

Eletroquímica

1. Dadas as reações de meia célula:

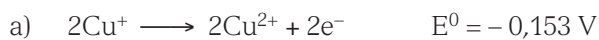


pede-se:

- escrever a equação que representa a reação global da célula;
- calcular o potencial de eletrodo global (E°); e
- calcular a energia livre para reação (ΔG°), considerando que 1 mol de elétrons percorreu a célula eletroquímica.

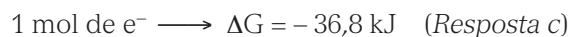
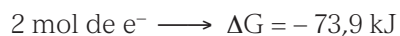
Dado: $F = 96500 \text{ C}$

Resolução:

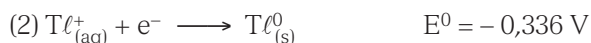
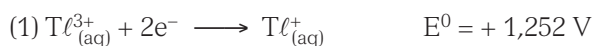


b) $E^{\circ} = 0,383 \text{ V}$ (Resposta b)

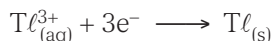
c) $\Delta G = -nFE^{\circ} = -2 \times 96500 \text{ C} \times 0,383 \text{ V} = -73,9 \times 10^3 \text{ J} = -73,9 \text{ kJ}$



2. Dadas os potenciais “standard” de eletrodo:



Calcule o valor do potencial “standard” de eletrodo da reação



Resolução:

Cálculo das energias livres das semi-reações (1) e (2):

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

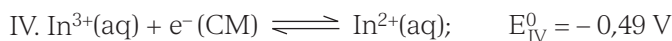
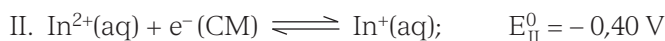
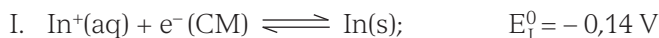
$$(1) \Delta G (\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^{+}) = -2 \times 96500 \text{ C} \times 1,252 \text{ V} = -2,42 \times 10^5 \text{ J}$$

$$(2) \Delta G (\text{Tl}^{+}/\text{Tl}^0) = -1 \times 96500 \text{ C} \times (-0,336 \text{ V}) = +0,324 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\Delta G (\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^0) = -2,42 \times 10^5 \text{ J} + 0,324 \times 10^5 \text{ J} = -2,1 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad \therefore E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} = -\frac{(-2,1 \times 10^5 \text{ J})}{3 \times 96500 \text{ C}} = 0,72 \text{ V} \quad (\text{Resposta})$$

3. (ITA) Considere os eletrodos representados pelas semi-equações químicas seguintes e seus respectivos potenciais na escala do eletrodo de hidrogênio (E^0) e nas condições-padrão:



Assinale a opção que contém o valor correto do potencial-padrão do eletrodo representado pela semi-equação



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

Resolução:

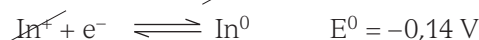
$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G_{\text{I}} = -1 \times 96500 \text{ C} \times (-0,14 \text{ V}) = 13510 \text{ J}$$

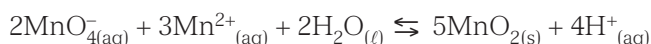
$$\Delta G_{\text{II}} = -1 \times 96500 \text{ C} \times (-0,40 \text{ V}) = 38600 \text{ J}$$

$$\Delta G_{\text{III}} = -2 \times 96500 \text{ C} \times (-0,44 \text{ V}) = 84920 \text{ J}$$

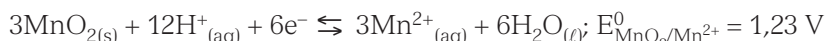
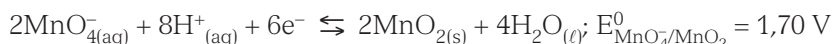
$$\Delta G_{\text{IV}} = -1 \times 96500 \text{ C} \times (-0,49 \text{ V}) = 47285 \text{ J}$$



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

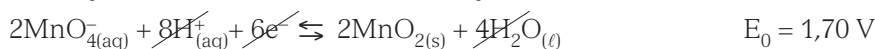
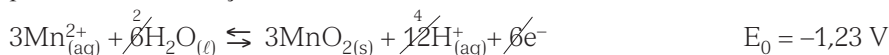


São dadas as semiequações químicas e seus respectivos potenciais elétricos na escala do eletrodo de hidrogênio, nas condições-padrão:



Resolução:

Os elétrons saem da semi-reação de menor potencial de redução ($1,23 \text{ V}$) e entram na semi-reação de maior potencial de redução ($1,70 \text{ V}$)



Aplicação da equação da lei de Nernst:

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

Q = quociente do equilíbrio

n = coeficiente de (e^-) na equação do equilíbrio químico.

Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio ($E = 0$) e $Q = K$ (constante de equilíbrio). Portanto:

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

$$E^0 = 0,47 \text{ V}$$

$$n = 6 \text{ elétrons}$$

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

$$\log K = \frac{0,47 \times 6}{0,059} \approx 48$$

$$k = 10^{48} \quad (\text{Resposta})$$

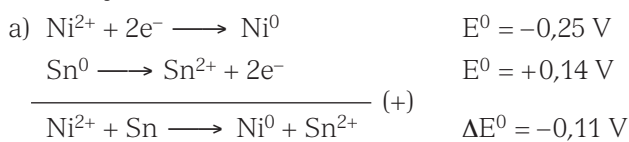
5. (IME) Para se recuperar o níquel, em sua forma metálica, de uma solução contendo íons Ni^{2+} , introduziu-se na mesma uma barra de estanho metálico. Responda:

- a) o processo descrito pode ocorrer sem a participação de um agente externo ao meio reacional? Justifique.
b) qual a ordem de grandeza da constante de equilíbrio para a reação descrita no problema (a 27 °C)?

Dados: Potenciais padrão de redução a 27 °C.



Resolução:



$$\Delta E^0 < 0 \quad \therefore \text{ reação não espontânea.}$$

O processo descrito não pode ocorrer. (Resposta a)

- b) Cálculo da constante de equilíbrio K para a reação espontânea.



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log Q \quad (\text{Equação de Nernst})$$

No equilíbrio $E = 0$ e $Q = K$

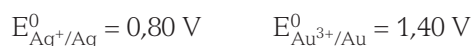
$$E^0 = \frac{0,0592}{n} \log K$$

$$\log K = \frac{E^0 n}{0,0592} = \frac{0,11 \times 2}{0,0592} = 3,7 \approx 4 \quad \therefore K \approx 10^4$$

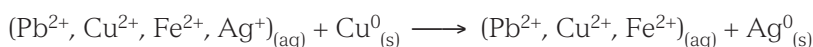
A ordem de grandeza é 10^4 . (Resposta b)

6. (ITA) Considere que certa solução aquosa preparada recentemente contém nitratos dos seguintes cátions: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} e Ag^+ .

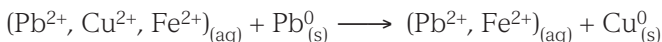
Descreva um procedimento experimental para separar esses íons, supondo que você dispõe de placas polidas dos seguintes metais puros: zinco, cobre, ferro, prata, chumbo e ouro e os instrumentos de vidro adequados. Descreva cada etapa experimental e apresente todas as equações químicas balanceadas.



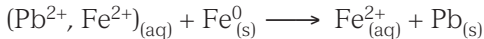
Resolução:



O Ag^0 se deposita sobre a placa de cobre, seprando-se da solução.

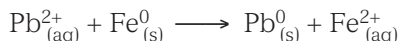
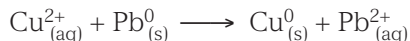
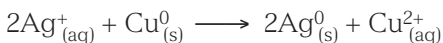


O Cu^0 se deposita sobre a placa de chumbo, separando-se da solução.

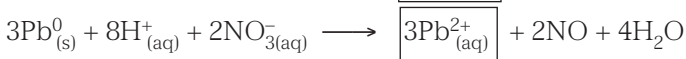
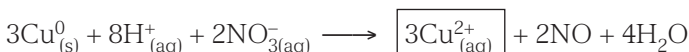


O $\text{Pb}_{(\text{s})}$ se deposita sobre a placa de fero, separando-se da solução.

As equações balanceadas das reações que ocorreram são:



No procedimento que acabamos de descrever não separamos os cátions Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ag^+ porque eles foram transformados nos respectivos metais (Pb^0 , Cu^0 , Ag^0). Uma vez separados os metais, eles podem voltar à forma iônica através de reações convenientes. Exemplo.



(Resposta: Toda a resolução)

7. (IME) Uma célula eletrolítica de eletrodos inertes, contendo 1,0 L de solução de ácido sulfúrico 30% em peso, operou sob corrente constante durante 965 minutos. Ao final da operação, retirou-se uma alíquota de 2,0 mL do eletrólito, a qual foi diluída a 50,0 mL e titulada com solução padrão 0,40 mol/L de hidróxido de sódio.

Sabendo-se que a titulação consumiu 41,8 mL da solução da base, determine a corrente que circulou pela célula. Considere que a massa específica da solução de ácido sulfúrico 30% em peso é 1,22 g/cm³ e a massa específica da água é 1,00 g/cm³. (H = 1; S = 32; O = 16)

Resolução:

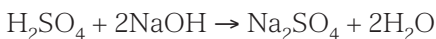
Na eletrólise há decomposição do H_2O e a quantidade de H_2SO_4 não se altera, aumentando então a concentração do H_2SO_4 durante a eletrólise.

$$\text{Massa de 1 L de solução inicial} = 1000 \text{ cm}^3 \times 1,22 \text{ g/cm}^3 = 1220 \text{ g}$$

$$1 \text{ L de sol. inicial} \longrightarrow 1220 \text{ g} \begin{cases} 1220 \times 0,3 = 366 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\ 1220 \times 0,7 = 854 \text{ g H}_2\text{O} \end{cases}$$

Cálculo da massa de H_2SO_4 em 2 mL de solução depois da eletrólise.

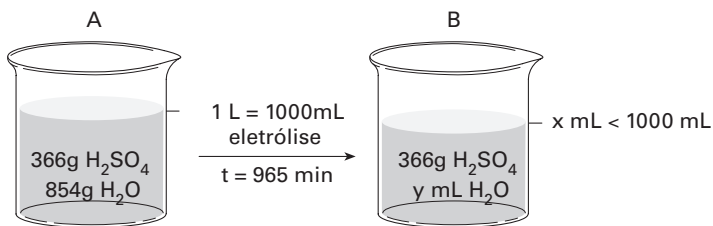
$$n_{\text{NaOH}} = 41,8 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,40 \text{ mol/L} = 16,72 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



$$1 \text{ mol} \quad 2 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{16,72 \times 10^{-3}}{2} = 8,36 \times 10^{-3} \text{ mol (em 2 mL)}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 8,36 \times 10^{-3} \times 98 = 0,819 \text{ g (em 2 mL)}$$



$$2 \text{ mL sol. B} \text{ ————— } 0,819 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

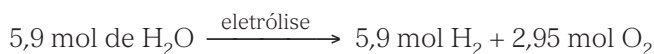
$$x \text{ mL sol. B} \text{ ————— } 366 \text{ g de H}_2\text{SO}_4$$

$$x = 893,8 \text{ mL de sol. B}$$

$$y = 1000 - 893,8 = 106,2 \text{ mL H}_2\text{O}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 106,2 \text{ mL} \times 1 \text{ g/mL} = 106,2 \text{ g}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{106,2}{18} = 5,9 \text{ mol de H}_2\text{O}$$



$$\begin{array}{ccc} 2 \text{ mol} & 1 \text{ mol} \\ 11,8 \text{ mol} & 5,9 \text{ mol} \end{array}$$

$$Q = 11,8 \text{ mol de e}^- \times 96500 \text{ C/mol de e}^- = 11,8 \times 96500 \text{ C}$$

$$i = \frac{Q}{t} = \frac{11,8 \times 96500}{965 \times 60} = 20 \text{ A (A = Ampere)} \quad (\text{Resposta})$$

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

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

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

a) 0,75.

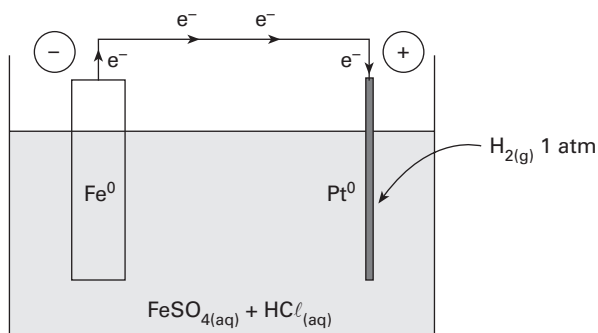
b) 1,50.

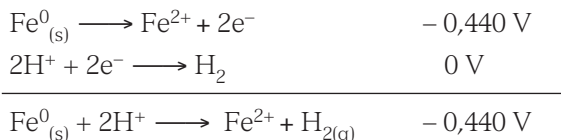
c) 1,75.

d) 2,50.

e) 3,25.

Resolução:





$$[\text{Fe}^{2+}] \text{ inicial} = 1,0 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] \text{ inicial} = x \text{ mol/L}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q \text{ (Equação da lei de Nernst)}$$

$$-0,292 = -0,440 - \frac{0,059}{2} \log Q \quad \therefore \log Q = -5 \quad \therefore Q = 10^{-5}$$

$$Q = \frac{P_{\text{H}_2} \times [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \quad \therefore \frac{1 \text{ atm} \times 1 \text{ mol L}^{-1}}{[\text{H}^+]^2} = 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 10^{-5} \quad \therefore [\text{H}^+] = \sqrt{10^{-5}} = 10^{-2,5}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 10^{-2,5} = 2,5 \quad (\text{Resposta d})$$

9. (ITA) Em um processo de eletrodeposição de níquel, empregou-se um eletrodo ativo de níquel e um eletrodo de cobre, ambos parcialmente imersos em uma solução aquosa contendo sais de níquel (cloreto e sulfato) dissolvidos, sendo este eletrólito tamponado com ácido bórico. No decorrer do processo, conduzido à temperatura de 55°C e pressão de 1 atm, níquel metálico depositou-se sobre a superfície do eletrodo de cobre.

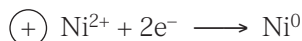
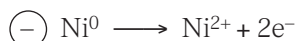
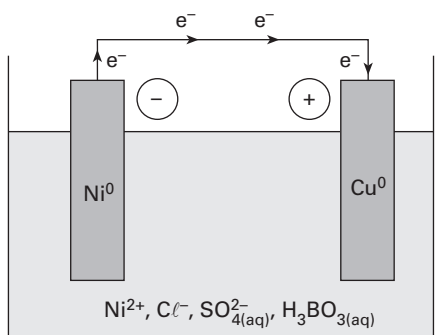
Considere que as seguintes afirmações sejam feitas:

- I. Ocorre formação de gás cloro no eletrodo de cobre.
- II. A concentração de íons cobre aumenta na solução eletrolítica.
- III. Ocorre formação de hidrogênio gasoso no eletrodo de níquel.
- IV. O ácido bórico promove a precipitação de níquel na forma de produto insolúvel no meio aquoso.

Com relação ao processo de eletrodeposição acima descrito, assinale a opção CORRETA.

- a) Todas as afirmações são verdadeiras.
- b) Apenas a afirmação IV é verdadeira.
- c) Apenas a afirmação III é falsa.
- d) Apenas as afirmações II e IV são falsas.
- e) Todas as afirmações são falsas.

Resolução:



O enunciado da questão diz: “níquel metálico depositou-se sobre a superfície do elemento de cobre”.

Análise das afirmações feitas no texto.

- I. Incorreto. No eletrodo de cobre há formação de Ni^0 .
- II. Incorreto. Não há íons de cobre (Cu^{2+}) na solução eletrolítica.
- III. Incorreto. No eletrodo de níquel há formação de íons Ni^{2+} .
- IV. Incorreto. De acordo com o texto da questão a função do H_3BO_3 é tamponar a solução (manter o pH do meio).

Resposta (e): todas as afirmações estão incorretas (são falsas).

10. Dados os potenciais padrão de redução:

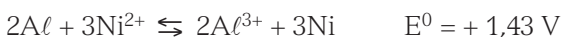
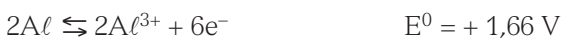


Calcule a voltagem da pilha



Resolução:

Quando representamos “concentração M” estamos nos referindo à “concentração mol/L”. O uso da letra M para indicar mol/L é muito usada na prática.



$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q \quad n = 6 \quad Q = \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Ni}^{2+}]^3} = \frac{5^2}{(5 \times 10^{-2})^3}$$

$$Q = \frac{1}{5 \times 10^{-6}} = 2 \times 10^5$$

$$E = 1,43 - \frac{0,059}{6} (\log 2 \times 10^5)$$

$$\log 2 = 0,3 \quad \therefore \log 2 \times 10^5 = \log 2 + \log 10^5 = 0,3 + 5 = 5,3$$

$$E = 1,43 - \frac{0,059}{6} \times 5,3 = 1,43 - 0,05 = 1,38 \text{ V}$$

Confirmação do resultado

$$[\text{Al}^{3+}] = 5,0 \text{ M} \rightarrow E = -1,66 - \frac{0,059}{3} \log \frac{1}{5,0} = -1,65 \text{ V}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = 0,05 \text{ M} \rightarrow E = -0,23 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,05} = -0,27 \text{ V}$$

$$E_{\text{pilha}} = -0,27 - (-1,65) = 1,38 \text{ V} \quad (\text{Resposta})$$

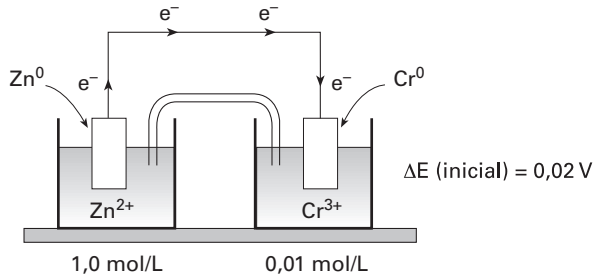
11. Dados os potenciais padrão de redução:



- a) Qual a voltagem e o sentido do fluxo de elétrons numa pilha padrão $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cr}^{3+} | \text{Cr}$?
- b) Qual a voltagem e o sentido do fluxo de elétrons numa pilha $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} 1,0\text{mol/L} || \text{Cr}^{3+} 0,01 \text{ mol/L} | \text{Cr}$?

Resolução:

a) $\Delta E^0 = -0,74 - (-0,76) = 0,02 \text{ V}$

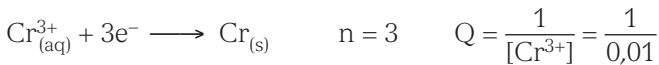


O sentido do fluxo de elétrons é sempre no eletrodo de menor E^0 para o de maior E^0 , portanto, do Zn para o Cr.



b) Cálculo do potencial de redução do Cr/Cr³⁺ 0,01 mol/L

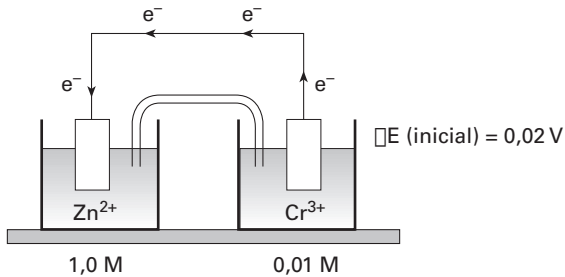
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q \quad (\text{Equação de Nernst})$$



$$E = -0,74 - \frac{0,059}{3} \log \frac{1}{0,01} = -0,74 - \frac{0,059 \times 2}{3} = -0,78 \text{ V}$$

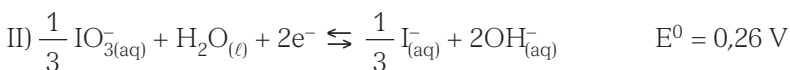
$$\Delta E \text{ da pilha} = (-0,76 \text{ V}) - (-0,78 \text{ V}) = 0,02 \text{ V}$$

O potencial de redução de Cr/Cr³⁺ 0,01M (-0,78 V) é menor que o de Zn|Zn²⁺ 1,0M (-0,76 V), portanto, o fluxo de elétrons sai do eletrodo Cr/Cr³⁺ 0,01M e entra no eletrodo Zn|Zn²⁺ 1,0M.

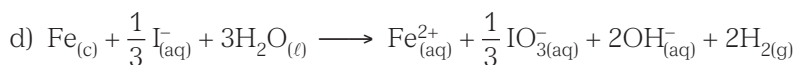
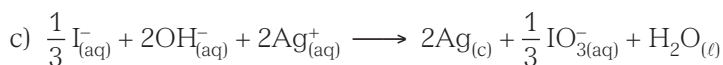
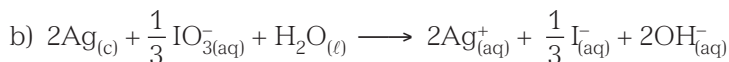
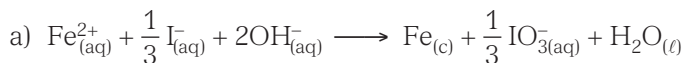


A voltagem desta pilha é igual à da pilha padrão mas o fluxo de elétrons tem sentido contrário ao da pilha padrão.

12. (ITA) Considere as semi-reações representadas pelas semi-equações abaixo e seus respectivos potenciais padrão de redução:

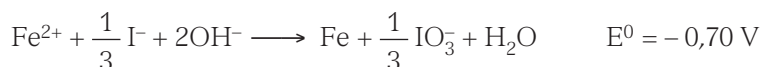
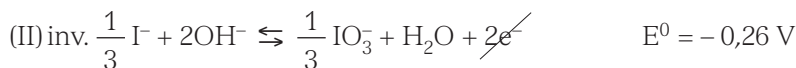


Com base nas informações acima, qual das opções a seguir é relativa à equação química de uma reação que deverá ocorrer quando os reagentes, nas condições padrão, forem misturados entre si?



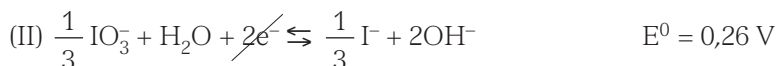
Resolução:

a) A equação da reação desta alternativa é obtida somando-se as semi-reações (I) e (II) invertida.



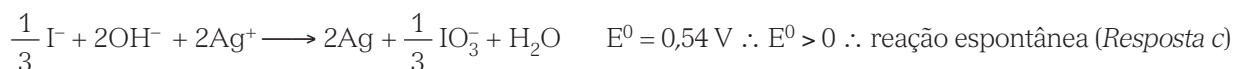
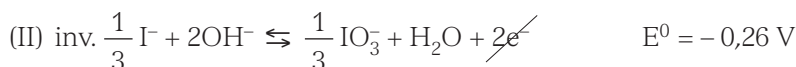
$E^0_{\text{reação}} < 0 \therefore$ reação não espontânea

b) A equação da reação desta alternativa é obtida somando-se as semi-reações (II) e (III) invertida.

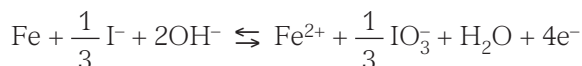
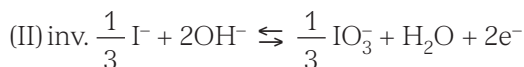
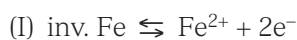


$E^0_{\text{reação}} < 0 \therefore$ reação não espontânea

c) A equação da reação desta alternativa é obtida somando-se as semi-reações (II) invertida e (III).



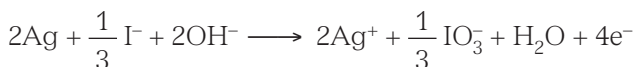
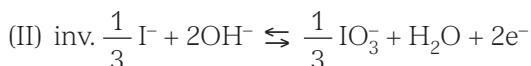
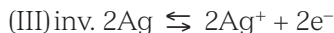
d) A equação da reação desta alternativa seria obtida somando-se as semi-reações (I) e (II) invertidas.



A reação segundo essa equação é IMPOSSÍVEL, porque

- nela só ocorreria oxidação e não redução;
- seria impossível fazer o seu balanceamento.

e) A equação da reação desta alternativa seria obtida somando-se as semi-reações (III) e (II) invertidas.



A reação segundo essa equação é IMPOSSÍVEL pelos mesmos motivos citados anteriormente.

Note que as reações segundo as equações das alternativas **a** e **b** são não espontâneas mas não impossíveis. Essas reações podem ocorrer desde que se forneça energia ao sistema. Assim, as reações de eletrólise são não espontâneas mas ocorrem com a energia fornecida pelo gerador.

- 13.** (ITA) Calcule o valor do potencial elétrico na escala do eletrodo de hidrogênio nas condições-padrão (E^0) da semi-equação química $\text{CuI}_{(s)} + e^-(\text{CM}) \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} + \text{I}^-_{(\text{aq})}$.

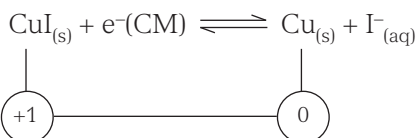
Dados eventualmente necessários: Produto de solubilidade do $\text{CuI}_{(s)}$; $K_{ps}(\text{CuI}) = 1,0 \times 10^{-12}$

Semi-equações químicas e seus respectivos potenciais elétricos na escala do eletrodo de hidrogênio nas condições-padrão (E^0):

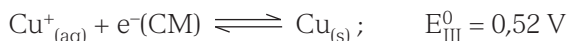
- I. $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + e^-(\text{CM}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+_{(\text{aq})}$; $E^0_{\text{I}} = 0,15 \text{ V}$
- II. $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2e^-(\text{CM}) \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$; $E^0_{\text{II}} = 0,34 \text{ V}$
- III. $\text{Cu}^+_{(\text{aq})} + e^-(\text{CM}) \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$; $E^0_{\text{III}} = 0,52 \text{ V}$
- IV. $\text{I}_{2(s)} + 2e^-(\text{CM}) \rightleftharpoons 2\text{I}^-_{(\text{aq})}$; $E^0_{\text{IV}} = 0,54 \text{ V}$

Resolução:

Na equação fornecida:



A semi-reação de redução é:



A concentração de $[\text{Cu}^+]$ pode ser calculada pelo $K_s \text{ CuI} = 1,0 \times 10^{-12}$

$$K_s = [\text{Cu}^+][\text{I}^-]$$

$$1,0 \times 10^{-12} = x \cdot x$$

$$x^2 = 1,0 \times 10^{-12} \therefore x = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Utilizando a equação de Nernst:

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

$$E = 0,52 - \frac{0,059}{1} \times \log \frac{1}{10^{-6}}$$

$$\log \frac{1}{10^{-6}} = \log 10^6 = 6$$

$$E = 0,52 - 0,059 \times 6$$

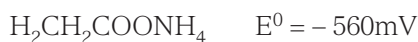
$$E = 0,52 - 0,354$$

$$E = 0,166 \text{ V} \quad (\text{Resposta})$$

14. (UFC-CE) A aplicação de “ondas permanentes” nos cabelos femininos (cabelos cacheados) ocorre por uma reação de oxidação da cisteína (R-SH) à cistina (R-S-S-R). Do modo contrário, para remover as ondas permanentes dos cabelos, é necessário promover-se uma reação de redução de cistina à cisteína.



Dados os potenciais de redução das seguintes espécies químicas:

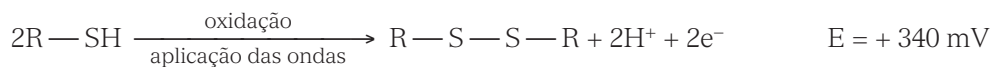


Assinale a alternativa que relaciona, respectivamente, os compostos adequados à aplicação de ondas permanentes e à sua remoção, considerando-se somente o ponto de vista termodinâmico.

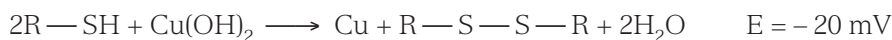
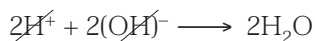
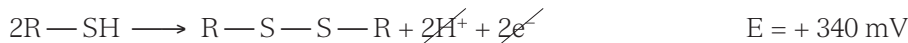
- Cu(OH)_2 e KMnO_4
- $\text{HSCH}_2\text{COONH}_4$ e KMnO_4
- H_2O_2 e $\text{HSCH}_2\text{COONH}_4$
- H_2O_2 e KMnO_4
- $\text{HSCH}_2\text{COONH}_4$ e Cu(OH)_2

Resolução:

De acordo com enunciado da questão, na aplicação das ondas deve ocorrer a oxidação da cisteína (R-SH), portanto deve ocorrer a semi-reação

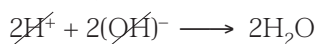
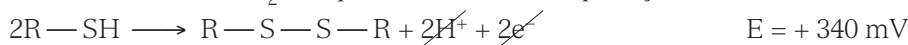


Para a oxidação da cisteína (R-SH) ser espontânea a semi-reação do oxidante utilizado deve ter um valor tal que o E da reação global seja maior que zero. Entre os oxidantes mencionados nas alternativas do teste para a aplicação das ondas (Cu(OH)_2 , $\text{HSCH}_2\text{COONH}_4$, H_2O_2) somente o H_2O_2 satisfaz a condição de o E da reação global ser maior que zero ($E > 0$).



$E < 0$ reação não espontânea

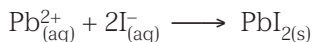
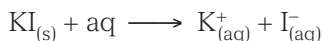
Conclusão: o Cu(OH)_2 não pode ser usado na aplicação das ondas



$E > 0 \therefore$ reação espontânea

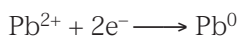
Ao fechar o circuito nas condições padrão (indicadas na figura) o fluxo de elétrons tem o sentido Ni → Pb porque $E_{Ni/Ni^{2+}}^0 < E_{Pb/Pb^{2+}}^0$. Podemos inverter a polaridade, ou seja, inverter o sentido do fluxo de elétrons, passando a ser Pb → Ni, diminuindo a concentração dos íons Pb^{2+} no eletrodo A.

Adicionando gradativamente $I_{(aq)}^-$ no eletrodo A há precipitação de $PbI_{2(s)}$, pois, o seu K_{ps} é muito pequeno ($\sim 10^{-8}$).



A medida em que o $KI_{(s)}$ vai sendo adicionado no eletrodo A, diminui a $[Pb^{2+}]$ e com isso diminui o $E_{Pb/Pb^{2+}}$. Quando o $[Pb^{2+}]$ atingir um determinado valor o $E_{Pb/Pb^{2+}}$ fica igual ao $E_{Ni/Ni^{2+}}^0$ e cessa o fluxo de elétrons.

Podemos calcular, utilizando a equação de Nernst, qual a $[Pb^{2+}]$ na qual $E_{Ni/Ni^{2+}}^0 = E_{Pb/Pb^{2+}}$.



$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q \quad Q = \text{quociente de equilíbrio}$$

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

$$\log \frac{1}{[Pb^{2+}]} = \frac{-0,12}{0,0296} = 4 \quad \therefore \log [Pb^{2+}] = -4 \quad \therefore [Pb^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Quando o $KI_{(s)}$ se dissolver no eletrodo A produzindo $[Pb^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ teremos $\Delta E = 0$ (não há fluxo de elétrons). Quando a quantidade de $KI_{(s)}$ se dissolver no eletrodo A produzindo $[Pb^{2+}] > 10^{-4} \text{ mol/L}$ teremos $E_{Pb/Pb^{2+}} < E_{Ni/Ni^{2+}}^0$ e haverá inversão da polaridade, ou seja, haverá um fluxo de elétrons no sentido Pb → Ni. Cálculo da $[I_{(aq)}^-]$ no eletrodo A necessária para atingir o K_{ps} do $PbI_{2(s)}$ no eletrodo A.

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2 \quad \therefore 8,5 \times 10^{-9} = 10^{-4} [I^-]^2 \quad \therefore [I^-] = 9,2 \times 10^{-3} \approx 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[I^-] = [KI] \approx 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad (\text{Resposta a})$$

16. Dados os potenciais padrão de redução:



Calcule:

- O potencial de redução (E) de zinco quando $[Zn^{2+}] = 0,1 \text{ mol/L}$
- O potencial de redução (E) do cobre quando $[Cu^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$
- A voltagem da pilha *padrão* Zn | Zn²⁺ // Cu²⁺ / Cu.
- A voltagem da pilha Zn | Zn²⁺ 0,1 mol/L // Cu²⁺ 0,01 mol/L // Cu.

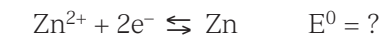
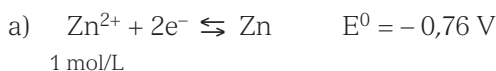
Dada a equação de Nernst

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

n = número de mol de elétrons envolvidos

Q = quociente de equilíbrio no instante inicial (com as concentrações iniciais)

Resolução:



0,1 mol/L

Lembrando que Zn é sólido, portanto, [Zn] não aparece na expressão de Q (quociente de equilíbrio)

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

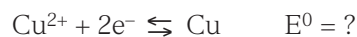
$$E_{\text{Zn}} = -0,76 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,1}$$

$$E = -0,76 - (0,0295 \times \log 10) = -0,76 - 0,0295$$

$$E = -0,79 \text{ V} \quad (\text{Resposta a})$$



1 mol/L



0,1 mol/L

Lembrando que Cu é sólido, portanto, [Cu] não aparece na expressão de Q:

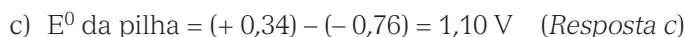
$$E_{\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}} - \frac{0,059}{n} \log Q$$

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

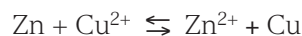
$$E = +0,34 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,01} = +0,34 - 0,0295 \log 10^2$$

$$E = +0,34 - (0,0295 \times 2)$$

$$E = +0,34 - 0,059 = +0,28 \text{ V} \quad (\text{Resposta b})$$



d) Reação global da pilha



A voltagem da pilha pode ser calculada pela aplicação da lei de Nernst na reação global da pilha.

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

$$E = 1,10 - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,1}{0,01} = 1,10 - \frac{0,059}{2} \log 10 = 1,07 \text{ V}$$

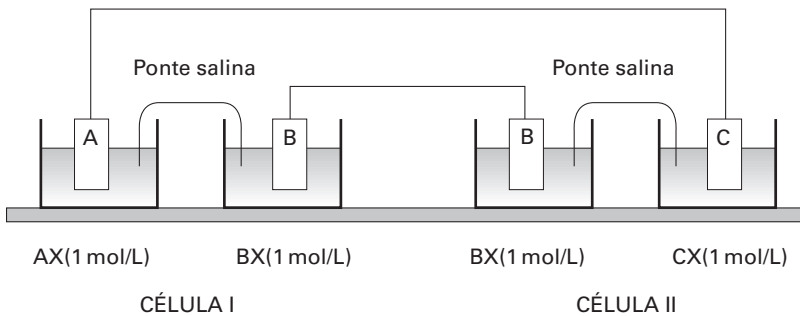
Outra maneira de calcular a voltagem da pilha quando $[\text{Zn}^{2+}]$ inicial = 0,1 mol/L e $[\text{Cu}^{2+}]$ inicial = 0,01 mol/L

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0,28 - (-0,79) = 1,07 \text{ V} \quad (\text{Resposta d})$$

17. (ITA, adaptada para questão discursiva) Duas 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 mol L⁻¹ em AX, que está interconectada por uma ponte salina a uma solução 1 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 mol L⁻¹ em BX, que está interconectada por uma ponte salina à solução 1 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.

Dados eventualmente necessários: $E^0_{\text{A}^+(\text{aq})/\text{A}(\text{c})} = 0,4000 \text{ V}$; $E^0_{\text{B}^+(\text{aq})/\text{B}(\text{c})} = -0,700 \text{ V}$ e $E^0_{\text{C}^+(\text{aq})/\text{C}(\text{c})} = 0,800 \text{ V}$

(c) representa estado cristalino ou sólido.

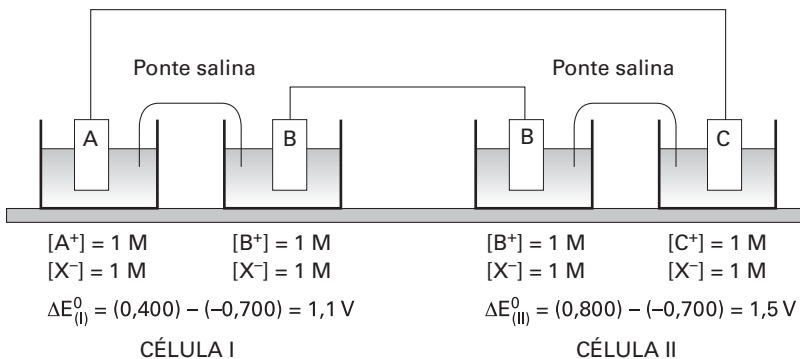


Pedem-se:

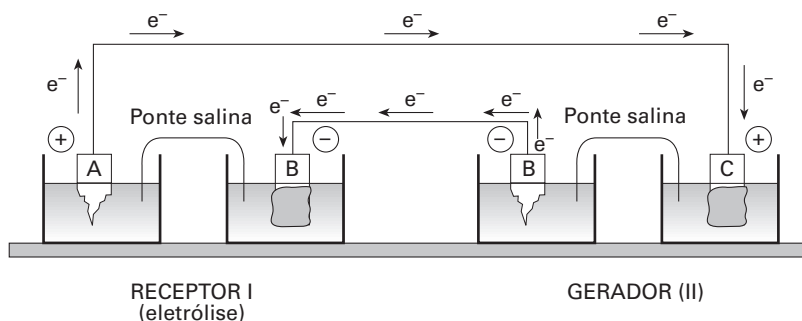
- Em qual (quais) das placas ocorre(m) corrosão ou diminuição de massa?
- Em qual (quais) das placas ocorre(m) deposição ou aumento de massa?
- Qual o sentido do fluxo de elétrons no sistema?
- A concentração de íons em cada semi-célula aumenta, diminui ou não se altera?
- Qual a polaridade (+ ou -) de cada placa (eletrodo) em cada semi-célula?
- Qual a célula galvânica e qual a célula eletrolítica? (I ou II)

Resolução:

Vamos analisar as duas células separadamente. (M = mol/L)



Como $\Delta E_{II}^0 > \Delta E_I$ quando as células forem ligadas como mostra a figura, a célula II funciona como gerador e a célula I funciona como receptor, ou seja, a célula II é galvânica (pilha) e a célula I é eletrolítica (onde ocorrerá eletrólise). *Resposta (f)*



Semi-reação no ânodo ⊕: $A^- \rightarrow A + e^-$

Semi-reação no ânodo ⊖: $B \rightarrow B^+ + e^-$

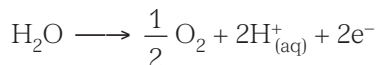
Semi-reação no cátodo ⊖: $B^+ + e^- \rightarrow B$

Semi-reação no cátodo ⊕: $C^+ + e^- \rightarrow C$

- Ocorre corrosão na placa B do gerador e na placa A do receptor porque na semi-reação que aí ocorre o metal B (placa) se transforma em $B^+_{(aq)}$. (*Resposta a*)
- Ocorre deposição nas placas C (gerador) e B (receptor) porque nas semi-reações que aí ocorrem os íons $C^+_{(aq)}$ (gerador) e $B^+_{(aq)}$ (receptor) se transformam nos metais C e B. (*Resposta b*)
- O sentido do fluxo de elétrons está indicado na figura. (*Resposta c*)

- d) A concentração dos íons $B^+_{(aq)}$ aumenta no gerador ($B^0 \rightarrow B^+_{(aq)}$) e diminui no receptor ($B^+_{(aq)} \rightarrow B^0_{(s)}$).
 A concentração dos íons C^+ diminui no gerador ($C^+_{(aq)} \rightarrow C^0$). A concentração dos íons A^- diminui se esses íons tiverem prioridade de descarga em relação à água ($A^- \rightarrow A^0$).

No caso de o H_2O ter prioridade de descarga em relação ao X^- a concentração de X , praticamente, não se altera, pois, nesses caso a semi-reação no ânodo será:



O volume de H_2O gasto nessa reação é desprezível. (Resposta d)

- e) A polaridade (+ ou -) está indicada na figura. (Resposta e)
 f) Célula galvânica: gerador II
 Célula eletrolítica: gerador I (Resposta f)

18. (FUVEST) Constrói-se uma pilha formada por:

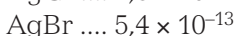
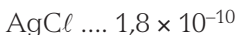
- um eletrodo, constituído de uma placa de prata metálica, mergulhada em uma solução aquosa de nitrato de prata de concentração 0,1 mol / L.
- outro eletrodo, constituído de uma placa de prata metálica, recoberta de cloreto de prata sólido, imersa em uma solução aquosa de cloreto de sódio de concentração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

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

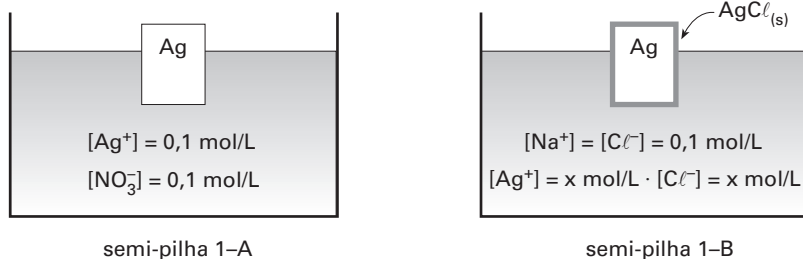
Em ambas as pilhas, quando o circuito elétrico é fechado, ocorre produção de energia.

- a) Dê a equação global da reação da primeira pilha. Justifique o sentido em que a transformação se dá.
 b) Dê a equação da semi-reação que ocorre no pólo positivo da primeira pilha.
 c) Qual das pilhas tem maior força eletromotriz? Justifique sua resposta com base nas concentrações iônicas iniciais presentes na montagem dessas pilhas e na tendência de a reação da pilha atingir o equilíbrio.

Produtos de solubilidade:



Resolução:



Na semi-pilha 1 - B, x mol de $AgCl_{(s)}$ se dissolvem até ser atingido o K_s do $AgCl$

$$[Cl^-]_{total} = (x + 0,1) \text{ mol/L}$$

$$K_s = [Ag^+] [Cl^-] \therefore 1,8 \times 10^{-10} = (x)(x + 0,1) \quad x \lll 0,1 \therefore (x + 1) \approx 0,1$$

$$1,8 \times 10^{-10} = 0,1 x \therefore x = 1,8 \times 10^{-9} \therefore [Ag^+] = 1,8 \times 10^{-9} \text{ mol/L em 1 - B}$$

$$[Ag^+]_{1-A} > [Ag^+]_{1-B} \therefore E_{red(1-A)} > E_{red(1-B)}$$

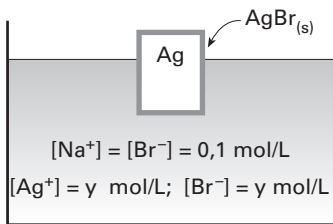
a e b) Ligando as duas semi-pilhas haverá um fluxo de elétrons saindo do 1 - B (menor E_{red}) e entrando em 1 - A (maior E_{red}).



A pilha $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 1,8 \times 10^{-9} \text{ M} // \text{Ag}^+ 0,1 \text{ M} / \text{Ag}^0$ é uma pilha de concentração.

Durante a passagem da corrente elétrica $[\text{Ag}^+]$ aumenta em 1 – B e diminui em 1 – A. Quando $[\text{Ag}^+]_{1-A} = [\text{Ag}^+]_{1-B}$ $E_{\text{pilha}} = 0$.

c) Consideremos uma semi-pilha 1 – C na qual $\text{NaBr}_{(\text{aq})} 0,1 \text{ mol/L}$ substitui o $\text{NaCl}_{(\text{aq})} 0,1 \text{ mol/L}$ e o $\text{AgBr}_{(\text{s})}$ substitui o $\text{AgCl}_{(\text{s})}$.



semi-pilha 1-C

Na semi-pilha 1 – C, $y \text{ mol}$ de $\text{AgBr}_{(\text{s})}$ se dissolve até atingir o K_S do AgBr .

$$[\text{Br}^-]_{\text{total}} = (0,1 + y) \text{ mol/L}$$

$$K_S = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \therefore 5,4 \times 10^{-13} = y(y + 0,1)$$

$$5,4 \times 10^{-13} = 0,1y \therefore y = 5,4 \times 10^{-12} \therefore$$

$$[\text{Ag}^+] = 5,4 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}^+]_{1-C} < [\text{Ag}^+]_{1-B} < [\text{Ag}^+]_{1-A}$$

$$E_{\text{red}(1-C)} < E_{\text{red}(1-B)} < E_{\text{red}(1-A)}$$

$$E_{\text{pilha}(1-A)/(1-C)} > E_{\text{pilha}(1-A)/(1-B)}$$

Força eletromotriz: Pilha (1 – A/1 – C) > Pilha (1 – A/1 – B) (Resposta c)