

### A.3.3 Medidores de pH

O pH é um importante parâmetro na análise de qualidade de águas naturais e de alguns alimentos, essencial a nível de segurança alimentar. Nestes casos, é necessário obter resultados tão exatos quanto possível, o que obriga à utilização de um medidor de pH, o qual usa um sensor para medir o pH do meio em que se mergulha.

O funcionamento de um sensor de pH baseia-se no estabelecimento de uma diferença de potencial entre dois elétrodos:

- Um elétrodo de membrana de vidro, cujo potencial elétrico,  $E$ , depende do pH do meio;
- Um elétrodo de referência, cujo potencial não varia com o pH do meio.

Normalmente, estes dois elétrodos estão integrados numa só sonda (Fig. 7). Esta sonda, ou **elétrodo combinado**, produz uma diferença de potencial, que depende do pH da solução onde se mergulha. Essa d.d.p. é depois amplificada e processada para apresentar um valor de pH num mostrador digital.

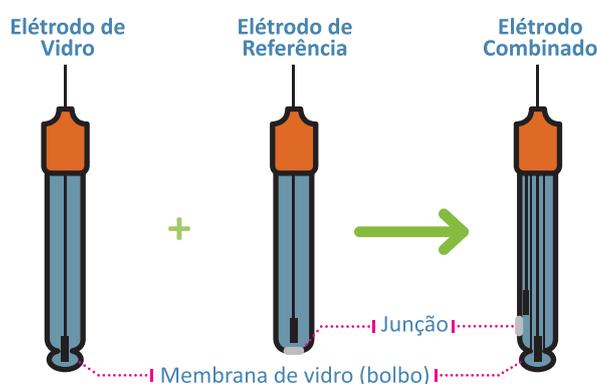


Figura 7 – Esquema de elétrodos simples, de vidro, de referência e elétrodo combinado.

Há outros elétrodos combinados que usam o mesmo elétrodo de referência, mas, em vez do elétrodo de vidro (cujo potencial depende do pH do meio, isto é, da concentração de  $H_3O^+$ ), têm um outro elétrodo que não é sensível a iões  $H_3O^+$ , mas a outros, por exemplo  $F^-$ . Na verdade, existem elétrodos seletivos para inúmeros iões, incluindo  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$  ou  $NO_3^-$ . O funcionamento destes elétrodos seletivos baseia-se em semirreações envolvendo a espécie química a identificar e cuja concentração se pretende determinar. O potencial desse elétrodo,  $E$ , depende da concentração desta espécie química.

A determinação do pH por potenciometria obriga à calibração do aparelho usando soluções de calibração adequadas.

As **soluções de calibração** são sempre:

- Soluções padrão, isto é, conhecem-se com exatidão os seus valores de pH.
- Soluções tampão, isto é, resistem a variações de pH provocadas pela adição de pequenas porções de ácidos ou de bases.



Figura 8 – A ponta do elétrodo.

Para determinar o pH de alimentos com um medidor de pH, há que ter em conta o seguinte:

- É necessário mergulhar completamente a ponta do eletrodo na solução em estudo, tanto o bolbo como a junção: pequeno orifício tapado, na parte lateral do eletrodo (Fig. 8).
- Devido à limitação da própria técnica, a medição de pH raramente tem incerteza inferior a 0,03 unidades de pH. Mesmo quando se usam procedimentos corretos, incluindo a calibração do medidor de pH, é frequente existirem erros associados à medição que podem atingir duas unidades de pH.
- O eletrodo deve ser lavado sempre antes de ser usado. Caso se lave com água destilada, esta pode contaminar a solução em estudo, pois a pequena porção de água que fica no eletrodo diluirá a solução em estudo e, conseqüentemente, alterará o valor do pH. Uma forma fácil de evitar este problema é lavar o eletrodo com água destilada e, a seguir, com a própria solução cujo pH se pretende medir.

## Atividade Laboratorial

### Determinação de pH de um leite



**Objetivo:** Determinar o pH de um leite para avaliar a sua qualidade.

Material	Reagentes
- Copo 100 mL (2x) - Medidor de pH	- Água destilada (em esguicho) - Amostra de leite (200 mL) - Soluções de calibração

#### Fundamento:

O pH do leite fresco é ligeiramente ácido, variando o seu valor entre 6,6 a 6,8, a 25°C.

Se o leite tiver pH acima de 6,8 poderá indicar uma doença da glândula mamária do animal que forneceu o leite, chamada mastite ou, ainda, que o leite foi colhido no período final de gestação, ou logo após o parto. Em qualquer dos casos, o leite é impróprio para consumo.

Se o leite tiver pH abaixo de 6,6 então estará já pouco fresco; será tanto menos fresco quanto menor for o pH.

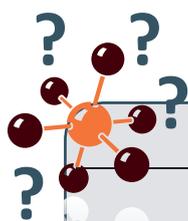
Se o pH diminuir até 5,2 o leite irá coagular à temperatura ambiente.

#### Procedimento

- 1 - Ligar o medidor de pH e remover a tampa protetora do eletrodo, lavando a ponta com água destilada.
- 2 - Calibrar o medidor de pH, usando as soluções de calibração e seguindo as instruções do fabricante.
- 3 - Verter leite até meio para cada um de dois copos de 100 mL.
- 4 - Mergulhar a ponta do eletrodo no primeiro copo e agitar para enxaguar.
- 5 - Mergulhar a ponta do eletrodo no segundo copo. Agitar a sonda cuidadosamente e aguardar pelo menos 30 segundos, para que leitura estabilize no mostrador.
- 6 - Registrar o valor obtido.
- 7 - Medir e registrar a temperatura do leite.
- 8 - Lavar muito bem o eletrodo, primeiro com água da torneira e depois com água destilada. Armazenar de acordo com as instruções do fabricante.

#### Conclusões

- 1 - Qual é o valor do pH da amostra de leite utilizada? A que temperatura foi determinado?
- 2 - O que podes concluir em relação à qualidade o leite em estudo? Poderá ser consumido com segurança? Porquê?



## Mais Questões\*

1. Determina o número de oxidação do enxofre nas seguintes espécies químicas:

- a)  $\text{H}_2\text{S}$       b)  $\text{SO}_2$       c)  $\text{SO}_3$       d)  $\text{H}_2\text{SO}_3$       e)  $\text{SO}_4^{2-}$       f)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$       g)  $\text{S}_8$

2. Indica, de entre as equações seguintes, aquelas que representam reações de oxidação redução.

- (A)  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$       (B)  $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{ZnSO}_4(\text{aq})$   
(C)  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{CuO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$       (D)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$

3. Um fio de zinco foi colocado numa solução aquosa de um sal de cobre e sofreu corrosão rápida, de acordo com a equação:



- a) Indica a espécie química que foi reduzida;  
b) Indica a espécie química que foi oxidada;  
c) Indica a variação dos números de oxidação da espécie que se reduziu e da que se oxidou;  
d) Indica a espécie oxidante e a espécie redutora.

4. Considera a seguinte equação:  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- a) Indica a substância que sofreu oxidação.      b) Indica o agente oxidante.  
c) Indica a variação do número de oxidação do oxidante e do redutor.

5. Para a reação química representada por  $\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{aq}) + \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ :

- i) Escreve a equação da semirreação de oxidação; ii) Indica o número de eletrões perdidos por cada ião brometo.

6. Considera a reação de oxidação redução representada pela seguinte equação:  $\text{Fe}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ .

- a) Escreve as equações químicas de cada uma das semirreações.  
b) Neste caso há iões espectadores, isto é, iões que não sofrem alteração durante a reação. Identifica-os.

7. O peróxido de hidrogénio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , reage com uma solução aquosa de iodeto de potássio, KI, originando iodo,  $\text{I}_2$ , e água.

- a) Escreve as equações químicas das duas semirreações que ocorrem.  
b) Existem dois elementos químicos que não se oxidam nem se reduzem. Identifica-os.

8. O ouro (Au) reage com catiões  $\text{Fe}^{2+}$ , de acordo com a equação:  $\text{Au}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Au}^{3+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s})$

- a) Escreve as equações das duas semirreações que ocorrem.  
b) Escreve a equação global, devidamente acertada.

9. Acerta as seguintes equações, tendo em conta que as respetivas reações de oxidação-redução ocorrem em meio ácido.

- a)  $\text{I}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$       b)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$   
c)  $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$       d)  $\text{Cu}(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$   
e)  $\text{IO}_3^-(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{IO}_2^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{aq})$

10. Acerta as seguintes equações, tendo em conta que as respetivas reações de oxidação-redução ocorrem em meio alcalino.

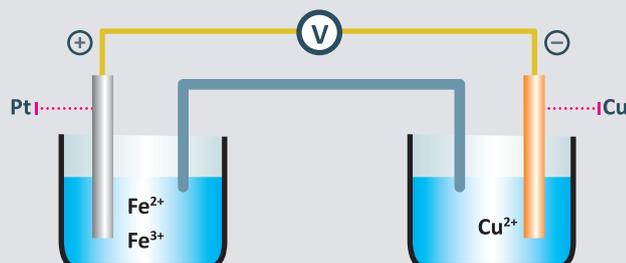
- a)  $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$       b)  $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$   
c)  $\text{S}^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$       d)  $\text{ClO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{ClO}_2^-(\text{aq}) + \text{ClO}_3^-(\text{aq})$

11. Acerta as equações seguintes, para reações que ocorrem em meio ácido.

- a)  $\text{Cu}(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$       b)  $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$

*Exame Nacional Timor-Leste – Adaptado*

12. Considera a pilha representada.



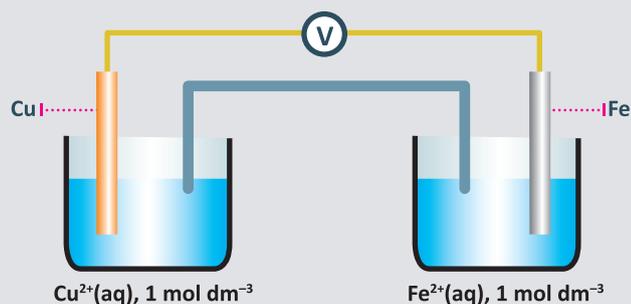
- Escreve as equações das semirreações que ocorrem nos elétrodos.
- Indica o sentido em que se movem os iões positivos e os iões negativos na ponte salina.
- O eléctrodo de platina é um eléctrodo inerte. O que significa esta afirmação?

13. A equação química  $\text{Zn(s)} + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Pb(s)}$  traduz a reacção espontânea que tem lugar numa célula voltaica, nas condições padrão.

- Indica apresentando a respetiva justificação: i) o par de menor potencial normal de redução ii) o agente redutor.
- Escreve a equação da semirreação que ocorre no cátodo.

*Exame nacional, Portugal – Adaptado*

14. Na pilha esquematizada o cobre é o eléctrodo positivo. Das afirmações seguintes, indica as verdadeiras e as falsas:



- Os eletrões fluem no fio metálico de Cu(s) para Fe(s).
- Os iões cobre são reduzidos.
- O poder redutor de Cu(s) é maior do que o de Fe(s).
- O eléctrodo de cobre é o ânodo.
- O eléctrodo de cobre gasta-se durante o funcionamento da pilha.
- A redução dá-se no eléctrodo de ferro e a oxidação no eléctrodo de cobre.
- Os catiões da ponte salina deslocam-se para a solução de  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  e aniões para a solução de  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ .

15. As soluções que contêm iões  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  são azuis e as soluções que contêm iões  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$  são verdes. Mergulha-se uma lâmina limpa de níquel numa solução de sulfato de cobre. Observa-se que a lâmina fica coberta por um depósito escuro e que, passado algum tempo, a solução se torna verde. Utilizando uma equação química e os termos oxidante, redutor, oxidado e reduzido, explica as alterações observadas na lâmina de níquel e na solução.

16. Considera uma pilha eletroquímica representada por:  $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)}$

Sabendo os seguintes valores de potenciais padrão de eléctrodo:  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$   $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

- Escreve a equação da reacção que tem lugar no ânodo.
- Qual é o eléctrodo negativo nesta pilha?
- Calcula o potencial padrão desta pilha.

17. Sabendo que  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$  e que  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$ , explica o que acontece quando:

- Se introduz um fio de cobre numa solução aquosa contendo iões  $\text{Al}^{3+}$ ;
- Se introduz uma folha de alumínio numa solução aquosa contendo iões  $\text{Cu}^{2+}$ .

18. Considera a reação representada por:  $\text{Cu(s)} + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{NO(g)}$

Sabendo que a reação é extensa, indica:

- i) Qual dos iões  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{NO}_3^-$  tem maior poder oxidante. Justifica a resposta.  
ii) Qual dos potenciais padrão de redução,  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  ou  $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO})$ , é maior? Justifica a resposta.

19. Um fio de ferro foi mergulhado numa solução aquosa de ácido clorídrico, ocorrendo a reação:



- a) Escreve as equações das semirreações de oxidação e de redução.  
b) O potencial padrão de redução do ferro é positivo ou negativo? Justifica a resposta.

20. Misturou-se uma solução contendo iões  $\text{Fe}^{2+}$  e iões  $\text{Fe}^{3+}$  com outra solução contendo iões  $\text{MnO}_4^-$ . Nessa situação:

- (A) Os iões  $\text{MnO}_4^-$ , reagem apenas com iões  $\text{Fe}^{3+}$ .  
(B) Os iões  $\text{MnO}_4^-$  reagem apenas com iões  $\text{Fe}^{2+}$ .  
(C) Os iões  $\text{MnO}_4^-$  reagem com iões  $\text{Fe}^{3+}$  e iões  $\text{Fe}^{2+}$ .  
(D) Os iões  $\text{MnO}_4^-$  não reagem com os iões  $\text{Fe}^{3+}$  nem com os iões  $\text{Fe}^{2+}$ .

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} \quad E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,58 \text{ V}$$

21. Explica o que acontecerá quando se adiciona:

- i) Zinco metálico a uma solução aquosa de ácido clorídrico; ii) Cobre metálico a uma solução com iões  $\text{Zn}^{2+}$ ; iii) Zinco metálico a uma solução contendo  $\text{Cu}^{2+}$ . Potenciais padrão de redução:  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;

22. Para comparar o poder redutor dos metais manganês (Mn), estanho (Sn) e níquel (Ni), adicionou-se um pequeno pedaço de cada um destes metais a várias soluções aquosas contendo iões de cada um destes mesmos metais. A tabela ao lado mostra se houve (sim) ou não houve (não) reação. De acordo com esta informação, indica, justificando:

	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
Mn	-	Sim	Sim
Sn	Não	-	Não
Ni	Não	Sim	-

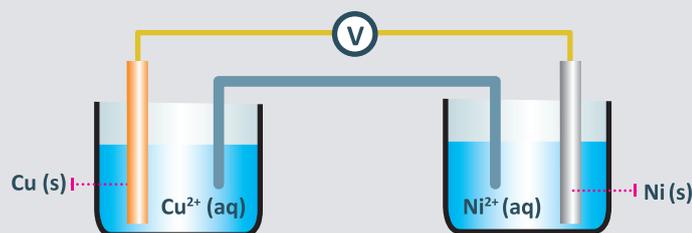
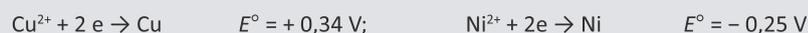
- a) Qual dos metais tem maior poder redutor?  
b) Qual dos metais tem maior poder oxidante?

23. Baseando-te nas equações das semirreações de oxidação da lista seguinte e nos respetivos potenciais padrão de oxidação, assinala a opção que indica os metais que produzirão o maior valor de força eletromotriz ( $\Delta E^\circ$  pilha) quando combinados para formar uma pilha.

Equação de semirreação	Potencial padrão de oxidação $E^\circ / \text{V}$	Equação de semirreação	Potencial padrão de oxidação $E^\circ / \text{V}$
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1 \text{ e}$	-0,80	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{ e}^-$	+0,44
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}$	-0,34	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{ e}^-$	+0,76
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2 \text{ e}$	+0,40		

- (A) Cobre como cátodo e prata como ânodo.  
(B) Prata como cátodo e cádmio como ânodo.  
(C) Zinco como cátodo e cádmio como ânodo.  
(D) Cádmio como cátodo e cobre como ânodo.  
(E) Ferro como cátodo e zinco como ânodo  
(F) Prata como cátodo e zinco como ânodo.

24. Considera a célula eletroquímica representada na figura e os potenciais padrão das semirreações representadas:



a) Classifica as frases seguintes em verdadeiras e falsas:

- (A) Os eletrões deslocam-se espontaneamente, pelo fio metálico, do eletrodo de níquel para o de cobre.  
 (B) A ponte salina é fonte de iões para os locais onde ocorrem as semirreações.  
 (C) No ânodo ocorre a semirreação representada por:  $\text{Ni(s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$   
 (D) No cátodo ocorre a semirreação representada por:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu(s)}$   
 (E) A reação espontânea que ocorre na pilha é:  $\text{Cu(s)} + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni(s)}$   
 (F) A cor da solução de  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ , que é azul, fica mais intensa no decorrer do funcionamento da pilha.

b) Calcula o valor da força eletromotriz da pilha ( $\Delta E^\circ$ ).

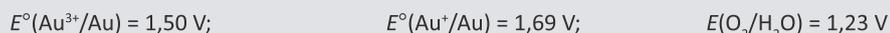
25. Quando se mergulha uma liga metálica numa solução de ácido clorídrico, a liga pode permanecer inalterada, sofrer dissolução parcial ou dissolução total. Qual destas situações será observada com o latão (liga de cobre e zinco)? Justifica a resposta utilizando os valores dos potenciais padrão de redução da tabela seguinte:

Equação de semirreação	Potencial padrão de redução $E^\circ$ /V	Equação da semirreação de redução	Potencial padrão de redução $E^\circ$ /V
$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	+ 1,36	$2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$	+ 0,34	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0,76

26. As diferentes formas em que o ouro se pode apresentar correspondem a três números de oxidação, que são 0, +1 e +3.

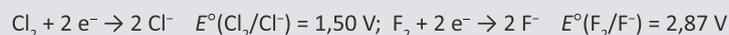
a) Indica a situação em que o ouro tem número de oxidação zero.

b) Uma peça de ouro não se oxida quando exposta ao ar. Justifica este facto utilizando os dados seguintes:



Nota: a reação de redução do oxigénio é traduzida por:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

c) Há outras espécies capazes de oxidar o ouro. A partir dos dados seguintes, seleciona uma delas justificando.



27. Uma pilha formada por um eletrodo de ferro em contacto com uma solução contendo iões  $\text{Fe}^{2+}$ , e um eletrodo de prata em contacto com uma solução contendo iões  $\text{Ag}^+$ , ligados por uma ponte salina, apresenta um potencial padrão de + 1,24 V.

- a) Sabendo que  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ , calcula  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ .  
 b) Nesta pilha, qual é o ânodo e qual é o cátodo?  
 c) Representa esta pilha usando simbologia adequada.  
 d) Indica a função da ponte salina nesta pilha.

\*Nota: Nas questões de escolha múltipla, deves selecionar a opção correta, exceto se te for pedido outro tipo de resposta.