

## Lista de exercícios de Eletroanalítica

**01.** Calcule o potencial de um eletrodo de cobre imerso em:

- a) 0,0380 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . R: 0,295 V
- b) 0,0650 M em NaCl e saturado com CuCl. R: 0,193 V
- c) 0,0350 M em NaOH e saturado com  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . R: -0,149 V
- d) 0,0375 M em  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  e 0,108 M em  $\text{NH}_3$  ( $\beta_4$  para  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  é  $5,62 \times 10^{11}$ ). R: 0,061 V
- e) uma solução em que a concentração analítica molar de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  é  $3,90 \times 10^{-3}$  mol/L, para  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  é  $3,90 \times 10^{-2}$  mol/L (Y = EDTA), e o pH é fixado em 4,00. R: 0,002 V

**02.** Calcule o potencial de um eletrodo de platina imerso em uma solução que é:

- a) 0,0160 M em  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  e 0,2450 M em KCl.  $E_{\text{Pt}} = 0,75$  V
- b) 0,0650 M em  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$  e  $3,5 \times 10^{-3}$  M em  $\text{SnSO}_4$ .  $E_{\text{Pt}} = 0,192$  V
- c) tamponado a um pH de 6,50 e saturado com  $\text{H}_{2(\text{g})}$  a 1,00 atm.  $E_{\text{Pt}} = -0,385$  V
- d) 0,0255 M em  $\text{VO}_2^+$ , 0,0686 M em  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ , e 0,100 M em  $\text{HClO}_4$ .  $E_{\text{Pt}} = 0,197$  V
- e) preparado pela mistura de 25,00 mL de 0,0918 M  $\text{SnCl}_2$  com um volume igual de 0,1568 M  $\text{FeCl}_3$ .  $E_{\text{Pt}} = 0,177$  V
- f) preparado pela mistura de 25,00 mL de 0,0832 M  $\text{V}(\text{OH})_4^+$  com 50,00 mL de 0,01087 M  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$  e tem um pH de 1,00.  $E_{\text{Pt}} = 0,86$  V

**03.** As seguintes meias-células estão à esquerda e acopladas ao eletrodo de hidrogênio padrão à direita para formar uma

Lista de exercícios de Eletroanalítica

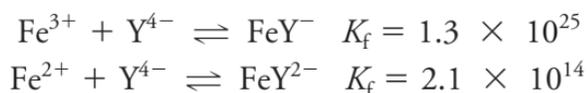
célula galvânica. Calcule o potencial da célula. Indique qual eletrodo seria o cátodo se cada célula estivesse em curto-circuito.

- a) Cu | Cu<sup>2+</sup> (0,0805 M)  $E_{Cu} = 0,305 \text{ V}$  catodo
- b) Cu | CuI (sat), KI (0,0993 M)  $E_{Cu} = -0,126 \text{ V}$  anodo
- c) Pt, H<sub>2</sub> (0,914 atm) | HCl (1,00 × 10<sup>-4</sup> M)  $E_{Pt} = -0,236 \text{ V}$   
anodo
- d) Pt | Fe<sup>3+</sup> (0,0886 M), Fe<sup>2+</sup> (0,1420 M)  $E_{Pt} = 0,759 \text{ V}$   
catodo
- e) Ag | Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (0,0778 M), KCN (0,0651 M)  $E_{Ag} = -0,24 \text{ V}$   
anodo

04. A constante do produto de solubilidade para Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> é 1,5×10<sup>-14</sup>. Calcule E<sup>0</sup> para o processo:



05. Dadas as constantes de formação:



calcular E<sup>0</sup> para o processo:



06. Para uma meia-célula Pt | Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, encontre o potencial para as seguintes razões de [Fe<sup>3+</sup>]/[Fe<sup>2+</sup>]: 0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,250; 0,500; 0,750; 1,00; 1,250; 1,50; 1,75; 2,50; 5,00; 10,00; 25,00; 75,00 e 100,00. **Fazer no excel**. Dado E<sup>0</sup>(Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>)=0,771 V.

## Lista de exercícios de Eletroanalítica

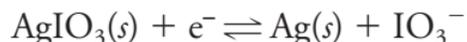
07. Defina resumidamente o potencial do eletrodo de um sistema que contém dois ou mais pares redox.
08. Calcule o potencial teórico do seguintes células. Indique se a reação ocorrerá espontaneamente na direção considerada (oxidação à esquerda, redução à direita) ou se uma fonte de tensão externa é necessária para forçar esta reação a ocorrer. R: Se o potencial é positivo a reação é espontânea e se for negativo será necessária uma fonte externa para forçar a reação ocorrer.
- a)  $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+}(0,120 \text{ M}) \parallel \text{Cd}^{2+}(0,0500) \mid \text{Cd}$  R:  $E = -0,289 \text{ V}$
- b)  $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(0,0420 \text{ M}) \parallel \text{Tl}^{3+}(9,06 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{Tl}^{+}(0,0400 \text{ M}) \mid \text{Pt}$  R:  $E = 2,06 \text{ V}$
- c)  $\text{Pt}, \text{H}_2(757 \text{ torr}) \mid \text{HCl}(2,00 \times 10^{-4} \text{ M}) \parallel \text{Ni}^{2+}(0,0400 \text{ M}) \mid \text{Ni}$  R:  $E = -0,072 \text{ V}$
- d)  $\text{Pb} \mid \text{PbI}_2(\text{sat}), \text{I}_2(0,0220 \text{ M}) \parallel \text{Hg}^{2+}(2,60 \times 10^{-3} \text{ M}) \mid \text{Hg}$  R:  $E = 1,045 \text{ V}$
- e)  $\text{Pt}, \text{H}_2(1,00 \text{ atm}) \mid \text{NH}_3(0,400 \text{ M}), \text{NH}_4^{+}(0,200 \text{ M}) \parallel \text{SHE}$  R:  $E = 0,565 \text{ V}$
- f)  $\text{Pt} \mid \text{TiO}^{2+}(0,0450 \text{ M}), \text{Ti}^{3+}(0,00320 \text{ M}), \text{H}^{+}(3,00 \times 10^{-2} \text{ M}) \parallel \text{VO}^{2+}(0,1600 \text{ M}), \text{V}^{3+}(0,0800 \text{ M}), \text{H}^{+}(0,0100 \text{ M}) \mid \text{Pt}$  R:  $E = 0,153 \text{ V}$
09. Descreva ou defina resumidamente
- eletrodo indicador.
  - eletrodo de referência.
  - eletrodo de primeira espécie.
  - eletrodo de segunda espécie.

Lista de exercícios de Eletroanalítica

10. O que significa comportamento Nernstiano de um eletrodo indicador?
11. Dê várias vantagens de uma titulação potenciométrica sobre uma medição potenciométrica direta.

12.

- (a) Calcule  $E^0$  para o processo:



$$R: E^0_{(\text{AgIO}_3)} = 0,354 \text{ V}$$

- (b) Use a notação abreviada para descrever uma célula que consiste em um eletrodo de referência de calomelano saturado e um eletrodo indicador de prata que pode ser usado para medir o  $\text{pIO}_3$ .  $\text{ECS} || \text{IO}_3^-(x \text{ mol L}^{-1}), \text{AgIO}_3(\text{sat}) | \text{Ag}$

- (c) Desenvolver uma equação que relacione o potencial de a célula em (b) para  $\text{pIO}_3$ .  $\text{pIO}_3 = (E_{\text{cel}} - 0,110) / 0,0592$

- (d) Calcule  $\text{pIO}_3$  se a célula em (b) tem um potencial de 0,306 V.  $\text{pIO}_3 = 3,31$

13. Calcule o potencial de um eletrodo indicador de prata versus o eletrodo de calomelano padrão após a adição de 5,00; 15,00; 25,00; 30,00; 35,00; 39,00; 39,50; 36,60; 39,70; 39,80; 39,90; 39,95; 39,99; 40,00; 40,01; 40,05; 40,10; 40,20; 40,30; 40,40; 40,50; 41,00; 45,00; 50,00; 55,00 e 70,00 mL de 0,1000 M de  $\text{AgNO}_3$  a 50,00 mL de 0,0800 M  $\text{KSeCN}$ . Construir uma curva de titulação e um primeiro e o gráfico da segunda derivada a partir desses dados. ( $K_{\text{ps}}$  para  $\text{AgSeCN} = 4,20 \times 10^{-16}$ .)

$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V}$ ,  $E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V}$ . Usar **excel**.

## Lista de exercícios de Eletroanalítica

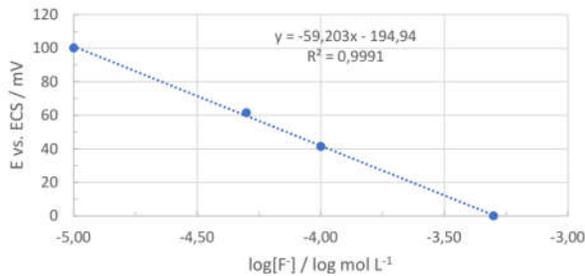
14. Um eletrodo de flúor foi usado para determinar a quantidade de flúor em amostras de água potável. Os resultados apresentados na tabela abaixo foram obtidos para quatro padrões e duas amostras desconhecidas. Foram mantidos o pH e a força iônica constantes.

Concentração de $F^-$ / $molL^{-1}$	Potencial vs ECS / mV
$5,00 \times 10^{-4}$	0,02
$1,00 \times 10^{-4}$	41,4
$5,00 \times 10^{-5}$	61,5
$1,00 \times 10^{-5}$	100,2
<b>Desconhecida 1</b>	38,9
<b>Desconhecida 2</b>	55,3

- (a) Trace uma curva analítica de potencial versus  $\log [F^-]$ . Determine se o sistema de eletrodo mostra uma resposta Nernstiano.
- (b) Determine a concentração de  $F^-$  nas duas amostras desconhecidas por procedimento de mínimos quadrados lineares.

## Lista de exercícios de Eletroanalítica

	A	B	C	D	E	F			
1	<b>Problema 14 Lista Eletroanalítica</b>								
2									
3	[F]/mol L <sup>-1</sup>	log [F]	E vs. ECS / mV						
4	5,00E-04	-3,30	0,02						
5	1,00E-04	-4,00	41,4						
6	5,00E-05	-4,30	61,5						
7	1,00E-05	-5,00	100,2						
8	[F] desconhecido1		38,9						
9	[F] desconhecido2		55,3						
10	Inclinação reta	-59,2027		<b>documentação da planilha</b>					
11	coef. Linear	-194,942		Cell B4=LOG(A4)					
12	Log amostra desc.1	-3,950		Cell B10=INCLINAÇÃO(C4:C7;B4:B7)					
13	[F]desc.1	1,12E-04		Cell B11=INTERCEPÇÃO(C4:C7;B4:B7)					
14	Log amostra desc.2	-4,227		Cell B12=(C8-B11)/B10					
15	[F]desc.2	5,93E-05		Cell B13= 10^B12					
16				Cell B14=(C9-B11)/B10					
17				Cell B15= 10^B14					
18									



*Teoricamente, a inclinação deve ser  $-0,0592$  V ou  $-59,2$  mV. Nossa inclinação é quase exata isso conforme mostrado na planilha acima. O gráfico é linear, então podemos concluir que a equação de Nernst é obedecida com uma inclinação quase teórica.*

**15.** Faça uma breve distinção entre:

- (a) polarização de concentração e cinética polarização.
- (b) um coulomb e um ampere.
- (c) difusão e migração.
- (d) um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência.
- (e) o circuito de eletrólise e o circuito de controle para métodos de potencial controlado.

**16.** Definir resumidamente:

- (a) potencial ôhmico.
- (b) sobretensão.
- (c) eletrólise de potencial controlado.
- (d) titulação coulométrica.
- (e) eficiência de corrente.
- (f) galvanostato.

## Lista de exercícios de Eletroanalítica

17. Descreva três mecanismos responsáveis pelo transporte de espécies dissolvidas da/para superfície do eletrodo.
18. Como uma corrente em uma célula eletroquímica afeta seu potencial?
19. Quais variáveis experimentais afetam a polarização da concentração em uma célula eletroquímica?
20. Como a polarização da concentração e a polarização cinética se assemelham? Como eles diferem?
21. O que é um eletrólito de suporte e qual é a sua função em eletroquímica?