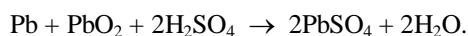


UNIFICADO (ITA/IME)

01 - (IME RJ/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 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 $38,6 \times 10^4$ C.
- O valor aproximado da variação da energia livre da reação, sendo de 2,00 V a voltagem média da bateria quando fora de uso.

02 - (IME RJ/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.

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, $F = 96.500C$

03 - (IME RJ/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.

04 - (ITA SP/1998)

Faça um desenho esquemático de uma célula eletrolítica contendo uma solução aquosa de sulfato de cobre (II), provida de um cátodo de cobre e de um ânodo de platina, por onde passa corrente elétrica. Nesse esquema ou abaixo dele, conforme o caso, marque as indicações e respostas solicitadas nos itens de "a" até "f", descritas a seguir:

- o sinal do polo da fonte que deve estar ligado ao cátodo,
- o sentido do fluxo de elétrons na fiação metálica,
- o sentido do fluxo dos cátions no eletrólito,
- escreva a equação química para a "meia-reação" catódica,

e) escreva a equação química para a "meia-reação" anódica

f) total de íons de cobre na solução aumenta, diminui ou permanece constante durante a eletrólise? Por quê?

05 - (ITA SP/1998)

Faça um desenho esquemático de uma célula eletrolítica contendo uma solução aquosa de sulfato de cobre (II), provida de um cátodo de cobre e de um ânodo de platina, por onde passa corrente elétrica. Nesse esquema ou abaixo dele, conforme o caso, marque as indicações e respostas solicitadas nos itens de "a" até "f", descritas a seguir:

- o sinal do polo da fonte que deve estar ligado ao cátodo,
- o sentido do fluxo de elétrons na fiação metálica,
- o sentido do fluxo dos cátions no eletrólito,
- escreva a equação química para a "meia-reação" catódica,
- escreva a equação química para a "meia-reação" anódica
- total de íons de cobre na solução aumenta, diminui ou permanece constante durante a eletrólise? Por quê?

06 - (ITA SP/1998)

Numa experiência de eletrólise da água formam-se 3,00 g de $H_2(g)$. Calcule o volume ocupado por esta massa de hidrogênio, suposta isenta de umidade, na temperatura de 300 K e sob a pressão de 684 mmHg (= 0,90 x 760 mmHg).

07 - (ITA SP/2002)

Considere o elemento galvânico da representado a seguir, mas substitua a solução aquosa de $Pb(NO_3)_2$ do ELETRODO I por uma solução aquosa $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L de $Pb(NO_3)_2$, e a solução aquosa de H_2SO_4 do ELETRODO II por uma solução aquosa $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L de H_2SO_4 . Considere também que a temperatura permanece constante e igual a 25°C.

Elemento Galvânico

Um elemento galvânico é constituído pelos eletrodos abaixo especificados e separados por uma ponte salina.

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

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

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

$$E_{Pb/PbSO_4, SO_4^{2-}}^0 = -0,3546V \text{ Eletrodo II}$$

Agora, considerando que circula corrente elétrica no novo elemento galvânico, responda:

- Determine a força eletromotriz deste novo elemento galvânico. Mostre os cálculos realizados.

- b) Qual dos eletrodos, ELETRODO I ou ELETRODO II, será o anodo?
- c) Qual dos eletrodos será o pólo positivo do novo elemento galvânico?
- d) Qual o sentido do fluxo de elétrons que circula no circuito externo?
- e) Escreva a equação química balanceada da reação que ocorre neste novo elemento galvânico.

08 - (ITA SP/2003)

A corrosão da ferragem de estruturas de concreto ocorre devido à penetração de água através da estrutura, que dissolve cloretos e/ou sais provenientes da atmosfera ou da própria decomposição do concreto. Essa solução eletrolítica em contacto com a ferragem forma uma célula de corrosão. A Figura A, a seguir, ilustra esquematicamente a célula de corrosão, formada.

No caderno de soluções, faça uma cópia desta figura no espaço correspondente à Resolução a esta questão.

Nesta cópia

- I) identifique os componentes da célula de corrosão que funcionam como anodo e catodo durante o processo de corrosão e
- II) escreva as meias-reações balanceadas para as reações anódicas e catódicas.

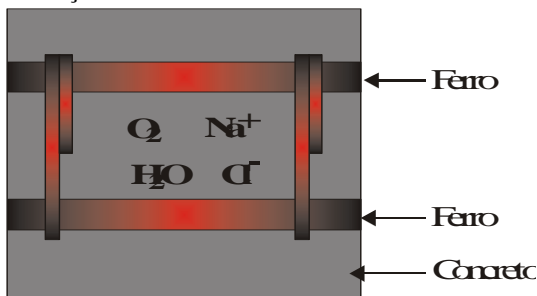


Figura A

A Figura B, a seguir, ilustra um dos métodos utilizados para a proteção da ferragem metálica contra corrosão.

No caderno de soluções, faça uma cópia desta figura no espaço correspondente à Resolução a esta questão.

Nesta cópia

- I) identifique os componentes da célula eletrolítica que funcionam como anodo e catodo durante o processo de proteção contra corrosão e
- II) escreva as meias-reações balanceadas para as reações anódicas e catódicas.

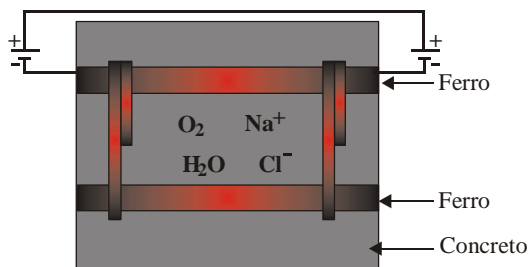


Figura B

Sugira um método alternativo para proteção da ferragem de estruturas de concreto contra corrosão.

09 - (ITA SP/2003)

Um elemento galvânico, chamado de I, é constituído pelos dois eletrodos seguintes, separados por uma membrana porosa:

- IA. Chapa de prata metálica, praticamente pura, mergulhada em uma solução 1 mol L^{-1} de nitrato de prata.
- IB. Chapa de zinco metálico, praticamente puro, mergulhada em uma solução 1 mol L^{-1} de sulfato de zinco.

Um outro elemento galvânico, chamado de II, é constituído pelos dois seguintes eletrodos, também separados por uma membrana porosa:

- IIA. Chapa de cobre metálico, praticamente puro, mergulhada em uma solução 1 mol L^{-1} de sulfato de cobre.
- IIB. Chapa de zinco metálico, praticamente puro, mergulhada em uma solução 1 mol L^{-1} de sulfato de zinco.

Os elementos galvânicos I e II são ligados em série de tal forma que o eletrodo IA é conectado ao IIA, enquanto que o eletrodo IB é conectado ao IIB. As conexões são feitas através de fios de cobre. A respeito desta montagem

- I. faça um desenho esquemático dos elementos galvânicos I e II ligados em série. Neste desenho indique:
 - II. quem é o elemento ativo (aquele que fornece energia elétrica) e quem é o elemento passivo (aquele que recebe energia elétrica),
 - III. o sentido do fluxo de elétrons,
 - IV. a polaridade de cada um dos eletrodos: IA, IB, IIA e IIB e
 - V. as meia-reações eletroquímicas balanceadas para cada um dos eletrodos.

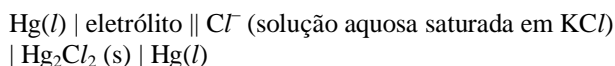
10 - (ITA SP/2004)

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

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

11 - (ITA SP/2005)

Considere o elemento galvânico representado por:



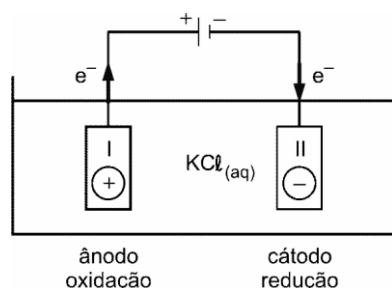
- a) Preveja se o potencial do eletrodo representado no lado direito do elemento galvânico será maior,

menor ou igual ao potencial desse mesmo eletrodo nas condições-padrão. Justifique sua resposta.

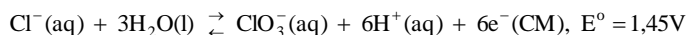
- b) Se o eletrólito no eletrodo à esquerda do elemento galvânico for uma solução $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ em Hg^{2+} (aq), preveja se o potencial desse eletrodo será maior, menor ou igual ao potencial desse mesmo eletrodo nas condições-padrão. Justifique sua resposta.
- c) Faça um esboço gráfico da 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.

12 - (ITA SP/2007)

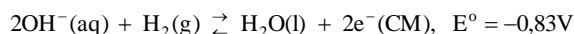
Um dos métodos de síntese do clorato de potássio (KClO_3) é submeter uma solução de cloreto de potássio (KCl) a um processo eletrolítico, utilizando eletrodos de platina. São mostradas abaixo as semi-reações em cada um dos eletrodos e os respectivos potenciais elétricos na escala do eletrodo de hidrogênio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



Eletrodo – I



Eletrodo – II



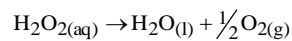
- Faça um esquema da célula eletrolítica.
- Indique o cátodo.
- Indique a polaridade dos eletrodos.
- Escreva a equação que representa a reação química global balanceada.

TEXTO: 1 - Comum à questão: 13

O mel contém uma mistura complexa de carboidratos, enzimas, aminoácidos, ácidos orgânicos, minerais etc. O teor de carboidratos no mel é de cerca de **70%** da massa de mel, sendo a glicose e a frutose os açúcares em maior proporção. A acidez do mel é atribuída à ação da enzima *glucose oxidase* presente no mel, que transforma a glicose em ácido glucônico e H_2O_2 .

13 - (UFJF MG/2008)

O peróxido de hidrogênio, gerado na oxidação da glicose pela enzima *glucose oxidase*, decompõe-se, produzindo água e gás oxigênio. Calcule a velocidade média, em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, de decomposição do peróxido de hidrogênio entre **0** e **10 minutos**.

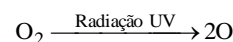


Tempo(min)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/L)
0	0,8
10	0,5

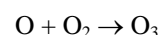
TEXTO: 2 - Comum à questão: 14

O primeiro cientista a explicar a química da formação do ozônio na atmosfera superior foi Sydney Chapman ao propor o chamado “ciclo de Chapman” que pode ser assim simplificado:

- Um fóton de UV atinge uma molécula de oxigênio provocando dissociação nos seus átomos.

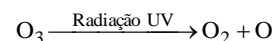


- Um dos átomos de oxigênio colide com outra molécula de oxigênio dando origem a uma molécula de ozônio.

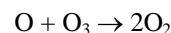


- Podem ocorrer uma das seguintes possibilidades:

- um fóton de UV atingir uma molécula de ozônio, e o resultado é a sua dissociação em uma molécula de oxigênio e um átomo de oxigênio.

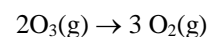


- um átomo de oxigênio colide com uma molécula de ozônio resultando em duas moléculas de oxigênio (essa possibilidade é menos comum).



A presença de ozônio na estratosfera é fundamental para filtrar a radiação ultravioleta que chega ao planeta Terra; entretanto, na troposfera (a parte mais baixa da atmosfera), a presença de ozônio é indesejável em concentrações superiores a 1 ppm por provocar nos indivíduos fortes dores de cabeça e dificuldades respiratórias.

Visando estudar a relação entre as velocidades de decomposição do ozônio e a formação do oxigênio, realizou-se em laboratório um experimento para medir a velocidade de decomposição do ozônio (conforme a equação abaixo), de onde foi encontrado o valor $2,50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



14 - (PUC RJ/2011)

Levando em conta o experimento que mediu a velocidade de decomposição do ozônio gasoso, assinale a opção que corresponde à velocidade de formação do oxigênio gasoso em $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- $v \text{ O}_2(\text{g}) = 2,50 \times 10^{-5}$
- $v \text{ O}_2(\text{g}) = 3,00 \times 10^{-5}$
- $v \text{ O}_2(\text{g}) = 3,45 \times 10^{-5}$

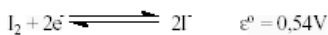
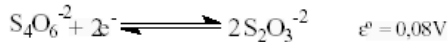
- d) $v_{O_2(g)} = 3,75 \times 10^{-5}$
 e) $v_{O_2(g)} = 4,10 \times 10^{-5}$

GABARITO:

1) Gab:

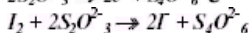
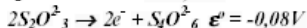
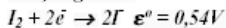
- a) 3,315kg de chumbo
 b) $\Delta G = -3,86 \cdot 10^5 J \cdot mol^{-1}$

2) Gab:



Resolução

Reação global:



$$\epsilon = 0,54 - 0,08 = 0,46V$$

O sentido da reação foi escolhida de modo que ela fosse uma reação espontânea pois o potencial de redução da reação global é positivo.

Cálculo da quantidade de mols de tiosulfato utilizado:

$$N = 0,1 mol/L \cdot (0,025L) = 0,0025 mol \text{ de } S_2O_3^{2-} \rightarrow 0,00125$$

$$mol \text{ de } I_2 \rightarrow 0,0025 mol \text{ de } e^-$$

$$1 mol \quad - \quad 96500C$$

$$0,0025 mol \quad - \quad x$$

$$x = 241,25C$$

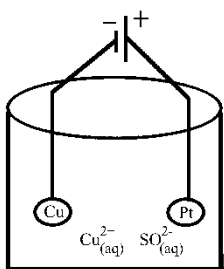
$$q = it$$

$$241,25 = 0,2 \cdot t$$

$$t = 1206,25s$$

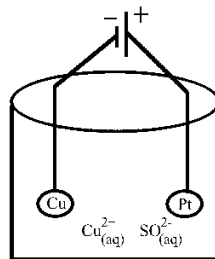
3) Gab:

- a) $-180,87J/K$
 b) porque a energia livre de gibbs é menor que zero: $\Delta G = -232 \cdot 10^3 J$
 c) há um aumento da variação de entropia da vizinhança: $\Delta S = 180,87J/K$



4)

- a) negativo
 b) anti-horário (do eletrodo de platina para o de cobre)
 c) da solução para o cátodo
 d) $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu^0_{(s)}$
 e) $H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2 O_2 + e^-$
 f) diminui, porque os íons cobre sofrem redução com o decorrer do processo.



5)

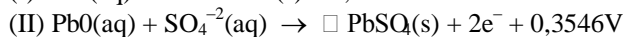
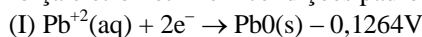
- a) negativo
 b) anti-horário (do eletrodo de platina para o de cobre)
 c) da solução para o cátodo
 d) $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu^0_{(s)}$
 e) $H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2 O_2 + e^-$
 f) diminui, porque os íons cobre sofrem redução com o decorrer do processo.

6) Gab:

$$P \times V = n \times R \times T \rightarrow 0,9 \times V = 1,5 \times 0,082 \times 300 \rightarrow V = 41 L$$

7) Gab:

Cálculo da força eletromotriz (E). Inicialmente calculamos a força eletromotriz em condições padrões:



Calculamos agora a força eletromotriz com concentração $1,00 \cdot 10^{-5} mol/L$. Aplicando a equação de Nernst

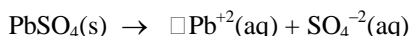
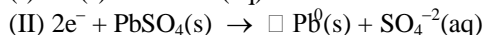
$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q$$

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]}$$

$$E = +0,2282 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{10^{-10}}$$

$$E = +0,2282 - (0,295) = -0,0668V$$

Como o potencial da pilha é negativo, ocorre a reação oposta da questão 12.



Respostas:

- a) $E = -0,0668V$
 b) Ânodo: eletrodo I
 c) Pólo positivo: eletrodo II
 d) Do eletrodo I para o eletrodo II
 e) $PbSO_4(s) \rightarrow \square Pb^{+2}(aq) + SO_4^{-2}(aq)$

8) Gab:

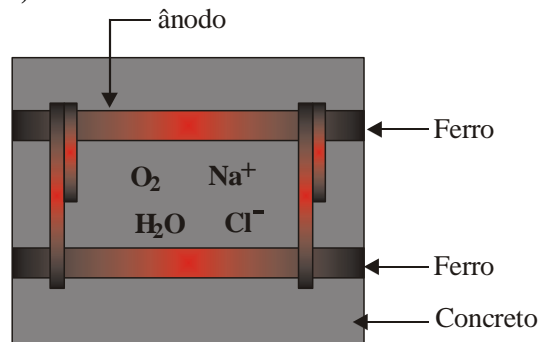
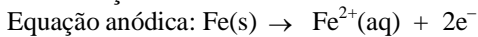


Figura A

Dependendo da concentração de oxigênio e impurezas, serão formadas áreas de oxidação e redução ao longo da estrutura de Fe.

Áreas Anódicas: baixa concentração de $O_2(g)$ e alta concentração de íons.



Áreas catódicas: alta concentração de $O_2(g)$ e baixa concentração de íons.

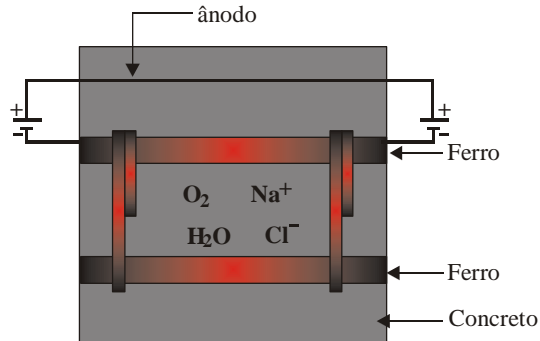
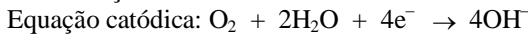
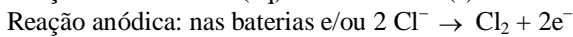
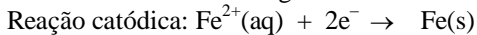
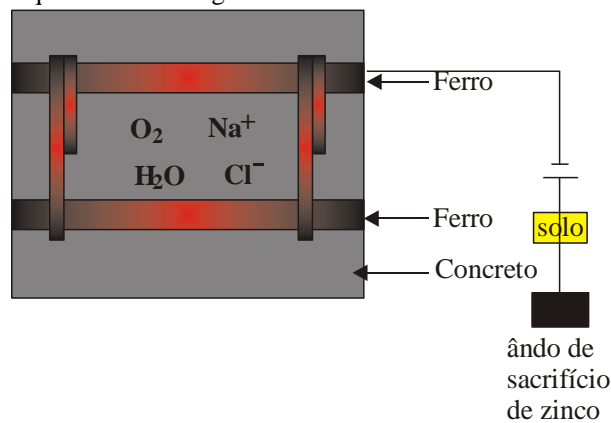


Figura B

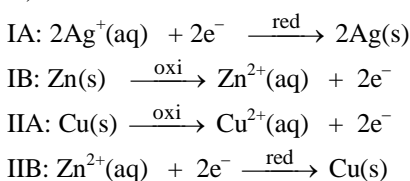
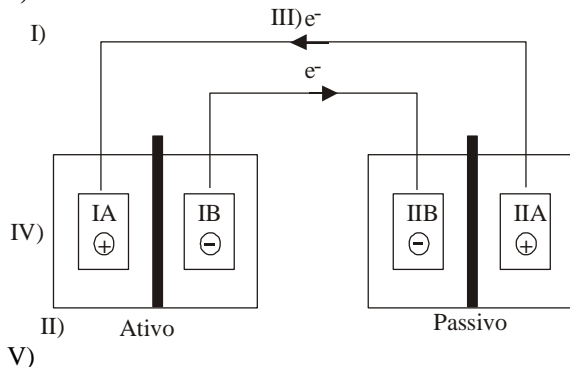
Nessa figura, temos representada uma proteção catódica, isto é, uma fonte de tensão é instalada na estrutura e impõe sobre ela uma sobrevoltagem, fornecendo elétrons no lugar do Fe.



Outra maneira de proteção contra corrosão está esquematizada a seguir:



9) Gab:



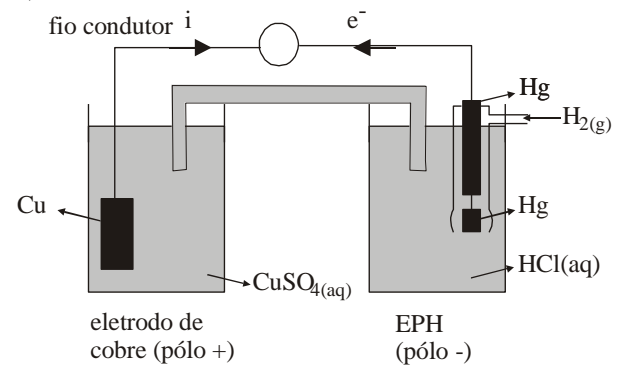
10) Gab:

a) Para se determinar o potencial de eletrodo em questão é necessário haver um outro eletrodo com potencial já determinado, ou, um outro com potencial convencional, como por exemplo, o hidrogênio que é um eletrodo de referência primário com potencial-padrão igual a zero a 25°C, 1 atm. Desse modo, os dois eletrodos podem ser combinados formando uma célula voltáica cuja força eletromotriz (fem) poderá ser medida por um voltímetro.

Um eletrodo de hidrogênio, pode ser montado através de uma folha de platina recoberta eletroliticamente com negro de platina (platina platinizada) imerso em uma solução de HCl contendo íons H^+ em concentração de 1 molar. Assim, o hidrogênio gasoso (1atm) é passado sobre a folha de platina através de um tubo lateral e escapa por pequenos furos do tubo de vidro. A ligação da platina com o circuito externo é feita com mercúrio.

Por outro lado, o eletrodo de cobre é constituído de uma lâmina de cobre imersa em uma solução de $CuSO_4$ de concentração 1M. Os dois voltímetros se interligam através de um fio de cobre cuja pureza deve ser conhecida. Uma ponte salina por exemplo, (agar-agar/KCl) é usada como forma de interligar ionicamente os eletrodos.

b)



c)

Área: não altera a determinação, apenas a durabilidade da pilha;

Concentração do cobre: altera a precisão na medida da fem, pois quanto maior for a pureza do cobre, maior será a velocidade de passagem e maior será a precisão.

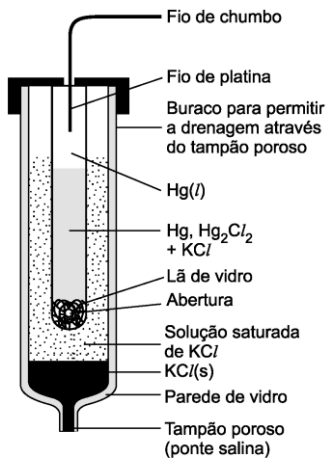
Concentração dos íons cobre: altera a voltagem: aumenta;

Temperatura: também altera a voltagem.

Estes dois últimos fatores podem ser previstos pela equação de

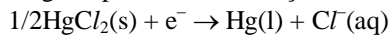
Nernst: $E^\circ_{\text{eletrodo}} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$ ou seja, com o aumento da temperatura ocorre diminuição do potencial.

11) Gab:



Eletrodo padrão de calomelano

- a) O potencial do eletrodo de calomelano saturado (lado direito) será menor que o potencial desse mesmo eletrodo nas condições padrão. A solução saturada apresenta maior concentração em íons Cl^- , logo, o potencial de redução será menor.



De acordo com a equação de Nernst, temos:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{1} \cdot \log[Cl^-]$$

- b) O potencial do eletrodo (lado esquerdo) será menor que o potencial do eletrodo nas condições padrão.

De acordo com a equação



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{1}{[Hg^{2+}]}$$

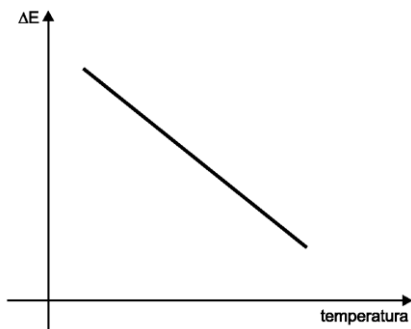
Quanto menor $[Hg^{2+}]$, menor potencial de redução.

- c) De acordo com o exposto, os dois eletrodos são iguais. O eletrodo do lado esquerdo nas condições padrão e o eletrodo do lado direito da solução saturada em KCl têm potencial de redução diferente, logo, existe ddp.

A equação de Nernst diz:

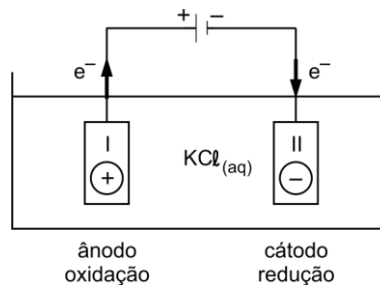
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \log[Q]$$

Quanto maior a temperatura, menor o potencial do eletrodo.



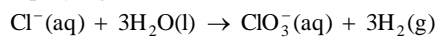
12) Gab:

- a), b) e c)



d)

Equação global



13) Gab: $v_m = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

14) Gab: D