac{It}{F} = \frac{(130 \cdot 10^6) \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 116,4 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

$$n_{e^-} = 11,64 \cdot 10^7 \text{ mols de } e^-$$

Como cada 3 mols de  $e^-$  geram 1 mol de  $Al(l)$ , temos:

$$n_{Al} = \frac{n_{elétrons}}{3} = 3,88 \cdot 10^7 \text{ mol}$$

Como cada 1 mol de  $Al_2O_3$  gera 2 mols de  $Al$ ,

$$n_{Al_2O_3, produzido} = \frac{n_{Al}}{2} = 1,94 \cdot 10^7 \text{ mol}$$

Logo, a massa de  $Al_2O_3$  processada pode ser obtida como o número de mols multiplicada pela massa molar:

$$M_{Al_2O_3} = 2 \cdot 27 + 3 \cdot 16 = 54 + 48 = 102 \text{ g/mol}$$

$$m_{Al_2O_3} = n_{Al_2O_3} \cdot M_{Al_2O_3} = 1,94 \cdot 10^7 \cdot 102 = 197,88 \cdot 10^7 \text{ g}$$

O percentual de uso da capacidade da indústria é igual à razão entre a massa de  $Al_2O_3$  efetivamente tratada e o total que poderia ser tratado.

$$E_f = \frac{197,88 \cdot 10^7}{5400 \cdot 10^6} = 0,366$$

$$P = 36,6\% \text{ (Percentual da capacidade máxima)}$$

**Gabarito: 36,6%**

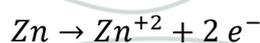
### 35. (ITA – 2020 – 2ª Fase)

Uma barra de zinco foi soldada a um tubo de ferro fundido para protegê-lo contra a corrosão, estando ambos enterrados no solo. Sabendo que uma corrente constante de 0,02 A escoa entre os dois, responda:

- Qual é a semirreação que ocorre na superfície da barra de zinco?
- Como a reação descrita em (a) atua para proteger o ferro contra corrosão?
- Como se chama este sistema de proteção contra a corrosão?
- Qual deve ser a massa do metal consumida em 10 anos?

#### Comentários:

- O zinco é um metal de potencial de redução menor que o do ferro. Logo, ele atua oxidando e sua semirreação é:





- b) A proteção se dá justamente porque o zinco é oxidado no lugar do ferro, funcionando como ânodo de sacrifício, formando um revestimento protetor ao Fe.
- c) Esse sistema é chamado de galvanização ou proteção catódica. Ademais, um nome muito utilizado para substâncias que agem como o zinco nesse contexto é o metal de sacrifício.
- d) Item já consagrado em provas do ITA. Calculemos, primeiramente, o equivalente em segundos à 10 anos:

$$\Delta t = 10 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 = 315.360.000 \text{ s}$$

Contudo, temos uma corrente de 0,02 A, logo:

$$i = 2 \cdot 10^{-2} \text{ A}$$

$$Q = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 315360000 = 6.307.200 \text{ C}$$

Por outro lado:

$$Q = n_{e^-} \cdot F = n_{e^-} \cdot 96500$$

Daí:

$$96500 \cdot n_{e^-} = 6307200$$

$$n_{e^-} = \frac{6307200}{96500} = 65,36 \text{ mols}$$

Mas:

$$n_{Zn} = \frac{n_{e^-}}{2}$$

$$n_{Zn} = \frac{65,36}{2}$$

$$n_{Zn} = 32,68 \text{ mols}$$

Por fim:

$$m_{Zn} = n_{Zn} \cdot M = 32,68 \cdot 65,38 = 2136,6 \text{ g}$$

$$\therefore m_{Zn} \cong 2,14 \text{ kg}$$

**Gabarito: E**

**36. (ITA – 2020 – 1ª Fase)**



Considere uma bateria de fluxo de hidrogênio gasoso ( $H_2$ ) e bromo líquido ( $Br_2$ ) operando nas condições padrão. Durante a descarga, a bateria converte  $H_2$  e  $Br_2$  em ácido bromídrico ( $HBr$ ). As reações de meia célula e os respectivos potenciais – padrão de eletrodo, a 298K, são:



A dissociação da água pode ser observada pelo efeito da seguinte semirreação:



A formação de complexos iônicos de polibrometo ocorre segundo as reações e suas respectivas constantes de equilíbrio:



Sejam feitas as seguintes afirmações a respeito dessa bateria:

I – O potencial da célula pode ser aproximado pela equação:  $E_{catodo} - E_{anodo} = 1,087 + 0,06\text{ pH}$ .

II – O solvente (água) é termodinamicamente estável somente a  $\text{pH} < 2,4$ .

III – Recarregar a bateria com um potencial catódico inferior a 1,229 V garante a estabilidade do solvente.

IV – Durante a descarga da bateria, a concentração de HBr aumenta e podem formar complexos iônicos de  $Br_3^-$  e  $Br_5^-$ .

Das afirmações acima, estão CORRETAS:

A ( ) apenas I, II e IV

B ( ) apenas I e III

C ( ) apenas II e IV

D ( ) apenas III e IV

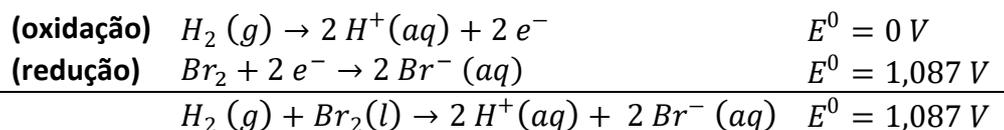
E ( ) todas

### Comentários:

O ITA diz que todo o sistema opera nas condições padrão. Embora seja condição padrão, devemos considerar que as concentrações dos íons da água podem ser diferentes de  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

I – Primeiramente, vamos escrever a equação geral da célula.

Para isso, notemos que o eletrodo do hidrogênio já foi fornecido como oxidação e o bromo como redução. Basta montar a reação global.



Para calcular o potencial da reação, devemos recorrer à equação de Nernst.

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



Nessa reação, estão envolvidos 2 mols de elétrons. Além disso, a expressão do coeficiente de ação de massas é:

$$Q = \frac{[\textit{atividade dos produtos}]}{[\textit{atividade dos reagentes}]} = \frac{[H^+]^2 [Br^-]^2}{P_{H_2}}$$

Como o eletrodo opera nas condições padrão, consideraremos a concentração do brometo é igual a 1 mol L<sup>-1</sup> e que a pressão parcial do hidrogênio é igual a 1 atm. Com isso, temos:

$$Q = [H^+]^2$$

Agora, vamos substituir na Equação de Nernst

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

$$E = 1,087 - \frac{0,059}{2} \cdot \log [H^+]^2$$

Usando as propriedades do logaritmo, temos:

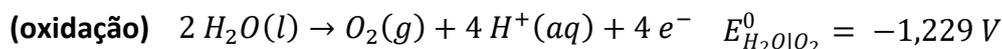
$$E = 1,087 - 0,059 \cdot \log [H^+]$$

Agora, usando a definição de pH, temos:

$$E = 1,087 + 0,059 \cdot pH$$

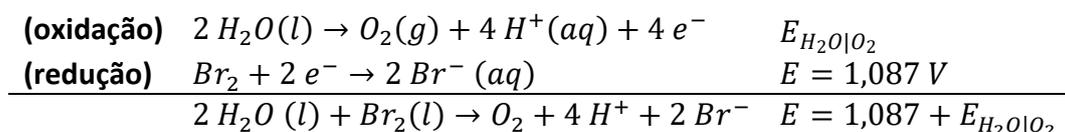
Afirmação correta.

II – Considere a reação de quebra do solvente por oxidação e seu potencial padrão.



O potencial padrão dessa reação é igual a - 1,229 V. Porém, o potencial real é função do pH. Podemos, inclusive calcular pela Equação de Nernst, o que será feito mais adiante.

Para promover essa reação, devemos procurar a reação envolvida que tenha o maior potencial de redução. No caso, é a própria reação do bromo.



A quebra do solvente será espontânea para:

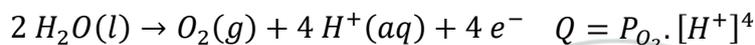
$$E = 1,087 + E_{H_2O|O_2} > 0$$

$$\therefore E_{H_2O|O_2} > -1,087 V$$

Vamos utilizar a Equação de Nernst na reação de quebra da água.

$$E_{H_2O|O_2} = E^0 - \frac{0,059}{4} \cdot \log Q$$

O coeficiente de ação de massas da reação é:



Como o sistema opera nas condições padrão, a pressão parcial do oxigênio é igual a 1 atm.



$$E_{H_2O|O_2} = E^0 - \frac{0,059}{4} \cdot \log Q$$

$$-1,087 = -1,229 - \frac{0,059}{4} \cdot \log[H^+]^4$$

$$1,229 - 1,087 = -\frac{0,059}{4} \cdot \log[H^+]^4$$

Usando as propriedades do logaritmo e a definição de pH, temos:

$$0,142 = 0,059 \cdot pH$$

$$\therefore pH = \frac{0,142}{0,059} = 2,4$$

Portanto, o pH igual a 2,4 é realmente a situação limite para estabilidade do solvente. Afirmação correta.

III – De fato, como o potencial de quebra da molécula de água por oxidação é igual a 1,229 V, essa eletrólise pode ser induzida por uma bateria que tenha uma voltagem superior. Afirmação correta.

IV – Sim. Como falado no enunciado, a formação dos íons polibrometo ( $Br_3^-$  e  $Br_5^-$ ) é favorável, tendo uma constante de equilíbrio razoável.



Afirmação correta.

Portanto, todas as afirmações estão corretas.

**Gabarito: E**

### 37. (ITA – 2019)

Considere uma pequena chapa de aço revestido com zinco (aço galvanizado) mergulhada em uma solução azul de sulfato de cobre nas condições padrão e a 25 °C. Após determinado intervalo de tempo, observa-se que a solução fica verde. Com base nessas observações e desconsiderando a presença de espécies interferentes, é ERRADO afirmar que

- a) o aço foi corroído.
- b) o íon cobre atuou como agente oxidante preferencialmente ao oxigênio atmosférico.
- c) o zinco foi parcialmente oxidado.
- d) o zinco foi oxidado preferencialmente ao ferro.
- e) a função do zinco no aço galvanizado é oferecer proteção catódica.

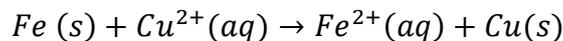
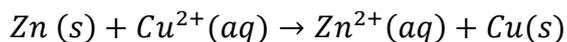
### Comentários

O zinco se reduz preferencialmente em relação ao ferro. Ademais, o cátion  $Zn^{2+}$  é incolor.

A solução fica verde devido à formação do íon  $Fe^{2+}$ , portanto, para que esse íon se forme, é necessário que todo o zinco tenha sido oxidado. Portanto, a letra C está errada.



As reações envolvidas são:



O zinco serve como uma proteção contra a oxidação ao ferro, também conhecido como metal de sacrifício, que é um tipo de proteção catódica.

Vejam agora análise das alternativas:

- Sim. O aço foi corroído e foram liberados íons  $\text{Fe}^{2+}$ .
- Sim. O cobre é o agente oxidante, porque se reduziu.
- O zinco foi oxidado totalmente. Afirmação errada.
- O zinco apresenta menor potencial de redução, por isso, se oxida mais facilmente. Afirmação correta.
- O zinco serve como proteção ao ferro. Afirmação correta.

**Gabarito: C**

### 38. (IME – 2019)

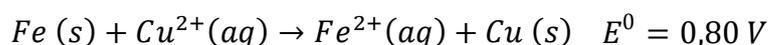
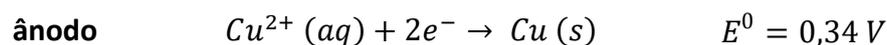
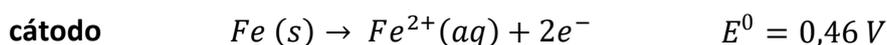
Sabe-se que o íon cobre (II) tem tendência a reagir quase que totalmente com a amônia, em meio aquoso, formando o íon  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . A constante de equilíbrio dessa reação, denominada constante de formação ( $K_f$ ), permite avaliar a estabilidade desse íon na solução. Considere uma célula voltaica, a  $25^\circ\text{C}$ , em que uma semicélula é constituída por uma haste de cobre mergulhada em 50,0 mL de solução aquosa 0,20 mol/L de  $\text{CuSO}_4$  e a outra por uma haste de ferro mergulhada em 50,0 mL de solução aquosa 0,25 mol/L de  $\text{FeSO}_4$ . Adicionando-se 50,0 mL de solução aquosa 2,80 mol/L de  $\text{NH}_3$  ao compartimento que contém  $\text{CuSO}_4$ , obtém-se uma fem de 0,387 V na célula. Determine a constante de formação do  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Dados:



### Comentários

Como o cobre apresenta maior potencial de redução, esse é o eletrodo que vai se reduzir.



Considere a expressão do coeficiente de ação de massas referente a essa reação.

$$Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$



Nessa expressão, devemos notar que a concentração de íons ferro pode ser obtida a partir da concentração fornecida de sulfato de ferro. Porém, a concentração de cobre não, porque o íon cobre introduzido pelo sulfato de cobre foi consumido pela amônia.

Pela Equação de Nernst, podemos relacionar o potencial medido com as concentrações das espécies participantes da reação.

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

Podemos substituir os valores que foram fornecidos no enunciado. Para evitar carregar demais a notação, vamos manter a notação **Q** para o coeficiente de ação de massa em vez de substituir pela razão das concentrações dos íons.

$$0,387 = 0,80 - \frac{0,059}{2} \cdot \log Q$$

$$0,80 - 0,387 = \frac{0,059}{2} \cdot \log Q$$

$$0,413 = \frac{0,059}{2} \cdot \log(Q)$$

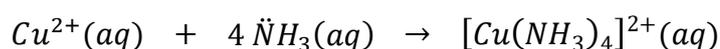
$$\therefore \log Q = \frac{0,413}{0,059} \cdot 2 = 14 \rightarrow Q = 10^{14}$$

Agora, vamos substituir as concentrações no coeficiente de ação de massas:

$$Q = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10^{14}$$

$$\therefore [Cu^{2+}] = \frac{[Fe^{2+}]}{10^{14}} = \frac{0,25}{10^{14}} = 0,25 \cdot 10^{-14} = 2,5 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$$

Agora, vamos montar a tabela estequiométrica da reação do cobre com a amônia. Para isso, primeiro devemos observar que o eletrodo de cobre já tinha 50,0 mL de solução e foram adicionados mais 50 mL de solução aquosa de amônia. Portanto, houve diluição pela metade.



<b>início</b>	0,1	1,40	0,0
<b>reage</b>	~0,1	~0,4	~0,1
<b>equilíbrio</b>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	1,00	0,1

Agora, basta calcular a constante de equilíbrio da reação.

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}$$

$$K_f = \frac{0,1}{2,5 \cdot 10^{-15} \cdot 1^4} = \frac{0,1}{2,5 \cdot 10^{-15}} = \frac{1}{25 \cdot 10^{-15}} = 0,04 \cdot 10^{15} = 4 \cdot 10^{13}$$

Essa questão é muito interessante, pois mostra que a Eletroquímica pode ser utilizada para calcular constantes de equilíbrio muito pequenas ou muito grandes de diversas reações químicas.



Gabarito: 4.10<sup>13</sup>

39. (ITA – 2018)

Considere as seguintes semirreações de oxirredução e seus respectivos potenciais padrão na escala do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH):

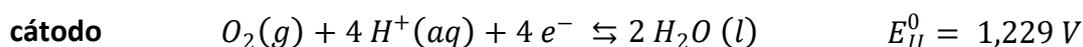
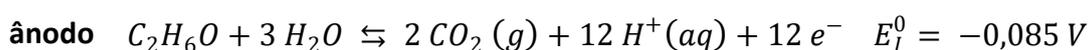


Assinale a opção que apresenta a afirmação ERRADA sobre uma célula eletroquímica em que a semirreação I ocorre no ânodo e a semirreação II, no cátodo.

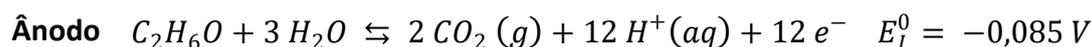
- a) A reação global é exotérmica.
- b) Trata-se de uma célula a combustível.
- c) O potencial padrão da célula é de 1,144 V.
- d) O trabalho máximo que pode ser obtido é, em módulo, de 4.171 kJ por mol de etanol.
- e) A célula converte energia livre da reação de combustão do etanol em trabalho elétrico.

### Comentários

Como a semi-reação I acontece no ânodo, ela deve ser escrita na forma de oxidação. Lembre-se que o ânodo começa com vogal, assim como oxidação começa com vogal.



Podemos multiplicar a segunda equação por 3 e somar a fim de obter a reação global e o potencial da pilha. Lembre-se que, ao multiplicar uma equação por 3, o seu potencial não se altera.



A reação global, portanto, é espontânea, portanto, trata-se de uma célula combustível. A reação é exotérmica, porque é uma combustão. Temos, portanto, que A, B e C estão corretas.

O trabalho máximo que pode ser obtido pode ser calculado pela Energia Livre de Gibbs.



$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -12.96500.1,144 = -1.324.752 \cong -1325 \text{ kJ/mol}$$

Portanto, o trabalho máximo que pode ser obtido é de aproximadamente 1325 kJ/mol, que é inferior a 4.171 kJ/mol. Portanto, a afirmação D está errada.

Por fim, em relação a letra E, trata-se de uma reação espontânea, portanto, realmente converte energia química – proveniente da combustão do etanol – em trabalho elétrico.

**Gabarito: D**

---

**40. (ITA – 2017)**

**Pode-se utilizar metais de sacrifício para proteger estruturas de aço (tais como pontes, antenas e cascos de navios) da corrosão eletroquímica. Considere os seguintes metais:**

- I. Alumínio
- II. Magnésio
- III. Paládio
- IV. Sódio
- V. Zinco

**Assinale a opção que apresenta o(s) metal(is) de sacrifício que pode(m) ser utilizado(s).**

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

**Comentários**

Um metal de sacrifício, de produção catódica, deve ter maior potencial de redução do que o ferro. Para isso, é importante saber que o ferro somente reage com água ácida ou aerada, ou seja, a mistura de água e oxigênio.

Um metal de sacrifício deve ter maior facilidade de reagir com a água aerada do que o ferro. Vejamos os metais do enunciado classificados por ordem de potencial de redução.



Pd Fe Zn Al Mg Na

Encaixam-se nessa categoria: o alumínio, o magnésio, o sódio e o zinco.

O paládio não pode ser utilizado como metal de sacrifício, porque é mais nobre que o ferro, logo, tem menor potencial de redução.

Já o sódio não deve ser utilizado como metal de sacrifício, porque, além de ser muito caro, é extremamente reativo, podendo reagir em muitas reações que não são as mesmas do ferro. O sódio pode reagir diretamente com o oxigênio do ar ou com a água destilada.

Portanto, ao cobrir uma estrutura de aço com o sódio, rapidamente esse metal se oxidaria, muito antes do que aconteceria com o próprio ferro. Logo, o sódio não serve como metal de sacrifício, pois essa proteção seria consumida muito rapidamente.

Logo, os metais I, II e V podem ser utilizados como metais de sacrifício.

**Gabarito: A**

---

**41. (ITA – 2017)**

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

$\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar}), \text{H}^+(\text{aq}, x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})|\text{Cu(s)}$

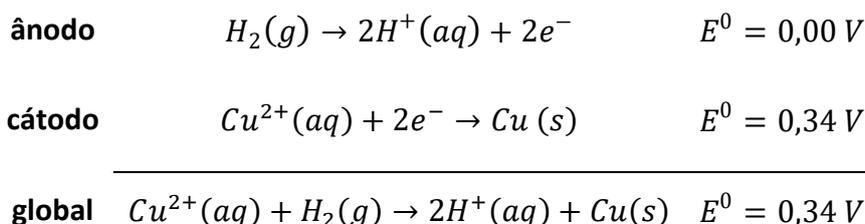
- a) 6,5
- b) 5,7
- c) 3,7
- d) 2,0



e) 1,5

### Comentários

Trata-se de uma reação de oxirredução, em que um dos eletrodos é ocupado pelo par  $H^+|H_2$ , cujo potencial padrão é igual a 0,00V. Como o cobre possui potencial de redução positivo, é esse metal que se reduz na pilha.



Nessa reação, são envolvidos 2 mols de elétrons. Podemos escrever o coeficiente de ação de massas para a reação global:

$$Q = \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}] \cdot P_{H_2}}$$

Vamos utilizar as informações na Equação de Nernst.

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

$$0,56 = 0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}] \cdot P_{H_2}} \right)$$

Considerando as informações dadas pelo enunciado  $[Cu^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$  e  $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ :

$$0,56 = 0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log[H^+]^2$$

Utilizando a definição de pH e as propriedades do logaritmo.

$$0,56 = 0,34 + 0,059 \cdot pH$$

$$0,56 - 0,34 = 0,059 \cdot pH$$

$$0,22 = 0,059 \cdot pH$$

$$\therefore pH = \frac{0,22}{0,059} = 3,7$$

**Gabarito: C**

### 42. (IME – 2017)

Com base nos potenciais-padrão de redução ( $E^0_{red}$ ) disponíveis abaixo, determine a constante de equilíbrio para a oxidação do íon  $Fe^{2+}$  por oxigênio, a 25 °C, em meio ácido, de acordo com a reação:

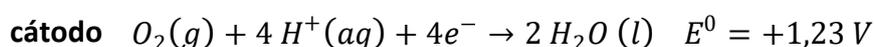
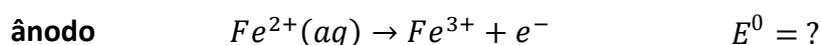


Dados:

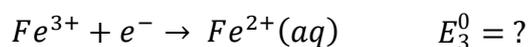
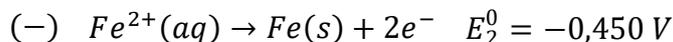
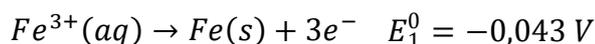


### Comentários

Vamos separar a reação desejada em duas semi-reações:



O potencial de redução do cátodo foi fornecido pelo enunciado. Porém, o potencial da primeira reação não foi fornecido. Em vez disso, o enunciado forneceu os potenciais de redução



Perceba que a semi-reação desejada é igual à subtração das duas que foram fornecidas no enunciado.

Como o potencial é uma grandeza intensiva, não podemos subtrair diretamente as equações e subtrair seus potenciais. Porém, a Variação de Energia Livre de Gibbs, essa sim segue a Lei de Hess. Portanto, podemos subtrair as equações e subtrair seus  $\Delta G$ .

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0$$

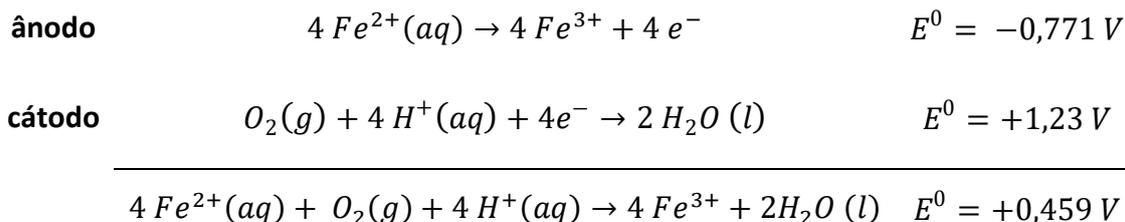
Agora, basta aplicar a relação entre a Energia Livre de Gibbs e o potencial da reação ( $\Delta G = -nFE$ ).

$$-1 \cdot FE_3^0 = -3 \cdot FE_1^0 - (-2FE_2^0)$$

$$E_3^0 = 3E_1^0 - 2E_2^0$$

$$E_3^0 = 3E_1^0 - 2E_2^0 = 3 \cdot (-0,043) - 2 \cdot (-0,45) = 0,90 - 0,129 = 0,771$$

Agora, podemos substituir o valor encontrado nas semi-reações. Mas, note que calculamos o potencial de redução, porém, o ferro se oxida de +2 a +3, por isso, precisamos inverter o sinal.



Para calcular a constante de equilíbrio, podemos utilizar a Equação de Nernst.

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

Para a reação em estudo, tem-se  $n = 4$ . No equilíbrio, o potencial se anula ( $E = 0$ ) e o coeficiente de ação de massas se iguala à constante de equilíbrio ( $Q = K_C$ ).

$$0 = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln K_C$$

$$\therefore \ln K_C = \frac{nFE^0}{RT} = \frac{4 \cdot 96500 \cdot 0,459}{8,31 \cdot 298} \cong 71,5$$

Podemos usar a propriedade de mudança de base:  $\log K_C = 2,3 \cdot \ln K_C$

$$\therefore \log K_C = \frac{71,5}{2,3} = 31$$

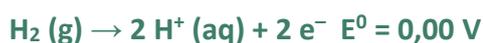
$$\therefore K_C \cong 10^{31}$$

**Gabarito:  $10^{31}$**

### 43. (IME – 2016)

Em uma célula a combustível, reações de oxidação e redução originam uma corrente que pode ser aproveitada, por exemplo, para suprir a potência necessária para alimentar um motor elétrico. Considere um sistema formado por uma célula a combustível que utiliza hidrogênio e oxigênio, acoplada ao motor de um veículo elétrico. Sabendo que o sistema opera sem perdas, que a potência do motor é de 30 kW e que o comportamento do gás ( $H_2$ ) é ideal, calcule a pressão em um tanque de 100 L de hidrogênio, mantido a 27 °C, de forma que esse veículo percorra um trajeto de 100 km a uma velocidade média de 90 km/h.

Dados a 27 °C:

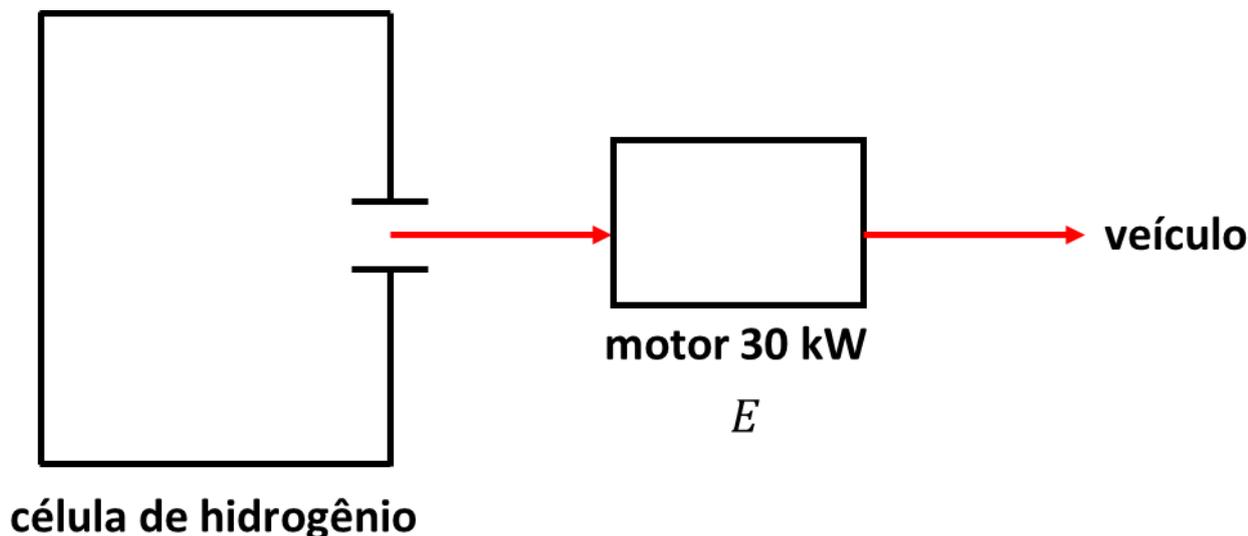


### Comentários

Eis uma questão bastante sofisticada. O enunciado foi bastante cruel ao não fornecer nenhuma figura para que o aluno tenha noção do funcionamento do sistema.



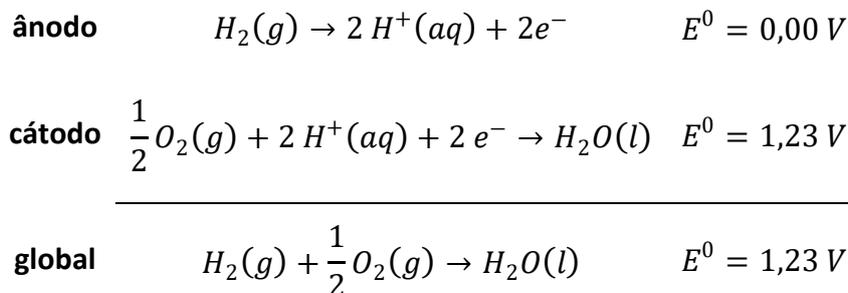
Trata-se de um esquema de um motor a hidrogênio. Esse motor processa a combustão do hidrogênio, liberando energia. A energia molar pode ser calculada pelos potenciais de redução fornecidos.



Essa energia é entregue a um motor de 30 kW que é utilizado para mover o veículo.

Como o processo é considerado sem perdas, consideramos que toda a energia produzida na célula é entregue ao motor. Isso significa que a Energia Livre de Gibbs, que é o máximo trabalho útil produzido pela célula, é entregue ao motor. E a energia gasta pelo motor pode ser calculada pela sua potência e pelo tempo de operação.

Vamos separar a reação desejada em duas semi-reações:



A Variação de Energia Livre de Gibbs do processo é:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -2.96500.1,23 = 237390 J/mol$$

A energia necessária para mover o motor é igual ao produto da potência pelo tempo de operação.

$$E = P\Delta t$$

O tempo de operação pode ser calculado a partir da velocidade.

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} \therefore \Delta t = \frac{\Delta x}{v} = \frac{100}{90} h$$

Como todas as variáveis estão no SI, precisamos converter o tempo de horas para segundos.



$$\Delta t = \frac{100}{90} \cdot 3600 = 4000 \text{ s}$$

Portanto, a energia necessária

$$E = P\Delta t = 30 \cdot 10^3 \cdot 4000 = 12 \cdot 10^7 \text{ J}$$

Como o sistema opera sem perdas, a variação de energia livre corresponde ao máximo trabalho útil que pode ser realizado. Portanto:

$$n_{H_2} = \frac{E}{\Delta G} = \frac{12 \cdot 10^7}{237390} \cong 505 \text{ mol}$$

De posse do número de mols de hidrogênio, sabemos da pressão do tanque, do volume do compartimento e da temperatura. Podemos relacionar todas essas variáveis pela Equação de Clapeyron.

$$PV = nRT \therefore P = \frac{nRT}{V} = \frac{505 \cdot 0,082 \cdot 300}{100} \cong 124 \text{ atm}$$

**Gabarito: 124 atm**

---

#### 44. (ITA – 2015)

É de 0,76 V a força eletromotriz padrão,  $E^0$ , de uma célula eletroquímica, conforme a reação

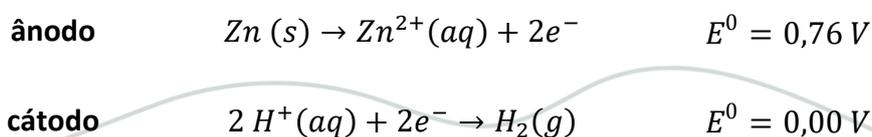


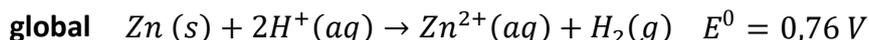
Na concentração da espécie de  $\text{Zn}^{2+}$  igual a  $1,0 \text{ molL}^{-1}$  e pressão de  $\text{H}_2$  de 1,0 bar, a 25 °C, foi verificado que a força eletromotriz da célula eletroquímica é de 0,64 V. Nestas condições, assinale a concentração de íons  $\text{H}^+$  em  $\text{molL}^{-1}$ .

- 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)  $2,0 \times 10^{-2}$

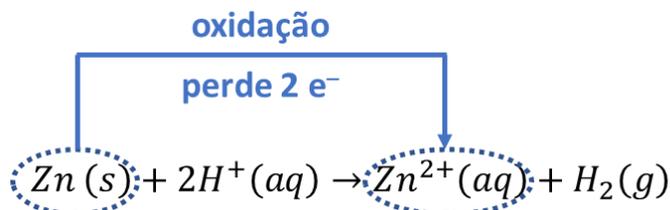
#### Comentários

Embora a reação tenha sido fornecida já na forma global, é conveniente separá-la nas duas semi-reações, a fim de determinar o número de mols de elétrons que estão envolvidos na oxidação e na redução.





Descobrimos, portanto, que o número de mols de elétrons envolvidos na oxidação é igual a 2. Outra forma de descobrir isso de maneira mais rápida é pela análise do elemento que se oxida diretamente na reação global.



O coeficiente de ação de massas pode ser obtida pela reação global.

$$Q = \frac{[Zn^{2+}] \cdot P_{H_2}}{[H^+]^2} = \frac{1 \cdot 1}{[H^+]^2} = \frac{1}{[H^+]^2}$$

Agora, vamos utilizar essas informações na Equação de Nernst.

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

$$0,64 = 0,76 - \frac{0,059}{2} \cdot \log\left(\frac{1}{[H^+]^2}\right)$$

Podemos utilizar as propriedades do logaritmo da potência para explicitar o  $\log[H^+]$ .

$$0,64 = 0,76 + 0,059 \cdot \log[H^+]$$

$$\therefore \log[H^+] = \frac{0,64 - 0,76}{0,059} = -\frac{0,12}{0,059} \cong -2$$

Portanto, podemos obter a concentração dos íons pedida.

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

**Gabarito: B**

**45. (ITA – 2017)**

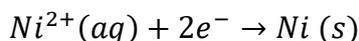
Deseja-se depositar uma camada de 0,85 g de níquel metálico no catodo de uma célula eletrolítica, mediante a passagem de uma corrente elétrica de 5 A através de uma solução aquosa de nitrato de níquel. Assinale a opção que apresenta o tempo necessário para esta deposição, em minutos.

- a) 4,3
- b) 4,7
- c) 5,9
- d) 9,3
- e) 17,0



## Comentários

Nessa questão, o ITA exigiu que o aluno soubesse que o níquel apresenta número de oxidação +2 no nitrato de níquel.



A camada foi igual a 0,85 g, portanto, o número de mols do metal depositado pode ser calculado dividindo-se essa massa pela massa molar.

$$n_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} = \frac{0,85}{59} \cong 0,0144 \text{ mol}$$

O número de mols de elétrons utilizados na eletrólise é igual ao número de mols de níquel multiplicado por 2.

$$n = 2 \cdot n_{Ni} = 0,0288 \text{ mol}$$

A carga associada à eletrólise é igual ao produto do número de mols de elétrons empregados na eletrólise pela carga de 1 mol de elétrons, que é dada pela Constante de Faraday.

$$Q = nF = 2 \cdot n_{Ni} \cdot F = \frac{2 \cdot m_{Ni} \cdot F}{M_{Ni}} = 0,0288 \cdot 96500 \cong 2780 \text{ C}$$

Lembrando-nos que, da Física, a carga é igual ao produto da corrente pelo tempo, temos que:

$$Q = It$$

$$\therefore t = \frac{Q}{I} = \frac{2780}{5} = 556 \text{ s}$$

Para converter o tempo em minutos, basta dividir por 60.

$$t = \frac{556}{60} \cong 9,3 \text{ min}$$

## Gabarito: D

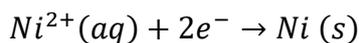
### 46. (ITA – 2014)

Em um processo de eletrodeposição, níquel metálico é eletrodepositado no cátodo de uma célula eletrolítica e permanece coeso e aderido a esse eletrodo. Sabendo que a massa específica do níquel metálico  $\rho_{Ni, 25^{\circ}C} = 8,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  e que a espessura total da camada eletrodepositada, medida final do processo, foi de  $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ , calcule a densidade de corrente aplicada (admitida constante), expressa em  $\text{A/m}^2$ , considerando nesse processo uma eficiência de corrente de eletrodeposição de 100% e um tempo de operação de 900s.

Dado: massa atômica do Ni = 59u

## Comentários

Para resolver essa questão, é importante saber que o número de oxidação mais comum do níquel é igual a +2.



Portanto, são necessários 2 mols de elétrons para produzir 1 mol de níquel, que possui a massa de 59 g.

Podemos, escrever, portanto, pelas Leis de Faraday que o número de mols de níquel produzido é igual à carga que o atravessa dividida por  $2F$ , que é a carga necessária para produzir 1 mol de níquel.

$$n_{Ni} = \frac{Q}{2 \cdot F}$$

A massa de níquel produzida pode ser obtida multiplicando-se o número de mols pela massa molar do metal, que foi fornecida no enunciado.

$$m_{Ni} = n_{Ni} \cdot M = \frac{QM}{2F} \quad (I)$$

Agora, vamos fazer um desenho da chapa metálica. Em laranja, colocamos o metal eletrodepositado.



Por definição, a massa de níquel eletrodepositada é igual ao produto da massa específica do metal pelo volume que ele ocupa.

$$m_{ni} = \rho V = \rho A d$$

A carga que atravessa é material pode ser expressa também em função da corrente elétrica e do tempo. Por sua vez, a corrente elétrica é igual ao produto da densidade de corrente pela área de seção transversal.

$$Q = It = JAt$$

Substituindo as duas expressões em (I), temos:

$$m_{ni} = \frac{QM}{2F}$$

$$\rho A d = \frac{JAtM}{2F}$$

Podemos simplificar a área dos dois lados:

$$\rho d = \frac{JtM}{2F}$$

Agora, basta isolar o termo desejado, que é a densidade de corrente:



$$\therefore J = \frac{2F\rho d}{M \cdot t}$$

Antes de fazer a conta, devemos notar que a densidade foi fornecida em  $\text{kg/m}^3$ , enquanto a massa molar foi fornecida em  $\text{g/mol}$ . Portanto, podemos converter a densidade para  $\text{g/m}^3$ , basta multiplicar por 1000.

$$J = \frac{2.96500.8,9.10^6 \cdot 2,0.10^{-6}}{59.900} = \left[ \frac{2.965.8,9.2}{59.9} \right] \cdot 10^{6-6}$$

$$J = 64,7 \text{ A/m}^2$$

**Gabarito: 64,7 A/m<sup>2</sup>**

**47. (ITA – 2014)**

Água líquida neutra ( $\text{pH} = 7,0$ ), inicialmente isenta de espécies químicas dissolvidas, é mantida em um recipiente de vidro aberto e em temperatura constante. Admitindo-se que a pressão parcial do oxigênio seja igual a 0,2 atm e sabendo-se que esse gás é solúvel em  $\text{H}_2\text{O}(l)$  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 do oxigênio gasoso em meio de água líquida neutra e aerada.

Determinar o potencial de eletrodo, 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  $\text{kJ/mol}$ , da variação de energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^0$ ) da semirreação eletroquímica do item (a).

**Dados:**

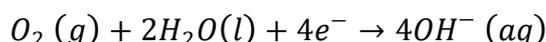
$E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 \text{ V}_{\text{EPH}}$ ;  $\text{V}_{\text{EPH}}$  = volt na escala do hidrogênio

$\log = \ln/2,303$

$0,2 = 10^{0,3-1}$

**Comentários**

A redução do oxigênio gasoso pode ser escrito como:



O potencial padrão desse eletrodo foi fornecido. Porém, o eletrodo em questão é padrão, porque a concentração  $[\text{OH}^-] \neq 1 \text{ mol/L}$  e  $P_{\text{O}_2} \neq 1 \text{ atm}$ . Mas, o potencial pode ser calculado pela Equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log(Q)$$



Essa transferência se dá com 4 mols de elétrons, como visto na equação de semi-reação do oxigênio. A expressão do coeficiente de ação de massas é:

$$Q = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]} = \frac{[\text{OH}^-]^4}{p_{\text{O}_2}}$$

Agora, basta substituir na expressão da Equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{4} \log \left[ \frac{[\text{OH}^-]^4}{p_{\text{O}_2}} \right]$$

$$E = 0,401 - \frac{0,0592}{4} \cdot \log \left[ \frac{(10^{-7})^4}{0,2} \right] = 0,401 - \frac{0,0592}{4} \cdot \log \left[ \frac{10^{-28}}{10^{0,3-1}} \right]$$

$$E = 0,401 - \frac{0,0592}{4} \cdot (-28 - 0,3 + 1)$$

$$E = 0,401 - \frac{0,0592}{4} (-27,3)$$

$$E = 0,401 + 0,404 = 0,805 \text{ V}_{EPH}$$

Portanto, a energia livre associada é dada por:

$$\Delta G = -nFE = -4 \cdot 96500 \cdot 0,805$$

$$\Delta G = -310730 \text{ J/mol} = -310,7 \text{ kJ/mol}$$

**Gabarito: -310,7 kJ/mol**

**48. (ITA – 2012)**

Assinale a opção que corresponde, aproximadamente, ao produto de solubilidade do  $\text{AgCl}$  (c) em água nas condições-padrão, sendo dados:



Em que  $E^0$  é o potencial de 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)  $1 \cdot 10^{10}$

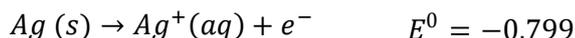
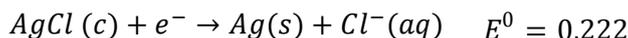


## Comentários

Queremos conhecer o potencial da seguinte reação:



Observe que essa reação pode ser escrita como a soma de outras duas, cujos potenciais são conhecidos. Basta inverter a primeira reação, transformando-a na oxidação da prata.



Agora, basta utilizar a relação entre o  $\Delta G$ , a constante de equilíbrio ( $K_{PS}$ ) e o potencial padrão da reação ( $E^0$ ):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{PS} = -nFE^0$$

$$\ln K_{PS} = \frac{nFE^0}{RT} \therefore \log K_{PS} = 1 \cdot \frac{-0,577}{0,059} \approx -10$$

Agora, basta inverter o logaritmo:

$$\log K_{PS} = -10 \rightarrow K_{PS} = 10^{-10}$$

## Gabarito: B

---

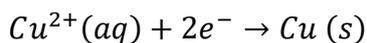
### 49. (ITA – 2013)

É errado afirmar que, à temperatura de 25°C, o potencial de um eletrodo de cobre constituído pela imersão de uma placa de cobre em solução aquosa 1 mol/L 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 for duplicada.
- Permanece inalterado se nitrato de potássio for adicionado à solução eletrolítica tal que sua concentração seja 1 mmol/L.
- Aumenta se a concentração de íons cúprico for aumentada na solução eletrolítica.

## Comentários

O eletrodo estudado é descrito pela seguinte reação de redução:



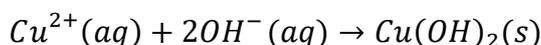
Portanto, a Equação de Nernst para essa célula é:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{1}{[Cu^{2+}]} \right)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[Cu^{2+}]$$

Dessa forma, o único íon que interfere no potencial da célula é o íon cúprico ou  $Cu^{2+}$ . Devemos, portanto, nas situações problema oferecidas no enunciado, examinar aquelas em que ocorre alteração na concentração  $[Cu^{2+}]$ . Vamos analisar as afirmações individualmente:

- a) A adição de amônia provoca um aumento do pH no meio, provocando a precipitação de hidróxido de cobre(II), diminuindo a concentração de  $Cu^{2+}$ :



Afirmção correta.

- b) A redução da concentração de  $Cu^{2+}$  reduz o potencial da célula. Portanto, afirmação correta.  
 c) A área da placa não influencia no potencial do eletrodo. Logo, a afirmação está errada e é o nosso gabarito.  
 d) O único íon que influencia na ddp da pilha é o cobre. Como o nitrato de cobre não interfere nos íons  $Cu^{2+}$ , também não interfere no potencial da célula. Afirmção correta.  
 e) O aumento da concentração de  $Cu^{2+}$  aumenta o potencial da célula. Afirmção correta.

Vale lembrar que o íon cuproso é o  $Cu^{+}$  e o íon cúprico é o  $Cu^{2+}$ .

**Gabarito: B**

**50. (ITA – 2013)**

A hidrazina ( $N_2H_4$ ) e o tetróxido de dinitrogênio ( $N_2O_4$ ) são utilizados na propulsão líquida de foguete. A equação química que representa a reação global entre esses dois reagentes químicos é:



Analizando esta reação do ponto de vista eletroquímico:

- a) Esquematize um dispositivo eletroquímico (célula de combustível) no qual é possível realizar a adição química representada pela equação do enunciado.  
 b) Escreva as reações químicas balanceadas das semirreações anódica e catódica que ocorrem no dispositivo eletroquímico.

**Comentários**

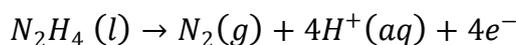
Na reação em estudo, a hidrazina é oxidada a nitrogênio gasoso, enquanto o tetróxido de nitrogênio é reduzido também produzindo nitrogênio gasoso. Portanto, podemos escrever a semi-reação de oxidação da hidrazina.



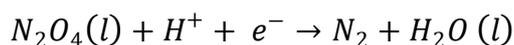


O hidrogênio deve sair na forma de  $H^+$ , haja vista que o nitrogênio é o único elemento que sofre variação no seu número de oxidação. Portanto, o hidrogênio deve sair com o número de oxidação +1.

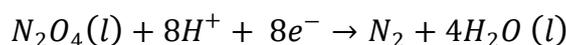
Vamos, então, balancear a reação.



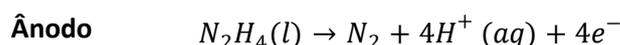
Esses íons  $H^+$  podem ser consumidos na semi-reação de redução do tetróxido de dinitrogênio ( $N_2O_4$ ). Esses hidrogênios se juntam ao oxigênio do  $N_2O_4$  formando moléculas de água ( $H_2O$ ).



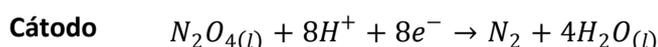
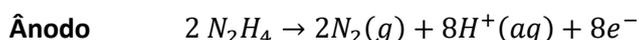
Podemos, então, balancear a reação:



Portanto, vamos escrever as reações do ânodo e do cátodo, lembrando-nos que **cátodo** começa com consoante, assim como **redução** começa com consoante.

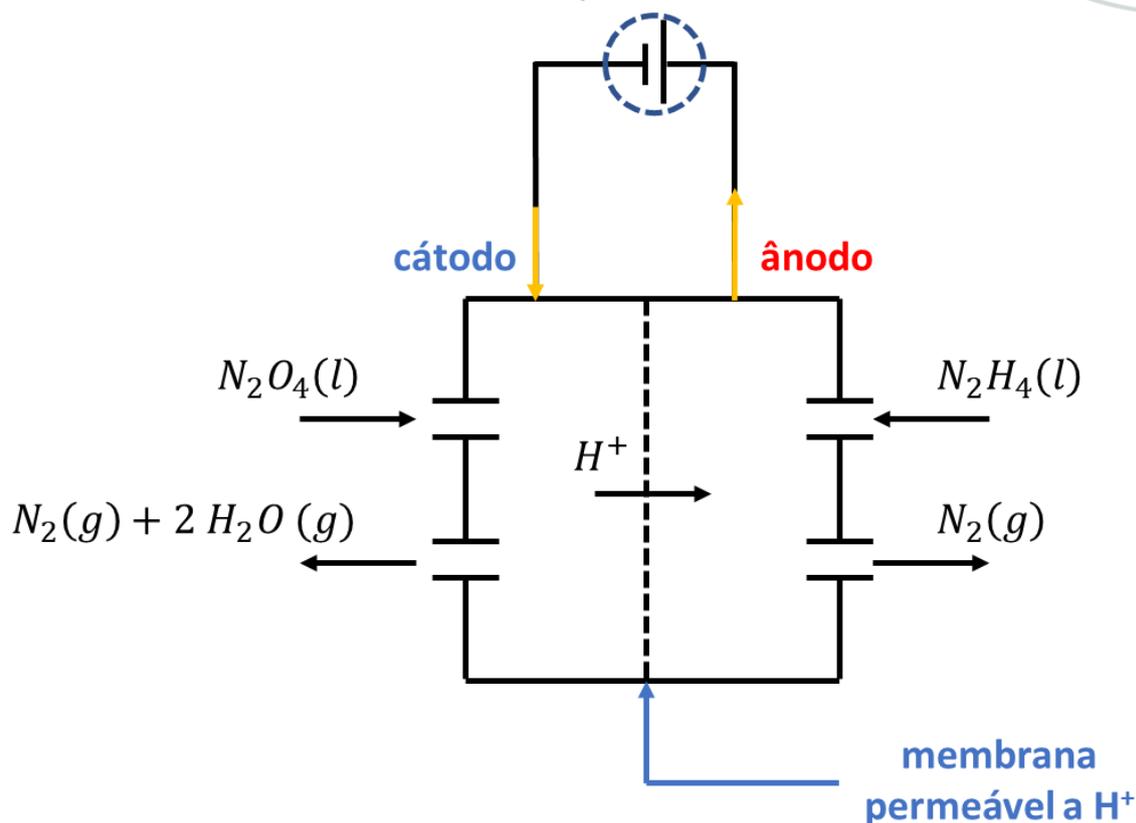


Embora essa já seja a resposta para o item **b**), é interessante obtermos uma reação global a fim de mostrar que as reações obtidas são condizentes com o que se desejava produzir. Para isso, é preciso igualar o número de elétrons nas duas semi-reações, o que pode ser feito multiplicando a primeira por 2.



Vamos, agora, construir um dispositivo eletroquímico para processar a reação.

Como a reação envolve gases, ela deve se processar em um sistema fechado. No cátodo, precisamos de uma entrada para  $N_2O_4(l)$  e uma saída para os gases ( $N_2$  e  $H_2O$ ). No ânodo, precisamos de uma entrada para hidrazina ( $N_2H_4$ ) e uma saída para o gás nitrogênio ( $N_2$ ).



Gabarito: discursiva

51. (ITA – 2014)

Considere uma célula a combustível alcalina (hidrogênio-oxigênio) sobre a qual são feitas as seguintes afirmações:

I – Sob condição de consumo de carga elétrica, a voltagem efetiva de serviço desse dispositivo eletroquímico é menor que a força eletromotriz da célula.

II– O combustível (hidrogênio gasoso) é injetado no compartimento do anodo e um fluxo do oxigênio gasoso alimenta o catodo dessa célula eletroquímica.

III – Sendo o potencial padrão dessa célula galvânica igual a  $1,229 \text{ V}_{\text{EPH}}$  (volt na escala padrão do hidrogênio), a variação de energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^0$ ) da reação global do sistema redox é igual a  $-237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas:

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

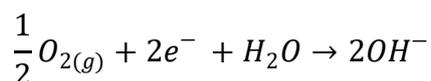
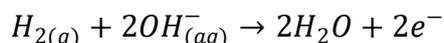
Comentários



Vamos analisar as informações fornecidas.

I – A tensão elétrica efetiva é sempre inferior à força eletromotriz da célula sob o consumo de carga elétrica ( $U = E - rI$ ). Afirmação correta.

II – O gás hidrogênio sofre oxidação, portanto deve ser colocado no ânodo. Lembre-se que ânodo começa com vogal, assim como oxidação começa com vogal. Enquanto isso, o oxigênio sofre redução, portanto deve ser colocado no cátodo.



Afirmação correta.

III – Vamos aplicar diretamente a relação entre a Energia Livre de Gibbs e o potencial padrão.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -2.96500.1,229$$

$$\Delta G^0 = -237,2 \text{ kJ/mol}$$

Afirmação correta.

**Gabarito: B**

---

## 52. (ITA – 2014)

São descritos dois experimentos:

I – Ovo cozido em água fervente teve sua casca, de modo que parte de sua clara permaneceu em contato com esta água, na qual a seguir foi também imerso um objetivo polido de prata. Após certo período de tempo, observou-se o escurecimento desse objeto, que foi retirado da água e lavado.

II – Em um béquer, foi aquecida água até a fervura e adicionada uma colher de sopa de cloreto de sódio. A seguir, esta solução foi transferida para um béquer revestido com papel alumínio. O objeto de prata utilizado no experimento I foi então imerso nesta solução e retirado após alguns minutos.

Em relação a esses experimentos:

a) Apresente a equação global que representa a reação química ocorrida na superfície do objeto de prata no experimento I e calcule a diferença de potencial da reação química.

b) Preveja a aparência do objeto de prata após a realização do segundo experimento.

c) Apresente a equação global da reação química envolvida no experimento II e sua diferença de potencial elétrico.

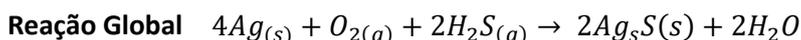
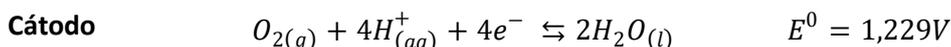
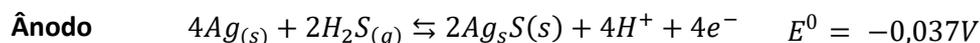
Dados:





### Comentários

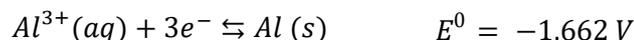
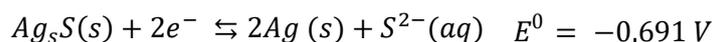
No experimento I, a prata é oxidada pela presença de sulfeto de hidrogênio. Nessa reação, o oxigênio se reduz no cátodo. As semi-reações podem ser escritas:



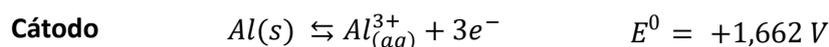
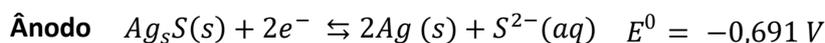
O potencial da reação global é, portanto, a soma dos dois potenciais.

$$E^0 = 1,229 - 0,037 = 1,266 V$$

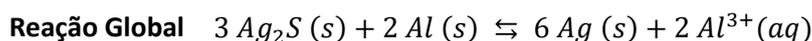
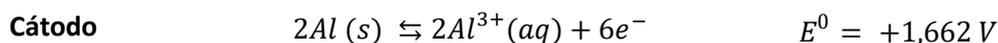
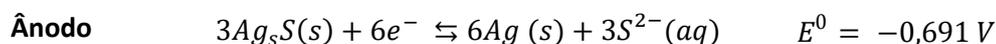
No experimento II, o objeto de prata contaminado com sulfeto de prata  $Ag_2S$  é misturado ao alumínio. Pela análise dos potenciais de redução, vemos que o alumínio tem bastante facilidade de se oxidar, já que o seu potencial de redução é muito negativo.



Logo, comparando as duas reações e seus potenciais, é de se imaginar que o alumínio se oxida, enquanto o sulfeto de prata se reduz.



Para obter a reação global no experimento II, é conveniente multiplicar a primeira reação por três.



Assim, o objeto de prata volta a ter sua aparência original, pois a camada de sulfeto de prata é convertida novamente em prata metálica.

O potencial da reação global é, portanto, a soma dos dois potenciais.

$$E^0 = 1,662 - 0,691 = 0,971 V$$



Gabarito: discursiva

---

**53. (ITA – 2013)**

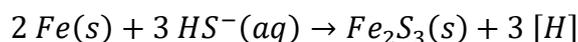
Nas condições ambientes, uma placa de ferro metálico puro é mergulhada numa solução aquosa, com pH 9 e isenta de oxigênio, preparada pelo borbulhamento de sulfeto de hidrogênio gasoso em solução alcalina. Nesta solução, o ferro é oxidado (corroído) pelo íon hidrogenossulfeto com formação de uma camada sólida aderente e protetora sobre a superfície desse material metálico. A adição de cianeto de potássio à solução aquosa em contato com o substrato metálico protegido desestabiliza sua proteção promovendo a dissolução da camada protetora formada.

Com base nessas informações, escreva as equações químicas balanceadas das reações que representam:

- a) a corrosão eletroquímica do ferro pelo íon hidrogenossulfeto, produzindo hidrogênio atômico.
- b) a dissolução da camada passiva sobre o ferro pelo íon cianeto.

**Comentários**

A corrosão do ferro pelo hidrogenossulfeto ( $HS^-$ ), que é um composto sulfurado, produz o sulfeto de ferro ( $Fe_2S_3$ ) por meio de uma reação de simples troca.



O sulfeto férrico forma uma camada sólida sobre o ferro metálico impedindo que a corrosão continue. Porém, a adição de cianeto provoca a complexação do íon ferro, formando um dos íons complexos mais importantes da Química. Como o ferro apresenta nox +3 no sulfeto férrico, o íon formado é o ferricianeto.



Gabarito: discursiva

---

**54. (ITA – 2012)**

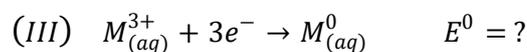
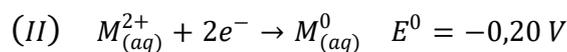
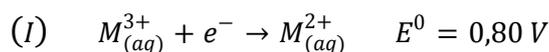
Considere os seguintes potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão ( $E^0$ ):  $E^0(M^{3+} | M^{2+}) = 0,80 V$  e  $E^0(M^{2+} | M^0) = -0,20 V$ . Assinale a opção que apresenta o valor, em V, de  $E^0(M^{3+} | M^0)$ :

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

**Comentários**



Considere as três reduções tratadas pelo enunciado e seus respectivos potenciais.



Note que a reação (III) é igual à soma das reações (I) e (II). Porém, para os potenciais, não é válida a Lei de Hess, haja vista que é uma **grandeza intensiva**. Logo, não podemos somar diretamente os potenciais das reações I e II.

No entanto, para a Energia Livre de Gibbs, podemos sim escrever que >

$$\Delta G_{III}^0 = \Delta G_I^0 + \Delta G_{II}^0$$

Agora, basta utilizar as relações entre as Energias Livres de Gibbs e os potenciais de reação. Para isso, devemos observar o número de mols de elétrons que estão envolvidos em cada uma das reações. Na reação (I), tem-se 1 mol de elétrons; na reação (II), tem-se 2 mols de elétrons; na reação (III), são 3 mols de elétrons.

$$-3FE_{III}^0 = -1FE_I^0 - 2FE_{II}^0$$

Podemos simplificar o sinal negativo e a constante de Faraday de ambos os lados da equação e teremos:

$$3E_{III}^0 = E_I^0 + 2E_{II}^0 = 0,80 + 2 \cdot (-0,20) = 0,80 - 0,40 = 0,40$$

$$\therefore E_{III}^0 = \frac{0,40}{3} \cong 0,13$$

**Gabarito: C**

### 55. (ITA – 2012)

São feitas as seguintes afirmações a respeito dos produtos formados preferencialmente em eletrodos eletroquimicamente inertes durante a eletrólise de sais inorgânicos fundidos ou de soluções aquosas de sais inorgânicos:

I – Em  $\text{CaCl}_2(\ell)$ , há formação de  $\text{Ca}(\text{s})$  no cátodo.

II – Na solução aquosa  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , há aumento do pH ao redor do ânodo.

III – Na solução aquosa  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  em  $\text{AgNO}_3$ , há formação de  $\text{O}_2(\text{g})$  no ânodo.

IV – Em  $\text{NaBr}(\text{l})$ , há formação de  $\text{Br}_2(\text{l})$  no ânodo.

Das afirmações acima, está(ão) ERRADA(S) apenas:

a) I e II.

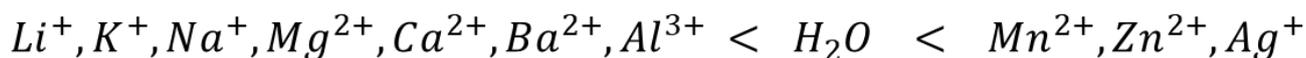
b) I e III.



- c) II.
- d) III.
- e) IV.

### Comentários

Para resolver as questões de eletrólise, devemos nos lembrar das regras de facilidade de descarga.

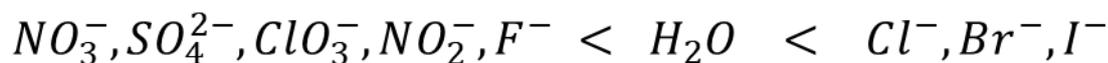


**metais alcalinos**

**metais alcalino-terrosos**

**metais alcalino-terrosos**

→  
**Maior facilidade de descarga**



**ânions oxigenados e fluoreto**

**ânions não-oxigenados**

→  
**Maior facilidade de descarga**

Com base nelas, vamos analisar os itens oferecidos pelo enunciado.

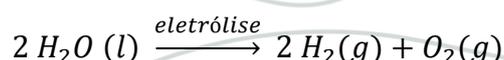
I – Trata-se de uma eletrólise ígnea, com o sal fundido. Nessa situação, o cálcio se reduz.



Vale notar que a temperatura de fusão do cloreto de cálcio é 772 °C, enquanto a do cálcio metálico é igual a 842 °C. Dessa forma, há sim a possibilidade de se produzir cálcio sólido a partir da eletrólise ígnea do seu sal.

Afirmção correta.

II – A água tem maior prioridade de descarga tanto sobre os metais alcalinos como sobre os ânions oxigenados, nos quais se enquadra o sulfato. Portanto, a eletrólise da solução aquosa de sulfato de sódio consiste simplesmente na eletrólise da própria água, produzindo os gases hidrogênio e oxigênio.





Portanto, não há nenhuma variação do pH. A água permanece neutra.

III – A água tem maior prioridade de descarga que o íon nitrato, portanto, ela sofre oxidação no ânodo, liberando  $O_2$  (g). Afirmação correta.

IV – Na eletrólise ígnea do brometo de sódio, ocorre a formação de Na (s) no cátodo e  $Br_2$  (l) no ânodo. Afirmação correta.

Portanto, somente a afirmação II está errada.

**Gabarito: C**

### 56. (ITA – 2012)

A  $25^\circ C$ , a força eletromotriz da seguinte célula eletroquímica é de 0,45V:

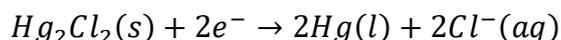


Sendo o potencial do eletrodo de calomelano –  $KCl (0,1 mol.L^{-1}) | Hg_2Cl_2 (s) | Hg (l)$  – nas condições-padrão igual a 0,28V e x o valor numérico da concentração dos íons  $H^+$ , assinale a opção com o valor aproximado do pH da solução.

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

### Comentários

As semi-reações de eletrodo são as seguintes:



Como o calomelano se reduz e o hidrogênio se oxida, o potencial da célula pode ser descrito como a diferença entre o potencial de redução do calomelano e o potencial de redução do hidrogênio.

$$E = E_{Hg_2Cl_2} - E_{H^+|H_2}$$

Nessa questão, o potencial de redução do hidrogênio não é nulo, porque o eletrodo não está no estado padrão, já que a concentração do íon  $H^+$  não é igual a 1 mol/L.

Aparentemente, o ITA se confundiu na definição de eletrodo padrão. Eles deram o potencial do eletrodo de calomelano com concentração 0,1 mol/L como se fosse estado padrão. Porém, ignorando esse erro, temos:

$$E_{H^+|H_2} = E_{Hg_2Cl_2} - E = 0,28 - 0,45 = -0,17$$

Pela Equação de Nernst (observe que estamos falando do potencial de redução):

$$E_{H^+|H_2} = 0 - \frac{0,0592}{2} \log \left( \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} \right)$$



$$-0,17 = -0,0592(0 + pH) \therefore pH \approx 2,9$$

**Gabarito: C**

---

**57. (ITA – 2016)**

Considere a reação descrita pela seguinte equação química:



Sendo X o potencial padrão ( $E^0$ ) da reação, o pH da solução a 25 °C quando o potencial da reação (E) for Y será dado por:

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

**Comentários**

O coeficiente de ação de massas para a pilha descrita é:

$$Q = \frac{[H^+]^2 [Br^-]^2}{P_{H_2}}$$

Usando a Equação de Nernst, temos:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \log(Q)$$

A pressão de  $H_2$  foi fornecida no enunciado e é igual a 1 bar, portanto, se iguala às condições padrão. Como não foi fornecida  $[Br^-]$ , vamos considerar que o íon está nas condições padrão, portanto, sua concentração é 1 mol/L.

$$Y = X - \frac{0,059}{2} \cdot \log\left(\frac{[H^+]^2 \cdot 1}{1}\right) = X - \frac{0,059}{2} \cdot \log([H^+]^2) = X - 0,059 \cdot \log[H^+]$$

Pela definição de pH, temos:

$$Y = X + 0,059 \cdot pH$$

$$\therefore pH = \frac{Y - X}{0,059}$$

**Gabarito: B**

---

**58. (ITA – 2017)**

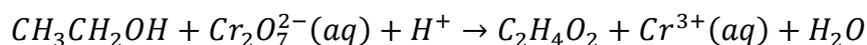


Assinale a opção que indica a técnica de química analítica empregada em etilômetros (bafômetros) que utilizam dicromato de potássio.

- a) Calorimetria.
- b) Densimetria.
- c) Fotometria.
- d) eGravimetria.
- ) Volumetria.

### Comentários

O bafômetro consiste na reação do etanol com o dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), em que o etanol é oxidado a ácido acético.



Em contrapartida, o dicromato (vermelho) se reduz ao íon  $Cr^{3+}$  (verde).

**Gabarito: C**

### 59. (ITA – 2011)

Assinale a opção CORRETA que apresenta o potencial de equilíbrio do eletrodo  $Al^{3+} | Al$ , em volt, na escala do eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre, à temperatura de 25 °C, calculado para uma concentração do íon alumínio de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Dados: Potenciais do eletrodo padrão do cobre-sulfato de cobre –  $E^0(CuSO_4 | Cu)$  – e do alumínio –  $E^0(Al^{3+} | Al)$  –, na escala do eletrodo de hidrogênio, nas condições-padrão:

$$E^0(CuSO_4 | Cu) = 0,310 \text{ V}$$

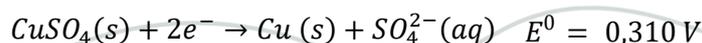
$$E^0(Al^{3+} | Al) = -1,67 \text{ V}$$

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

**Comentário:** Em geral, medem-se os potenciais em relação ao hidrogênio. Nesse caso, deseja-se saber o potencial em relação ao eletrodo de cobre. Isto é, a ddp de uma pilha formada pelo eletrodo estudado e o eletrodo padrão de cobre.

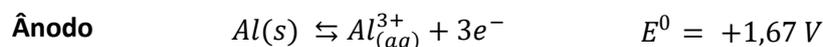
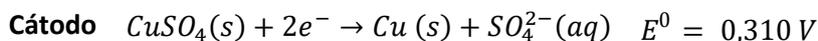
### Comentários

Primeiramente, vamos escrever as reações envolvidas na pilha em estudo.

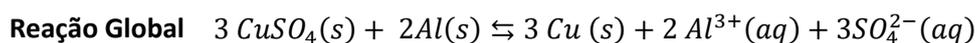
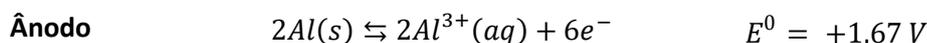
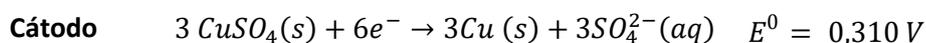




Pela observação das reações, notemos que o alumínio é que se oxida, enquanto o sulfato de cobre se reduz.



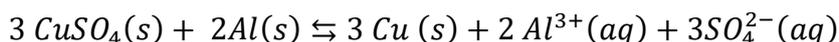
Podemos obter a reação global associada à pilha. Para isso, é conveniente multiplicar a primeira reação por 3 e a segunda por 2.



Portanto, o potencial padrão da pilha corresponde:

$$E^0 = E_{CuSO_4|Cu}^0 - E_{Al^{3+}|Al}^0 = 0,310 + 1,67 = 1,98 V$$

Nas condições citadas, temos:



Vamos escrever o coeficiente de ação de massas associado à reação:

$$Q = \frac{[produtos]}{[reagentes]} = [Al^{3+}]^2 [SO_4^{2-}]^3$$

Podemos utilizar a Equação de Nernst, com  $n = 6$ , já que são 6 mols de elétrons envolvidos nas semi-reações de oxidação e redução.

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{6} \log([Al^{3+}]^2 [SO_4^{2-}]^3)$$

Como não foi fornecida a concentração dos íons sulfato nem temos condições de calcular, vamos supor que esse íon está nas condições padrão.

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{6} \log([Al^{3+}]^2 [SO_4^{2-}]^3) = E^0 - \frac{0,0592}{6} \cdot \log[(10^{-3})^2 \cdot 1^3]$$



$$E = 1,98 - \frac{0,0592}{6} \cdot 2 \cdot (-3) = +2,04$$

Esse é o potencial de oxidação do alumínio em relação ao eletrodo de cobre. Sendo assim, o potencial de redução do alumínio comparado ao cobre é de -2,04V.

**Gabarito: C**

**60. (ITA – 2011)**

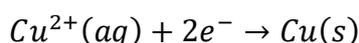
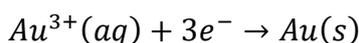
Em um experimento eletrolítico, uma corrente elétrica circula através de duas células durante 5 horas. Cada célula contém condutores eletrônicos de platina. A primeira célula contém solução aquosa de íons  $Au^{3+}$  enquanto que, na segunda célula, está presente uma solução aquosa de íons  $Cu^{2+}$ .

Sabendo que 9,85 g de ouro puro foram depositados na primeira célula, assinale a opção que corresponde à massa de cobre, em gramas, depositada na segunda célula eletrolítica.

- a) 2,4
- b) 3,6
- c) 4,8
- d) 6,0
- e) 7,2

**Comentários**

Considere as reações de eletrodeposição dos metais em estudo.



O número de mols de ouro que foram depositados é calculado pela razão entre a massa de ouro e a massa molar do metal.

$$n_{Au} = \frac{m_{Au}}{M_{Au}} = \frac{9,85}{197} = 0,05 \text{ mol}$$

Note que, como foi a mesma corrente que atravessou as duas células pela mesma quantidade de tempo, temos que o número de mols de elétrons consumidos pelas duas eletrólises é igual. Pelas

$$n = 3 \cdot n_{Au} = 2 \cdot n_{Cu}$$

$$\therefore n_{Cu} = \frac{3}{2} n_{Au} = \frac{3}{2} \cdot 0,05 = 0,075 \text{ mol}$$

Por fim, basta calcular a massa de cobre produzida multiplicando-se o número de mols pela massa molar.

$$m_{Cu} = n_{Cu} \cdot M_{Cu} = 0,075 \cdot 63,5 \cong 4,76 \text{ g} \cong 4,8 \text{ g}$$



Gabarito: C

---

**61. (ITA – 2011)**

Em um experimento de laboratório, cloreto de alumínio, cloreto de zinco e carbonato de sódio são dissolvidos, individualmente, em três recipientes separados contendo água neutra aerada com  $\text{pH} = 7$ . Uma placa de ferro metálico é imersa em cada um dos recipientes, que são mantidos à temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Admitindo-se as condições experimentais apresentadas acima, são feitas as seguintes afirmações em relação à influência da hidrólise dos sais na velocidade de corrosão das placas metálicas:

- I. O cátion alumínio hidratado forma soluções aquosas que aceleram a corrosão do ferro.
- II. As soluções aquosas produzidas pela hidrólise do ânion carbonato inibem a corrosão do ferro.
- III. A corrosão do ferro é inibida pela solução aquosa formada no processo de hidrólise do cátion zinco hidratado.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas

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

**Comentários**

O ferro pode ser facilmente corroído por água aerada ou ácida. Diante disso, vamos analisar cada uma das alternativas individualmente.

I – Trata-se de um item muito capcioso. O alumínio hidratado, de fato, estabelece equilíbrio com a água, liberando íons ácidos.



Embora o tricloreto de alumínio seja um composto molecular, ele sofre ionização em água, que poderia ser descrita como:

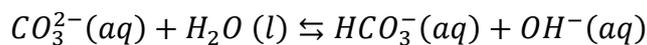


Porém, vale ressaltar que o aluno poderia ter acertado o item pensando, de maneira simples, que o tricloreto de alumínio é formado por um ácido forte ( $\text{HCl}$ ) e uma base insolúvel ( $\text{AlCl}_3$ ).

Afirmação correta.

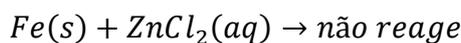


II – O carbonato de sódio possui hidrólise alcalina, já que é um sal de ácido fraco ( $H_2CO_3$ ) e base forte (NaOH).

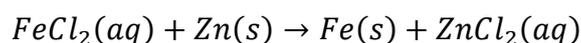


Portanto, a dissolução desse sal em água realmente dificulta a corrosão do ferro. Afirmação correta.

III – O ferro não é capaz de fazer uma reação de simples troca com o zinco, tendo em vista que é menos reativo.



A reação inversa aconteceria. O zinco é capaz de deslocar o ferro.



Logo, a afirmação III está errada. Somente as afirmações I e II estão corretas.

**Gabarito: A**

### 62. (IME – 2017 – 1ª Fase)

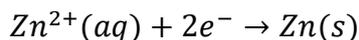
Uma empresa de galvanoplastia produz peças especiais recobertas com zinco. Sabendo que cada peça recebe 7 g de Zn, que é utilizada uma corrente elétrica de 0,7 A e que a massa molar do zinco é igual a 65 g/mol, qual o tempo necessário para o recobrimento dessa peça especial?

(Constante de Faraday:  $1 F = 96500 C \cdot mol^{-1}$ )

- a) 4 h e 45 min.
- b) 6 h e 30 min.
- c) 8 h e 15 min.
- d) 10 h e 30 min.
- e) 12 h e 45 min.

### Comentários

O zinco é encontrado quase que exclusivamente na forma de  $Zn^{2+}$ . Portanto, a sua eletrólise requer 2 mols de elétrons por mol do metal.



O número de mols de metal que precisam ser produzidos pode

$$n_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{M_{Zn}} = \frac{7}{65} \cong 0,108 \text{ mol}$$

Portanto, o número de mols de elétrons consumidos no processo é:

$$n = 2 \cdot n_{Zn} = 2 \cdot 0,108 = 0,216 \text{ mol}$$



A carga consumida na eletrólise pode ser calculada pelo produto entre o número de mols de elétrons consumidos e a carga de 1 mol de elétrons, que é a Constante de Faraday.

$$Q = nF = 0,216.96500 = 20844 \text{ C}$$

Finalmente, o tempo é dado pela relação entre carga e corrente.

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{20844}{0,7} \cong 29777 \text{ s}$$

Devemos converter o tempo em minutos dividindo por 60.

$$\begin{array}{r|l} 29777 & 60 \\ \hline - (29760) & 496 \end{array}$$

Não nos interessamos pelo tempo em segundos que restou. Façamos a conversão agora dos 496 minutos para horas.

$$\begin{array}{r|l} 496 & 60 \\ \hline -480 & 8 \\ \hline = (16) & \end{array}$$

Portanto, o tempo gasto foi de 8 horas e 16 minutos.

**Gabarito: C**

**63. (IME – 2014)**

Realiza-se a eletrólise de uma solução aquosa diluída de ácido sulfúrico com eletrodos inertes durante 10 minutos. Determine a corrente elétrica média aplicada, sabendo-se que foram produzidos no catodo 300 mL de hidrogênio, coletados a uma pressão total de 0,54 atm sobre a água, à temperatura de 300 K.

Considere:

- Pressão de vapor da água a 300 K = 0,060 atm;
- Constante de Faraday:  $1 \text{ F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ;
- Constante universal dos gases perfeitos:  $R = 0,08 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

- a) 2,20 A
- b) 1,93 A
- c) 1,08 A
- d) 0,97 A
- e) 0,48 A

**Comentários**



Como o hidrogênio foi coletado sobre a água, além do próprio gás hidrogênio, havia vapor de água no recipiente coletor, que exercia pressão de 0,06 atm. Portanto, podemos calcular a pressão do gás hidrogênio no recipiente.

$$P_{total} = P_{H_2} + P_{vapor}$$

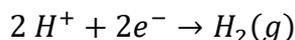
$$0,54 = P_{H_2} + 0,06$$

$$\therefore P_{H_2} = 0,54 - 0,06 = 0,48 \text{ atm}$$

A quantidade de hidrogênio produzida na eletrólise pode ser obtida pela Equação de Clapeyron.

$$PV = nRT \therefore n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,48 \cdot 0,300}{0,08 \cdot 300} = \frac{0,48 \cdot 300}{80 \cdot 300} = 6 \cdot 10^{-3}$$

O hidrogênio é produzido no cátodo.



São necessários 2 mols de elétrons para produzir 1 mol de hidrogênio. Portanto, a carga envolvida na eletrólise é:

$$Q = 2 n_{H_2} F = 2 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \cdot 96500 = 2.6.96,5$$

O tempo de exposição à corrente foi de 10 minutos (ou 600 segundos).

$$i = \frac{Q}{t} = \frac{2.6.96,5}{600} = \frac{193}{100} = 1,93 \text{ A}$$

**Gabarito: B**

#### 64. (ITA – 2007)

Um dos métodos de síntese do clorato de potássio ( $KClO_3$ ) é submeter uma solução de cloreto de potássio ( $KCl$ ) a um processo eletrolítico, utilizando eletrodos de platina. São mostradas abaixo as semi-equações que representam as semi-reações em cada um dos eletrodos e os respectivos potenciais elétricos na escala do eletrodo de hidrogênio nas condições-padrão ( $E^\circ$ ):



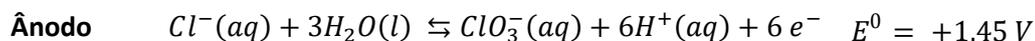
- Faça um esquema da célula eletrolítica.
- Indique o cátodo.
- Indique a polaridade dos eletrodos.
- Escreva a equação que representa a reação química global balanceada.

#### Comentários

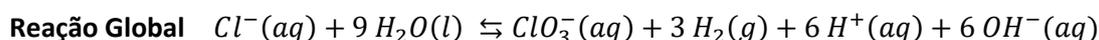
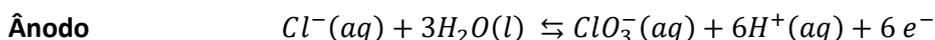
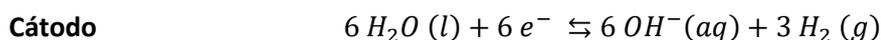
Para a produção do íon clorato, necessariamente, o íon cloreto deve sofrer oxidação, portanto, ele deve estar no ânodo. Nunca é demais lembrar que ânodo começa com vogal, assim como oxidação começa com vogal.



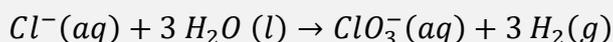
Portanto, no cátodo, deve acontecer a redução da molécula de água, produzindo íons hidróxido.



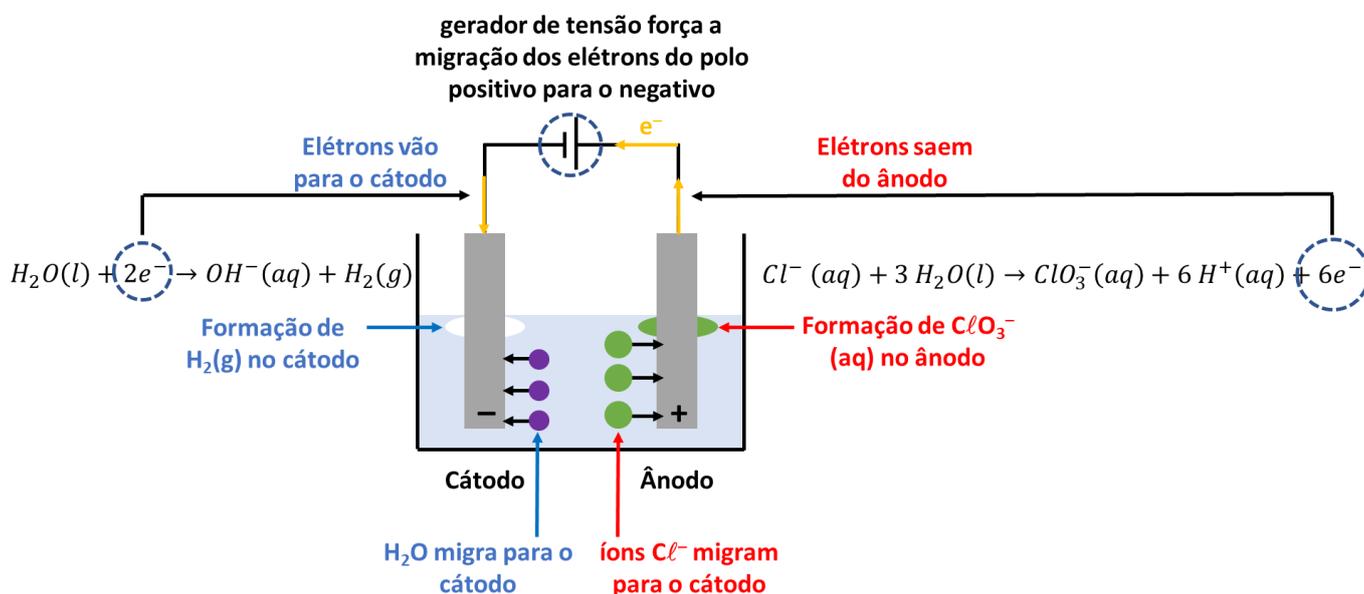
Para obter a reação global, devemos multiplicar a primeira equação por 3 a fim de igualar o número de elétrons nas duas semi-reações.



Observando que os 6 H<sup>+</sup> (aq) e 6 OH<sup>-</sup> (aq) se reúnem para eliminar 6 H<sub>2</sub>O nos produtos, podemos simplificar a reação global por 6 H<sub>2</sub>O de cada lado.



Podemos criar um esquema para a célula.



**Gabarito: discursiva**

65. (ITA – 2007)



Considere duas placas X e Y de mesma área e espessura. A placa X é constituída de ferro com uma das faces recoberta de zinco. A placa Y é constituída de ferro com uma das faces recoberta de cobre. As duas placas são mergulhadas em béqueres, ambos contendo água destilada aerada. Depois de um certo período, observa-se que as placas passaram por um processo de corrosão, mas não se verifica a corrosão total de nenhuma das faces dos metais.

Considere sejam feitas as seguintes afirmações a respeito dos íons formados em cada um dos béqueres:

- I. Serão formados íons  $Zn^{2+}$  no béquer contendo a placa X.
- II. Serão formados íons  $Fe^{2+}$  no béquer contendo a placa X.
- III. Serão formados íons  $Fe^{2+}$  no béquer contendo a placa Y.
- IV. Serão formados íons  $Fe^{3+}$  no béquer contendo a placa Y.
- V. Serão formados íons  $Cu^{2+}$  no béquer contendo a placa Y.

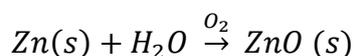
Então, das afirmações acima, estão **CORRETAS**

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

### Comentários

O ferro e o zinco são metais comuns, portanto, podem ser oxidados pela água aerada. Já o cobre é um metal nobre, portanto, não se oxida diante de água aerada.

Além disso, devemos lembrar que o zinco tem maior facilidade de se oxidar que o ferro. Portanto, na placa X, o zinco serve como metal de sacrifício, para evitar a corrosão do ferro.



Perceba que, na verdade, o zinco é corroído, porém, não é liberado o íon  $Zn^{2+}$ . Mesmo assim, o ITA considerou o item como correto.

O item II está errado de qualquer forma, pois o ferro somente vai se oxidar quando todo o zinco estiver oxidado. De maneira geral, forma-se uma camada de óxido zinco sobre a placa, protegendo o ferro da corrosão.

Na placa Y, por sua vez, somente o ferro sofre oxidação, podendo formar tanto os íons  $Fe^{2+}$  como  $Fe^{3+}$ . Da mesma forma como falamos para o caso do zinco, são formados os óxidos de ferro ( $FeO$  e  $Fe_2O_3$ ), portanto, não ocorre a liberação dos íons em solução. Mesmo assim, o ITA considerou os itens III e IV como corretos.

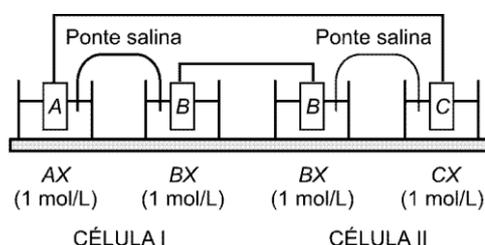


O cobre não sofre corrosão. Portanto, o item V está errado.

**Gabarito: B**

**66. (ITA – 2007)**

Dois células (I e II) são montadas como mostrado na figura. A célula I consiste de uma placa A(c) mergulhada em uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em AX, que está interconectada por uma ponte salina a uma solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em BX, na qual foi mergulhada a placa B(c). A célula II consiste de uma placa B(c) mergulhada em uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em BX, que está interconectada por uma ponte salina à solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em CX, na qual foi mergulhada a placa C(c). Considere que durante certo período as duas células são interconectadas por fios metálicos, de resistência elétrica desprezível.



Assinale a opção que apresenta a afirmação ERRADA a respeito de fenômenos que ocorrerão no sistema descrito.

Dados eventualmente necessários:

$$E^0 (A^+ | A) = 0,40 \text{ V}$$

$$E^0 (B^+ | B) = - 0,70 \text{ V}$$

$$E^0 (C^+ | C) = 0,80 \text{ V}$$

- A massa da placa C aumentará.
- A polaridade da semicélula  $B^+ / B(aq)$  da célula II será negativa.
- A massa da placa A diminuirá.
- A concentração de  $B(aq)$  na célula I diminuirá.
- A semicélula  $A^+ / A(aq)$  será o cátodo.

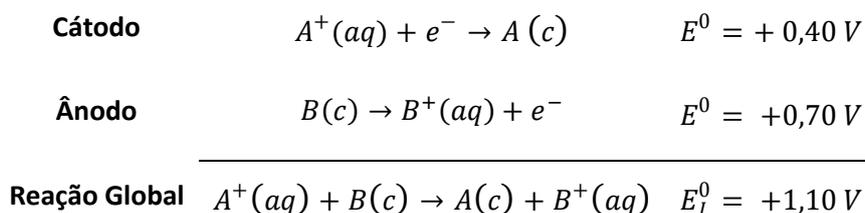
### Comentários

Note que o eletrodo  $B^+ | B$  possui o menor potencial de redução em ambas as células, portanto, esse eletrodo sempre se oxida. O eletrodo  $B^+ | B$  é o ânodo nos dois casos.

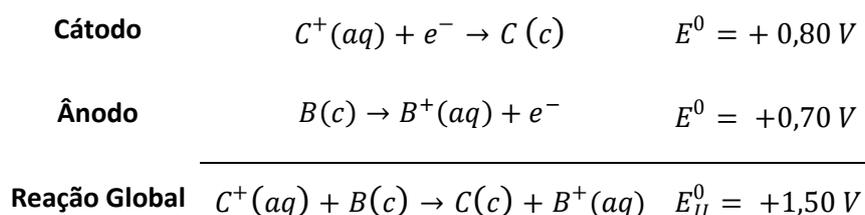
Como se trata de um pilha, os elétrons fluem no sentido espontâneo. Portanto, migram do polo negativo para o polo positivo. Portanto, o ânodo é o polo negativo. Logo, o eletrodo  $B^+ | B$  está no polo negativo em ambas as células.



Ambas as células são pilhas. Fazemos uma análise da diferença de potencial das duas células. Para a primeira célula, podemos escrever:

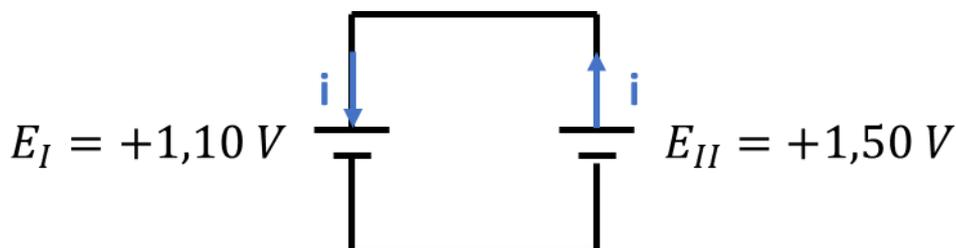


Para a segunda célula, podemos escrever:

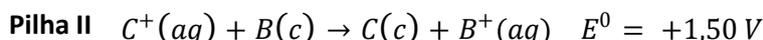
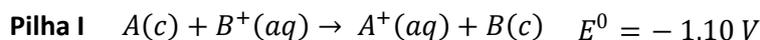


Como as concentrações dos íons foram todas fornecidas e iguais a 1,0 mol/L, temos que os potenciais das células são iguais aos potenciais padrão.

Note que as duas pilhas foram ligadas, de modo que o polo positivo de uma foi ligado ao polo positivo da outra.



Trata-se, portanto, de uma situação em que a pilha II, que possui maior ddp, carrega a pilha I. Portanto, na pilha I, a reação que ocorre é a reação inversa.



Com base em tudo isso, vamos analisar as proposições:

- De fato, como a pilha II realmente está no sentido espontâneo, haverá deposição de C(c) no seu cátodo. Afirmação correta.
- Como vimos, o eletrodo B<sup>+</sup> | B sofre oxidação, portanto, é o polo negativo. Afirmação correta.
- Como a pilha I está sendo carregada, ela sofre a reação inversa, portanto, de fato, há um consumo de A(c), produzindo íons A<sup>+</sup>(aq). Afirmação correta.
- Como a célula I sofre a reação inversa, de fato, há o consumo de íons B<sup>+</sup>. Afirmação correta.
- O eletrodo A<sup>+</sup> | A é o cátodo na pilha I quando ela sofre a reação espontânea. Porém, como essa célula está sofrendo a reação inversa, os papéis se invertem, e o eletrodo A<sup>+</sup> | A passa a sofrer oxidação, sendo o ânodo da célula na situação apresentada. Afirmação errada.



Gabarito: E

67. (ITA – 2007)

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



Agora, considere que um recipiente contenha todas as espécies químicas dessa equação, de forma que todas as concentrações sejam iguais às das condições-padrão, exceto a de  $\text{H}^+$ . Assinale a opção que indica a faixa de pH na qual a reação química ocorrerá espontaneamente.

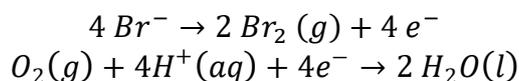
- a)  $2,8 < \text{pH} < 3,4$
- b)  $3,8 < \text{pH} < 4,4$
- c)  $4,8 < \text{pH} < 5,4$
- d)  $5,8 < \text{pH} < 6,4$
- e)  $6,8 < \text{pH} < 7,4$

### Comentários

Vamos escrever a expressão do coeficiente de ação de massas, considerando que as atividades de todas as espécies químicas envolvidas é igual a 1, exceto o  $\text{H}^+$ .

$$Q = \frac{P_{\text{Br}_2}}{P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4 \cdot [\text{Br}^-]^4} = \frac{1}{[\text{H}^+]^4}$$

Além disso, precisamos determinar o número de mols de elétrons envolvidos nas semi-reações de oxidação e redução.



Em ambos as semi-reações, temos 4 mols de elétrons. Portanto  $n = 4$ .

Agora, podemos utilizar a Equação de Nernst.

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

Substituindo os valores encontrados, temos:

$$E = 0,20 - \frac{0,059}{4} \cdot \log \left( \frac{1}{[\text{H}^+]^4} \right)$$

Utilizando as propriedades do logaritmo e a definição do pH, temos:



$$E = 0,20 - 0,059 \cdot \log\left(\frac{1}{[H^+]}\right)$$

$$E = 0,20 - 0,059 \cdot pH$$

Para que a reação seja espontânea, devemos ter  $E > 0$ :

$$E = 0,20 - 0,059 \cdot pH > 0$$

$$0,20 > 0,059 \cdot pH \therefore pH < \frac{0,20}{0,059} \cong 3,4$$

Não há nenhum motivo para ter incluído o limite inferior de 2,8 ao pH da célula. Porém, de fato, a faixa da letra A é a única, na qual a reação é espontânea.

**Gabarito: A**

**68. (ITA – 2006)**

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

**Eletrodo A:** Placa de chumbo metálico mergulhada em uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de chumbo.

**Eletrodo B:** Placa de níquel metálico mergulhada em uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de níquel.

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

Dados eventualmente necessários:

- Produto de solubilidade de  $\text{PbI}_2$ :  $K_{PS}(\text{PbI}) = 8,5 \cdot 10^{-9}$
- Potenciais de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio nas condições-padrão:

$$E^0 (\text{Pb} | \text{Pb}^{2+}) = -0,13 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}) = -0,25 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{I}^- | \text{I}_2) = -0,53 \text{ V}$$

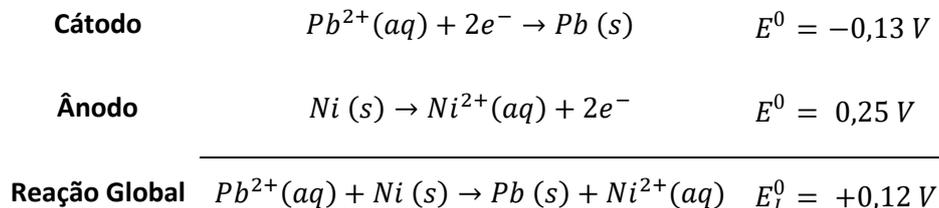
Assinale a opção que indica a concentração CORRETA de KI, em  $\text{mol L}^{-1}$ , a partir da qual se observa a inversão de polaridade dos eletrodos nas condições-padrão.

- $1,0 \cdot 10^{-2}$
- $1,0 \cdot 10^{-3}$
- $1,0 \cdot 10^{-4}$
- $1,0 \cdot 10^{-5}$
- $1,0 \cdot 10^{-6}$



## Comentários

Dados os potenciais dos eletrodos  $Pb | Pb^{2+}$  e  $Ni | Ni^{2+}$ , concluímos que o níquel tem menor potencial de redução, portanto, ele é o elemento que se oxida.



O coeficiente de ação de massas para a pilha citada é:

$$Q = \frac{[Ni^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$$

Observamos que, ao adicionar iodeto de potássio (KI) ao eletrodo A, ocorrerá a precipitação de iodeto de chumbo, diminuindo, portanto, a concentração de íons chumbo ( $Pb^{2+}$ ). No entanto, a concentração de  $Ni^{2+}$  permanecerá constante.

Com isso, podemos aplicar a equação de Nernst.

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

A inversão de polaridade se inicia quando a ddp da pilha se anula. Substituindo os valores conhecidos, temos:

$$0 = 0,12 - \frac{0,059}{2} \cdot \log\left(\frac{1}{[Pb^{2+}]}\right)$$

$$0,12 = \frac{0,059}{2} \cdot \log\left(\frac{1}{[Pb^{2+}]}\right)$$

Resolvendo a equação para o  $Pb^{2+}$ .

$$\log\left(\frac{1}{[Pb^{2+}]}\right) = \frac{0,12 \cdot 2}{0,059} \cong 4$$

$$\frac{1}{[Pb^{2+}]} = 10^4 \text{ mol/L}$$

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

Pela concentração

$$K_{PS} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 8,5 \cdot 10^{-9}$$

$$10^{-4}[I^-]^2 = 8,5 \cdot 10^{-9}$$

$$\therefore [I^-]^2 = \frac{8,5 \cdot 10^{-9}}{10^{-4}} = 8,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\therefore [I^-] = \sqrt{8,5 \cdot 10^{-5}} \cong \sqrt{10^{-4}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

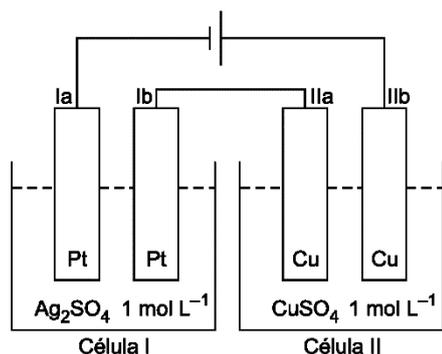


É preciso ter um pouco de flexibilidade para marcar a resposta correta nessa questão.

**Gabarito: A**

69. (ITA – 2006)

Dois células (I e II) são montadas como mostrado na figura. A célula I contém uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em sulfato de prata e duas placas de platina. A célula II contém uma solução aquosa  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em sulfato de cobre e duas placas de cobre. Uma bateria fornece uma diferença de potencial elétrico de  $12 \text{ V}$  entre os eletrodos Ia e IIb, por um certo intervalo de tempo. Assinale a opção que contém a afirmativa ERRADA em relação ao sistema descrito.

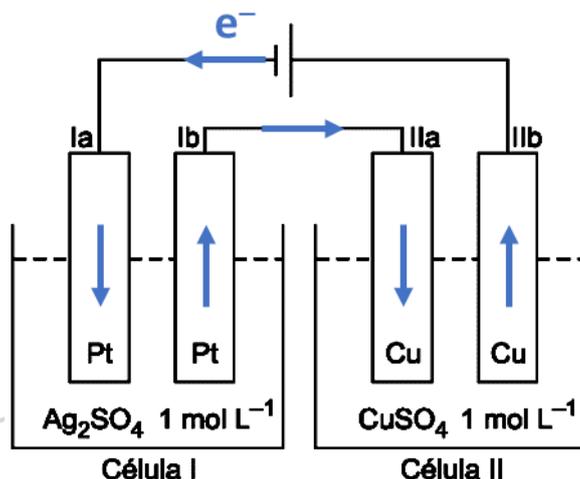


- a) Há formação de  $\text{O}_2 \text{ (g)}$  no eletrodo Ib.
- b) Há um aumento da massa do eletrodo Ia.
- c) A concentração de íons  $\text{Ag}^+$  permanece constante na célula I.
- d) Há um aumento de massa do eletrodo IIa.
- e) A concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  permanece constante na célula II.

**Comentários**

Essa questão extremamente indelicada toca no assunto de que o eletrodo de platina pode ser considerado um eletrodo inerte, mas o eletrodo de cobre não.

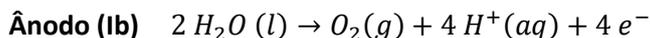
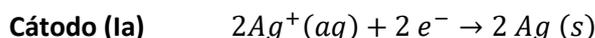
Dados os potenciais dos eletrodos  $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+}$ , concluímos que o níquel tem menor potencial de redução, portanto, ele é o elemento que se oxida.





Portanto, na célula I, os elétrons chegam no eletrodo Ia e saem pelo eletrodo Ib. Portanto, o eletrodo Ia é o cátodo e o eletrodo Ib é o ânodo.

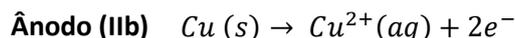
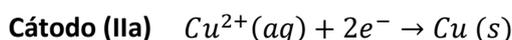
Na eletrólise do sulfato de prata, a prata tem maior facilidade de descarga que a água, por ser um metal nobre. Por outro lado, o íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) é oxigenado e tem menor facilidade de descarga que a água. Portanto, sofrem descarga o íon prata no cátodo e a água no ânodo.



Na célula II, os elétrons chegam no eletrodo IIa e saem pelo eletrodo IIb. Portanto, o eletrodo IIa é o cátodo e o eletrodo IIb é o ânodo.

Na eletrólise do sulfato de cobre, o íon cobre tem maior facilidade de descarga que a água, por ser metal nobre. Portanto, no cátodo, acontece a redução do íon  $\text{Cu}^{2+}$ .

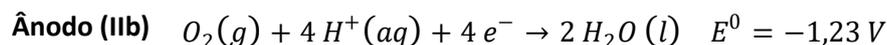
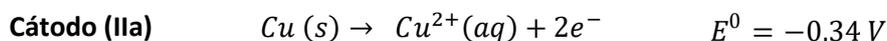
No ânodo, por sua vez, existe uma competição tripla pela oxidação: o íon sulfato, a molécula de água e o cobre metálico. Desses três o cobre é que possui a maior facilidade de se oxidar.



Com base no que foi exposto, vamos analisar as afirmações oferecidas pelo enunciado.

- De fato, como vimos, no eletrodo Ib, ocorre a oxidação da água. Afirmação correta.
- O eletrodo Ia sofre aumento de massa devido à deposição de uma camada de prata metálica. Afirmação correta.
- Os íons prata são consumidos no eletrodo Ia. Afirmação errada.
- No eletrodo IIa, ocorre a deposição de cobre metálico.

Caso haja alguma dúvida de que o cobre se oxida preferencialmente em relação à água, basta olhar os potenciais de oxidação.



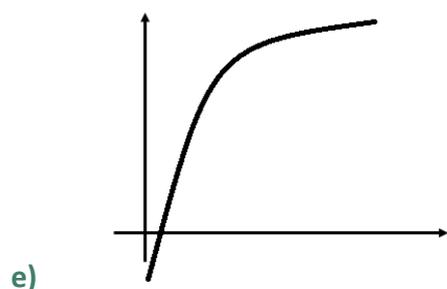
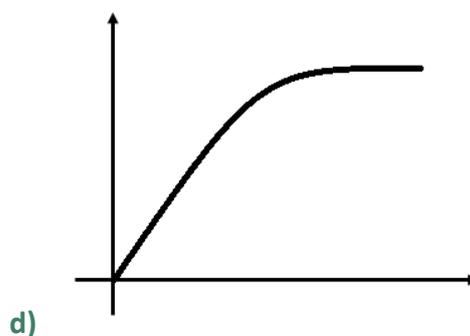
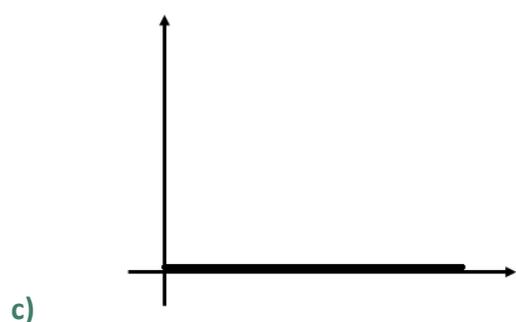
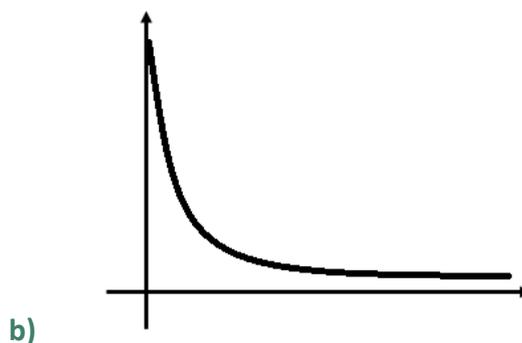
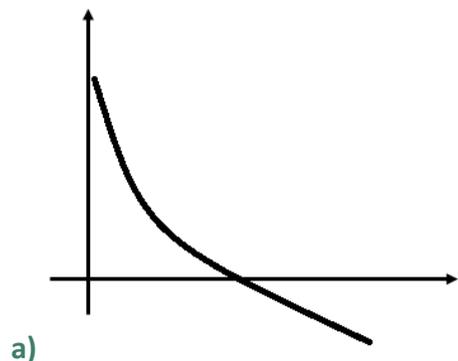
**Gabarito: C**

### 70. (ITA – 2005)

Dois copos (A e B) contêm solução aquosa  $1\text{ mol L}^{-1}$  em nitrato de prata e estão conectados entre si por uma ponte salina. Mergulha-se parcialmente um fio de prata na solução contida no copo A, conectando-o a um fio de cobre mergulhado parcialmente na solução contida no copo B. Após certo período de tempo, os dois fios são desconectados. A seguir, o condutor metálico do copo A é conectado a um dos terminais de um multímetro, e o condutor metálico do copo B, ao outro terminal.

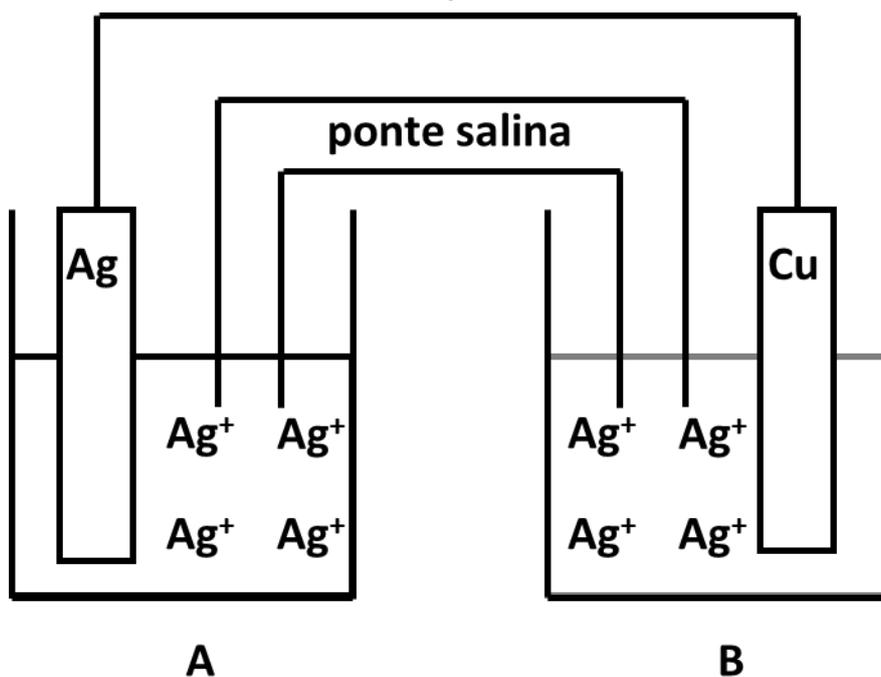


Admitindo que a corrente elétrica não circula pelo elemento galvânico e que a temperatura permanece constante, assinale a opção que contém o gráfico que melhor representa a forma como a diferença de potencial entre os dois eletrodos ( $\Delta E = E_A - E_B$ ) varia com o tempo.



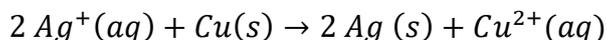
### Comentários

Façamos um esquema da situação proposta no enunciado. No eletrodo A, tem-se uma chapa de prata metálica mergulhada na solução de sulfato de prata ( $\text{AgSO}_4$ ). No eletrodo B, tem-se uma chapa de cobre metálico mergulhado na solução de sulfato de prata.



No eletrodo A, não acontecerá nenhuma reação. Assim, esse eletrodo já se encontra em equilíbrio, logo apresenta potencial nulo.

No eletrodo B, como o cobre é menos nobre que a prata, haverá deposição de prata metálica sobre a chapa de cobre.



A diferença de potencial entre os dois eletrodos corresponde, simplesmente, ao potencial provocado pela reação entre cobre e zinco.

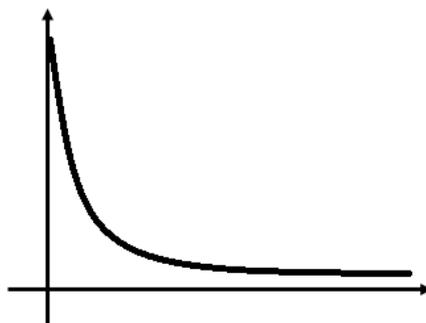
$$\Delta E = E_B - E_A = E_B$$

O potencial do eletrodo B é dado pela Equação de Nernst.

$$E_B = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} \right)$$

O potencial padrão dessa pilha é certamente positivo, já que o cobre é mais reativo que a prata. À medida que a reação avança, a concentração de íons cobre aumenta, portanto, o coeficiente de ação de massas aumenta, o que reduz o potencial, até que a pilha atinge o equilíbrio, quando o potencial se anula.

Portanto, devemos assinalar o gráfico que se inicia com potencial positivo e decrescente até atingir o valor igual a zero.



**Gabarito: B**

**71. (ITA – 2005)**

Considere o elemento galvânico representado por:



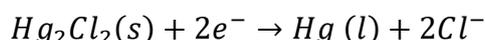
a) Preveja se o potencial do eletrodo representado no lado direito do elemento galvânico será maior, menor ou igual ao potencial desse mesmo eletrodo nas condições-padrão. Justifique sua resposta.

b) Se o eletrólito no eletrodo à esquerda do elemento galvânico for uma solução  $0,002 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Hg}^{2+}$  (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.

### Comentários

a) O eletrodo do lado direito é formado pelo calomelano (ou cloreto mercurioso), que é um sal pouco solúvel, cuja reação de reação é dada por:



Pela Equação de Nernst, temos:

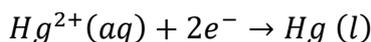
$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \log[\text{Cl}^-]^2 = E^0 - 0,059 \cdot \log[\text{Cl}^-]$$

Como se tem uma solução saturada de  $\text{KCl}$  no lado direito, a concentração de íons  $[\text{Cl}^-]$  é muito alta, sendo possivelmente superior a  $1 \text{ mol/L}$ . Portanto, o seu logaritmo deve ser um número positivo.

$$E = E^0 - 0,059 \cdot \log[\text{Cl}^-] < E^0$$

Logo, o potencial do calomelano saturado é menor que o seu potencial padrão.

b) Consideremos a reação de redução do eletrodo de mercúrio;



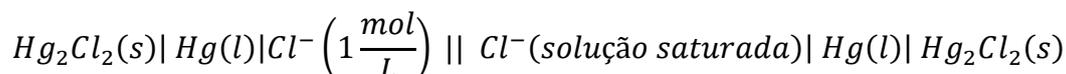
Mais uma vez, pela Equação de Nernst, temos:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \log\left(\frac{1}{[Hg^{2+}]}\right) = E^0 - 0,0295 \cdot \log\left(\frac{1}{0,002}\right)$$

$$E = E^0 - 0,0295 \cdot \log(500) < E^0$$

Portanto, o potencial do eletrodo de mercúrio nas condições pedidas é menor que o seu potencial padrão.

- c) De acordo com o enunciado, os dois eletrodos devem ser iguais, sendo que, no eletrodo da esquerda, a solução de calomelano deve estar nas condições padrão.

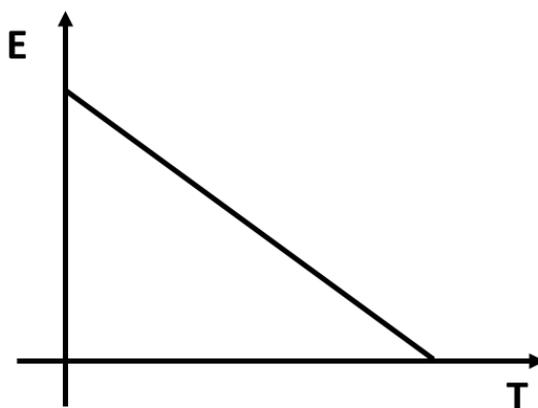


Como visto no item a), o potencial do eletrodo de calomelano saturado é menor que o potencial padrão. Portanto, existe diferença de potencial na reação. O calomelano saturado vai se oxidar, depositando  $Hg_2Cl_2$ .

Pela equação de Nernst, temos:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{[Cl^{-}]_{saturado}}{[Cl^{-}]_{padrão}}\right)$$

Como  $[Cl^{-}]_{saturado} > [Cl^{-}]_{padrão}$ , temos que o logaritmo é positivo, logo, o potencial é decrescente em função da temperatura.



**Gabarito: discursiva**

## 72. (IME – 2006)

Os eletrodos de uma bateria de chumbo são de Pb e  $PbO_2$ . A reação global de descarga é:



Admita que o “coeficiente de uso” seja de 25%. Este coeficiente representa a fração de Pb e  $PbO_2$  presente na bateria que são realmente usados nas reações dos eletrodos.



Calcule:

- a) A massa mínima de chumbo em quilogramas (incluindo todas as formas em que se encontra esse elemento) que deve existir numa bateria para que ela possa fornecer uma carga de  $38,6 \cdot 10^4$  C.
- b) O valor aproximado da variação da energia livre da reação, sendo de 2,00V a voltagem média da bateria quando fora de uso.

Dado: massa molar do Pb = 207,2 g/mol.

### Comentários

Nesse caso, ocorre uma transferência de dois elétrons entre Pb e PbO<sub>2</sub>. Sendo assim, é necessária uma quantidade de mols de reações:

$$n = \frac{38,6 \cdot 10^4}{96500 \cdot 2} = 0,2$$

Portanto, são necessários 0,2 mols de Pb e 0,2 mols de PbO<sub>2</sub>. Sendo assim, a massa total de chumbo é:

$$m = \frac{(0,2 + 0,2)207,2}{0,25} = 331,5g$$

A energia livre da reação é dada por:

$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96500 \cdot 2 = -38,6kJ/mol$$

**Gabarito: -38,6 kJ/mol**

---

### 73. (IME – 2001)

Construiu-se uma célula eletrolítica de eletrodos de platina, tendo como eletrólito uma solução aquosa de iodeto de potássio. A célula operou durante um certo intervalo de tempo sob corrente constante de 0,2A. Ao final da operação, o eletrólito foi completamente transferido para um outro recipiente e titulado com solução 0,1M de tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

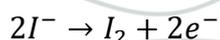
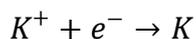
Sabendo-se que foram consumidos 25mL da solução de tiosulfato na titulação, determine o tempo durante o qual a célula operou.

Dados: Constante de Faraday, F = 96.500C



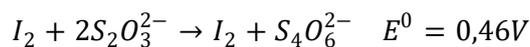
### Comentários

Na célula eletrolítica inicial, houve a eletrólise do iodeto de potássio:





A seguir, o iodo reagiu com o tiosulfato:



Dessa maneira, o número de mols de iodo consumidos na titulação foi de:

$$n_{I_2} = \frac{0,125 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Como são necessários 2 elétrons para produzir 1 molécula de iodo, a carga total necessária pode ser obtida pelo produto do número de mols de elétrons pela Constante de Faraday:

$$Q = nF = 2 \cdot n_{I_2} \cdot F = 2 \cdot 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 96500 = 241,25 \text{ C}$$

o tempo total de operação da célula eletrolítica foi de:

$$Q = It \therefore t = \frac{241,25}{0,2} = 1206,25 \text{ s}$$

**Gabarito: 1206,25 s**

**74. (IME – 2004)**

Uma pilha de combustível utiliza uma solução de KOH e dois eletrodos porosos de carbono, por onde são admitidos, respectivamente, hidrogênio e oxigênio. Este processo resulta numa reação global de combustão que gera eletricidade.

Considerando que a pilha opera nas condições padrão:

- Calcule a entropia padrão de formação da água líquida;
- Justifique por que a reação da pilha é espontânea;
- Avalie a variação da entropia nas vizinhanças do sistema.

Dados: Potenciais de redução nas condições padrão

Reação	$E^0(V)$
$K_{(aq)}^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2,90
$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,80
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0,40
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,20



**Outras informações:**

**Calor de formação da água líquida: -285,9 kJ/mol;**

**1F = 96500 C;**

**Relações termodinâmicas:**

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

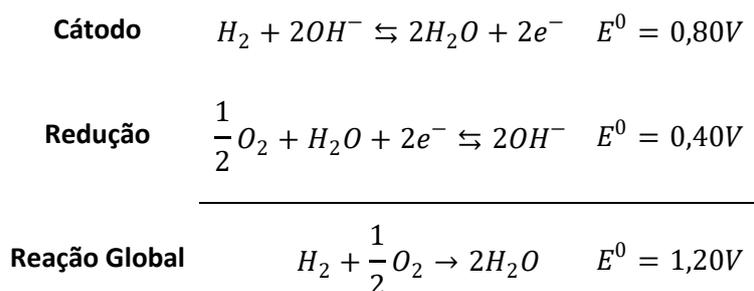
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

**Constante ebulioscópica ( $K_{eb}$ ) da água: 0,52 K.kg/mol;**

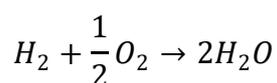
**Densidade da água: 1,00 kg/L.**

### Comentários

Como a reação acontece em meio alcalino, temos as seguintes semi-reações de eletrodo:



Portanto, a reação global na pilha envolve a troca de 2 elétrons e é:



Pode-se calcular a variação de energia livre:

$$\Delta G = -nFE = -2.96500.1,2 = -231,6kJ/mol$$

Dessa maneira, pode-se calcular a entropia padrão:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \therefore \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$\Delta S = \frac{-285,9 + 231,6}{298} = -182,2 \frac{J}{mol.K}$$

A reação da pilha é espontânea porque sua ddp é positiva.

A variação de entropia nas vizinhanças do sistema é dada pela expressão:

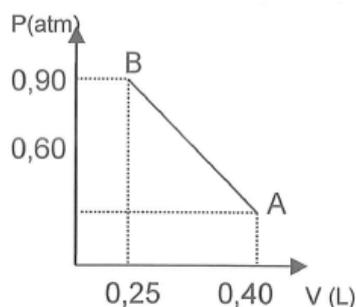
$$\Delta S_{viz} = -\frac{\Delta H}{T} = \frac{285,9}{298} = 959 \frac{J}{mol.K}$$



**Gabarito: discursiva**

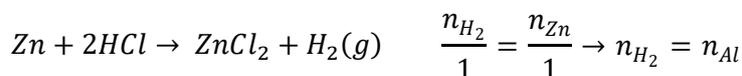
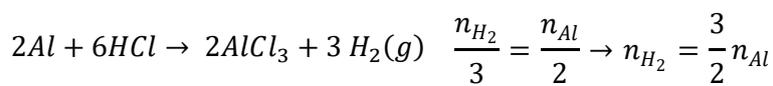
**75. (IME – 2008)**

Uma amostra de 0,512 g de uma liga metálica Al-Zn reage com HCl, recolhendo-se o gás formado. Após a total dissolução da amostra, o gás recolhido é seco, resfriado e submetido a um processo de compressão representado pela reta AB no diagrama P-V. Sabendo que a temperatura máxima ao longo do processo de compressão é de 298 K, determine o teor de alumínio nesta amostra. Considere que o gás se comporta idealmente.



**Comentários**

Tanto o zinco como o alumínio reagem com ácidos, liberando gás hidrogênio. Anotaremos também a quantidade de hidrogênio (em mols) que é produzida a partir da quantidade de metal presente na liga.



O número de mols produzido no total é igual à soma do número de mols produzidos em cada uma das reações.

$$n_{gás} = \frac{3}{2}n_{Al} + n_{Zn}$$

Por hora, não sabemos quanto foi o número de mols de gás produzido, porém, temos informações a partir da curva fornecida no enunciado. A Equação de Clapeyron relaciona pressão, volume e temperatura.

$$PV = nRT$$

Portanto, a temperatura será máxima quando o produto **PV** for máximo.

Observe que a pressão é dada como uma linha reta em função do volume. Podemos determinar a equação dessa reta, usando o seu coeficiente angular. Seja **y = P** e **x = V**, temos:

$$y = mx + n$$

O coeficiente angular da reta é dado pela razão entre a variação de pressão e a variação de volume entre os pontos A e B.

$$m = \frac{\Delta P}{\Delta V} = \frac{P_B - P_A}{V_B - V_A} = \frac{0,90 - 0,60}{0,25 - 0,40} = -\frac{0,30}{0,15} = -2$$

Substituindo o coeficiente angular na equação da reta, temos:

$$y = mx + n = -2x + n$$



Agora, podemos usar, por exemplo, as coordenadas do ponto B.

$$0,90 = (-2) \cdot 0,25 + n$$

$$\therefore n = 0,90 + 2 \cdot 0,25 = 0,90 + 0,50 = 1,40$$

Portanto, a equação da reta que descreve a pressão em função do volume no experimento é:

$$y = 1,40 - 2x$$

Portanto, o produto **PV** é dado por:

$$PV = xy = x(1,40 - 2x) = 1,40x - 2x^2$$

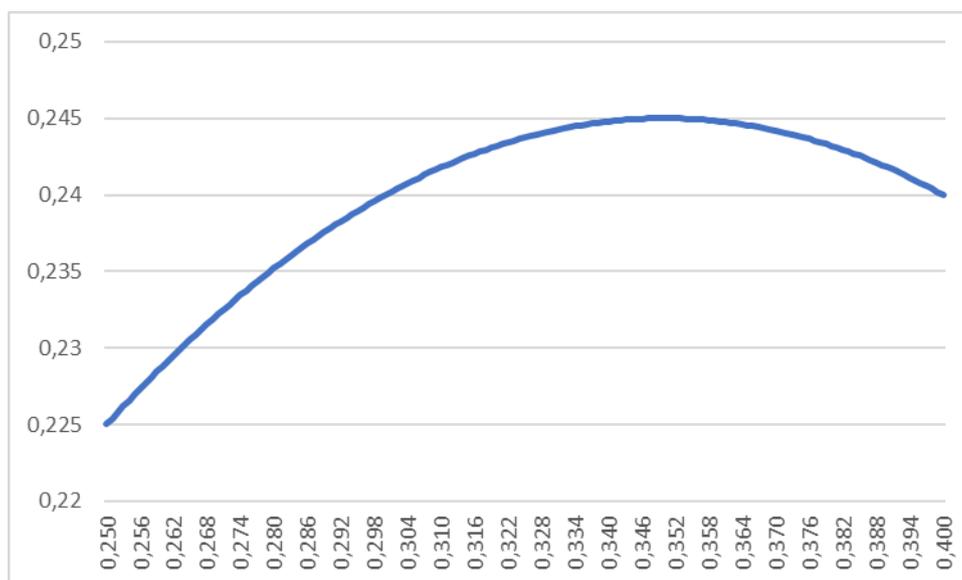
Como visto na aula de Equações do 2º Grau do Prof. Victor So Taa Rhan, o volume máximo é registrado no **x** do vértice, calculado por:

$$V = x_v = -\frac{b}{2a} = \frac{-1,40}{2 \cdot (-2)} = \frac{1,40}{4} = 0,35 \text{ L}$$

Como esse volume se encontra entre 0,25L e 0,40L, realmente o ponto de máximo da parábola se encontra no meio da transformação. Portanto, podemos calcular o máximo do produto **PV** pela seguinte relação.

$$(PV)_{max} = -\frac{\Delta}{4a} = \frac{4ac - b^2}{4a} = \frac{4 \cdot (-2) \cdot 0 - (1,40)^2}{4 \cdot (-2)} = \frac{-1,96}{-8} = 0,245 \text{ atm} \cdot \text{L}$$

Podemos visualizar um pouco melhor no gráfico o comportamento do produto **PV** em função do volume a que foi submetida a amostra de gás.



Agora, podemos relacionar a temperatura máxima com o produto PV pela Equação de Clapeyron e obter o número de mols de gás

$$(PV)_{max} = n_{gás} RT_{max}$$

$$0,245 = n_{gás} \cdot 0,082 \cdot 298$$

$$\therefore n_{gás} = \frac{0,245}{0,082 \cdot 298} = \frac{0,245}{24,436} \cong 0,01 \text{ mol}$$

Como já havíamos calculado, o número de mols total de gás se relaciona com o número de mols de alumínio e de zinco presentes na liga metálica da seguinte forma.



$$\frac{3}{2}n_{Al} + n_{Zn} = 0,01$$

Também conhecemos a massa total da liga. Sabendo que a massa molar do alumínio é aproximadamente igual a 27 g/mol e a do zinco é 65 g/mol.

$$27 \cdot n_{Al} + 65 \cdot n_{Zn} = 0,512$$

Como queremos o teor de alumínio na amostra, podemos multiplicar a primeira equação por 65 a fim de eliminar o zinco.

$$\frac{3 \cdot 65}{2} n_{Al} + 65 n_{Zn} = 0,65$$

$$27 \cdot n_{Al} + 65 \cdot n_{Zn} = 0,512$$

Subtraindo as duas equações, temos:

$$\left(\frac{3 \cdot 65}{2} - 27\right) \cdot n_{Al} = 0,65 - 0,512$$

$$\left(\frac{3 \cdot 65}{2} - 27\right) \cdot n_{Al} = 0,65 - 0,512$$

$$\left(\frac{195}{2} - 27\right) \cdot n_{Al} = 0,138$$

$$(97,5 - 27) \cdot n_{Al} = 0,138$$

$$70,5 \cdot n_{Al} = 0,138$$

$$\therefore n_{Al} = \frac{0,138}{70,5} \cong 0,002$$

Portanto, a massa de alumínio

$$m_{Al} = n_{Al} \cdot M_{Al} = 0,002 \cdot 27 = 0,054 \text{ g}$$

Logo, o teor de alumínio na liga é igual à razão entre a massa de alumínio e a massa total da amostra:

$$\%Al = \frac{0,054}{0,512} \cong 0,105 \cong 10,5\%$$

**Gabarito: 10,5%**

### 76. (IME – 2008)

A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e limonita ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) são os principais minérios de ferro encontrados na natureza. Estes minérios contêm, normalmente, pequenas quantidades de impurezas.

Um frasco sem rótulo contém um dos três minérios citados. Para se determinar qual, pesou-se uma amostra de 0,500 g. Esta amostra reagiu com  $\text{HCl}$  concentrado sob aquecimento. Após a dissolução completa da amostra, um pequeno excesso de  $\text{HCl}$  foi adicionado à solução remanescente. A seguir, a solução foi tratada com cloreto de estanho (II). Considere que as impurezas não foram reduzidas pelos íons estanho (II). O pequeno excesso de cloreto de estanho (II) foi eliminado através da adição de cloreto mercúrico, formando um precipitado branco que não interferiu nas reações subsequentes. Logo em seguida, a mistura foi titulada por 12,80 mL de uma solução de permanganato de potássio até a formação de uma coloração violeta persistente.



Sabendo que 10,00 mL dessa mesma solução de permanganato foram titulados por 5,00 mL de solução de oxalato de sódio 0,5 M, determine qual dos minérios está contido no frasco sem rótulo. Justifique sua resposta.

Dados (IME-2008): Potenciais padrão de redução em solução aquosa (meio ácido) a 25°C (em volts):

$$E^0 (\text{Al}^{3+} | \text{Al}) = -1,66 \text{ V}$$

$$E^0 (2 \text{CO}_2 | \text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,20 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) = 1,52 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}) = -0,14 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

### Comentários

Trata-se de um sistema reacional bem complexo. Por isso, é bom começar da parte fácil da questão. Lembre-se que você pode ganhar pontos, só por escrever alguns passos simples, mas que estejam dentro das necessidades do problema.

Procedamos ao cálculo dos teores de ferro nos minérios em estudo.

Na hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):

$$\%Fe = \frac{2.56}{2.56 + 3.16} = \frac{112}{160} \cong 70\%$$

Na magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ):

$$\%Fe = \frac{3.56}{3.56 + 4.16} = \frac{168}{232} \cong 72,4\%$$

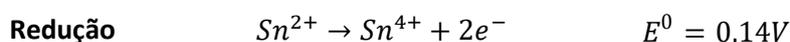
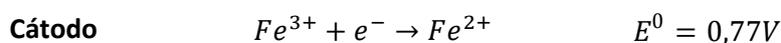
Na limonita ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ):

$$\%Fe = \frac{4.56}{4.56 + 6.16 + 3.18} = \frac{224}{374} \cong 59,9\%$$

Portanto, podemos identificar o minério presente na amostra pelo teor de ferro. Logo, precisamos calcular a massa de ferro presente na amostra.

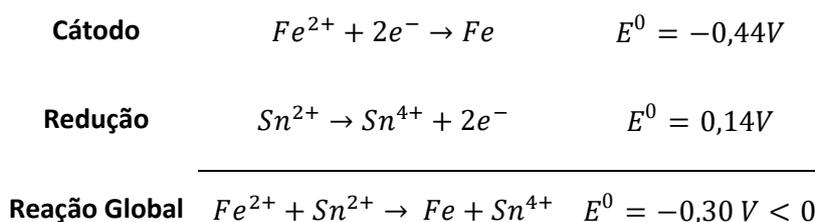
Para isso, foram feitas diversas reações. Vamos analisar os efeitos de cada reagente

- A reação da amostra com HCl faz que todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  presentes na amostra sejam dissolvidos;
- O par  $\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}^{4+}$  possui potencial de redução intermediário entre os pares  $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe} | \text{Fe}^{3+}$ . Portanto, ele é capaz de reduzir os íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , mas não é capaz de reduzir os íons  $\text{Fe}^{2+}$  a Fe.



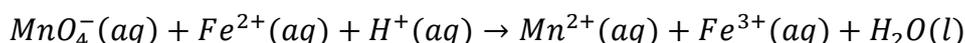


Observe que a redução do  $Fe^{2+}$  por  $Sn^{2+}$  não é espontânea, pois o potencial da reação é negativo.



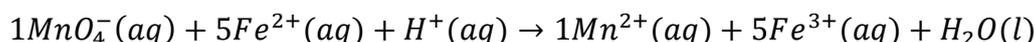
Portanto, após o tratamento com o estanho, todo o ferro presente na amostra se encontrará, portanto, na forma  $Fe^{2+}$ .

- O permanganato de potássio oxida o íon ferro  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$



Observe que o manganês teve seu número de oxidação reduzido de +7 (em  $KMnO_4$ ) a +2 (em  $Mn^{2+}$ ), portanto, ele ganhou 5 elétrons. Em contrapartida, o ferro se oxidou de +2 a +3.

$$a \cdot 5 = b \cdot 1 \rightarrow a = 1, b = 5$$



Portanto, podemos escrever pela proporção estequiométrica que:

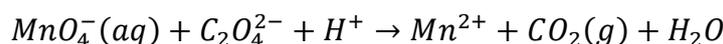
$$\frac{n_{MnO_4^-}}{1} = \frac{n_{Fe}}{5} \therefore n_{Fe} = 5 \cdot n_{MnO_4^-} = 5 \cdot [MnO_4^-] \cdot V$$

Escrevemos  $n_{Fe}$ , porque sabemos que todo o ferro da amostra foi convertido em  $Fe^{2+}$ .

O número de mols de íons  $Fe^{2+}$  produzidos pode ser obtido a partir da concentração molar do íon permanganato na solução original do agente titulante e pelo volume de 12,80 mL. O problema é que a concentração molar do titulante não foi fornecida.

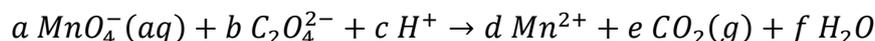
Para determiná-la, é preciso levar em conta a reação do permanganato com o oxalato.

- Podemos escrever a reação entre esses dois ânions.



Para calcular a concentração da solução, não precisamos balancear a reação inteira. Basta achar a proporção entre os íons permanganato ( $MnO_4^-$ ) e oxalato ( $C_2O_4^{2-}$ ). Para isso, vamos utilizar o princípio de que o número de elétrons ganhos é igual ao número de elétrons perdidos.

Vamos associar coeficientes aos participantes das reações.



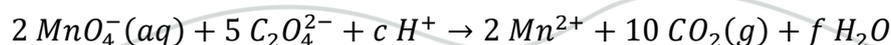
Observe que o manganês teve seu número de oxidação reduzido de +7 (em  $KMnO_4$ ) a +2 (em  $Mn^{2+}$ ), portanto, ele ganhou 5 elétrons. Em contrapartida, o carbono se oxidou de +3 (em  $C_2O_4^{2-}$ ) a +4 (em  $CO_2$ ), portanto, ele ganhou 1 elétron.

*número de elétrons ganhos pelo Mn = número de elétrons perdidos pelo C*

$$5 \cdot a = 1 \cdot (2b)$$

$$5a = 2b \therefore a = 2, b = 5$$

Portanto, podemos associar os seguintes coeficientes à reação química:



Pela proporção estequiométrica entre o permanganato e o oxalato, podemos escrever:



$$\frac{n_{MnO_4^-}}{2} = \frac{n_{C_2O_4^{2-}}}{5}$$

$$\frac{0,010 \cdot M}{2} = \frac{0,005 \cdot 0,5}{5}$$

$$\therefore M = \frac{0,005 \cdot 0,5 \cdot 2}{0,010 \cdot 5} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Agora, podemos calcular o número de mols de íons  $Fe^{2+}$  que foram obtidos:

$$n_{Fe} = 5 \cdot [MnO_4^-]V = 5 \cdot 0,1 \cdot 0,1280 = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Portanto, a massa de ferro pode ser obtida multiplicando-se o número de mols pela massa molar.

$$m_{Fe} = 6,4 \cdot 10^{-3} \cdot 56 = 0,358 \text{ g}$$

Logo, o teor de ferro no minério é:

$$\%Fe = \frac{\text{massa de ferro}}{\text{massa total do minério}} = \frac{0,358}{0,500} = 71,6\%$$

Como a amostra contém algumas impurezas, temos que o teor de ferro na amostra deve ser necessariamente menor que o teor de ferro no minério. Logo, o minério deve possuir teor de ferro acima de 71,6% – o único que se enquadra nesse requisito é a magnetita ( $Fe_3O_4$ ).

**Gabarito: magnetita**

### 77. (IME – 2010)

O alumínio é o metal mais empregado pelo homem depois do ferro. É o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre (8,29% em massa) e não existe naturalmente na forma livre, sendo o minério sílico-aluminato seu composto natural mais importante.

Apresenta propriedade anfotérica, isto é reage tanto com ácidos quanto com bases.

Partindo da equação apresentada abaixo, responda o que se pede:



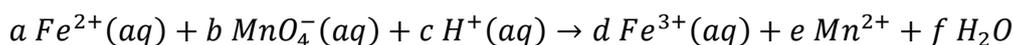
- a equação da semi-reação de oxidação iônica balanceada (carga e massa) com os menores coeficientes inteiros possíveis.
- a equação da semi-reação de redução iônica balanceada (carga e massa) com os menores coeficientes inteiros possíveis.
- a equação total balanceada (carga e massa) com os menores coeficientes inteiros possíveis.
- o íon oxidante.
- a fórmula do redutor.
- o nome da espécie resultante da oxidação.
- a classificação, segundo o conceito de ácido e base de Lewis, da espécie resultante da redução.

### Comentários

A reação fornecida é de oxirredução, portanto, pode ser a base de funcionamento de uma pilha. Destacaremos os elementos que sofrem oxidação e redução.



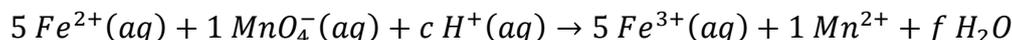




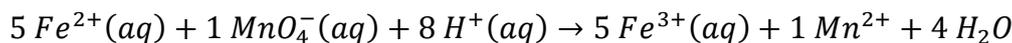
O número de elétrons ganhos pelo ferro é igual ao número de elétrons ganhos pelo manganês. Portanto, podemos escrever:

$$1. a = 5. b \therefore a = 5, b = 1$$

Vamos colocar os coeficientes calculados na reação.



No lado esquerdo, temos 9 cargas positivas. No lado direito, temos 17 cargas positivas. Portanto, precisamos de 8 cargas positivas do lado esquerdo para balancear.



Pela proporção estequiométrica, podemos escrever a relação entre o número de mols de ferro na forma  $Fe^{2+}$  e o permanganato.

$$\frac{n_{Fe^{2+}}}{5} = \frac{n_{MnO_4^-}}{1}$$

O número de mols de permanganato pode ser calculado pelo produto entre a concentração da solução e o seu volume.

$$n_{MnO_4^-} = [MnO_4^-] \cdot V = 0,025.40.10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol}$$

Agora, podemos calcular o número de mols de íons  $Fe^{2+}$  presentes na amostra.

$$\frac{n_{Fe^{2+}}}{5} = \frac{n_{MnO_4^-}}{1} \therefore n_{Fe^{2+}} = 5.10^{-3} \text{ mol}$$

Considerando que o volume retirado da amostra é de 50 mL, temos que a concentração de íons ferroso ( $Fe^{2+}$ ) nela presente é:

$$[Fe^{2+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}}{V} = \frac{5.10^{-3}}{50.10^{-3}} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Na segunda amostra, primeiramente, todo o  $Fe^{3+}$  foi reduzido a  $Fe^{2+}$  pelo zinco. Portanto, vamos reunir esses dois íons genericamente como  $Fe$  presente na amostra. Por isso, gastou-se uma quantidade maior de solução de permanganato (60 mL).

$$n_{Fe} = 5. n_{MnO_4^-} = 5. [MnO_4^-] \cdot V_2 = 5. 0,025.60.10^{-3} = 7,5. 10^{-3} \text{ mol}$$

O número de mols de ferro total é igual à soma entre o número de mols de íons ferroso ( $Fe^{2+}$ ), que já foi calculado anteriormente, e o número de mols de íons férrico ( $Fe^{3+}$ ), que pode ser obtido nesse momento.

$$n_{Fe} = n_{Fe^{2+}} + n_{Fe^{3+}} \therefore n_{Fe^{3+}} = 7,5.10^{-3} - 5.10^{-3} = 2,5.10^{-3} \text{ mol}$$

Finalmente, a concentração de íons ferro na amostra pode ser obtida como a razão entre o número de mols de ferro.



$$[Fe^{3+}] = \frac{n_{Fe^{3+}}}{V} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,05 \text{ mol/L}$$

**Gabarito:**  $[Fe^{2+}] = 0,10 \text{ mol/L}$ ;  $[Fe^{3+}] = 0,05 \text{ mol/L}$

---

**79. (ITA – 1983)**

Num copo contendo  $200,0 \text{ cm}^3$  de solução  $0,400 \text{ mol}$  de  $\text{NaCl}$  em água, são introduzidos dois eletrodos. Um é uma chapa de platina e outro uma chapa de prata. Ligando os eletrodos a um gerador elétrico, nota-se o seguinte:

I – da platina se desprende hidrogênio gasoso de acordo com:



II – sobre a prata se deposita  $\text{AgCl}$  insolúvel de acordo com:



Assinale a única alternativa **FALSA**:

- a) II corresponde a uma oxidação.
- b) II ocorre no ânodo.
- c) II ocorre no eletrodo ligado ao pólo negativo do gerador.
- d) na solução os ânions migram do cátodo para o ânodo.
- e) apesar da eletrólise, o total do número de ânions dissolvido permanece constante.

### Comentários

Devemos nos lembrar que ânodo começa com vogal, assim como oxidação começa com vogal. Portanto, no ânodo, acontece a oxidação.

A oxidação é a reação (II) que acontece com perda de elétrons. Portanto, as afirmações A e B estão corretas.

Como a reação é uma eletrólise, ela é não espontânea. Portanto, os elétrons saem do polo positivo da célula para o polo negativo. Como os elétrons partem sempre do ânodo, isso significa que a reação II acontece no polo positivo. Portanto, a afirmação C é falsa.

Na solução, perceba que os ânions são produzidos na reação I (cátodo) e consumidos na reação II (ânodo). Portanto, os ânions migram do cátodo para o ânodo, como prescrito pela alternativa D.

Para cada 2 mols de elétrons, são produzidos 2 mols de  $\text{OH}^-$  no cátodo e consumidos 2 mols de  $\text{Cl}^-$  no ânodo. Portanto, a alternativa E está correta.

Podemos, ainda, responder à pergunta adicional

**Gabarito:** D

---

**80. (ITA – 1983)**



Num copo contendo  $200,0 \text{ cm}^3$  de solução  $0,400 \text{ mol}$  de  $\text{NaCl}$  em água, são introduzidos dois eletrodos. Um é uma chapa de platina e outro uma chapa de prata. Ligando os eletrodos a um gerador elétrico, nota-se o seguinte:

I – da platina se desprende hidrogênio gasoso de acordo com:



II – sobre a prata se deposita  $\text{AgCl}$  insolúvel de acordo com:



**Pergunta:** A corrente constante que circula pela célula eletrolítica sendo igual a  $0,500 \text{ A}$ , calcule quantos minutos o circuito precisa ficar ligado para que se forme  $0,040 \text{ mol}$  de  $\text{OH}^-$ .

### Comentários

Na reação (I), podemos calcular o número de mols de elétrons necessários para a produção de  $\text{OH}^-$  pela proporção estequiométrica.

$$\frac{n}{2} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{2} \therefore n = n_{\text{OH}^-} = 0,040 \text{ mol}$$

A carga envolvida na eletrólise pode ser obtida multiplicando-se o número de mols de elétrons pela carga de  $1 \text{ mol}$  de elétrons, que é dada pela Constante de Faraday.

$$Q = nF = 0,040 \cdot 96500 = 3860 \text{ C}$$

Agora, devemos nos lembrar que a carga é igual ao produto da corrente elétrica pelo tempo de exposição a essa corrente.

$$Q = It \therefore t = \frac{Q}{I} = \frac{3860}{0,5} = 7720 \text{ s}$$

Como queremos o tempo em minutos, precisamos dividir por 60.

$$\begin{array}{r|l} 7720 & 60 \\ \hline (-7680) & 128 \\ \hline (= 40) & \end{array}$$

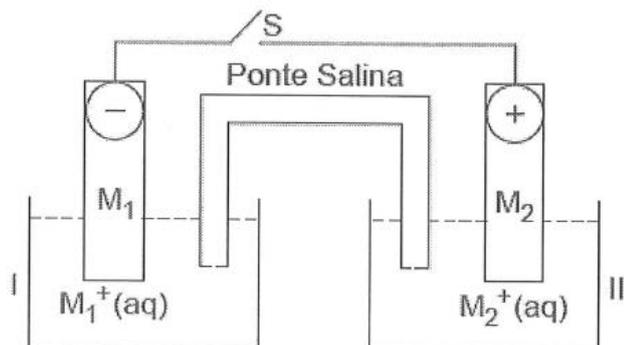
Portanto, o tempo necessário para a corrente elétrica é:

$$t = 128 \text{ min } 40 \text{ seg}$$

**Gabarito: 128 min 40 seg**

### 81. (ITA – 2000)

Corrente elétrica flui através do circuito, representado na figura abaixo, quando a chave S é "fechada".

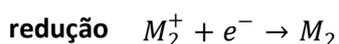
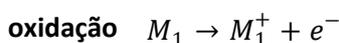


Assinale a opção que contém a afirmação ERRADA a respeito do que ocorre no sistema após a chave S ter sido "fechada".

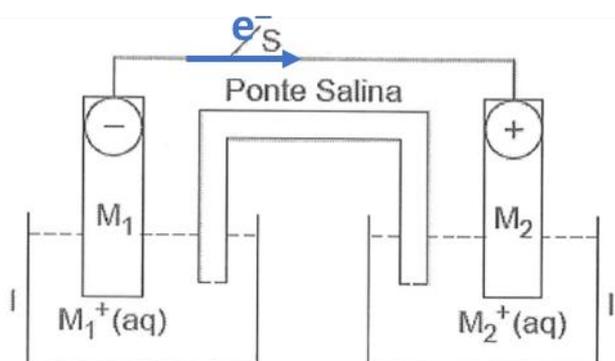
- a) O fluxo de corrente elétrica ocorre no sentido semicélula II → semicélula I.
- b) A diferença de potencial entre os eletrodos  $M_2/M_2^+(aq)$  e  $M_1/M_1^+(aq)$  diminui.
- c) O eletrodo  $M_1/M_1^+(aq)$  apresentará um potencial menor do que o eletrodo  $M_2/M_2^+(aq)$ .
- d) Ao substituir a ponte salina por um fio de cobre a diferença de potencial entre os eletrodos será nula.
- e) A concentração de íons  $M_2^+(aq)$  na semicélula II diminui.

### Comentários

Em uma pilha, que é uma reação espontânea, os elétrons migram do polo negativo para o polo positivo. Portanto, os íons  $M_2^+$  são reduzidos a  $M_2$ .



Portanto, o fluxo de elétrons ocorre no sentido semicélula I → semicélula II. Porém, a corrente elétrica, na Física, é considerada sempre no sentido inverso do fluxo de elétrons. Portanto, a corrente elétrica realmente ocorre no sentido semicélula II → semicélula I. Por outro lado, a afirmação E está correta, pois, de fato, os íons  $M_2^+$  vão sendo reduzidos a  $M_2$ .



À medida que a reação de uma pilha segue, ela descarrega, ou seja, a sua diferença de potencial vai diminuindo até atingir o valor zero, quando a pilha está completamente descarregada. Portanto, a afirmação B está correta.



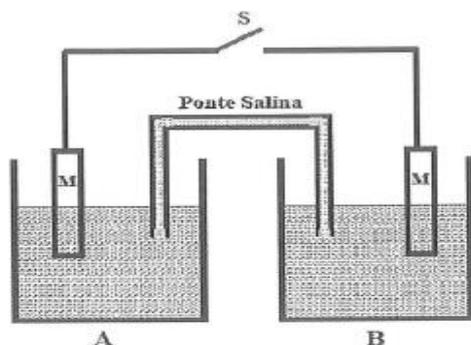
Em relação à afirmação C, o eletrodo que se oxida é sempre o que possui o menor potencial de redução e, por consequência, o maior potencial de oxidação. Como o eletrodo  $M_1|M_1^+$  é o que se oxida, logo, possui menor potencial de redução e maior potencial de oxidação. Afirmação errada.

Como o fio de cobre é um excelente condutor, de baixa resistência, ele fará que a diferença de potencial entre os dois eletrodos se anule. O que vai acontecer quimicamente é que a reação acontecerá de maneira muito rápida, e o fluxo de elétrons vai ser muito intenso, de modo a consumir integralmente a reação, descarregando a pilha. Logo, a afirmação D está correta.

**Gabarito: C**

**82. (ITA – 2003)**

Considere o elemento galvânico mostrado na figura abaixo:



O semi-elemento A contém uma solução aquosa, isenta de oxigênio, 0,3 mol/L em  $Fe^{2+}$  e 0,2 mol/L em  $Fe^{3+}$ .

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

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

Das afirmações feitas, estão CORRETAS:

- a) apenas I, II e III.



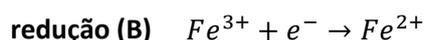
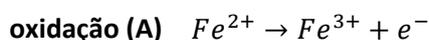
- b) apenas I, II e IV.
- c) apenas III e V.
- d) apenas IV e V.
- e) todas.

### Comentários

Trata-se de um interessante dispositivo, conhecido como **eletrodo de concentração**.

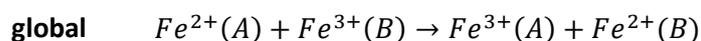
Nesse sistema, embora o potencial padrão seja nulo, existe uma diferença de potencial devido às diferenças entre as concentrações dos íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ .

No elemento A, deve ocorrer a conversão de  $Fe^{2+}$  em  $Fe^{3+}$ , portanto, uma oxidação. Já no elemento B, deve ocorrer a conversão de  $Fe^{3+}$  em  $Fe^{2+}$ , portanto, uma redução.



Portanto, o fluxo de elétrons ocorre do elemento A para o B. Porém, é importante nos lembrar que o sentido convencional de corrente elétrica é o inverso do fluxo de elétrons. Logo, ocorre de B para o A. Logo, o item I está certo.

Devemos escrever a reação global com cuidado para não confundir os íons presentes em cada célula.



Portanto, o coeficiente de ação de massas para essa reação é:

$$Q = \frac{[Fe^{3+}(A)][Fe^{2+}(B)]}{[Fe^{2+}(A)][Fe^{3+}(B)]} = \frac{[Fe^{3+}(A)]/[Fe^{2+}(A)]}{[Fe^{3+}(B)]/[Fe^{2+}(B)]}$$

Como o potencial padrão da pilha é nulo ( $E^0 = 0$ ), a corrente se anulará quando o coeficiente de ação de massas for igual a 1. É possível ver essa informação diretamente da Equação de Nernst.

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

No equilíbrio, o potencial da pilha será nulo. Portanto, podemos escrever:



$$0 = 0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \therefore \ln Q = 0$$

$$\therefore Q = 1$$

Portanto, no equilíbrio, tem-se:

$$\frac{\frac{[Fe^{3+}(A)]}{[Fe^{2+}(A)]}}{\frac{[Fe^{3+}(B)]}{[Fe^{2+}(B)]}} = 1$$

Portanto, de fato, as razões entre as concentrações  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  nos dois eletrodos são iguais. Logo, a afirmação II está correta.

Sobre a afirmação III, note que, na célula A, os íons  $Fe^{2+}$  são consumidos, portanto, no equilíbrio, a sua concentração será menor que a inicial, não maior. Logo, a afirmação III está correta.

Em relação ao item IV, devemos voltar à equação de Nernst. Primeiramente, calcularemos o coeficiente de ação de massas.

$$Q = \frac{\frac{[Fe^{3+}(A)]}{[Fe^{2+}(A)]}}{\frac{[Fe^{3+}(B)]}{[Fe^{2+}(B)]}} = \frac{0,2/0,3}{0,3/0,2} = \frac{(0,2)^2}{(0,3)^2} = \frac{2^2}{3^2}$$

Na Equação de Nernst, temos que ocorre a migração de 1 mol de elétrons ( $n = 1$ ). Logo, vem:

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

$$E = 0 - \frac{0,059}{1} \ln \left( \frac{2^2}{3^2} \right)$$

Usando as propriedades do logaritmo da potência, temos que:

$$E = +0,118 \ln \left( \frac{3}{2} \right)$$

Portanto, o potencial da célula inicial não é maior, mas sim igual ao valor citado. À medida que a reação transcorre, a pilha descarrega, até que o potencial nulo. Portanto, o item IV está errado, já que o potencial é sempre menor ou igual ao valor citado.

Por fim, em relação ao item V, vimos que, somente quando a corrente elétrica se anula, é que as razões  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  se igualam nos dois elementos.

Assim, somente as afirmações I, II e III estão corretas.

**Gabarito: A**



A bateria de um drone é conhecida como bateria de lítio-polímero, cujas reações são representadas a seguir:



A depender da diferença de potencial a que a bateria esteja submetida, é possível a produção de compostos intermediários  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , em que  $0 < x \leq 1$ .

A respeito dessa bateria, são feitas as seguintes afirmações:

I – A bateria deve ter uma membrana que seja permeável a íons lítio.

II – No cátodo, o lítio sofre redução.

III – O número de oxidação do cobalto nos compostos  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  varia de +3 a +4.

IV – O acúmulo de  $\text{LiCoO}_2$  pode provocar a oxidação do lítio a  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Das afirmações acima, estão correta (s):

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

#### Comentários:

Vamos analisar as afirmações.

I – Observamos que o lítio é produzido no ânodo e consumido no cátodo. Portanto, os íons lítio precisam migrar do ânodo para o cátodo, logo, deve haver uma membrana semipermeável a esses íons na bateria. Afirmação correta.

II – No cátodo, o lítio tem número de oxidação +1 em todos os seus compostos. Na verdade, quem se reduz é o cobalto que passou de +4 em  $\text{CoO}_2$  para +3 em  $\text{LiCoO}_2$ . Afirmação incorreta.

III – Considerando que o nox do lítio é sempre igual a +1 e seja  $y$  o nox do cobalto. Dessa forma, o nox do cobalto em  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  é:

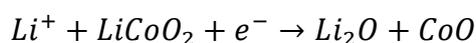
$$x + y + 2 \cdot (-2) = 0$$

$$x + y - 4 = 0$$

$$\therefore y = 4 - x$$

Como  $x$  está entre 0 e 1, temos que  $y$  está entre 3 e 4. Afirmação correta.

IV – De fato, pode haver a produção de óxido de lítio.



Porém, nessa situação, o lítio não sofreu oxidação nem redução. Seu nox permaneceu inalterado. Afirmação incorreta.

**Gabarito: B**



**84. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

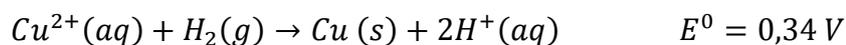
Um eletrodo de hidrogênio e platina, submetido a pressão parcial igual a 0,5 atm, é mergulhado em uma solução aquosa desconhecida, cujo pH se deseja determinar. Outro eletrodo de cobre metálico é mergulhado em uma solução aquosa 0,2 mol/L de sulfato de cobre. Sabendo que o potencial medido foi igual a 0,67 V, determine o pH da solução aquosa.

Dado:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) \quad E^{\circ} = 0,34\text{ V}$

- a) 1,3
- b) 1,9
- c) 2,6
- d) 3,8
- e) 5,0

**Comentários:**

Vamos escrever envolvidas na pilha.



Agora, vamos utilizar a equação de Nernst para relacionar o pH da solução aquosa com o potencial da solução aquosa.

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{2} \cdot \log\left(\frac{[\text{H}^{+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot P_{\text{H}_2}}\right)$$

$$0,67 = 0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log\left(\frac{[\text{H}^{+}]^2}{0,2 \cdot 0,5}\right)$$

$$0,67 = 0,34 - \frac{0,059}{2} \cdot \log\left(\frac{[\text{H}^{+}]^2}{0,1}\right)$$

$$0,67 - 0,34 = -\frac{0,059}{2} \cdot \log\left(\frac{[\text{H}^{+}]^2}{0,1}\right)$$

$$0,33 = -\frac{0,059}{2} \cdot \log\left(\frac{[\text{H}^{+}]^2}{0,1}\right)$$

$$\therefore \log\left(\frac{[\text{H}^{+}]^2}{0,1}\right) = -\frac{0,33}{2 \cdot (0,059)} = -2,80$$

Agora, vamos destrinchar o lado direito da equação usando as propriedades do logaritmo.

$$\log[\text{H}^{+}]^2 - \log(0,1) = -2,80$$

$$\log[\text{H}^{+}]^2 - (-1) = -2,80$$

$$\log[\text{H}^{+}]^2 + 1 = -2,80$$



$$\therefore \log[H^+]^2 = -2,80 - 1 = -3,80$$

Vamos calcular o logaritmo.

$$2. \log[H^+] = -3,80$$

$$\therefore \log[H^+] = -\frac{3,80}{2} = -1,90$$

E, por fim, vamos utilizar a definição de pH.

$$pH = -\log[H^+] = -(-1,90) = 1,90$$

**Gabarito: B**

### 85. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

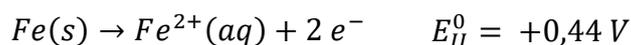
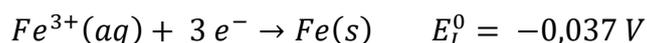
O íon  $Fe^{2+}$  apresenta um papel muito importante no metabolismo das células humanas, porém, o íon  $Fe^{3+}$  é o estado de oxidação mais comum do ferro na natureza. Por esse motivo, o íon  $Sn^{4+}$  é bastante utilizado para promover a redução do ferro em laboratório para aumentar o teor de  $Fe^{2+}$ . São conhecidos os seguintes potenciais de redução:



Calcule o  $\Delta G^0$  da reação de redução do ferro de +3 para +2 pelo  $Sn^{4+}$

#### Comentários

Como a reação pedida envolve a redução  $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ , precisamos obter o potencial desse eletrodo. Foram dados os seguintes potenciais:



A tentação de somar as duas reações e somar seus potenciais padrão é grande. Porém, devemos nos lembrar que, como o potencial é uma grandeza intensiva, tal operação é impossível. Para isso, precisamos recorrer a uma grandeza extensiva que se relaciona, como a Energia Livre de Gibbs, para a qual vale a Lei de Hess.

$$\Delta G_{III}^0 = \Delta G_I^0 + \Delta G_{II}^0$$

Agora, vamos relacionar a variação da Energia Livre de Gibbs ao potencial padrão de cada eletrodo.

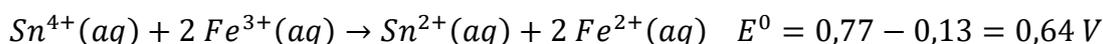
$$-1. F. E_{III}^0 = -3. F. E_I^0 - 2. F. E_{II}^0$$

Simplificando por  $(-F)$  temos:

$$E_{III}^0 = 3. E_I^0 + 2. E_{II}^0$$

$$E_{III}^0 = 3. (-0,037) + 2. (0,44) = -0,111 + 0,88 = +0,77 V$$

Dessa forma, a pilha formada entre o ferro e o estanho é:



Na reação acima, multiplicamos a reação de redução do ferro por 2 para equilibrar o número de elétrons ganhos com o número de elétrons perdidos. Esse procedimento não afeta o potencial do eletrodo.

Dessa forma, a variação de Energia Livre de Gibbs padrão da reação é:

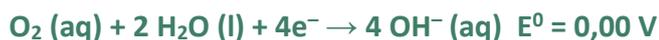
$$\Delta G = -nFE^{\circ} = -2 \cdot 96500 \cdot 0,64 = -123700 J/mol = -123,7 kJ/mol$$

**Gabarito: -123,7 kJ/mol**

---

### 86. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A medida do potencial de redução da água do aquário é uma medida muito importante, pois se relaciona com a quantidade de oxigênio dissolvido na água. Sabendo que o potencial de redução da água de um aquário é igual a 300 mV medido em relação ao seguinte eletrodo padrão:



Sabendo que o pH da água do aquário é igual a 8,3, determine a concentração em mg/L de oxigênio dissolvido na água do aquário.

Dado:  $\log 2 = 0,30$ .

#### Comentários:

Segundo o enunciado, o pH da água do aquário é igual a 8,3. Isso significa que o pOH é:

$$pOH = 14 - 8,3 = 5,7$$

Podemos calcular, então, a concentração de íons hidroxila presentes na solução.

$$[OH^{-}] = 10^{-pOH} = 10^{-5,7} = 10^{0,3-6} = 10^{0,3} \cdot 10^{-6} = 2 \cdot 10^{-6} mol/L$$

Agora, vamos utilizar a Equação de Nernst.

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

$$0,300 = 0 - \frac{0,059}{4} \cdot \log Q$$

$$\therefore \log Q = -\frac{0,300 \cdot 4}{0,059} \cong -20$$

O coeficiente de ação de massas pode ser obtido como a razão entre as concentrações dos produtos e as concentrações dos reagentes. Assim, podemos escrever:

$$\frac{[OH^{-}]^4}{[O_2]} = 10^{-20}$$

$$\frac{(2 \cdot 10^{-6})^4}{[O_2]} = 10^{-20}$$



$$\frac{16 \cdot 10^{-24}}{[O_2]} = 10^{-20}$$

$$\therefore [O_2] = \frac{16 \cdot 10^{-24}}{10^{-20}} = 16 \cdot 10^{-4}$$

Para calcular a concentração em massa, devemos multiplicar pela massa molar de oxigênio.

$$M_{O_2} = 2 \cdot 16 = 32 \text{ g/mol}$$

$$\therefore C(O_2) = 32 \cdot 16 \cdot 10^{-4} = 512 \cdot 10^{-4} = 51,2 \cdot 10^{-3} = 51,2 \text{ mg/L}$$

**Gabarito: 51,2 mg/L**

### 87. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma pilha é construída por duas soluções aquosas de 100 mL com concentração igual a 1 mol/L de sulfato de cobre e dois eletrodos de cobre. Para induzir a uma diferença de potencial, de modo a promover a deposição de cobre metálico praticamente puro sobre um dos eletrodos, são injetados 100 mL de uma solução aquosa de amônia 5,0 mol/L. A amônia reage com o cobre por complexação formando o íon complexo  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ , observando-se uma diferença de potencial igual a 0,295 V. Determine a constante de formação

- a)  $1 \cdot 10^9$
- b)  $4 \cdot 10^9$
- c)  $8 \cdot 10^9$
- d)  $4 \cdot 10^{10}$
- e)  $8 \cdot 10^{10}$

### Comentários

Vamos escrever o potencial do eletrodo pela Equação de Nernst.

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{[Cu^{2+}]_A}{[Cu^{2+}]_B} \right)$$

Note que o eletrodo padrão tem potencial igual a zero, pois é formado por duas soluções do mesmo metal. A diferença de potencial somente aparece, porque a concentração de cobre na solução A é drasticamente reduzida. O cobre ganha ou perde dois elétrons na sua oxirredução ( $n = 2$ ).

$$0,295 = 0 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{[Cu^{2+}]_A}{1} \right)$$

$$0,295 = - \frac{0,059}{2} \cdot \log([Cu^{2+}]_A)$$

Com isso, podemos calcular a concentração de cobre no eletrodo afetado pela amônia.

$$\log([Cu^{2+}]_A) = - \frac{0,295 \cdot 2}{0,059} = -5,2 = -10$$

Extraindo o logaritmo, temos:

$$[Cu^{2+}]_A = 10^{-10} \text{ mol/L}$$



A concentração de cobre no eletrodo A foi afetada pela reação com formação do íon complexo fornecido no enunciado. Considerando que a concentração final de cobre foi muito pequena, concluímos que praticamente todo o cobre inicial reagiu.

Para calcularmos a concentração inicial de cobre, devemos nos lembrar que, ao misturar as duas soluções de cobre e amônia, aconteceu o efeito de diluição, reduzindo as concentrações de ambas à metade.

	$Cu^{2+}(aq)$	+	$4 NH_3(aq)$	→	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$
<b>início</b>	0,5		2,5		0
<b>reage</b>	~0,5		2		0,5
<b>Equilíbrio</b>	$10^{-10}$		0,5		0,5

Logo, a constante de formação do íon complexo será:

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = \frac{0,5}{(10^{-10}) \cdot (0,5)^4} = \frac{1}{(0,5)^3 \cdot 10^{-10}} = 8 \cdot 10^{10}$$

**Gabarito: D**

### 88. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O ácido nítrico é um poderoso agente corrosivo para diversos metais. Para o estudo do poder de corrosão desse ácido, considere os seguintes dados:

**Potenciais de Redução dos Metais:**



**Equações de Redução do Ácido Nítrico**



**Considere, ainda, as reações de hidrólise:**



A respeito dessa situação, são feitas as seguintes afirmações:

I – A reação produzirá  $NO_2$  quando a concentração de ácido nítrico for superior a  $10^{-2}$  mol/L.

II – O cobre só pode ser corroído por uma solução de ácido nítrico pura com pH superior a 3,5.

III – A oxidação de metais por ácido nítrico é acompanhada pela liberação de gás hidrogênio.



IV – Uma solução de nitrato de potássio  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  é capaz de oxidar o ferro, mas não o cobre.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S):

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

**Comentários**

Vamos analisar as afirmações.

I – Vamos calcular as variações

$2 H^+(aq) + NO_3^-(aq) + e^- \rightarrow NO_2(g) + H_2O(l)$	$Q_1 = \frac{P_{NO_2}}{[H^+]^2[NO_3^-]}$
$4 H^+(aq) + NO_3^-(aq) + 3 e^- \rightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	$Q_2 = \frac{P_{NO}}{[H^+]^4[NO_3^-]}$

Em uma solução de ácido nítrico pura, teremos  $[H^+] = [NO_3^-] = x$ . Então, considerando o eletrodo padrão, podemos escrever:

$2 H^+(aq) + NO_3^-(aq) + e^- \rightarrow NO_2(g) + H_2O(l)$	$Q_1 = \frac{P_{NO_2}}{[H^+]^2[NO_3^-]} = \frac{1}{x^3}$
$4 H^+(aq) + NO_3^-(aq) + 3 e^- \rightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	$Q_2 = \frac{P_{NO}}{[H^+]^4[NO_3^-]} = \frac{1}{x^5}$

Podemos, assim, calcular os potenciais de ambas as reações.

$$E_1 = E_1^0 - \frac{0,059}{1} \cdot \log Q_1 = 0,96 - 0,059 \cdot \log\left(\frac{1}{x^3}\right) = 0,96 + 0,059 \cdot 3 \cdot \log(x)$$

$$E_2 = E_2^0 - \frac{0,059}{3} \cdot \log Q_2 = 0,80 - \frac{0,059}{3} \cdot \log\left(\frac{1}{x^5}\right) = 0,80 + 0,059 \cdot \frac{5}{3} \cdot \log(x)$$

Como queremos saber quando o gás  $NO_2$  será produzido, devemos impor a seguinte condição:

$$E_1 > E_2$$

$$0,96 + 0,059 \cdot 3 \cdot \log(x) > 0,80 + 0,059 \cdot \frac{5}{3} \cdot \log(x)$$

$$0,059 \cdot 3 \cdot \log(x) - 0,059 \cdot \frac{5}{3} \cdot \log(x) > 0,80 - 0,96$$

$$0,059 \cdot \left[3 - \frac{5}{3}\right] \cdot \log(x) > -0,16$$



$$0,059 \cdot \left[ \frac{9}{3} - \frac{5}{3} \right] \cdot \log(x) > -0,16$$

$$0,059 \cdot \frac{4}{3} \cdot \log(x) > -0,16$$

$$\therefore \log(x) > \frac{3}{4} \cdot \frac{-0,16}{0,059} \cong -2$$

Como o  $x$  representa a concentração de nitrato e de íons  $H^+$ , podemos escrever:

$$\therefore [NO_3^-] > 10^{-2}$$

Afirmção correta.

II – Observe que, para  $pH < 2$ , devemos utilizar a segunda reação. Dessa forma, podemos escrever:

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	$E^0 = 0,34 V$
$4 H^+(aq) + NO_3^-(aq) + 3 e^- \rightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	$E_2 = 0,80 + 0,059 \cdot \frac{5}{3} \cdot \log(x)$

Para que o ácido nítrico seja capaz de oxidar o cobre, devemos

$$0,80 + 0,059 \cdot \frac{5}{3} \cdot \log(x) > 0,34$$

$$0,059 \cdot \frac{5}{3} \cdot \log(x) > 0,34 - 0,80$$

$$0,059 \cdot \frac{5}{3} \cdot \log(x) > -0,56$$

$$\therefore \log(x) > \frac{3}{5} \cdot \frac{(-0,56)}{0,059} \cong -5,7$$

Como a concentração  $x$  é igual à própria concentração de íons  $H^+$ , podemos escrever;

$$pH = -\log(x) = 5,7$$

III – Observe que o ácido nítrico é um agente oxidante, e a produção de  $H_2$  acontecer por uma redução. Logo, o ácido nítrico não poderia causar a produção de  $H_2$ . Da mesma forma, o cobre, que é um agente redutor, também não poderia ocasionar a produção de  $H_2$ , porque o potencial de redução do cobre é superior. Logo, não há produção de  $H_2$ . Afirmação incorreta.

IV – Vamos calcular o potencial dessa solução em ambas as reações.

$$E_1 = E_1^0 - \frac{0,059}{1} \cdot \log Q_1 = 0,96 - 0,059 \cdot \log \left( \frac{P_{NO_2}}{[H^+]^2 [NO_3^-]} \right)$$

$$E_1 = 0,96 - 0,059 \cdot \log \left( \frac{1}{[H^+]^2 [NO_3^-]} \right) = 0,96 - 0,059 \cdot 2 \cdot pH + 0,059 \cdot \log [NO_3^-]$$

Façamos o mesmo com a segunda reação.

$$E_2 = E_2^0 - \frac{0,059}{1} \cdot \log Q_1 = 0,80 - 0,059 \cdot \log \left( \frac{P_{NO}}{[H^+]^4 [NO_3^-]} \right)$$

$$E_2 = 0,80 - 0,059 \cdot \log \left( \frac{1}{[H^+]^4 [NO_3^-]} \right) = 0,80 - 0,059 \cdot 4 \cdot pH + 0,059 \cdot \log [NO_3^-]$$

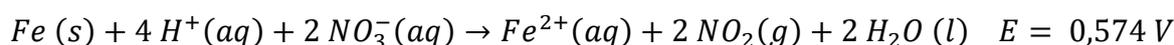
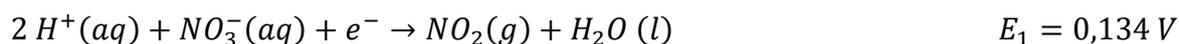


Na equação de Nernst, devemos notar que, como o nitrato de potássio é um sal de hidrólise neutra, o pH da solução é igual a 7. Então, temos:

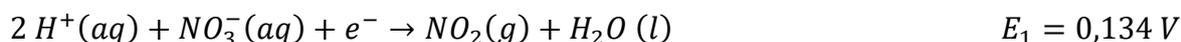
$$E_1 = 0,96 - 0,059.2.7 + 0,059.0 = 0,134 V$$

$$E_2 = 0,80 - 0,059.4.7 + 0,059.0 = -0,852 V$$

Portanto, a solução em estudo pode oxidar o ferro pela equação de redução (I), mas não pode oxidar o cobre, porque o seu potencial de redução é inferior ao do cobre.



Façamos o mesmo com a reação do cobre e vejamos que não é espontânea

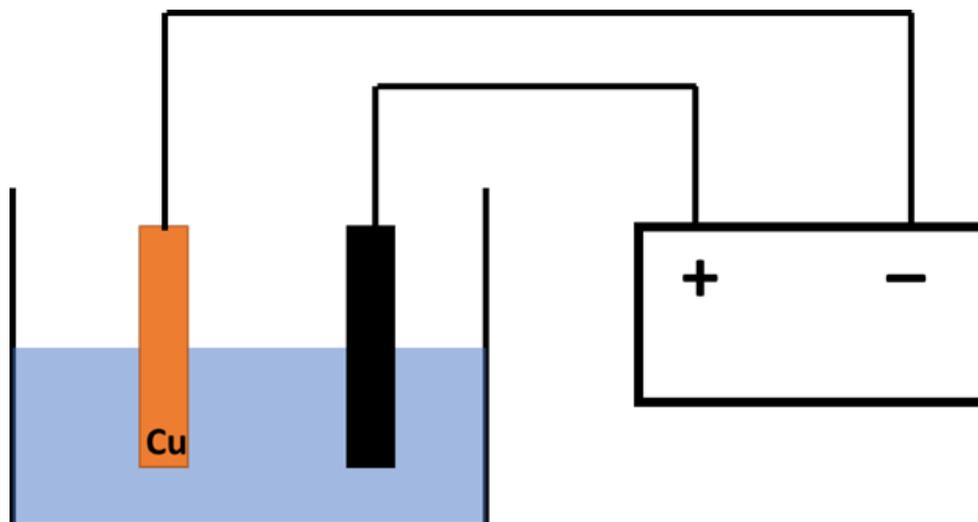


Afirmção correta.

**Gabarito: C**

### 89. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um eletrodo de cobre metálico e um eletrodo de grafite são mergulhados em uma solução aquosa de cloreto de ferro (II), de modo a provocar a eletrólise da solução até que a solução perdesse a cor.



**Dados:**



Assinale a alternativa que indica a substância presente na solução aquosa final:

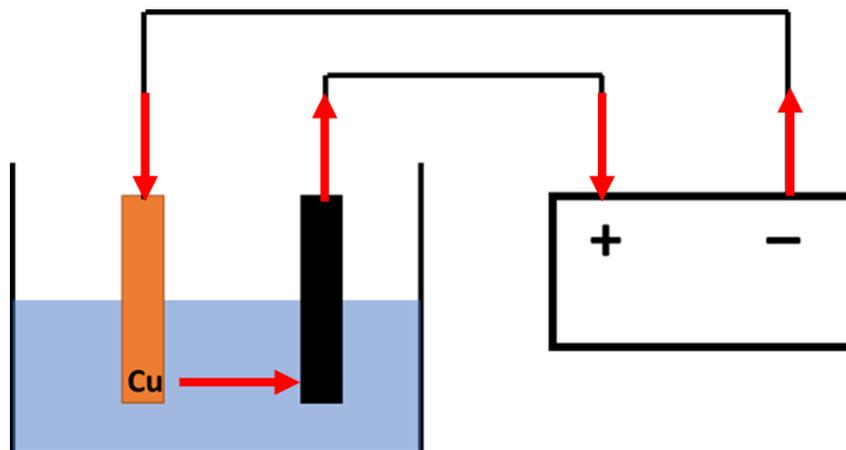
a) Cloreto de ferro (II).



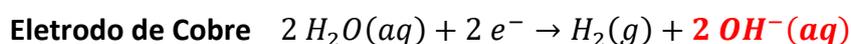
- b) Carbonato de ferro (II).
- c) Gás carbônico.
- d) Ácido clorídrico.
- e) Hidróxido de ferro (II).

### Comentários

Em uma bateria, os elétrons fluem do polo negativo para o polo positivo. Dessa forma, o fluxo de elétrons, ocorrerá conforme indicado a seguir.



No eletrodo de cobre, ocorrerá a redução. Haverá a disputa entre os íons  $H^+$  da água e os íons ferro. Como o ferro é mais reativo, ele permanece em solução.



Do outro lado, no eletrodo de grafite, ocorrerá a oxidação. Como a grafite é inerte, competirão pela oxidação o cloreto e a água. Nesse caso, o cloreto se oxida, pois é um ânion não oxigenado.



Dessa forma, permanecem em solução os íons  $Fe^{2+}$  e  $OH^-$ . Logo, a solução final será composta de hidróxido de ferro (II).

**Gabarito: E**

### 90. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma forma muito eficiente de produzir o cobre metálico praticamente puro é por meio de um eletrodo de concentração, que consiste em um eletrodo de cobre mergulhado em duas soluções aquosas de sulfato de cobre.

Em uma indústria, foi construída uma pilha com 500 mL de uma solução aquosa de sulfato de cobre 1 mol/L no béquer A e 100 mL da mesma solução no béquer B. Ao béquer B, foi adicionada uma 400 mL de uma solução aquosa 1,25 mol/L de amônia.

Sabendo que o cobre reage com a amônia por meio da seguinte reação de complexação:



Assinale a alternativa que indica a diferença de potencial surgida entre os dois eletrodos:



- a) 0,27 V
- b) 0,32 V
- c) 0,45 V
- d) 0,54 V
- e) 0,64 V

**Comentários**

Ao misturar as duas soluções no béquer B, ocorrerá uma diluição.

$$[Cu^{2+}]_0 = \frac{1}{5} = 0,2 \text{ mol/L}$$

$$[NH_3]_0 = \frac{4}{5} \cdot 1,25 = 1 \text{ mol/L}$$

Como a constante de equilíbrio da reação é muito grande, praticamente todo o íon  $Cu^{2+}$  é consumido na reação. Dessa forma, podemos escrever:

	$Cu^{2+}$	+	$4 NH_3$	→	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
<b>Início</b>	0,2 mol/L		1 mol/L		–
<b>Reage</b>	0,2 mol/L		0,8 mol/L		0,2 mol/L
<b>Equilíbrio</b>	~0		~0,2 mol/L		0,2 mol/L

Agora, podemos calcular a concentração de íons cobre final na solução:

$$K = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4} = \frac{0,2}{[Cu^{2+}] \cdot (0,2)^4} = 10^{13}$$

$$\therefore [Cu^{2+}] = 10^{-13} \cdot \frac{0,2}{(0,2)^4} = \frac{10^{-13}}{(0,2)^3} = \frac{1}{8} \cdot \frac{10^{-13}}{10^{-3}} = \frac{1}{8} \cdot 10^{-10}$$

Agora, podemos calcular o potencial do sistema pela Equação de Nernst, observando que o potencial padrão é nulo, pois, em ambos os lados, temos cobre.

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{[Cu^{2+}]_B}{[Cu^{2+}]_A} \right)$$

$$E = 0 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{\frac{1}{8} \cdot 10^{-10}}{1} \right) = \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{10^{-10}}{8} \right)$$

$$E = \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{10^{-10}}{8} \right) = \frac{0,059}{2} \cdot [-10 - 3,0,3] = \frac{0,059}{2} \cdot (-10,9) = 0,32155 \text{ V}$$

**Gabarito: B**

**91. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**



A água régia é uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico concentrados. Ela é capaz de dissolver muitos metais nobres, como ouro.



Considerando os potenciais de redução acima, explique por que a água régia é capaz de dissolver o ouro.

### Comentários

Podemos estudar a reação que ocorre entre o ouro e o ácido nítrico na presença dos íons cloreto derivados do ácido clorídrico.

<b>oxidação</b>	$\text{Au}(\text{s}) + 4 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{AuCl}_4^{-}(\text{aq}) + 4 \text{e}^{-}$	$E^{\circ} = -1,00 \text{ V}$
<b>redução</b>	$\text{NO}_3^{-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^{-} \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E^{\circ} = 0,96 \text{ V}$

Podemos balancear as equações de oxirredução acima usando o princípio de que o número de elétrons ganhos deve ser igual ao número de elétrons perdidos. Assim, podemos multiplicar a primeira equação por 3 e a segunda por 4. Ao fazer isso, o potencial não se altera.

$3 \text{Au}(\text{s}) + 12 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{AuCl}_4^{-}(\text{aq}) + 12 \text{e}^{-}$	$E^{\circ} = -1,00 \text{ V}$
$4 \text{NO}_3^{-}(\text{aq}) + 16 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 12 \text{e}^{-} \rightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E^{\circ} = 0,96 \text{ V}$
$3 \text{Au}(\text{s}) + 4 \text{NO}_3^{-}(\text{aq}) + 12 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) + 16 \text{H}^{+}(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{AuCl}_4^{-}(\text{aq}) + 4 \text{NO}(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$E^{\circ} = -0,04 \text{ V}$

Embora o potencial padrão da reação seja negativo, ele pode ser alterado pela Equação de Nernst. Em especial, quando a concentração de íons  $\text{AuCl}_4^{-}$  for muito pequena, o equilíbrio se desloca para a esquerda, aumentando o potencial da reação.

**Gabarito: discursiva**

### 92. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um dispositivo eletroquímico pode ser utilizado para a medida do produto de solubilidade de sais pouco solúveis. Para isso, construiu-se uma pilha com dois lados: o primeiro foi um eletrodo de cobre imerso em uma solução 0,1 mol/L de  $\text{Cu}^{2+}$ ; o segundo foi um eletrodo de zinco imerso em uma solução 0,1 mol/L de  $\text{Zn}^{2+}$ .

No primeiro eletrodo, foi borbulhada uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{S}$ . Sabendo que o pH da solução foi mantido igual a 7 e que, na solução saturada de  $\text{H}_2\text{S}$ , a concentração do gás dissolvida é igual a 0,1 mol/L, determine o produto de solubilidade do  $\text{CuS}$ .

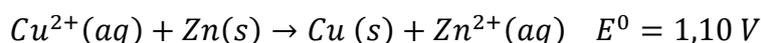
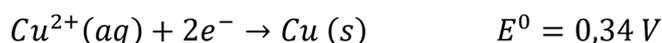
Sabendo que a força eletromotriz da pilha medida foi igual a 0,67 V, em que o eletrodo de cobre serviu como cátodo, determine o produto de solubilidade do  $\text{K}_{\text{PS}}$ .

Dados:  $\text{Ka}_1 = 10^{-7}$ ;  $\text{Ka}_2 = 10^{-15}$ ;  $\log 2 = 0,30$ .



### Comentários

Como a pilha é formada com o cobre no cátodo, o cobre se reduz. Assim, podemos calcular o potencial padrão da pilha em estudo.



A expressão do coeficiente de ação de massas pode ser obtido como a razão entre a concentração dos produtos e a concentração dos reagentes.

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Pela Equação de Nernst, podemos estabelecer que o potencial da pilha é:

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

$$0,64 = 1,10 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$$

$$0,64 - 1,10 = -\frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$$

$$-0,46 = -\frac{0,059}{2} \cdot \log \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$$

A partir daí, podemos calcular o logaritmo da razão entre as concentrações dos íons.

$$\therefore \log \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) = \frac{0,46 \cdot 2}{0,059} = 15,6$$

Dessa forma, a razão da concentração dos íons é:

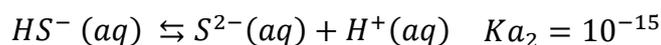
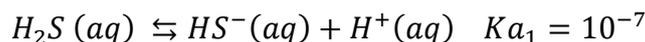
$$\therefore \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{15,6} = 10^{15} \cdot 10^{0,6} = 2^2 \cdot 10^{15} = 4 \cdot 10^{15}$$

Como a concentração dos íons zinco é igual a 1 mol/L, temos:

$$\therefore \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 4 \cdot 10^{15}$$

$$\therefore [\text{Cu}^{2+}] = \frac{1}{4 \cdot 10^{15}} = 0,25 \cdot 10^{-15} = 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L}$$

Agora, vamos calcular a concentração dos íons sulfeto na solução saturada com pH = 7. De acordo com o enunciado, a concentração de H<sub>2</sub>S é 0,1 mol/L. Podemos calcular a concentração de sulfeto em função do pH.



Vamos escrever as definições das constantes de ionização do  $H_2S$ :

$$K_{a_1} = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} = 10^{-7}$$

$$K_{a_2} = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} = 10^{-15}$$

Podemos multiplicar as duas constantes de ionização:

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} \cdot \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]} = \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]^2}{[H_2S]} = 10^{-7} \cdot 10^{-15}$$

Dessa forma, o produto que relaciona a concentração do íon sulfeto, dos íons  $H^+$  e  $H_2S$  é:

$$\frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]^2}{[H_2S]} = 10^{-7} \cdot 10^{-15} = 10^{-22}$$

Como a concentração dos íons  $H^+$  é igual a  $10^{-7}$  mol/L, temos:

$$\frac{[S^{2-}] \cdot (10^{-7})^2}{0,1} = 10^{-22}$$

$$\therefore [S^{2-}] = \frac{10^{-22}}{10^{-14}} \cdot 0,1 = 10^{-22-1+14} = 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Dessa forma, o produto de solubilidade do sal desejado é:

$$K_{PS} = [Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{-9} = 2,5 \cdot 10^{-25}$$

**Gabarito:  $2,5 \cdot 10^{-25}$**

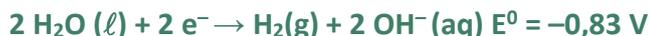
### 93. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

As pilhas alcalinas são bastante utilizadas em equipamentos que exigem trabalho contínuo e duradouro, como relógios de pulso e calculadoras eletrônicas. Uma das pilhas mais usadas é a de níquel/cádmio.

Considere uma pilha de níquel-cádmio operando nas condições padrão. Ela é constituída por dois eletrodos imersos numa pasta de hidróxido de potássio.



A dissociação da água pode ser observada pelo e feito das seguintes semirreações:



Sejam feitas as seguintes afirmações a respeito dessa bateria:

I – O potencial da célula é independente do pH.

II – Se a bateria for armazenada carregada, há um risco bem maior de se produzir gás oxigênio do que gás hidrogênio, causando estufamento da bateria.



III – Recarregar a bateria é também um processo que pode contribuir para o seu estufamento.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

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

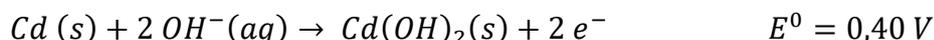
### Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – Vamos escrever a reação da pilha alcalina. Observe que, como o potencial de redução do NiOOH é maior, essa espécie química é a que se reduz. O cádmio se oxida e, portanto, o potencial da reação deve ter o sinal invertido.

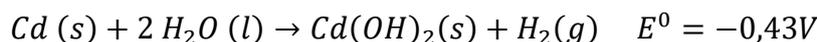
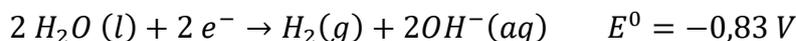


Para obter a reação balanceada, podemos multiplicar a primeira reação por 2. Ao fazer isso, não mexemos no potencial.

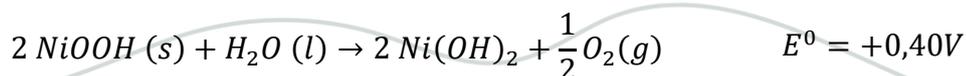
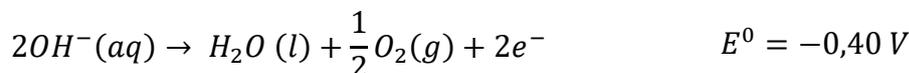


Observe que a reação não envolve nenhuma espécie dissolvida, portanto, o coeficiente de ação de massas da reação é igual a 1. Logo, realmente, o potencial da pilha é igual a 1,20 V. Afirmação correta.

II – Observe que o cádmio tem um potencial de oxidação. Logo, ele é capaz de reduzir a água.



Dessa forma, o potencial padrão é negativo e muito baixo. Agora, vejamos que o níquel tem um potencial de redução. Logo, é capaz de oxidar a água.





Portanto, a reação que produz oxigênio realmente tem potencial positivo e mais elevado. Logo, é mais fácil haver a liberação de gás oxigênio. Afirmação correta.

III – A recarga da bateria pode contribuir para a eletrólise da água, logo, produzir os gases hidrogênio e oxigênio.

Dessa forma, é preciso tomar cuidado com o bom uso das baterias. Afirmação correta.

**Gabarito: E**

**94. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Um dispositivo eletroquímico foi construído nas CNTP com um eletrodo de prata imerso em uma solução aquosa de sulfato de sódio em que havia um precipitado de cloreto de prata disperso.

A fim de reduzir o precipitado, construiu-se um segundo eletrodo de platina e hidrogênio, cuja pressão parcial é mantida constante e igual a 1 bar, e ele foi imerso em outra solução aquosa de sulfato de sódio.

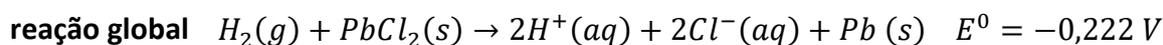
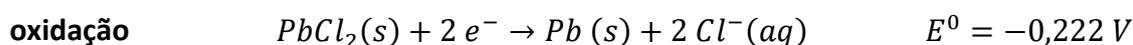
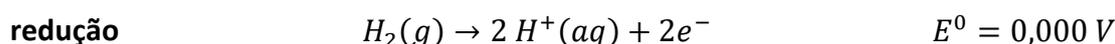


Determine o pH final da solução.

- a) 1,88
- b) 2,82
- c) 3,76
- d) 4,54
- e) 5,64

**Comentários**

Vamos escrever a reação entre os dois eletrodos.



Observe que, como os íons  $H^+$  e  $Cl^-$  são produzidos na proporção 1:1 na reação, as suas concentrações são iguais.

Pela Equação de Nernst, temos:

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

Substituindo os valores nas CNTP, temos:

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

A expressão do coeficiente de ação de massas para a reação global da pilha é:

$$Q = \frac{[H^+]^2[Cl^-]^2}{P_{H_2}} = \frac{[H^+]^4}{1} = [H^+]^4$$



No equilíbrio, o potencial da pilha será igual a zero.

$$0 = -0,222 - \frac{0,059}{2} \cdot \log[H^+]^4$$

Usando a definição de pH, temos:

$$0 = -0,222 + \frac{0,059}{2} \cdot 4pH$$
$$\therefore 0,222 = 0,059 \cdot 2pH \therefore pH = \frac{0,222}{2 \cdot 0,059} = 1,88$$

**Gabarito: A**

## 8. Referências

- [1] S. Merkulov, "Shutterstock," [Online]. Available: <https://www.shutterstock.com/pt/image-vector/voltaic-pile-555594463>. [Acesso em 22 Agosto 2019].
- [2] C. A. Ronan, História Ilustrada da Ciência da Universidade de Cambridge, Vol. III - Da Renascença à Revolução Científica, São Paulo: Círculo do Livro, 1987, p. 120.
- [3] J. B. Russell, Química Geral, Pearson, 2000.
- [4] J. Fogaça, "Brasil Escola," [Online]. Available: <http://www.brasilecola.com/quimica/acidos-sulfonicos.htm>. [Acesso em 25 Agosto 2015].



## 9. Considerações Finais

Chegamos ao final de mais uma aula, em que tratamos um dos assuntos mais importantes para a sua prova.

Não hesite em me contactar para tirar suas dúvidas, porque você está se preparando para um certame em que a matéria é cobrada em um nível muito grande de detalhes.