

## Lista de exercício de titulação coulométrica e amperométrica (entrega dia 21/09)

1. Um ácido monoprótico puro desconhecido foi analisado por titulação potenciométrica. Uma alíquota de 10,00 mL do ácido foi transferida para um béquer e foram adicionados 100,0 mL de água destilada mais o eletrólito de suporte (KBr). A titulação coulométrica gerou hidroxíla. O gráfico obtido é mostrado abaixo.

a- calcule a concentração do ácido sabendo que a corrente aplicada foi de 20 mA

b- determine a reação que ocorre no cátodo

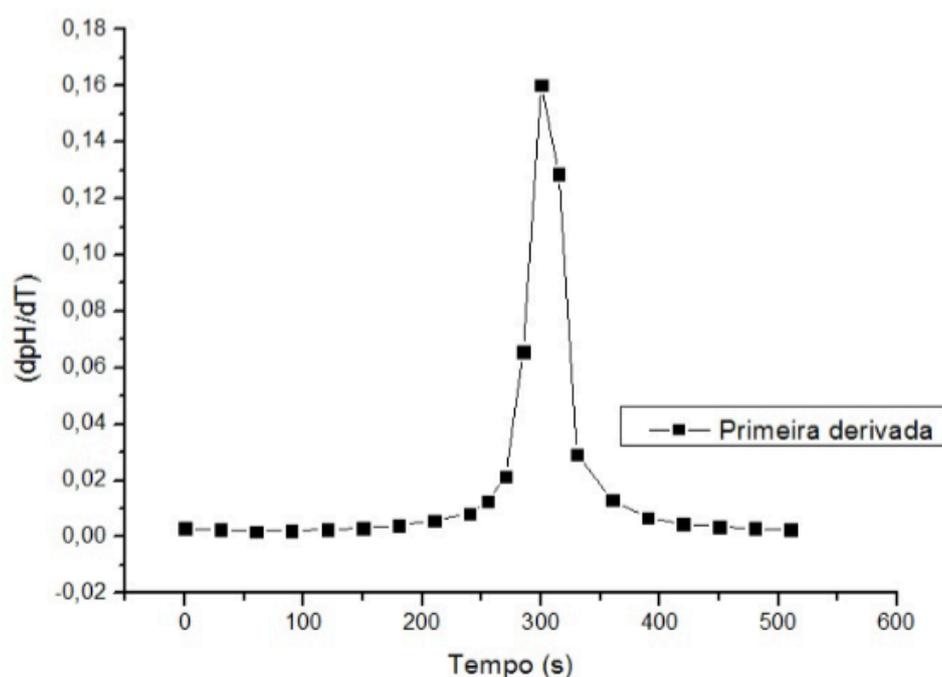


Figura 4: Gráfico da primeira derivada da 2ª titulação

Tempo = 300 s

$I = 20 \text{ E-}3$

$Q = I \cdot t = 6 \text{ C}$

n. mols OH = n mols H<sup>+</sup>

$$n = Q / n \cdot 96500$$

$$n = 6 / 1 \cdot 96500$$

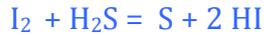
$$n = 0,000062$$

$$\text{concentração} = 0,000062 / 0,01$$

$$C = 0,0062 \text{ mol/L} = 6,2 \text{ mmol/L}$$

2- Um analista necessita determinar o teor de H<sub>2</sub>S em água salobra. Optou por fazer esta determinação por via coulométrica, utilizando KI em excesso.

a- indique as reações que ocorrerão nos eletrodos e a subsequente reação química envolvida.



b) Sabendo que a titulação foi realizada empregando-se corrente constante de 36,32 mA e que o ponto final foi alcançado após 10,12 minutos, determine o número de mol de íon S<sup>2-</sup> na amostra.

$$I = 36,32 \text{ mA} = 0,03632 \text{ A}$$

$$T = 10,12 \text{ min} = 607,2$$

$$Q = 22,05 \text{ C}$$

$$\text{Mol I}_2 = \text{mol S}$$

$$w/\text{mol} = Q/nF$$

$$n = 22,05 / 2 \cdot 96500 \text{ C}$$

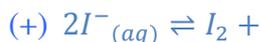
$$n = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol S}^{2-}$$

3- Quais são os interferentes no método Karl Fischer?

Umidade presente no ar e célula não foi preparada e fechada adequadamente;  
 Presença de íons oxidantes (para iodeto) ou redutores (iodo) podem variar a resposta;  
 Compostos que reagem com o reagente de Karl Fischer (por exemplo, carbonatos).

4- Foi padronizada uma amostra de tiosulfato por titulação biamperométrica. Para isso no frasco reacional adiciona-se 2,0 g de KI e 5,0 ml de uma amostra contendo iodato em uma solução contendo ácido acético (1:4 v/v). A célula de biamperometria continha 2 microeletrodos de platina idênticos. Dado o gráfico abaixo determine a concentração de iodato da amostra. Tiosulfato = 0,1 mol/L

a- quais reações ocorrem nos eletrodos?





b- qual é a reação química envolvida?



c- como se determina o ponto final nesta técnica? (indique o volume de tiosulfato no ponto de equivalência).

Ponto final quando a corrente é zero --> V = 12 mL

O ponto final nesta técnica ocorre quando a corrente for aproximadamente zero ( $i \sim 0$ ), pois todo o iodo foi consumido e não há mais passagem de corrente, uma vez que o tiosulfato  $S_2O_3^{2-}(aq)/S_4O_6^{2-}(aq)$  não é reversível. De acordo com a Figura 3, o volume de tiosulfato no ponto de equivalência foi de 12mL.

**Figura 2:** Gráfico obtido na primeira titulação.



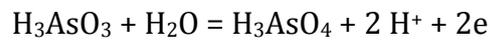
**Figura 3:** Gráfico obtido na segunda titulação.

Calculo da concentração de iodato da amostra:



$$[I_2] = 3[KIO_3]$$

5- Foi adicionado à célula coulométrica 10,0 ml de solução de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$   $3,88 \times 10^{-3}$  M, 25 ml de solução de bicarbonato 10%, 80 ml de água destilada e 1 ml de solução de amido. Conectou-se os eletrodos aos pólos adequados da fonte de corrente constante, adicionando solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M e algumas gotas de fenolftaleína ao cilindro protetor. Ligou o agitador e inicia-se a eletrólise usando corrente de 20 mA,. Observou-se o aparecimento de coloração levemente azul, persistente após 5 minutos de eletrólise. Determine a corrente fornecida pelo aparelho. ( $\text{PM}_{\text{H}_3\text{AsO}_3} = 277,3$ ).



$$g = (Q \text{ PM}) / (96500 n)$$

$$Q = i t$$

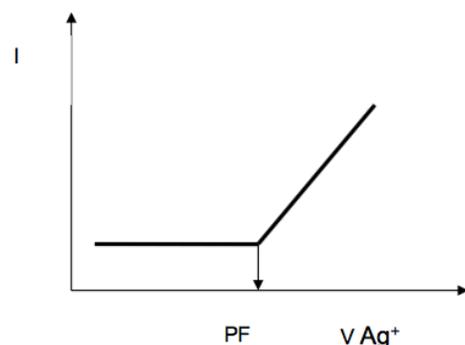
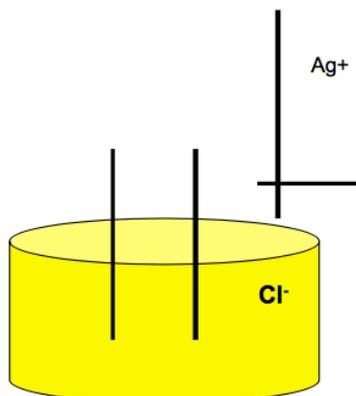
$$g = (i \cdot 300 \cdot 277,3) / (96500 \cdot 2)$$

$$i = 24,97 \text{ mA}$$

6- A concentração de prata em uma solução pode ser determinada por uma titulação biamperométrica. Para tal, deve ser feita a titulação de uma amostra desconhecida de prata com  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Como poderia ser feita esta medida ? Qual é o tipo de gráfico obtido nesta titulação?

## Titulação de uma solução de cloreto com nitrato de prata.

- Reação no ânodo :  $\text{Ag}^0 = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$
- Reação no cátodo :  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}^0$



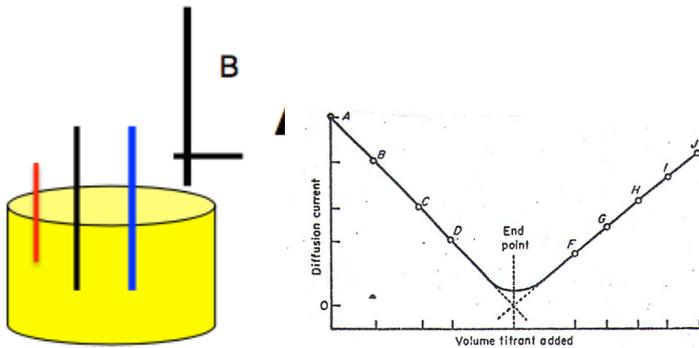
A titulação deve empregar como eletrodos 2 fios de prata idênticos.

7- Um íon A com potencial de redução de  $-0,2\text{ V}$  vs ECS pode ser titulado com a espécie B cujo potencial de redução  $-0,4\text{ V}$  vs ECS.

A forma da curva de titulação quando o potencial aplicado é  $-0,6\text{ V}$  vs ECS. Faça um esquema da célula de titulação?

Eapl tanto A como B são eletroativos :

Tipo da curva obtida (corrente versus volume de titulante) = V



A célula de titulação deve conter o eletrodo de trabalho + eletrodo auxiliar + eletrodo de referência de calomelano saturado para manter o potencial em  $-0,6\text{ V}$