

### 3ª LISTA DE EXERCÍCIOS

1. Descreva ou defina brevemente:
  - a) eletrodo indicador.
  - b) Eletrodo de referência.
  - c) Eletrodo de primeiro tipo.
  - d) Eletrodo do segundo tipo.
2. Qual o significado do termo “comportamento nernstiano” para um eletrodo indicador.
3. Por que é necessário que a membrana de vidro de um eletrodo sensível ao pH seja bastante higroscópica.
4. Descreva o erro alcalino na medida do pH.
5. Como as sondas sensíveis a gases diferem de outros eletrodos de membrana?
6. Porque o eletrodo padrão de hidrogênio é pouco empregado para medidas de potenciais em laboratórios?
7. O que é erro ácido em medidas de pH com eletrodo de vidro?
8. A condutância molar de uma solução  $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , é 14,4. Calcule:
  - a) O grau de dissociação do ácido acético;
  - b) A constante de ionização do ácido acético.
9. Calcule a f.e.m. da célula formada por um eletrodo normal de hidrogênio (ENH) e um eletrodo saturado de calomelano (ESC), quando estes são mergulhados nas seguintes soluções:
  - a)  $\text{HCl } 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ,
  - b)  $\text{CH}_3\text{COOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,
  - c)  $\text{NH}_3 \text{ } 0,040 \text{ mol L}^{-1}$ ,
  - d)  $\text{NaOH } 0,001 \text{ mol L}^{-1}$
10. Repetir os cálculos do problema anterior utilizando o eletrodo saturado de calomelano e um eletrodo de quinidrona.
11. Aponte sucintamente as vantagens da titulação potenciométrica em relação a uma titulação empregando indicadores químicos convencionais?
12. Com relação às análises por titulações condutométricas ou potenciométricas pode-se afirmar que:
  - I) Não devem ser empregadas para titulações de soluções fortemente coloridas ou escuras;
  - II) Métodos que se caracterizam por simplicidade operacional e elevado custo;
  - III) São menos precisas e exatas que os métodos clássicos;
  - IV) Técnicas ideais para controle de qualidade de matérias primas;

- V) Devido a problemas de contaminações dos eletrodos, não podem ser empregadas no controle de qualidade de efluentes industriais.
- VI) Uma célula de eletrodo íon seletivo consiste de uma membrana íon-seletiva, um eletrodo de referência interno, um eletrodo de referência externo e um potenciômetro.

Estão CORRETAS as afirmativas:

- a) I e III  
b) II e IV  
c) II e V  
d) IV e VI  
e) V e VI

13. Na titulação potenciométrica de 25 mL de um ácido fraco HA com NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS) e um eletrodo de hidrogênio ( $p=1\text{atm}$ ), obtiveram-se os seguintes dados:

Volume (mL)	f.e.m (mV)
0,00	457
1,00	501
5,00	546
10,00	578
14,00	633
14,50	651
14,80	672
14,85	676
14,90	691
14,95	717
15,00	795
15,05	870
15,10	895
15,20	912
16,00	966

Calcule:

- a) Plotar a curva de f.e.m. em função do volume de NaOH gasto.  
b) Determine a molaridade da solução ácida  
c) Determine a constante de ionização do ácido HA.

14. Assinale a alternativa correta:

- a) Em condutimetria prefere-se a utilização da corrente contínua em vez da corrente alternada.  
b) Os eletrodos íon-seletivos possuem resposta seletiva apenas para íons  $\text{H}^+$ .  
c) Baseados na equação de Kohlrausch e na lei da migração iônica independente pode-se determinar a condutância molar à diluição infinita de eletrólitos fortes, médios e eletrólitos fracos.

- d) Eletrodos metal-óxido metálicos tais como telúrio, tungstênio e ferro passivado, não podem ser utilizados para medidas de pH.
- e) O potencial estabelecido em um par redox  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  caracteriza-se por um processo não faradáico.

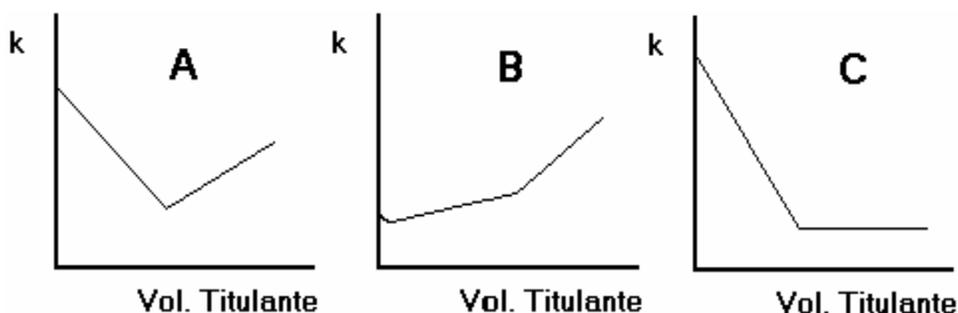
15. Alguns metais cuja superfície pode ser recoberta parcialmente por uma camada de um óxido do próprio metal, podem ser utilizados como eletrodos indicadores para a medida da concentração  $\text{H}^+$  ou pH do meio. Estes eletrodos são úteis porque não necessitam de reagentes para seu preparo, são resistentes e adequados para o registro e para operações de controle em processos industriais (reatores). Entre os metais, o mais utilizado é o eletrodo de antimônio, cuja semi-reação é descrita como segue:



Baseados nas informações acima descritas e, que o potencial fornecido por uma determinada célula foi de 120 mV medido contra um eletrodo de referência de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 199 \text{ mV}$ ):

- a) Deduza uma equação correlacionando o pH ao potencial da célula;
- b) Calcule o pH de uma solução ácida assumindo-se que o potencial de junção é igual a zero.

16. As curvas de titulação condutométricas (A, B e C) mostradas abaixo se referem às titulações de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HOAc}$  (ácido acético) com as seguintes soluções padrão titulantes:  $\text{NaOH } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{HOAc } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$



Com base nos dados apresentados explique sucintamente o perfil de cada gráfico, associando um analito e um titulante para cada curva de titulação.

17. A quinidrona é um sólido cristalino consistindo de 1 mol de quinona(Q) e 1 mol de hidroquinona( $\text{H}_2\text{Q}$ ). Estas duas espécies reagem reversivelmente num eletrodo de platina de acordo com a reação abaixo:



Antes da descoberta do eletrodo de vidro, o pH de uma solução era determinado através da saturação desta com quinidrona e desta forma, tornando-a parte da seguinte semicélula



Baseados nas informações acima descritas e, que o potencial fornecido por uma determinada célula foi de 313 mV, calcule o pH de uma solução ácida assumindo-se que o potencial de junção é igual a zero.

18. Uma Alíquota de 25 mL de HOAc(concentração desconhecida) foi diluída para 200 mL com adição de água destilada. Posteriormente esta solução foi titulada com uma solução padrão de NaOH 0,196 mol.L<sup>-1</sup>. O volume do titulante adicionado no ponto de equivalência (final) foi de 6,4 mL. Antes do início da titulação, o valor lido da condutividade no condutivímetro foi de 0,13 mS.cm<sup>-1</sup>. Baseados nestas informações:

- Qual será a forma desta curva de titulação? Associe estes resultados a uma das curvas apresentadas na questão 1?
- Calcule a concentração em g./L e a massa (g) do analito presente na amostra utilizada nesta titulação.)

Calcule o valor de Ka para o ácido acético (HOAc). Calcule o erro absoluto e o erro relativo para este experimento.Sendo o valor teórico Ka = 1,75.10<sup>-5</sup>.

19. Recomenda-se uma constante da célula de 20,00 cm<sup>-1</sup> para um condutivímetro comercial destinado a determinações de 1 a 18% de HCl. As respectivas condutâncias vão de 0,0630 até cerca de 0750 S.cm<sup>-1</sup>. Quais os valores de resistências abrangidos.

20. O produto de solubilidade do iodato de prata a 25 °C é 3,1 x 10<sup>-8</sup>. Qual será a resistência de uma solução saturada de iodato de prata medida em uma célula condutimétrica de constante igual a 0,2 cm<sup>-1</sup>.

21. Titulou-se uma solução muito diluída de NaOH (100 mL) com HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, obtendo-se os seguintes valores em ohm, para os correspondentes volumes de base adicionados.

Volume NaOH (mL)	Resistência (ohms)
0,00	3.175
1,00	3.850
2,00	4.900
3,00	7.150
4,00	5.080
6,00	2.733

Determine a molaridade da solução alcalina e o peso de NaOH presente na solução.

22. Dadas as seguintes células e suas f.e.m., calcule a concentração de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> em solução ácida em relação ao eletrodo normal de calomelano (ENC).

- ENC// Q / H<sub>2</sub>Q, H<sup>+</sup> ( x mol.L<sup>-1</sup>) / Pt; 0,386 volts
- ENC// Q / H<sub>2</sub>Q, H<sup>+</sup> ( y mol.L<sup>-1</sup>) / Pt; 0,356 volts

24. O produto de solubilidade do calomelano, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a 25°C é 1,3 x 10<sup>-18</sup>. Calcular o potencial de um eletrodo de calomelano que contenha 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl.

25. Uma amostra de 05788 g de um ácido orgânico purificado foi dissolvida em água e titulada potenciométricamente. Um gráfico dos dados revelou um único ponto final alcançado após a introdução de 23,29 mL de NaOH 0,09994 mol L<sup>-1</sup>. Calcule a massa molar do ácido.