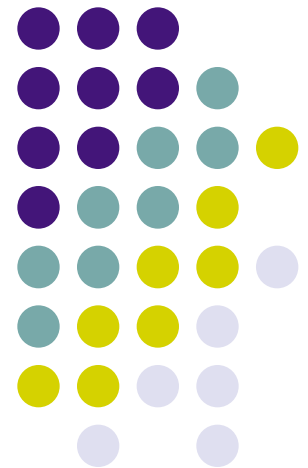


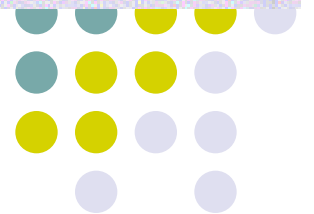
Titulações coulometricas (Q)

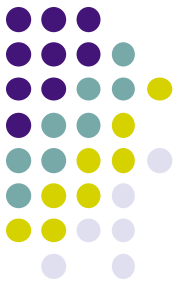


coulometria a corrente constante: CCC

$$Q = i t$$

A corrente é mantida constante durante a reação.
100 % eficiência de corrente.





Titulações coulométricas

- → Técnica precisa com reprodutibilidade típica ~ 1 %.
- Análises de alta precisão → valores $< 0,1$ %.

Requisitos para ocorrer titulação

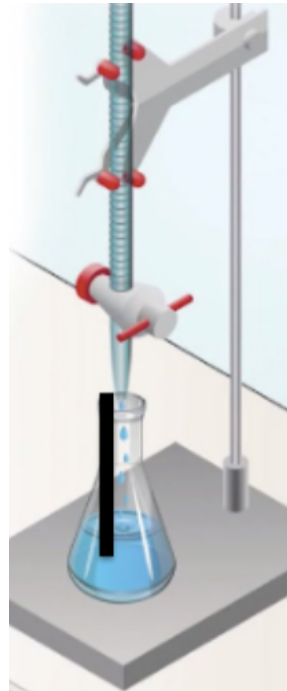
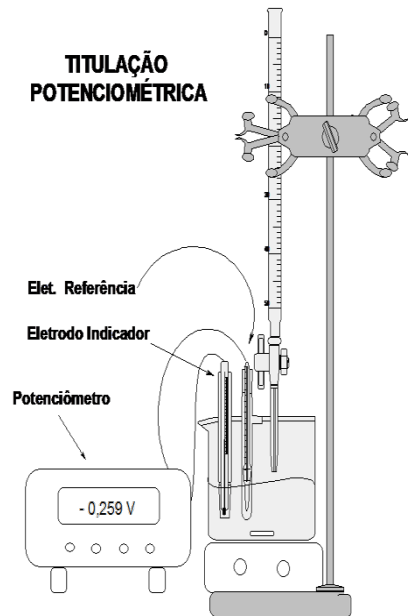
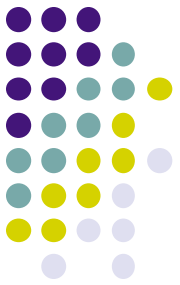


Titulação coulométrica: Fonte → solução padrão
Relógio → torneira da bureta

I = 100 % eficiência

Excesso de uma substância deve ser adicionada para manter o potencial constante. Ver figura abaixo. **O produto gerado no eletrodo deve reagir quantitativamente com a substância a ser determinada.**

Titulação coulométrica → ???



condutimétrica

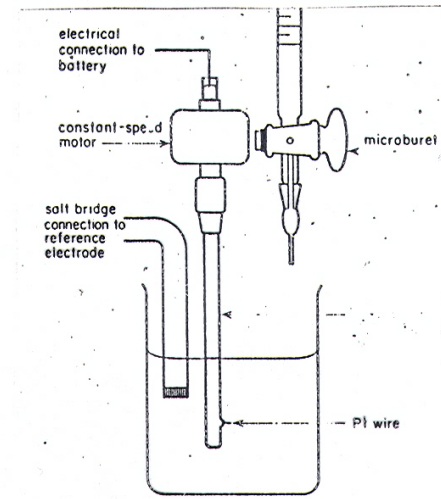
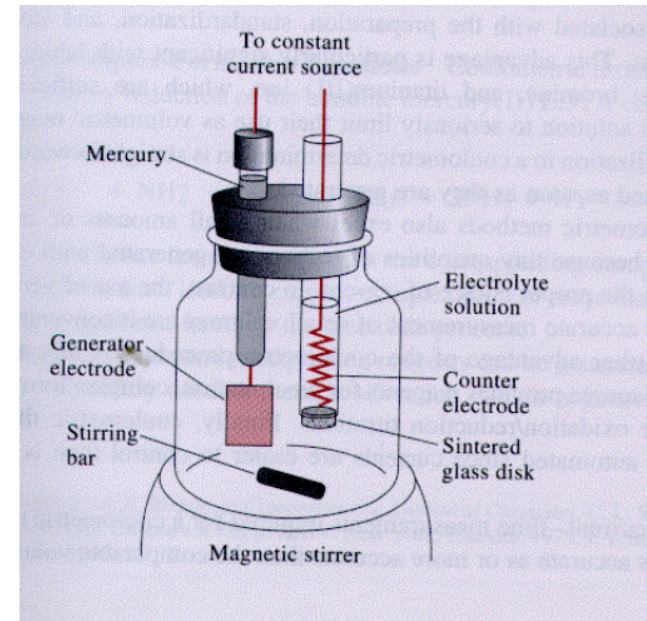
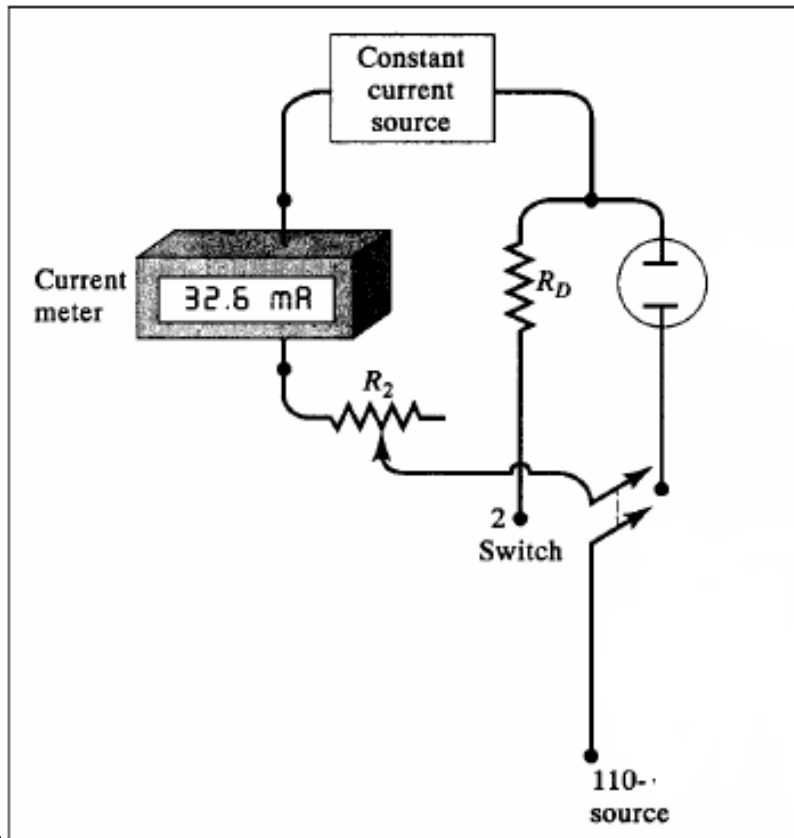
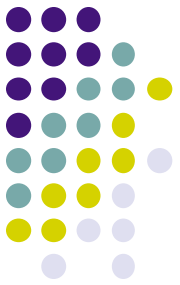


Fig. 27.11 Typical Cell for Amperometric Titrations Employing a Rotating Platinum Electrode.

amperométrica

Aparelhagem para a coulometria corrente constante= $Q = I t$

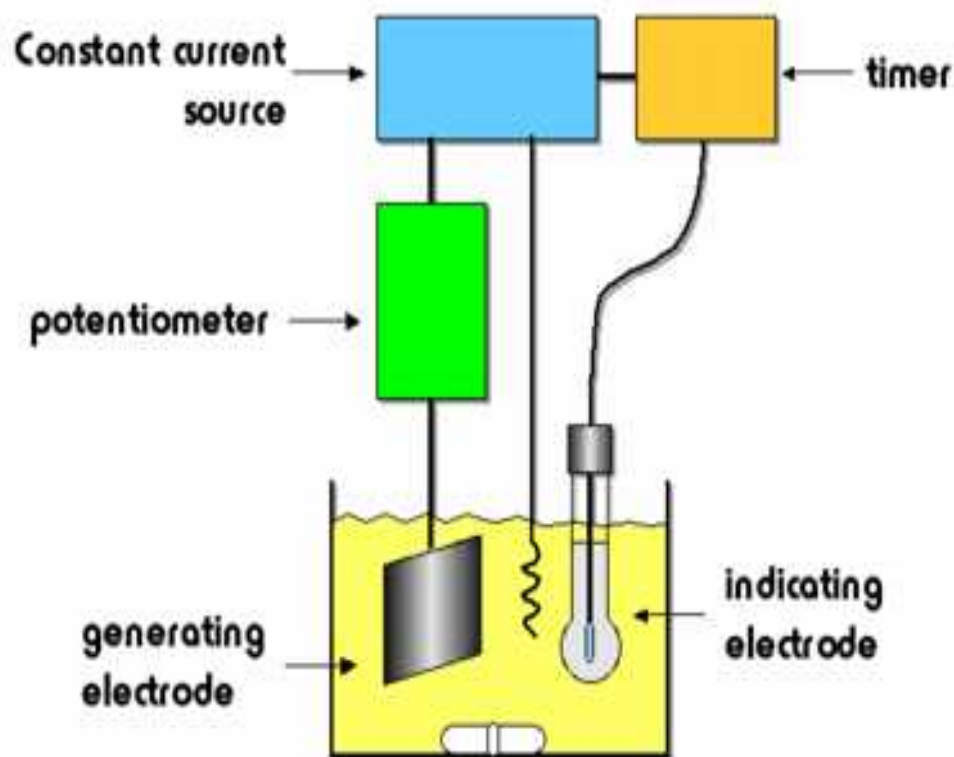


(1) Fonte de corrente constante + (2) dispositivo para medir corrente + (3) cronômetro (tempo) + (4) célula eletrolítica

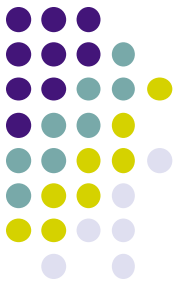
Exemplos: titulação ácidos



Indirect coulometry



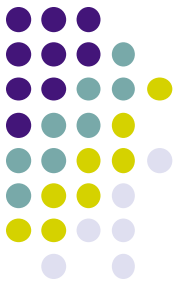
KF MOISTURE TESTER HZWS-2



Net weight:4.5kg



Procedimento trabalho para titulação coulométrica



- 1- introduzir o ES
- 2- introduzir o percursor
- 3- introduzir substância de análise.
- 4- desaerar caso seja necessário
- 5- **conectar sistema indicador**
- 6- aplica-se corrente constante e liga-se o cronômetro simultaneamente.
- 7-interrompe o experimento em tempos fixos e mede-se o potencial (potenciometria)/ corrente (amperometria).
- 8- Determina-se o PF fazendo o gráfico de E vs tempo.

Determinar do ponto final



Indicadores Químicos

Substâncias indicadoras que não devem ser eletroativas dentro da faixa de potencial aplicada.

Exemplos: amido para formação de I_2 ;
eosina para Br^- e I^- ; indicadores ácidos bases (fenolftaleína)



2-potenciometria

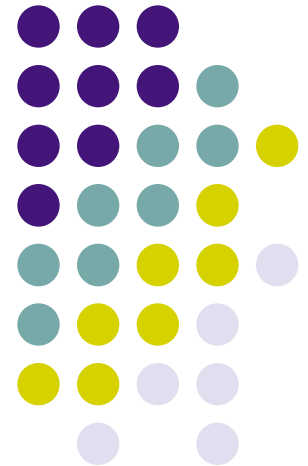
3-amperometria

Para estas duas técnicas além dos eletrodos utilizados para realizar a reação de interesse é necessário colocar os eletrodos indicadores e de referência respectivos.

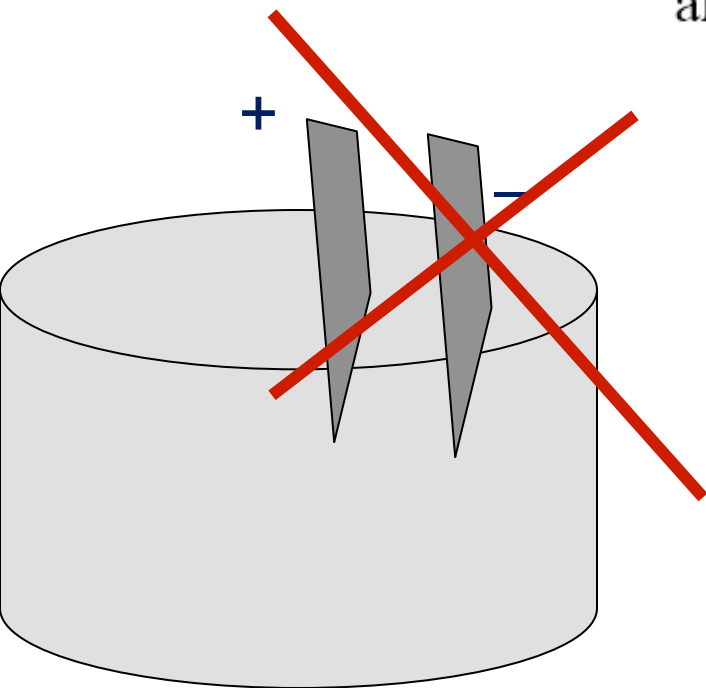
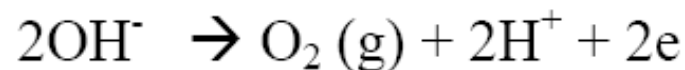
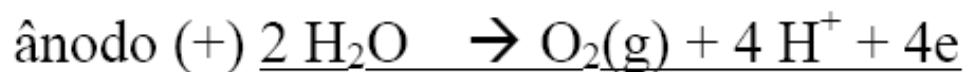
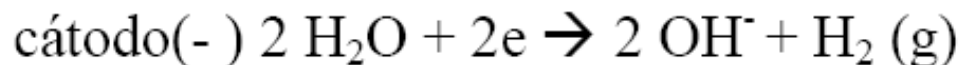
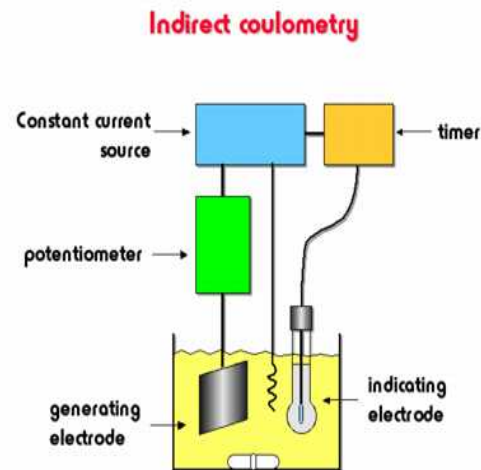
4-espectrofotometria.

É vantajosa quando as substâncias analisadas são fortemente coloridas. Pode-se acoplar a célula eletroquímica e o sistema ótico. É importante que o sistema ótico fique fora do sistema gerador.

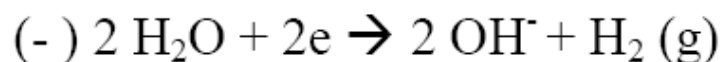
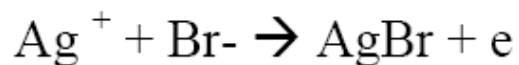
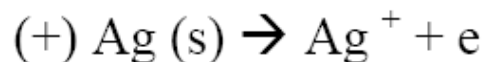
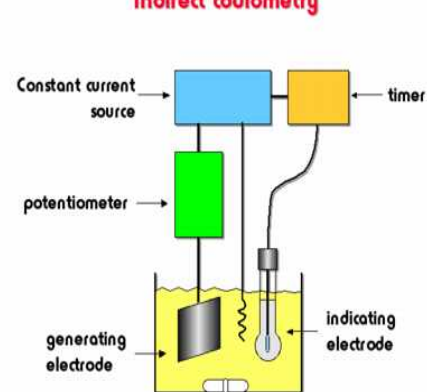
Tipos de curva



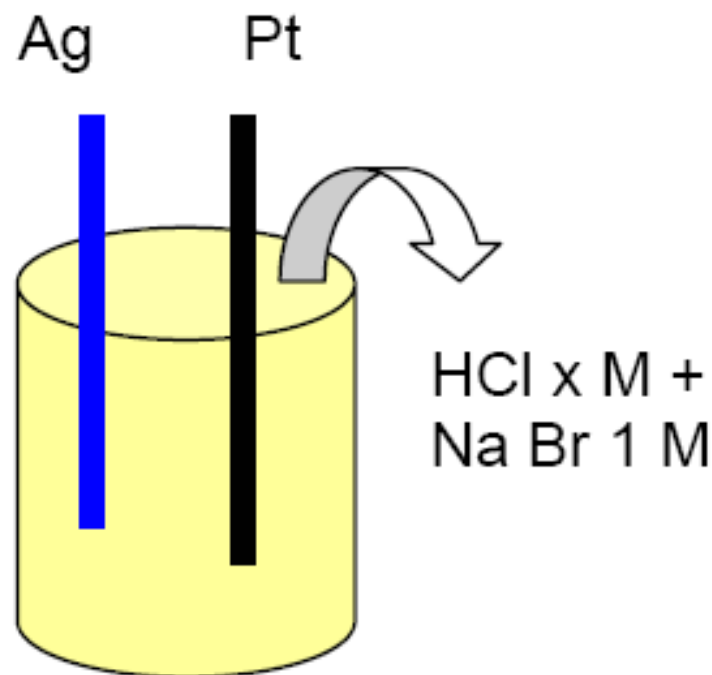
Caso 1- Titulação de ácidos/coulometria eletrodos de platina:



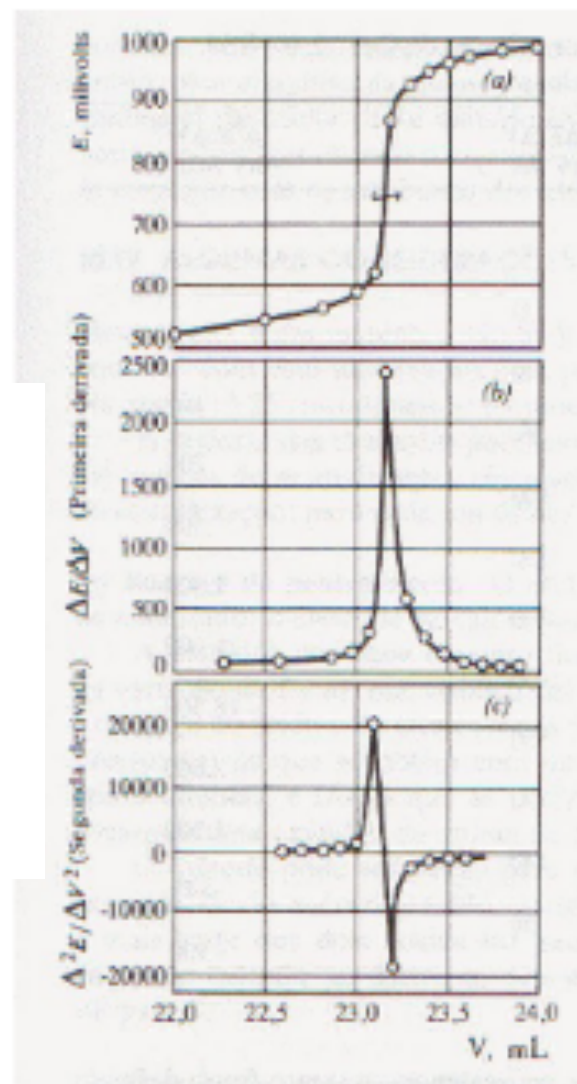
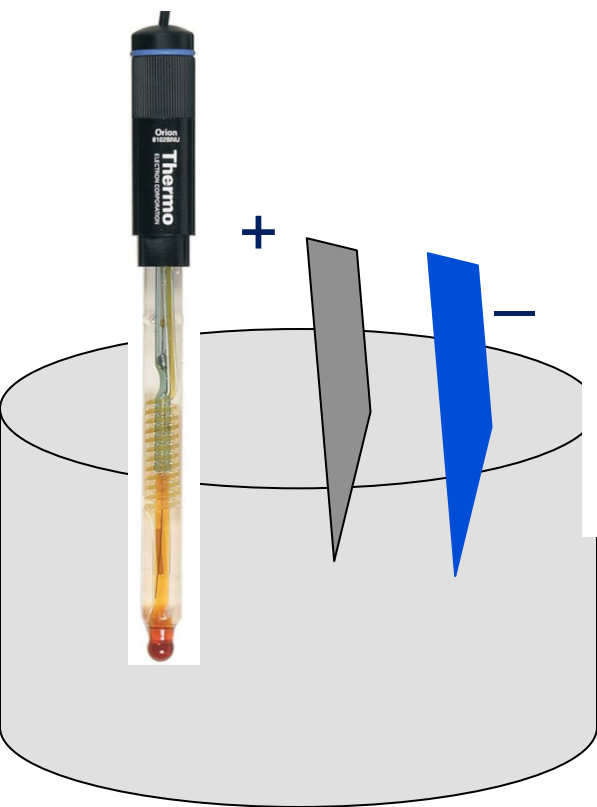
Titulação de ácidos/ coulometria



Geração coulométrica

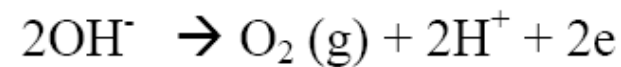
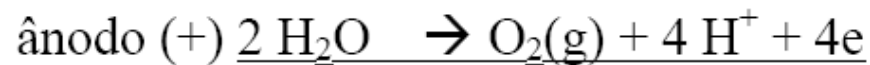
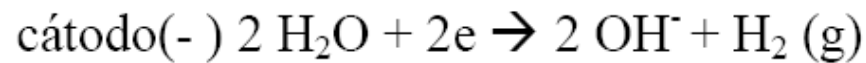
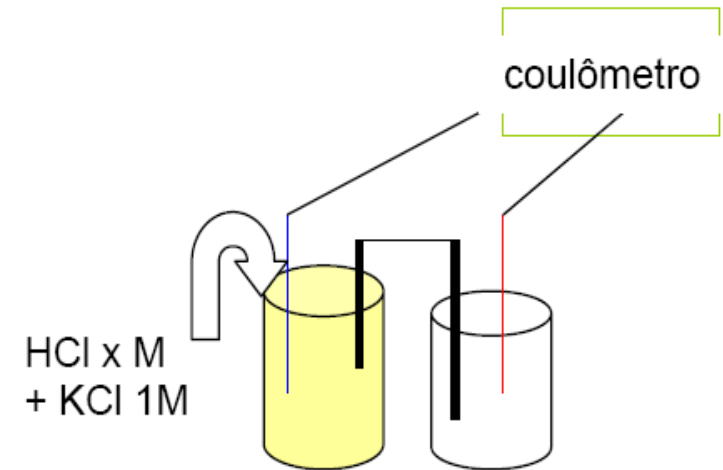
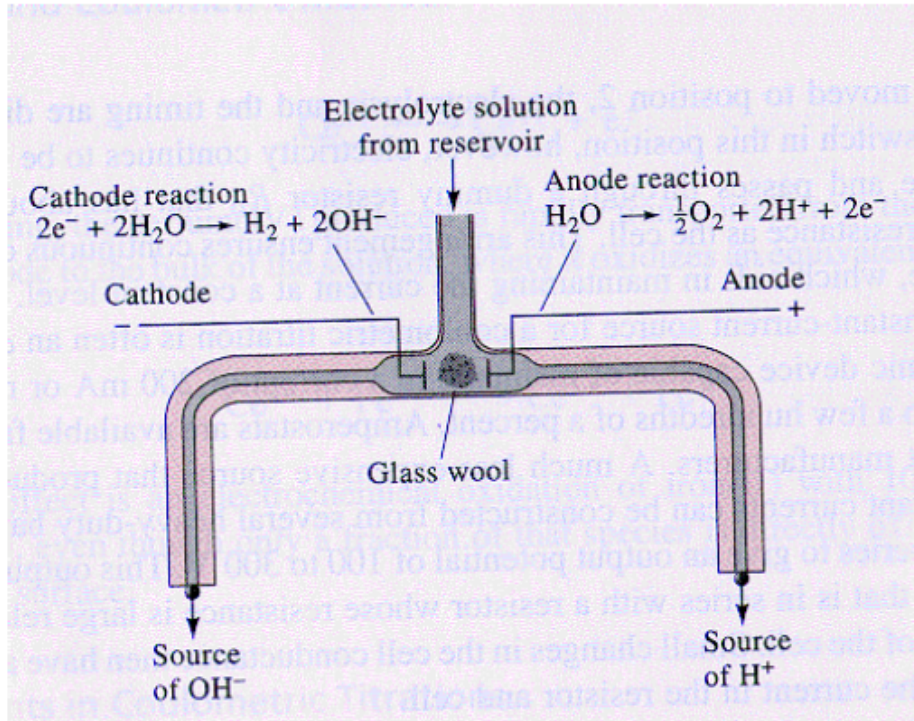


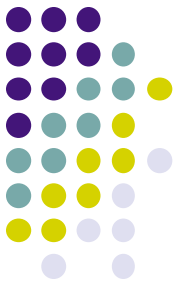
Determinação PF = potenciometria





Neutralização





Calculo da concentração

$$Q = it$$

$$I = 20,08 \cdot 10^{-3} \cdot t = 720$$

$$Q = 14,457 \text{ C}$$



$$\frac{m}{M} = \frac{Q}{96485 \times 1}$$

$$m = QM / nF$$

→ volume da amostra de HCl adicionado é de 10 mL = 0,01 L

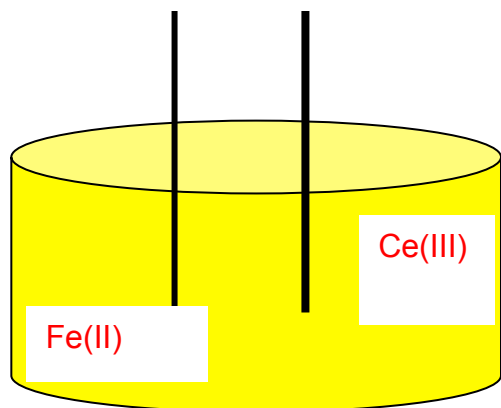
$$C = \frac{1,498 \cdot 10^{-4} \text{ mols}}{0,01 \text{ L}}$$

$$C = 14,98 \text{ mmols/L}$$

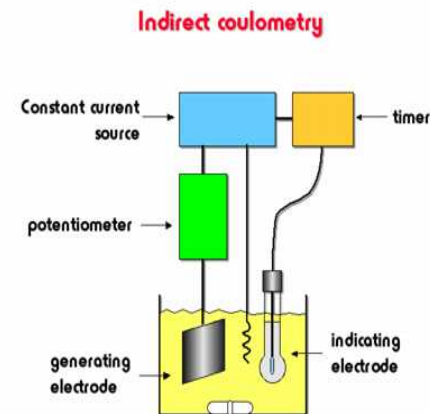
Caso 2- Titulação

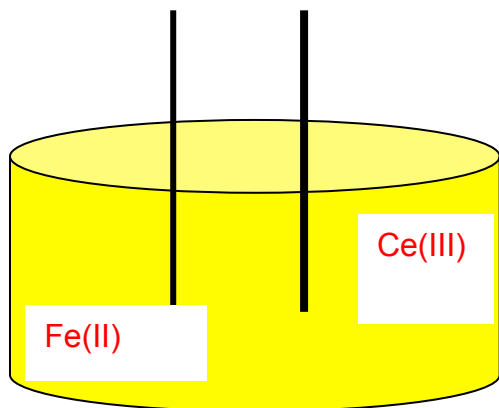
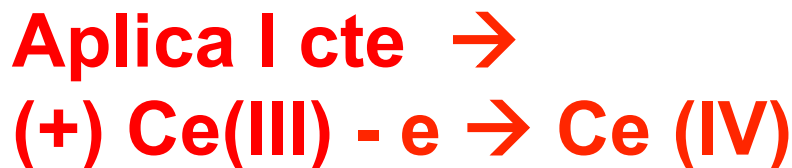
Fe (II)/Ce(IV)

1,0 mol L⁻¹ de HClO₄



Sistema indicador

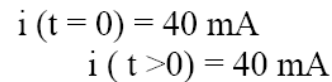




Para manter 100 % eficiência quantidade de precursor $\rightarrow$ Ce(III) 100 vezes maior que o titulado -Fe (II)

$\text{Ce (III)} - e \rightarrow \text{Ce(IV)}$ - reação eletroquímica-oxidação do Ce(III)

$\text{Ce(IV)} + \text{Fe (II)} \rightarrow \text{Ce(III)} + \text{Fe (III)}$ reação Química



E $\rightarrow$ desloca-se para valores mais positivo e será oxidado a água do meio.



I < 100 %

PF = amperometria

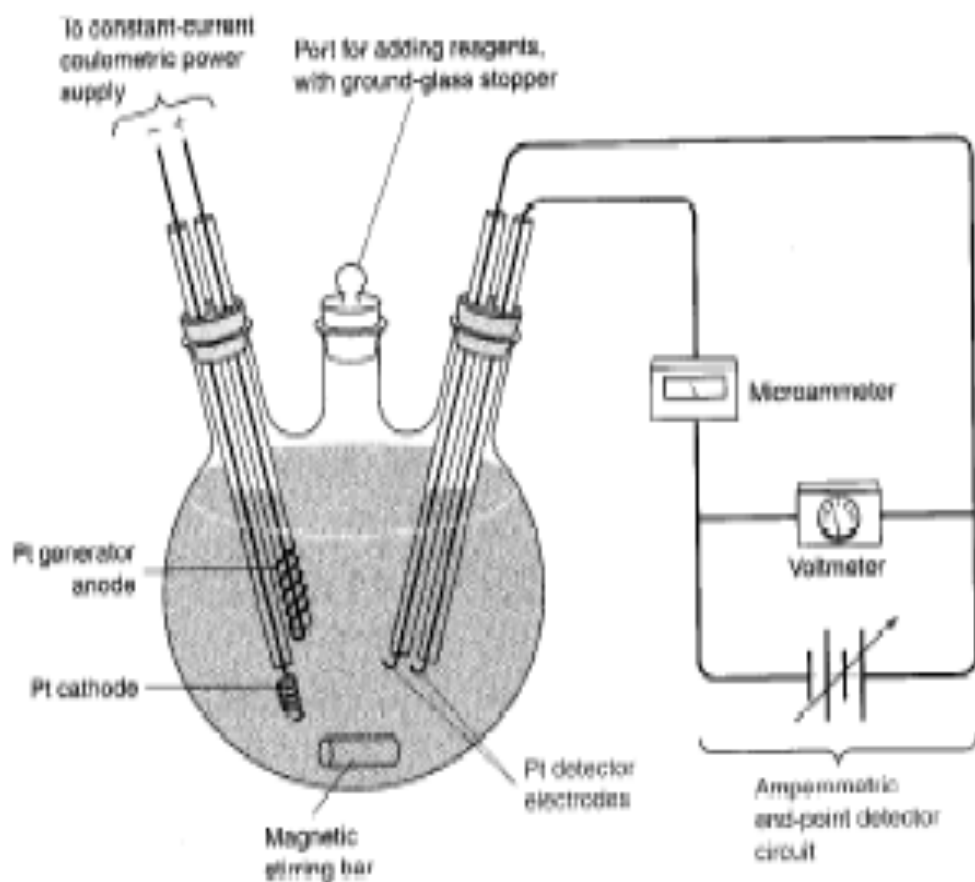
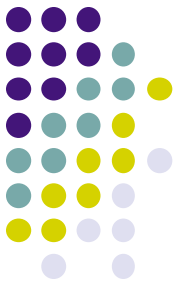
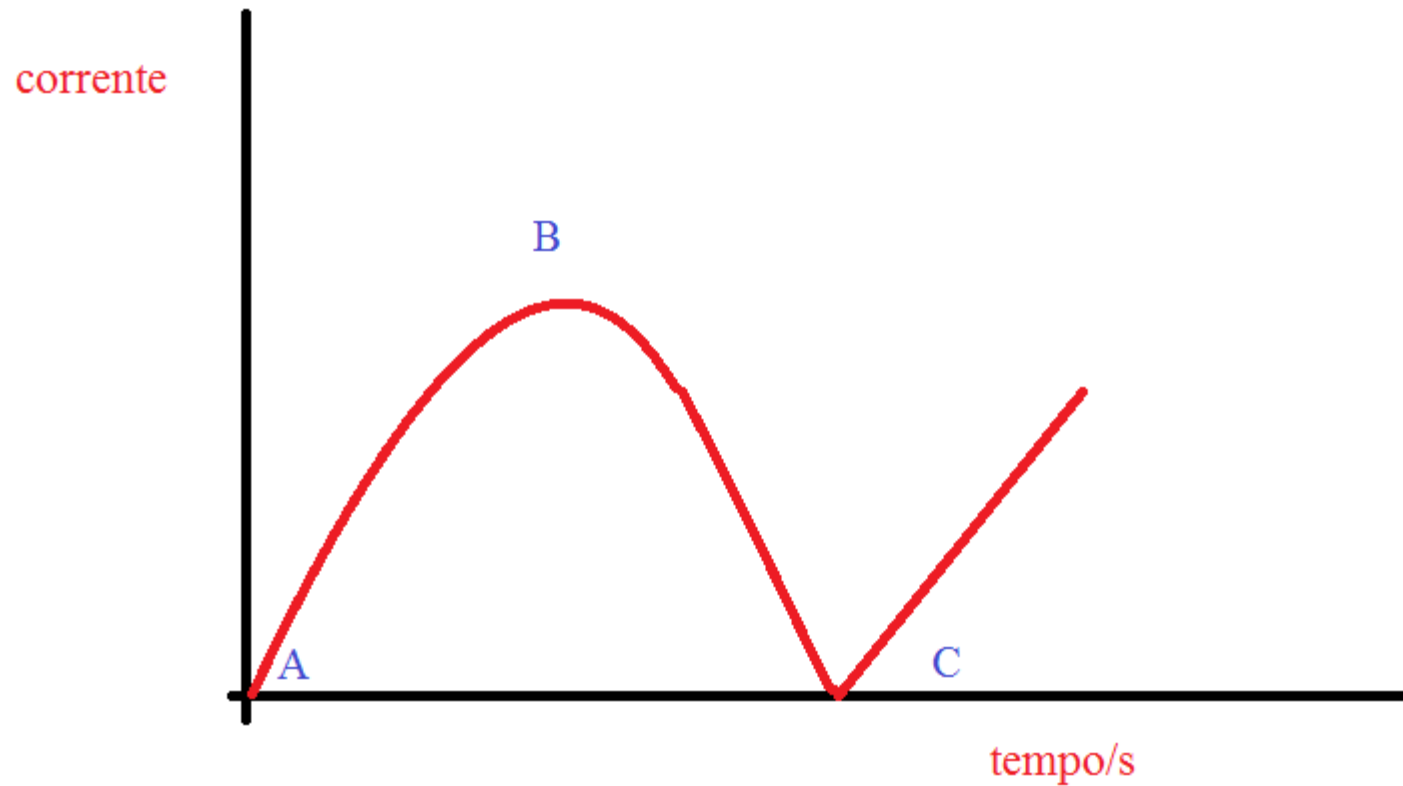


Figure 17-13 Apparatus for coulometric titration of cyclohexene with Br_2 . The solution contains cyclohexene, 0.15 M KBr , and 3 mM mercuric acetate in a mixed solvent of acetic acid, methanol, and water. Mercuric acetate catalyzes the addition of Br_2 to the olefin. [Adapted from D. H. Evans, *J. Chem. Ed.* 1968, 45, 88.]

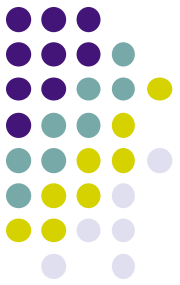


$t=0 \rightarrow \text{Fe(II)} \text{ e } \text{Ce(III)} \text{ excesso}$

$I = \text{cte} \rightarrow t > 0 \rightarrow \text{????}$



Explicando a curva



- Começa fluir corrente entre os dois eletrodos da célula e aumentando-se a concentração de Fe(III) aumenta a corrente. Esta etapa é definida pela região AB da curva de titulação.
- No ponto B → valor máximo da corrente, equivale a 50 % da concentração do titulado. Após este valor a corrente começa a cair visto que a corrente que irá fluir no ânodo será menor porque a concentração de Fe (II) será menor pois este está sendo consumido durante a titulação.
- No ponto C a corrente é zero, pois o Fe (II) = 0
- Acima deste ponto a corrente aumenta, pois surge uma nova dupla redox neste potencial (ver polarograma).



Examples of Coulometric Titrations

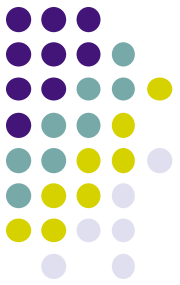
Assayed Substance	Reagent Generated	Precursor	Titration Type
Br^-	Ag^+	Ag^+ anode	Precipitation
Fe^{++}	Cl_2	HCl	Redox
H_2O	I_2, I_3^-	KI ($\text{pH} < 9$)	Karl Fisher reagent
Organic acids	OH^-	H_2O	Neutralization
Bases	H^+	H_2O	Neutralization
$\text{Ca}^{++}, \text{Zn}^{++}$	Hedta^{3-} *	$\text{HgNH}_3\text{edta}^-$	Complexometric
Olefins	Br_2	KBr ($\text{pH} < 5$)	Olefin addition (redox)

* edta = ethylenediaminetetraacetate. See Table 10.4 for the structure.



Vantagens da coulometria

- 1-Coulomb(elétron) é padrão primário → não é necessário preparar soluções, armazenar
- 2-medida de eletricidade é feita com grande precisão - 99,5 % eficiência. nA, μ A
- 3-sensibilidade elevada - 10^{-9} g
- 4- preparação da amostra in-situ: utilização de reagentes perecíveis e voláteis que não podem ser feitas com demais técnicas (Cl_2 , Br_2 , I_2 gases etc)
- 5-reagente precursor é colocado em excesso e pode ser adicionado sólido em solução.
- 6-Método facilmente automatizado.



Desvantagens da técnica

- 1- **flutuação da corrente** durante o experimento
- 2- **afastamento do 100 %** de eficiência.
- 3- erros na **medida do tempo e da corrente**
- 4- **erros na determinação do ponto de equivalência** (esse erro é inerente a qualquer técnica utilizada e não depende da precisão do equipamento utilizado para gerar corrente).

Faixa de erro do experimento : 0,01 % até 0,5 %

Precisão de uma titulação coulométrica muito maior que uma titulação volumétrica.



Examples of Coulometric Titrations

Assayed Substance	Reagent Generated	Precursor	Titration Type
Br^-	Ag^+	Ag^+ anode	Precipitation
Fe^{++}	Cl_2	HCl	Redox
H_2O	I_2, I_3^-	KI ($\text{pH} < 9$)	Karl Fisher reagent
Organic acids	OH^-	H_2O	Neutralization
Bases	H^+	H_2O	Neutralization
$\text{Ca}^{++}, \text{Zn}^{++}$	Hedta^{3--*}	$\text{HgNH}_3\text{edta}^-$	Complexometric
Olefins	Br_2	KBr ($\text{pH} < 5$)	Olefin addition (redox)

* edta = ethylenediaminetetraacetate. See Table 10.4 for the structure.