

## QFL 1212 - LISTA DE EXERCÍCIOS – 2º BIMESTRE – TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

### Potenciometria

- 1 - Cite pelo menos três vantagens das titulações potenciométricas em relação às titulações volumétricas usuais.
- 2 - Por que na titulação potenciométrica a quantidade de reagente adicionado é menor nas vizinhanças do salto de potencial (ou pH)?
- 3 - Diferenças significativas de força iônica de uma amostra para outra podem comprometer a exatidão das medições por potenciometria direta? E no caso das titulações potenciométricas haveria problema?
- 4 - Na medidas potenciométricas ocorre passagem de corrente faradaica? Justifique sua resposta.
- 5 - Quais as principais características de um eletrodo de referência?
- 6 – Um eletrodo de vidro combinado mergulhado em solução tampão com pH = 4,000 apresentou potencial de 0,1695 V a 25°C. Em tampão de pH = 7,000, a leitura foi de –0,008 V. Pergunta-se:
  - a) O eletrodo está funcionando corretamente? Justifique.
  - b) Qual será o pH e o potencial previsto para uma solução de HCl =  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ?
  - c) E para uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ?
- 7 - Sabendo-se que a reação de oxidação do tiosulfato sobre eletrodo de Pt é irreversível e que a oxidação de iodeto a iodo no mesmo eletrodo é um processo reversível pergunta-se: É possível determinar-se  $\text{I}_2$  com solução de tiosulfato por titulação potenciométrica? Justifique sua resposta.

### Condutometria

- 1 - Uma medida de condutância é dependente da geometria da célula. A condutância (aumenta ou diminui?) com a distância entre eletrodos com as mesmas dimensões. Justifique. Agora, considere uma distância fixa entre os eletrodos e discuta o que ocorre com a variação da área destes eletrodos.
- 2 – As medidas de condutividade devem ser feitas com corrente constante ou alternada? Qual a razão para tal?
- 3 - Como se faz a medida absoluta de condutância de uma solução? Dica: ver: Journal of Chemical Education (1971) vol.52, pag. 48.
- 4 - Qual seria o formato das curvas de titulação condutométrica para: (justifique o formato da curva, i.e., a inclinação)
  - a) Titulação de solução 0,1 M de HCl com solução 0,1 M de  $\text{NH}_3$ .
  - b) Titulação de solução 0,01 M de NaAc com HCl 0,01 M
  - c) Titulação de HCl (0,05 M) + HAc (0,05M) com NaOH 0,1M?
  - d) Titulação de solução 0,05 M de  $\text{BaCl}_2$  com solução 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . ( $\text{BaSO}_4$ :  $K_s = 1,1 \times 10^{-10}$ ).
- a) Titulação de solução 0,1 M de HCl com solução 0,1 M de  $\text{NH}_3$ .

### Potenciometria x condutometria

- 1 – Porque ao realizar medições potenciométricas, toma-se o cuidado de fazer muitas medições próximas ao ponto de equivalência, ao passo que na condutometria utiliza-se pontos distantes da região de equivalência?
- 2 – Justifique porque nas determinações condutométricas foi feita a correção da diluição, ao passo que nas titulações potenciométricas isto não foi feito.

## Coulometria

- 1 – Esquematize como será a resposta ( $i \times t$ ) em processos coulométricos a corrente constante e a potencial controlado. Discuta as vantagens e desvantagens de cada modalidade.
- 2 – Calcule a carga (em Coulombs) necessária para oxidar 1 g de ácido ascórbico, sabendo que o processo envolve 2 elétrons e que a massa molar do AA é 176,12 g.
- 3 – Calcule o tempo necessário para oxidar 200 mg de ácido ascórbico em um processo coulométrico onde a corrente utilizada é 300 mA.
- 4 – Um fio de Pt foi pesado previamente, obtendo-se a massa de 1,3200 g. Este foi imerso em uma solução de  $\text{Cu}^{2+}$  e durante 15 minutos passou-se uma corrente de 500 mA na célula, de forma a depositar  $\text{Cu}^0$  sobre este fio. Calcule a massa que apresentará este fio após a deposição do cobre descrita acima (massa molar do cobre = 63,456 g).
- 5 – Calcule o número de elétrons que flui por um eletrodo ao passar 0,5 Coulombs de corrente em uma célula coulométrica.

## Karl Fisher

- 1 – Apresente a reação envolvida no processo de Karl Fisher e indique a função de cada um dos reagentes presentes. Dentre estes, qual é o reagente que reage estequiometricamente com água?
- 2 – O método de Karl Fisher tem restrições. Quais são estas restrições?
- 3 – Porque a solução de KF deve ser titulada antes da sua utilização?
- 4 – Um analista precisa detectar o teor de água contida em acetonitrila. Inicialmente adicionou metanol à célula de medidas, a seguir reagente de KF até toda a água (do metanol) ser consumida. A etapa seguinte consistiu em adicionar alíquotas de 10,0  $\mu\text{L}$  de água, gastando 1,963, 1,942 e 1,929 mL de reagente. A seguir foram transferidos alíquotas de 1,00 mL de solvente para a célula, requerendo 2,432, 2,423, e 2,416 mL. Calcule o teor % de água no solvente.
- 5 – Uma amostra de minério de  $\text{MgCl}_2$  foi analisada e concluiu-se que se tratava de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Considerando que cada mL do reagente de KF reage com 5,00 mg de água, calcule o volume de reagente que seria gasto para quantificar a água contida em 34,22 mg de minério.

## Voltametria

- 1 – Em processos voltamétricos, há três formas de transporte do analito para a superfície do eletrodo de trabalho. Indique quais são estes processos.
- 2 – Quais são as razões para se utilizar eletrólito suporte em voltametria?
- 3 – Em uma célula de dois eletrodos, cádmio é reduzido na superfície de um eletrodo de mercúrio. Qual é o processo que ocorre no anodo?
- 4 – Quais são as vantagens das células (e potenciostato) modernos, que utilizam três eletrodos, em comparação com as células de dois eletrodos?
- 5 – Em voltametria busca-se minimizar a corrente de migração. Isto não é um contrassenso, uma vez que a corrente de migração resulta em aumento de corrente faradaica? Justifique.
- 6 – Que informações podem ser obtidas utilizando a voltametria cíclica?