

ANÁLISE INSTRUMENTAL

POTÊNCIOMETRIA E ELETRODOS

- **Prof. Dr. Antônio Aarão Serra**

POTÊNCIOMETRIA E ELETRODOS

- POTENCIÔMETRO



POTÊNCIOMETRIA E ELETRODOS

TIPOS DE ELETRODOS

- **Nos Métodos Potenciométricos** mede-se o potencial da célula, isto é, a diferença de potencial entre dois eletrodos (**Indicador e Referência**)

POTÊNCIOMETRIA E ELETRODOS

- ***Eletrodo de referência*** – eletrodo em relação ao qual se mede o potencial do eletrodo indicador.
- **Eletrodo indicador** – eletrodo cujo potencial se mede, e a sua resposta depende da concentração do analito.

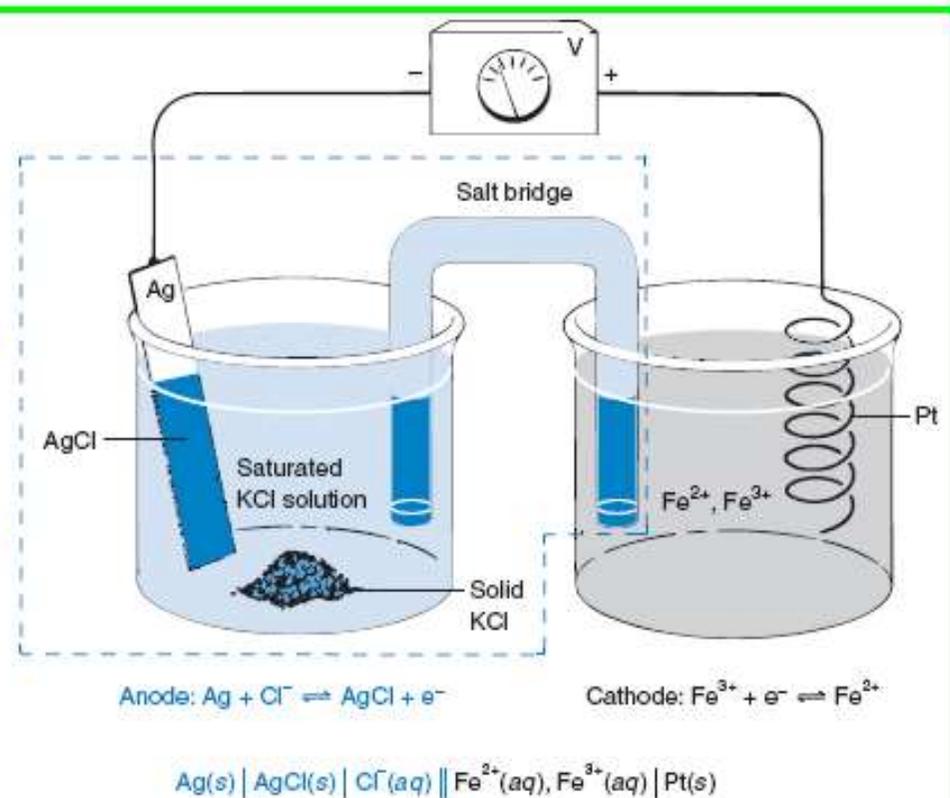
INTRODUÇÃO

- **CÉLULA POTENCIOMÉTRICA**
- O ***eletrodo de referência*** constitui a **semi-célula da esquerda.**
- O ***eletrodo indicador e a solução de analito*** constituem a **semi-célula da direita.**
- **Obs.:** Pela convenção IUPAC o **eletrodo de referência** é sempre tratado como **ânodo**

INTRODUÇÃO

- Evolução: Célula Galvânica (Figura 1)

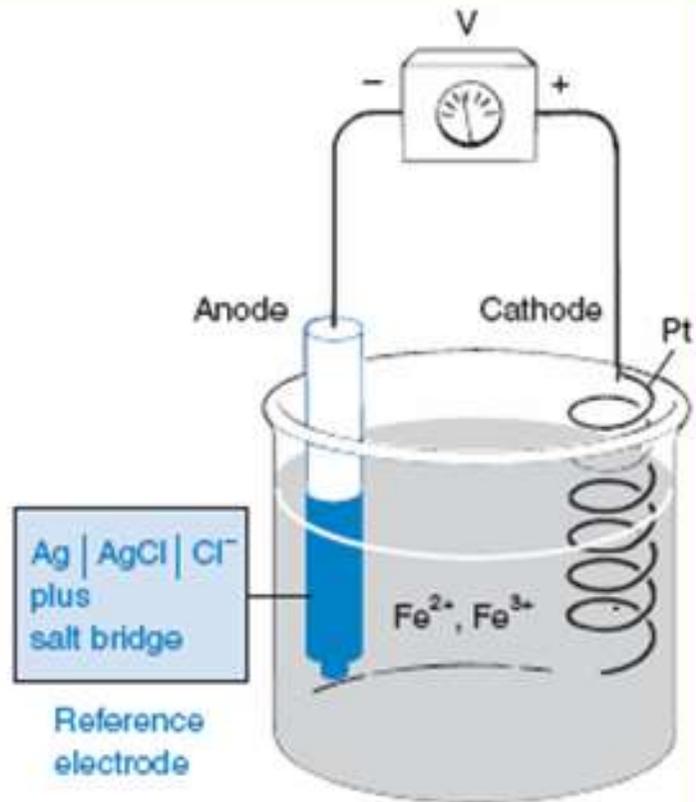
Figura.1: Célula Galvânica que pode ser usada para medir a razão $[Fe(II)/Fe(III)]$ presente na meia célula da direita. O fio de platina é o eletrodo Indicador. O conjunto com a linha pontilhada forma a meia célula da esquerda com a ponte salina é considerado um eletrodo de Referência



INTRODUÇÃO

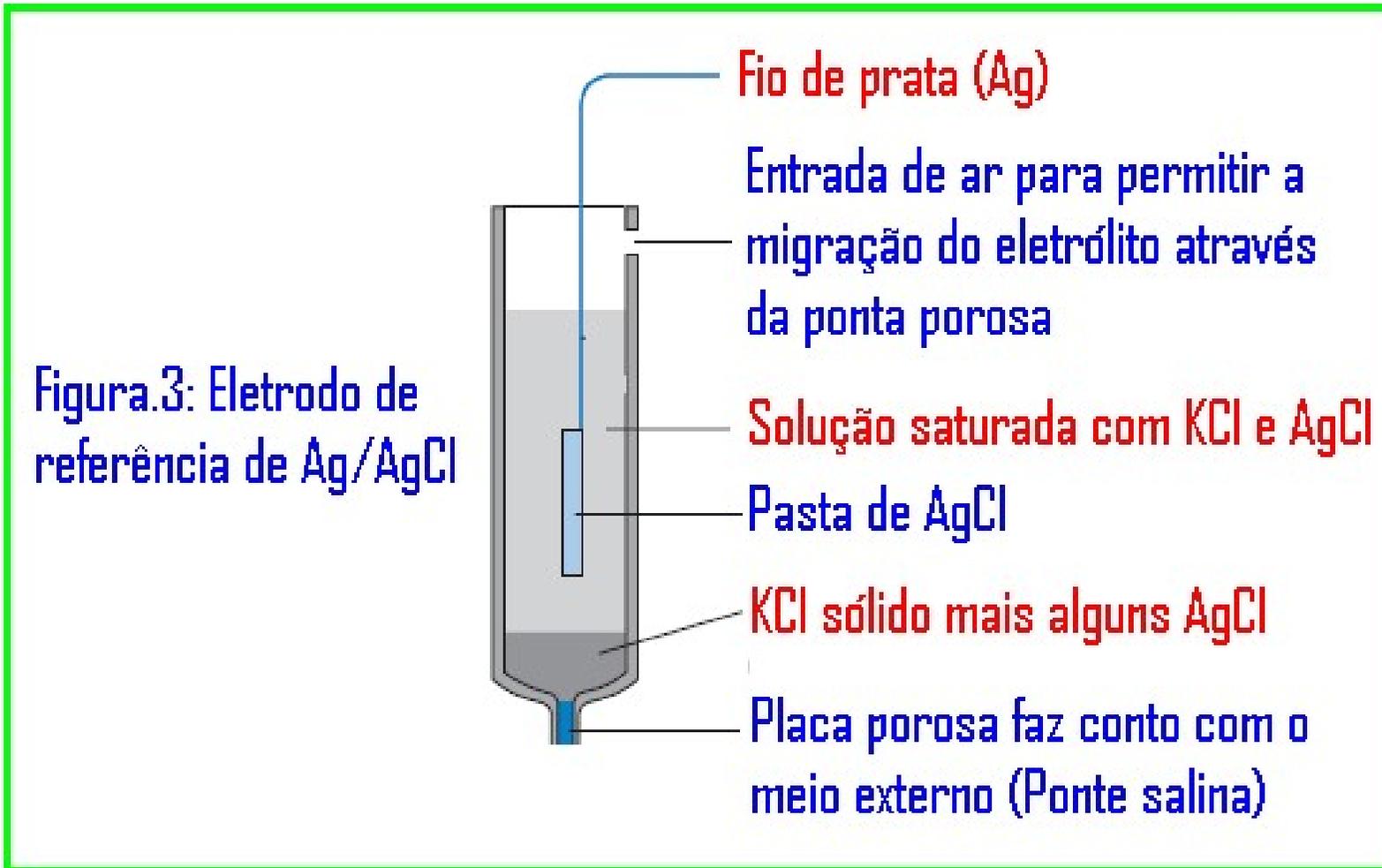
- *Evolução: Célula potenciométrica (Figura 2)*

Figura.2: Outra visão da figura.1. o conjunto envolvido pela linha tracejada na figura.1 é considerado agora como um eletrodo de referência. Imerso na solução que contém o analito.



INTRODUÇÃO

- *Evolução: Célula potenciométrica (Figura 3)*



CÁLCULO DO POTENCIAL DA CÉLULA

- O *potencial da célula* é dada por:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$$

$E_{\text{dir}} \qquad E_{\text{esq}}$

- E_{ref} – *potencial do eletrodo de referência (dado)*;
- E_j – *potencial de junção líquida (dado)*;
- E_{ind} – *potencial do eletrodo indicador que é calculado através da **EQUAÇÃO DE NERNST**.*

CÁLCULO DO POTENCIAL DA CÉLULA

- Para a semi-reação de redução genérica:



- O potencial do eletrodo (E) é dado por:

Equação de Nernst

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ox/red}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b}$$

- $E^0_{\text{Oxi/Red}}$ - *Potencial Padrão de Eletrodo*, que é característica de cada semi-reação, V;

CÁLCULO DO POTENCIAL DA CÉLULA

- **T** - *temperatura absoluta, K*
- **F** - *Constante de Faraday, 96485 C mol⁻¹*
- **n** - *n^o de moles de elétrons que aparecem na semi-reação para o processo.*
- **R** - *Constante*

CÁLCULO DO POTENCIAL DA CÉLULA

- **EQUAÇÃO DE NERNST**
- Substituindo os valores numéricos das constantes (R e F), convertendo o logaritmo neperiano à base 10, utilizando concentrações molares e uma temperatura de 298,15 K:
- **OBTEMOS:**

$$t = 25^\circ \text{C } (298,15\text{K}); \quad \ln = 2,303 \log$$

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ox/red}}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

CÁLCULO DO POTENCIAL DA CÉLULA

- **Importante:** Embora o uso das atividades na *equação de Nernst* seja indiscutivelmente correto, para a maior parte dos cálculos que envolvem **baixas concentrações**, podem ser **substituídas por concentrações molares**.

$$a_i = f_i \times c_i$$

- **a_i** – atividade do íon, que é a concentração efetiva ou disponível na solução
- **f_i** – coeficiente de atividade. É um fator corretivo empírico. Varia com a força iônica da solução.
- **$f_i = 1$** (para soluções diluídas)

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

- **TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA**
- **Vantagens (em comparação à titulação clássica)**
- **Pode ser utilizada para soluções turvas, opacas ou coloridas;**
- **Permite identificar a presença de espécies inesperadas na solução (contaminantes);**
- **Determinação de misturas de espécies;**
- **Aplicável para soluções muito diluídas;**
- **Titulação de ácido fraco com base fraca;**
- **Ponto final muito próximo ao ponto de equivalência (maior exatidão na determinação do PE_q ou PE);**
- **Aproveita certas reações para as quais a técnica convencional é impraticável por falta de indicadores;**
- **Permite automação e até miniaturização.**

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

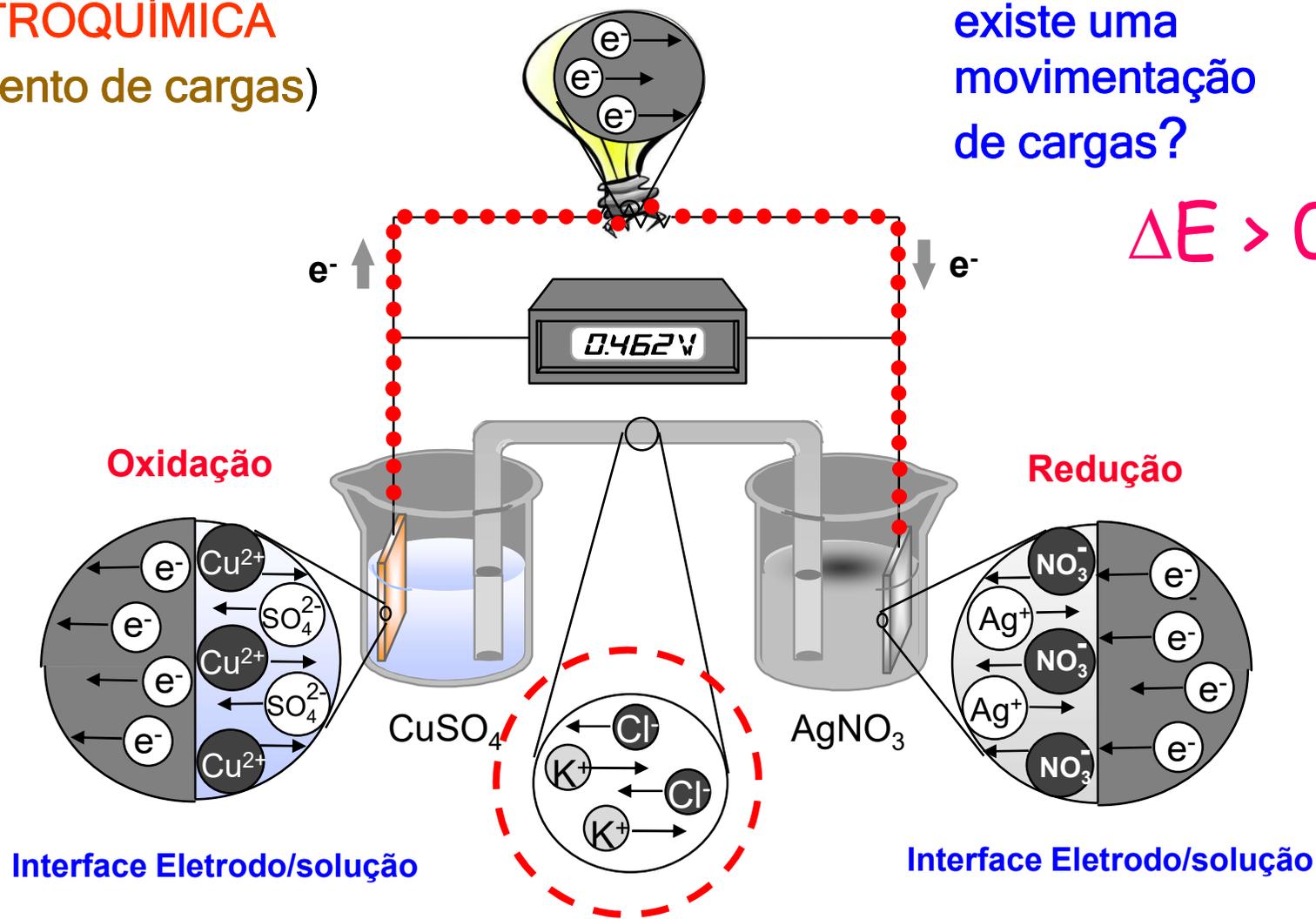
- Desvantagens (em comparação à titulação clássica)
- **Requer um tempo maior na análise;**
- **Requer equipamento especial (potenciômetro, eletrodos indicadores e de referência) e, conseqüentemente, energia elétrica;**
- **Maior custo da análise .**

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

CÉLULA
ELETROQUÍMICA
(Movimento de cargas)

Em quais condições
existe uma
movimentação
de cargas?

$$\Delta E > 0$$



$$E_{\text{célula}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} + E_{\text{junção}}$$

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

CÉLULA ELETROQUÍMICA

JUNÇÃO LÍQUIDA: Sempre que duas soluções eletrolíticas diferentes estão em contato, surge na interface entre elas um potencial denominado

O aparecimento deste potencial de junção é explicado em termos das diferentes mobilidades iônicas. (Ver Tabela de mobilidade a seguir).

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

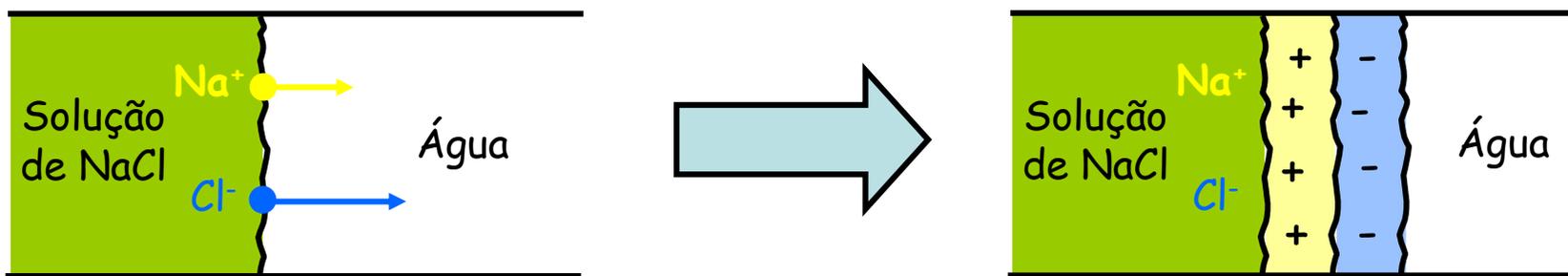
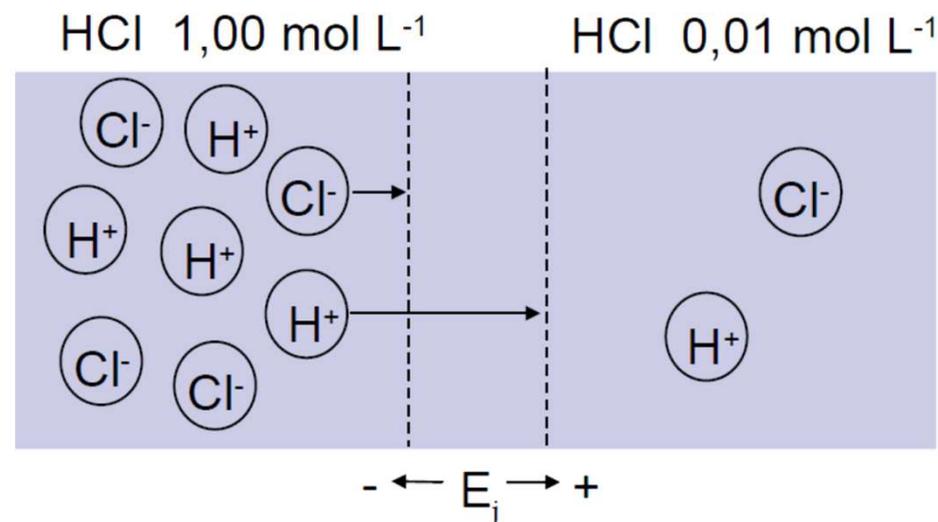
TABELA DE MOBILIDADES

Cátion	Mobilidade $\text{m}^2/(\text{s.V})$	Ânion	Mobilidade $\text{m}^2/(\text{s.V})$
H^+	$36,3 \times 10^{-8}$	OH^-	$20,5 \times 10^{-8}$
K^+	$7,62 \times 10^{-8}$	I^-	$7,96 \times 10^{-8}$
NH_4^+	$7,61 \times 10^{-8}$	Cl^-	$7,91 \times 10^{-8}$
Na^+	$5,19 \times 10^{-8}$	NO_3^-	$7,40 \times 10^{-8}$

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Célula Eletroquímica (Junção)

Separação de dois eletrólitos por uma membrana ou uma placa porosa. Aparecimento de uma diferença de potencial.



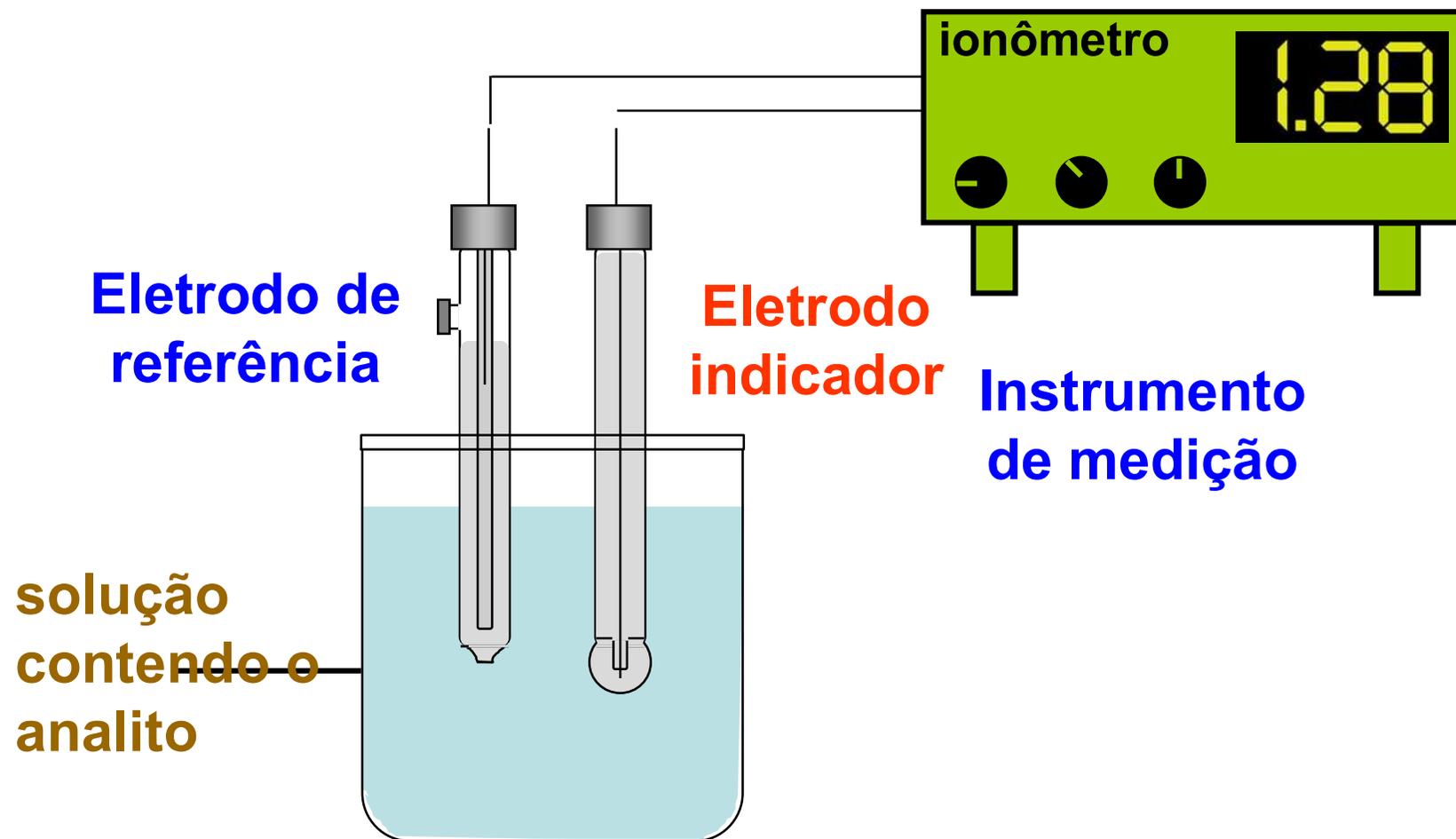
$$E_{\text{observado}} = E_{\text{pilha}} + E_{\text{junção}}$$

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

- **MINIMIZAR O POTÊN-CIAL DE JUNÇÃO NA CE**
- **Como as soluções podem conter vários tipos de íons, o potencial de junção não é facilmente quantificado.**
- **A grandeza do potencial de junção pode ser minimizado pela utilização de uma ponte salina entre as duas soluções.**
- **A estratégia está em usar altas concentrações de eletrólitos de mobilidade similar como KCl, KNO_3 ou NH_4NO_3 .**

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Medição



MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$$

Galvânica ($E_{\text{cell}} > 0$)
Eletrolítica ($E_{\text{cell}} < 0$)

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{indicador}} - E_{\text{ref}}$$

Convenção:
Cátodo = indicador
Ânodo = referência

$$E_{\text{célula}} = K \pm \frac{0,0592}{n} \text{pAnalito}$$

Célula galvânica → Espontaneidade → $E_{\text{cell}} > 0$ 22

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

- **Potenciometria direta:** determinação de um constituinte em uma amostra, através da medida do potencial de um eletrodo íon-seletivo.
 - **Eletrodo indicador de pH, Ca^{2+} , F^- , NH_3 , heparina, etc.**
- **Titulações potenciométricas:** registro da curva de titulação, onde o valor absoluto do potencial (ou pH) não importa, mas sim sua variação (que é devida à reação química).

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Como realizar medidas potenciométricas?

- **Necessário ter 2 eletrodos: indicador e de referência e.**

Instrumento de medição

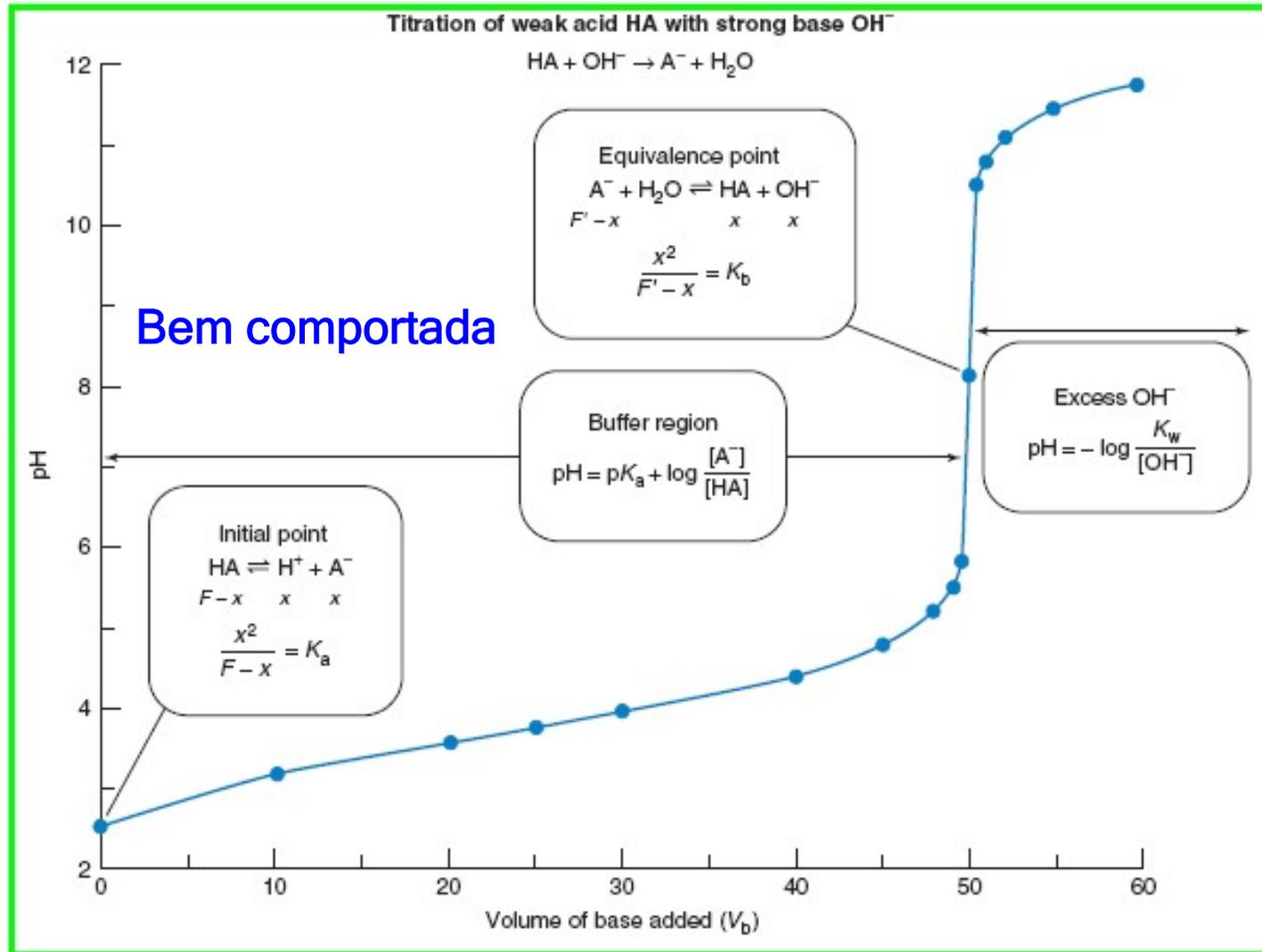
- **Medidas diretas ou medidas indiretas?**
- **Curva analítica ou titulação?**

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

- **Nas medidas indiretas**
 - **Se os dados experimentais forem “bem comportados”:**
 - sem “ruídos” operacionais
 - com grandes valores de DE ou DpH na região do PE
 - As curvas são **bem comportadas**
- Exemplos:**

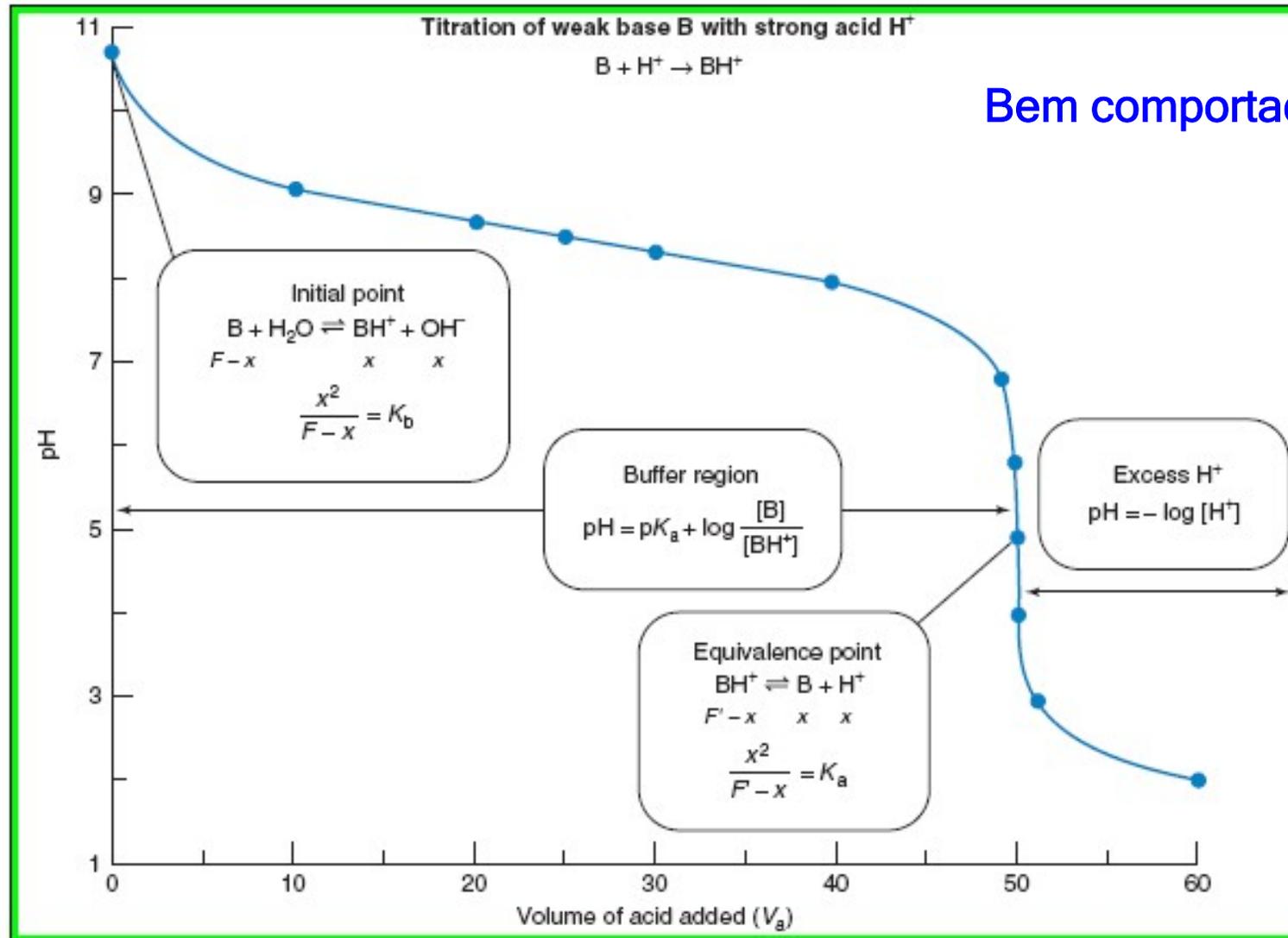
MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Titulação potenciométrica (ácido fraco com Base Forte).



MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

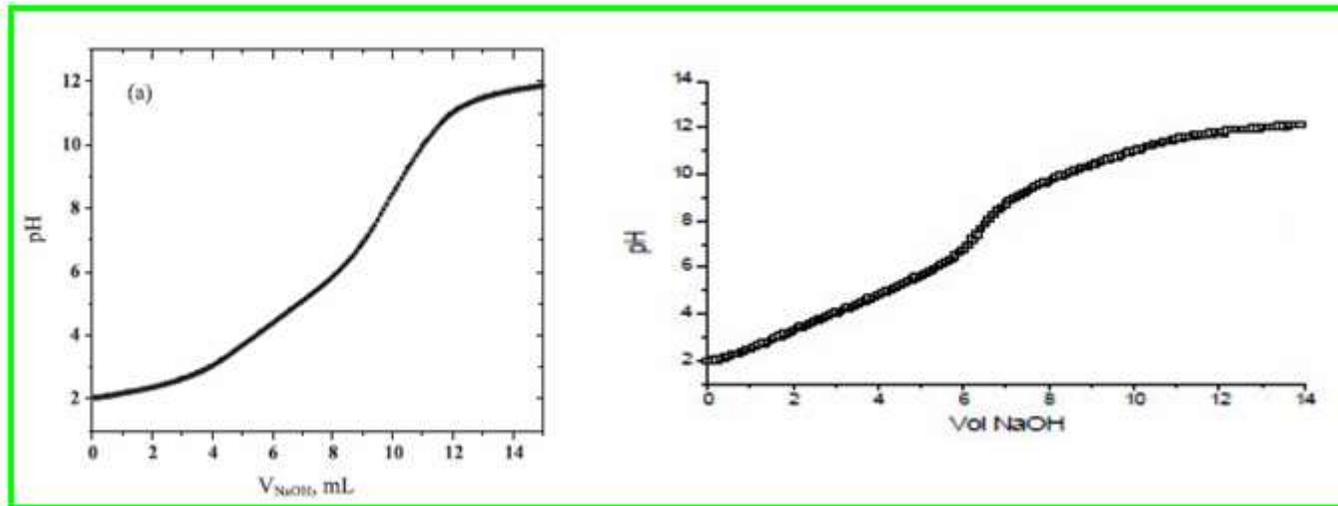
Titulação potenciométrica (base fraca com ácido Forte)



MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Titulação Potenciométrica

-Se os dados experimentais forem “mal comportados”



- Curvas “mal comportadas”
- Dificulta o traçado Geométrico

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

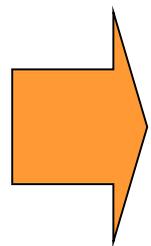
Titulação Potenciométrica

Será que estes métodos fornecem valores coincidentes?

Existe solução para esses casos?

- **Métodos numéricos**

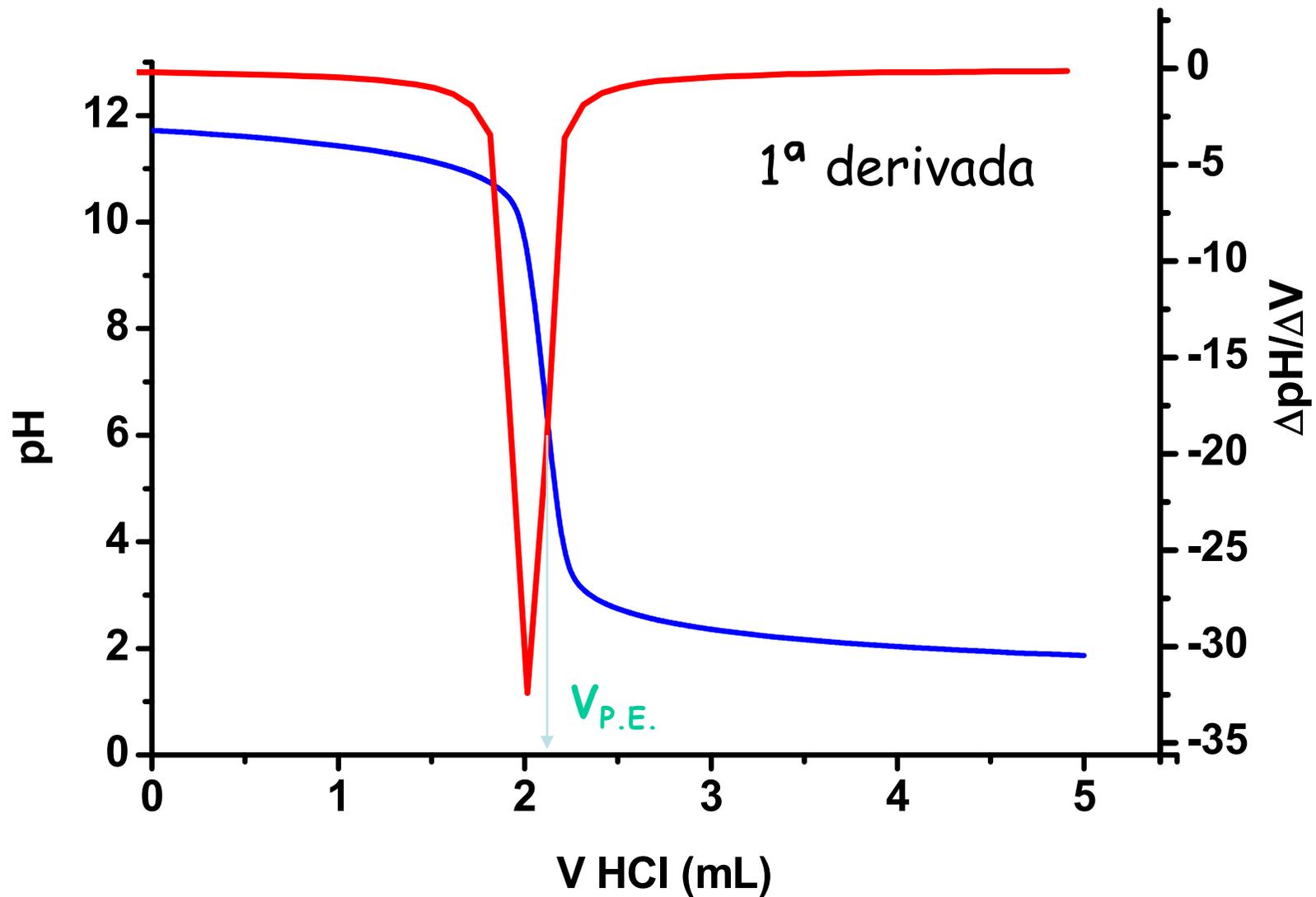
- **1ª Derivada**
- **2ª Derivada**



No entanto, em algumas situações (“ruídos”), os métodos geométricos podem fornecer melhores resultados que os numéricos.

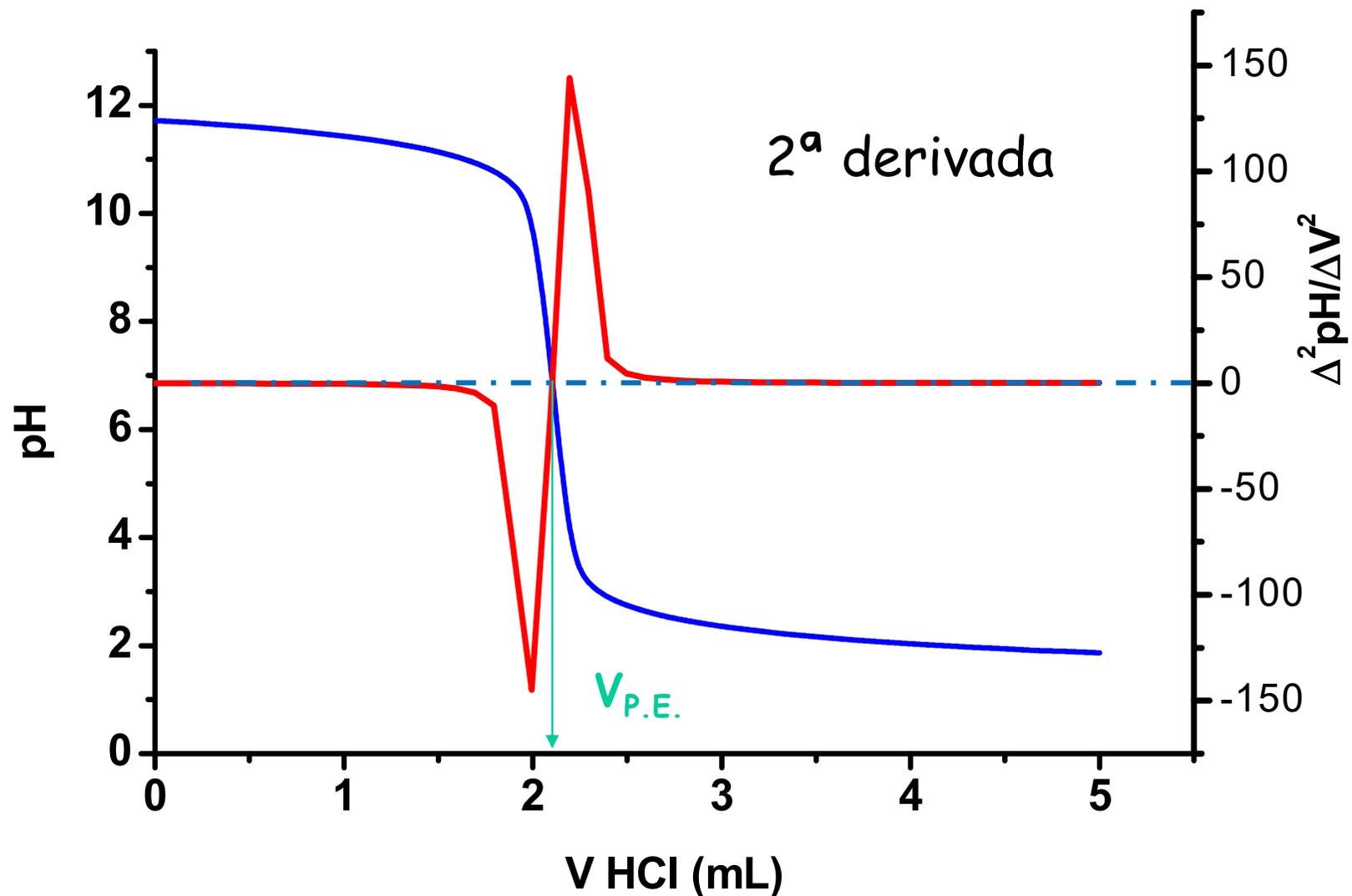
MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Titulação Potenciométrica



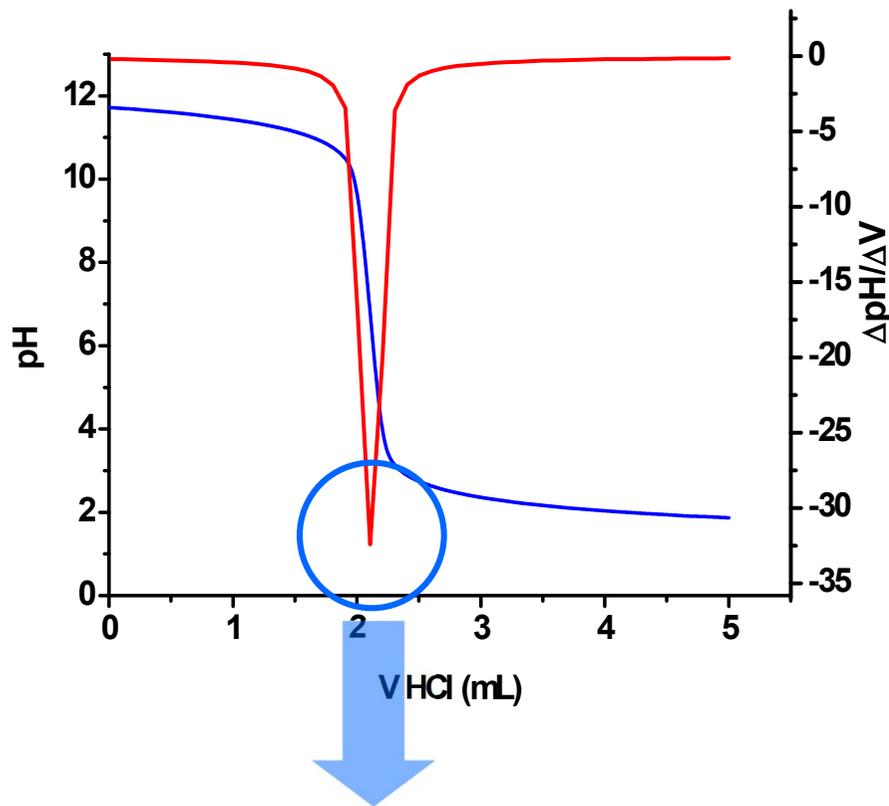
MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Titulação Potenciométrica

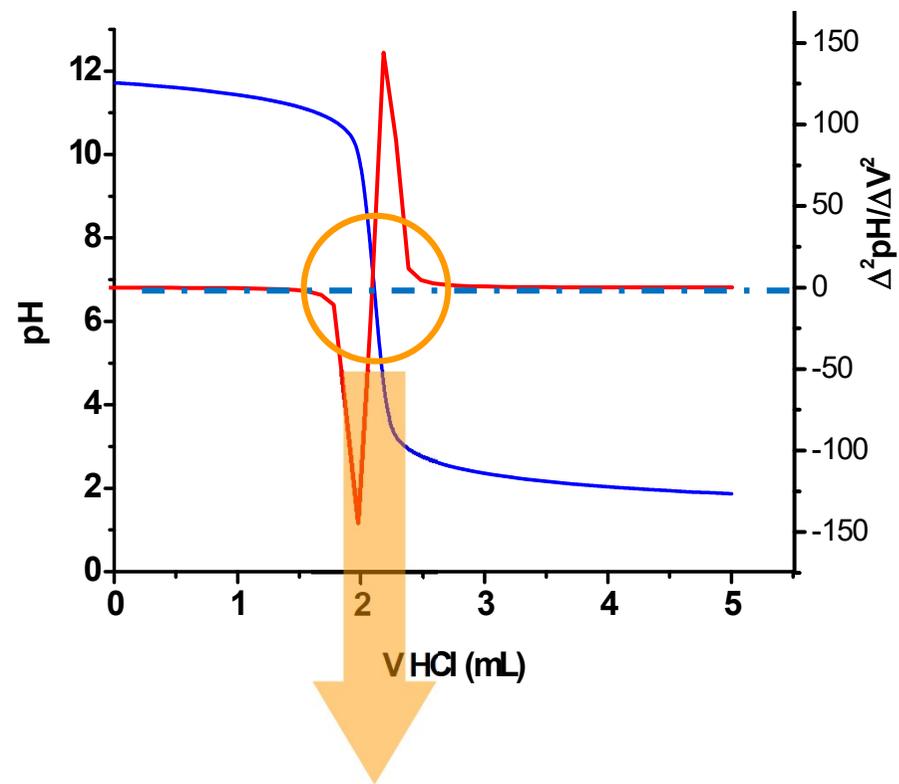


MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Titulação Potenciométrica



Normalmente não se tem a definição do mínimo (ou máximo) que corresponde ao V_{PE} .



É inquestionável a posição do zero da 2ª derivada que corresponde ao V_{PE} .

ELETRODOS

- A potenciometria compreende: a **POTENCIOMETRIA DIRETA** e a **TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA**
- **Potenciometria Direta:** determina a atividade de uma espécie iônica, medindo a f.e.m. de uma cela.
- **Titulação Potenciométrica:** determina a medida da f.e.m da cela, serve para localizar o ponto final da titulação.

ELETRODOS

- Eletrodos usados na potenciometria
- Pertencem a três categorias: eletrodos de referência, eletrodos metálicos e eletrodos de membrana .

ELETRODOS

Eletrodos de Referência:

- **Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)**
- **Eletrodo de Referência de Ag/AgCl**
- **Eletrodo de Referência de Calomelano (ESC)**

ELETRODOS

ELETRODOS INDICADORES

- ***ELETRODOS METÁLICOS***

 - Eletrodo inerte*

 - Eletrodo de 1ª ordem*

 - Eletrodo de 2ª ordem*

- ***ELETRODOS SELETIVOS DE ÍONS (ESI)***

 - Eletrodo de membrana de vidro*

 - Eletrodo de membrana cristalina*

 - Eletrodo de membrana líquida*

TRABALHOS

INSTRUÇÃO PARA OS TRABALHOS

- - Fazer dois trabalhos, um sobre **eletrodos** e outro sobre **condutimetria**.
- LER AS 5 OBSERVAÇÕES A SEGUIR:
- - **Obs. 1:** no máximo 5 páginas (somente na frente) para cada trabalho.
- - **Obs. 2 : Cada página a mais será atribuído um ponto a menos na nota do trabalho.**
- **Ex.:** - Trabalho com 6 páginas, no total, um ponto a menos na nota do trabalho.
- **Ex.:** - Trabalho com 7 páginas, no total, menos dois pontos na nota do trabalho.
- **Ex.:** - Assim sucessivamente até zerar a nota do trabalho.

TRABALHOS

INSTRUÇÃO PARA OS TRABALHOS (Continua)

- - Obs. 3: Somente pode entregar o trabalho em grupo (os grupos foram pré determinados na 1ª aula (esta na plataforma da e-disciplina)).
- - Obs. 4: Se entregar o trabalho individualmente será atribuído nota zero.
- **Obs. 5: Colocar na primeira página, em destaque, o número do grupo, o nome de todos os participante e a turma (DIURNO ou NOTURNO).**

TRABALHOS

INSTRUÇÃO PARA OS TRABALHOS (Continua)

- **DATA PARA ENTREGA DOS DOIS TRABALHOS**
 - **TURMA DE 2ª FEIRA (NOITE) : 28/09/2030**
 - **TURMA DE 6ª FEIRA (MANHÃ): 25/09/2020**
- **O trabalho deve ser digitalizado preferencialmente em papel com fundo branco, com letra de cor forte (preto, vermelho).**

ELETRODOS E POTENCIOMETRIA

Principais Bibliografias

HARRIS, D. C. . *Análise Química Quantitativa*,
Sétima Edição, Itc (Livros Técnicos e
Científicos Editora Ltda), Rio de Janeiro,
(Tradução de 7th ed Quantitative Chemical
Analysis), 2008.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J. ; NIEMAN, T. A. .
Fundamentos de Química Analítica. (Tradução
da 8th ed. Norte Americana), Editora
Cengage Learning, 2008.

VOGEL. . *Análise Inorgânica Quantitativa*. Ed.
Guanabara dois S.A., Rio de Janeiro, 1981.