



Análise Instrumental III

(Parte B)

Prof. Dr. Marcos Lanza

Tópicos

- 1) Apresentação das principais técnicas eletroanalíticas utilizadas em Química Analítica;**
- 2) Fundamentos gerais de algumas técnicas eletroanalíticas: amperometria, polarografia, voltametria e técnicas relacionadas.**

Bibliografia

- **D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª Ed. (2002).**
- **D. C. Harris, *Análise Química Quantitativa*, 6ª Ed (2005)**
- **D. A. Skoog et al, *Fundamentos de Química Analítica* (2006)**
- **Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *Eletroquímica*, 3ª Ed (2013)**
- **Livros e periódicos**

Química Eletroanalítica

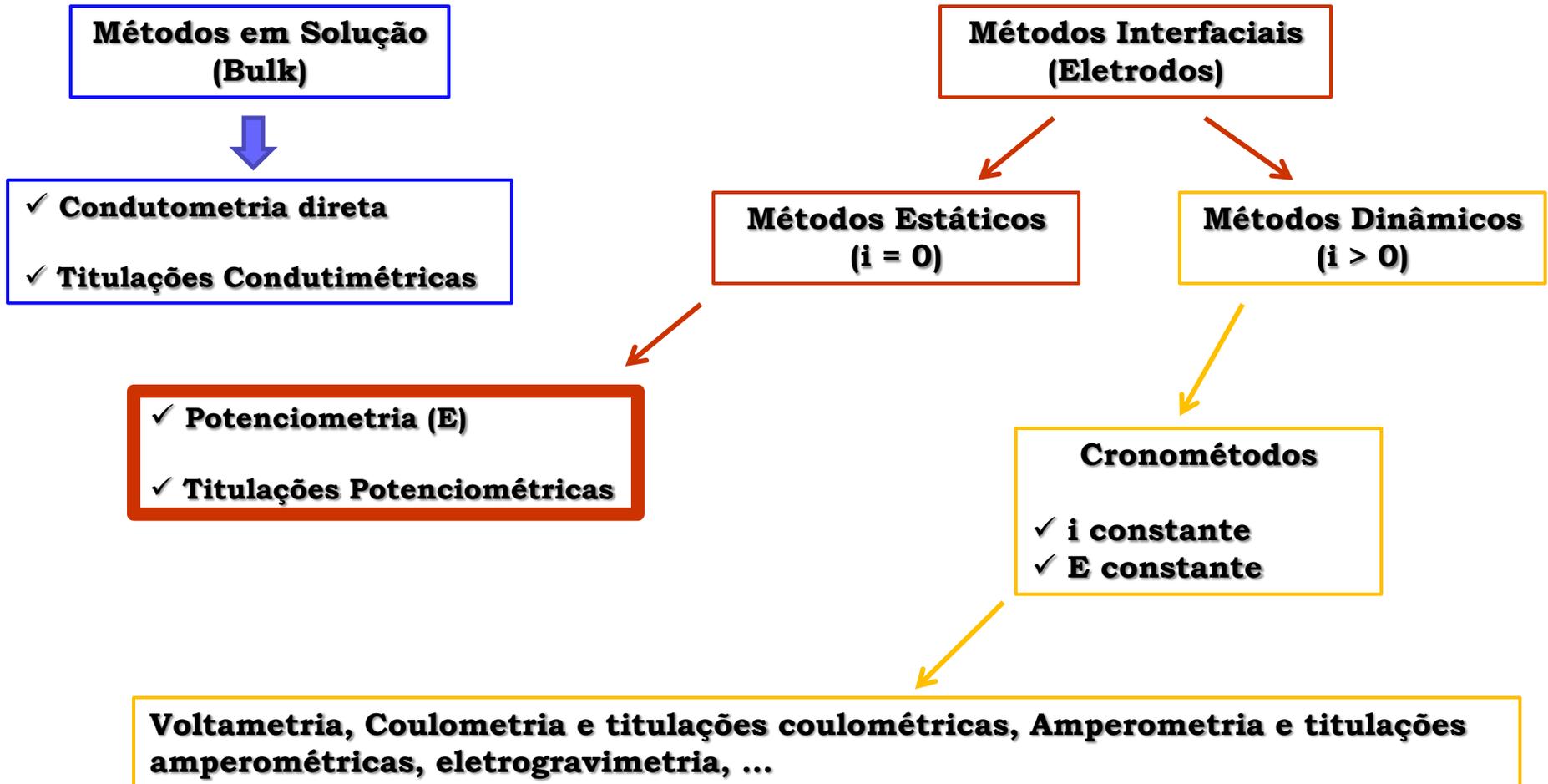
(Métodos Eletroanalíticos de Análise)

- 1) O que são?**
- 2) Quais os principais tipos?**
- 3) Para que servem? Aplicações?**

1) O que são?

São métodos analíticos baseados em reações de oxi-redução.

2) Quais os principais tipos?



3) Para que servem? Aplicações?

3) Para que servem? Aplicações?

- **Determinações quantitativas de espécies orgânicas e inorgânicas em diferentes meios**
- **Estudos fundamentais de processos de oxidação e/ou de redução e de processos de adsorção**
- **Estudos de mecanismos de transferência de elétrons**
- **Estudos de processos enzimáticos**
- **Outros...**

3) Para que servem? Aplicações?

- **Diabetes**: ~7 a 8% da população mundial
- **Exemplo**: São Carlos (~220.000 habitantes) ≈ 15.000 diabéticos
- **Deficiência na produção de insulina**
- **Sintomas**: cardíacos, visuais, circulatórios,...
- **Controle**: monitoramento rotineiro de açúcares na corrente sanguínea para a reposição de insulina.



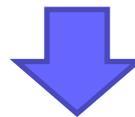
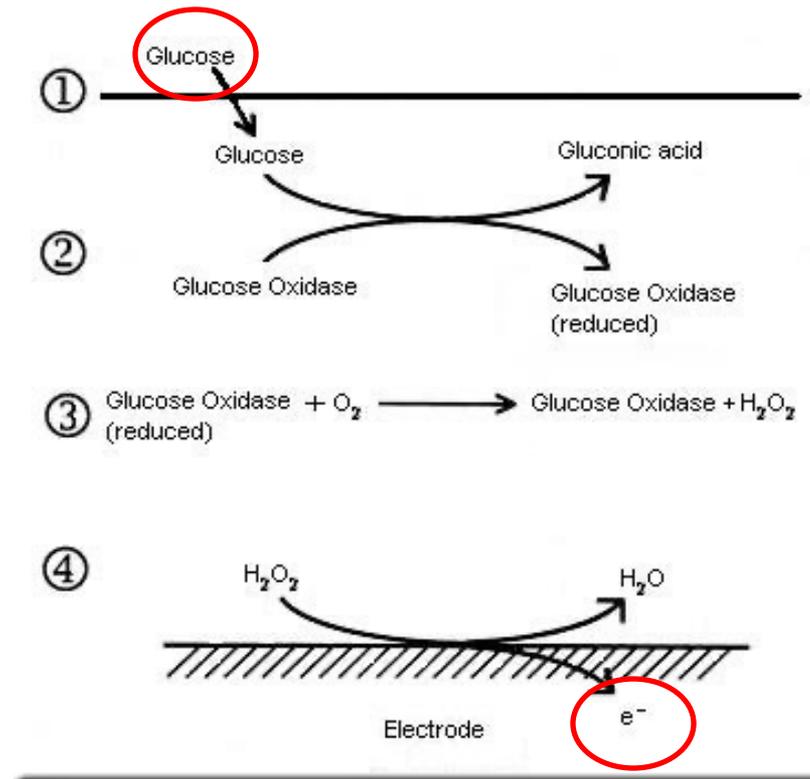
Eletroanalítica

3) Aplicações

- **Monitores de glicose: ~R\$ 80,00**
- **Tiras (biossensores) descartáveis: ~R\$ 3,00**



3) Como funciona?



$e^- \approx i$ (corrente elétrica)

$$i \propto C_{\text{analito}}$$

1) Fundamentos de Eletroquímica

Reações Redox: processos envolvendo a transferência de elétrons (e^-)

Oxidação: processo de “perda” de e^-

Redução: processo de “ganho” de e^-

Agente Oxidante: espécie que se reduz, promovendo a oxidação

Agente Redutor: espécie que se oxida, promovendo a redução

Ex:

Semi-reações:



Reação Global:

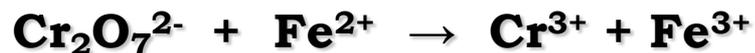


▪ **Exercícios:**

1) **Balanceie a equação descrita abaixo utilizando o método íon-elétron.**



2) **Considerando-se que o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ reage com Fe^{2+} em meio ácido, utilize o método íon-elétron para efetuar o balanceamento:**



▪ **Exercícios:**

3) Balanceie as equações descritas abaixo utilizando o método íon-elétron, considerando-se os respectivos meios reacionais.



- **Carga Elétrica (q):**

$$q = n \times F \quad (\text{Coulombs} - \text{C})$$

n – mol de elétrons

F – Constante de Faraday (C/mol; $F = 96.485,3 \text{ C/mol}$)

- **Corrente Elétrica (I):** quantidade de carga fluindo através de um circuito em um segundo

$$I = q / t \quad (\text{Ampère: } A = C / s)$$

t – tempo (s)

- **Potencial Elétrico (E):** trabalho necessário (ou que pode ser realizado) para que uma carga elétrica se movimente entre dois pontos. A \neq de Potencial (ΔE) é medida em volts (V)

$$\text{Trabalho} = E \times q \quad (\text{Joules} = \text{V} \times \text{C})$$

Quanto maior ΔE entre dois pontos, maior é o trabalho “elétrico” que pode ser realizado

- **Relação entre ΔG e E:**

$$\Delta G = -nFE$$

- **Potência Elétrica (P):** trabalho realizado por unidade de tempo

$$P = E \times q/s = E \times I \quad (W = V \times A)$$

- **Lei de Faraday:** “A quantidade de substância (reagente ou produto) que sofre uma transformação eletroquímica é equivalente à quantidade de energia elétrica envolvida no processo”

$$m = q/nF \quad e \quad q = I \times t$$

Assim:

$$m = \frac{It}{nF}$$

m – massa (g)

Processos Redox: Reações Diretas ou em Células Eletroquímicas

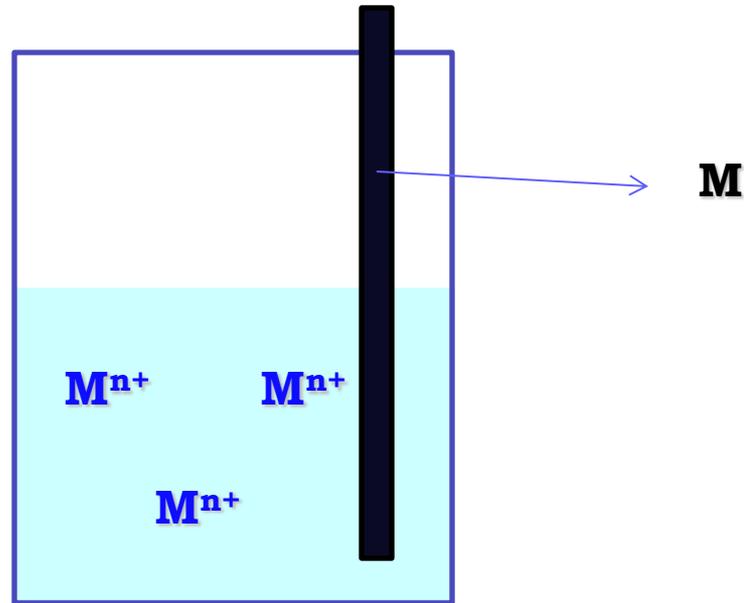
▪ **Reações Diretas:**

Os agentes oxidante e redutor são colocados em contato direto (solução)

▪ **Células Eletroquímicas:**

- ✓ **Dispositivos nos quais uma corrente elétrica é produzida por uma reação química espontânea ou é usada para promover a ocorrência de uma reação não-espontânea. Neste caso, os agentes oxidante e redutor podem estar fisicamente separados.**
- ✓ **Consiste em dois condutores denominados “eletrodos”, sendo cada um deles imerso em uma solução eletrolítica.**
- ✓ **Um eletrodo é composto por um condutor elétrico sólido imerso em uma solução eletrolítica específica (meia-célula).**
- ✓ **A condução de energia elétrica na solução é promovida pelo movimento iônico entre os condutores.**
- ✓ **A separação de diferentes eletrólitos pode ser via ponte salina ou membrana íon-seletiva.**
- ✓ **Células sem junção líquida: os eletrodos compartilham o mesmo eletrólito.**

- **Eletrodo:**

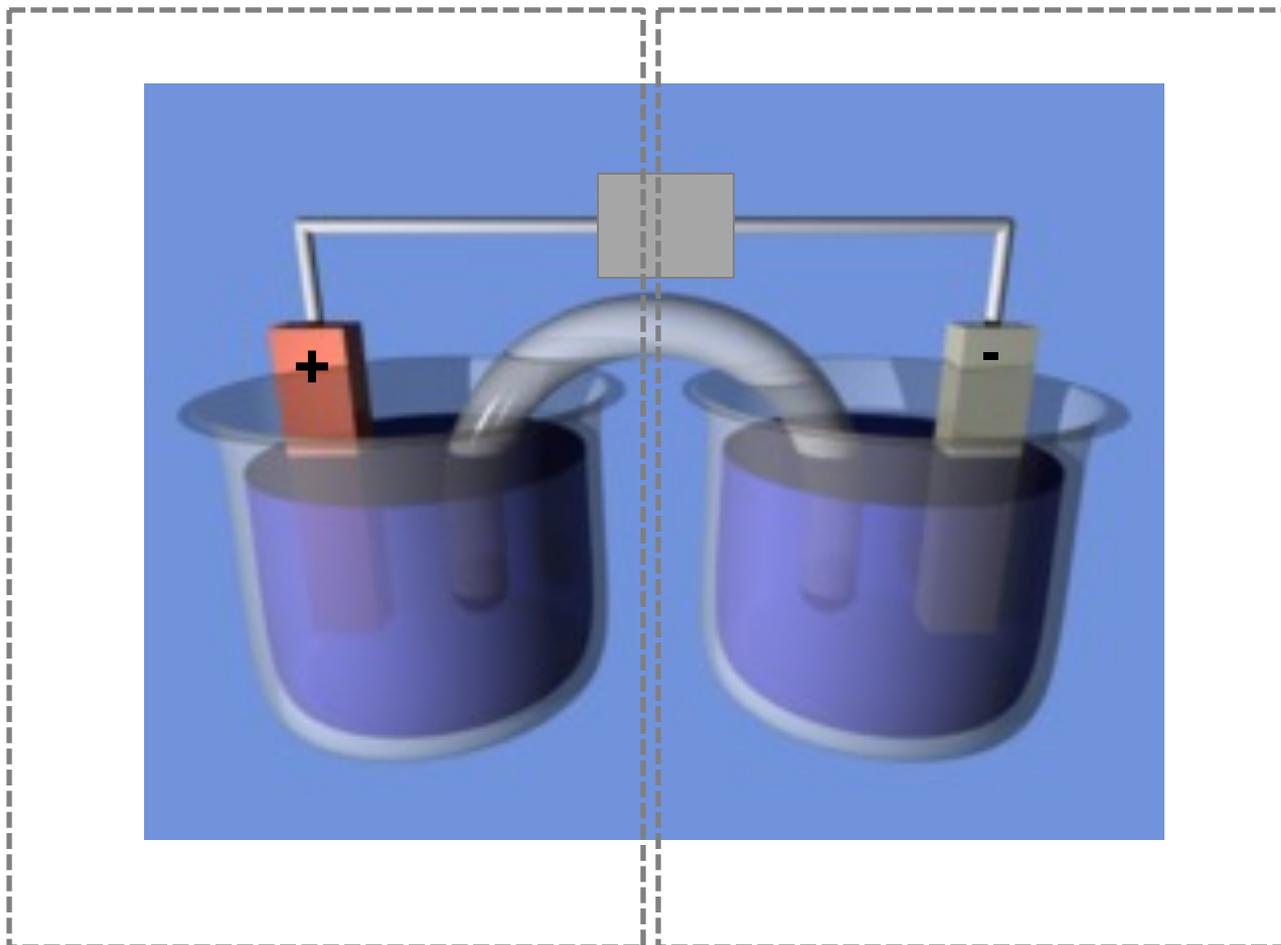


Processo Reversível

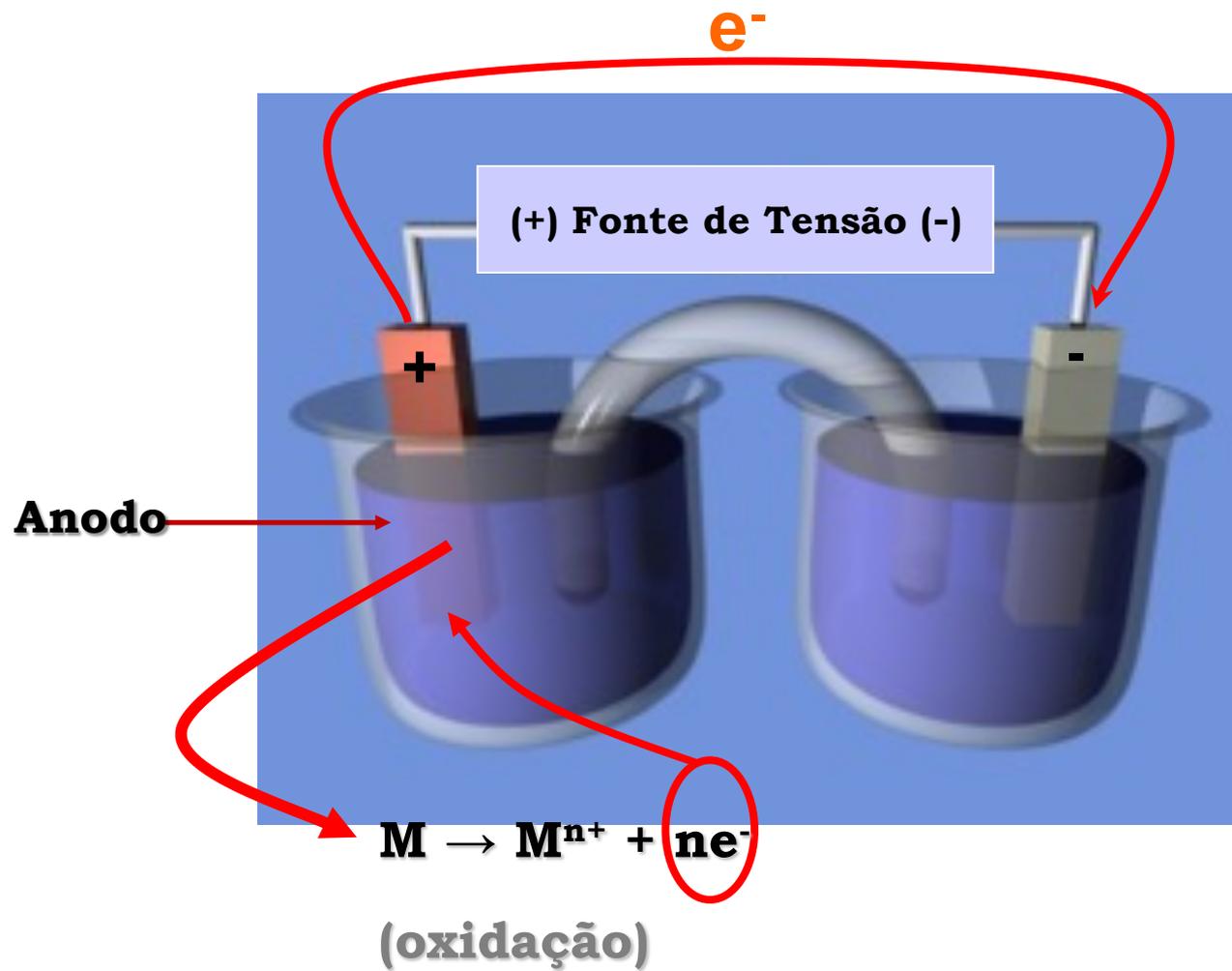
Potencial de equilíbrio: E_{eq}

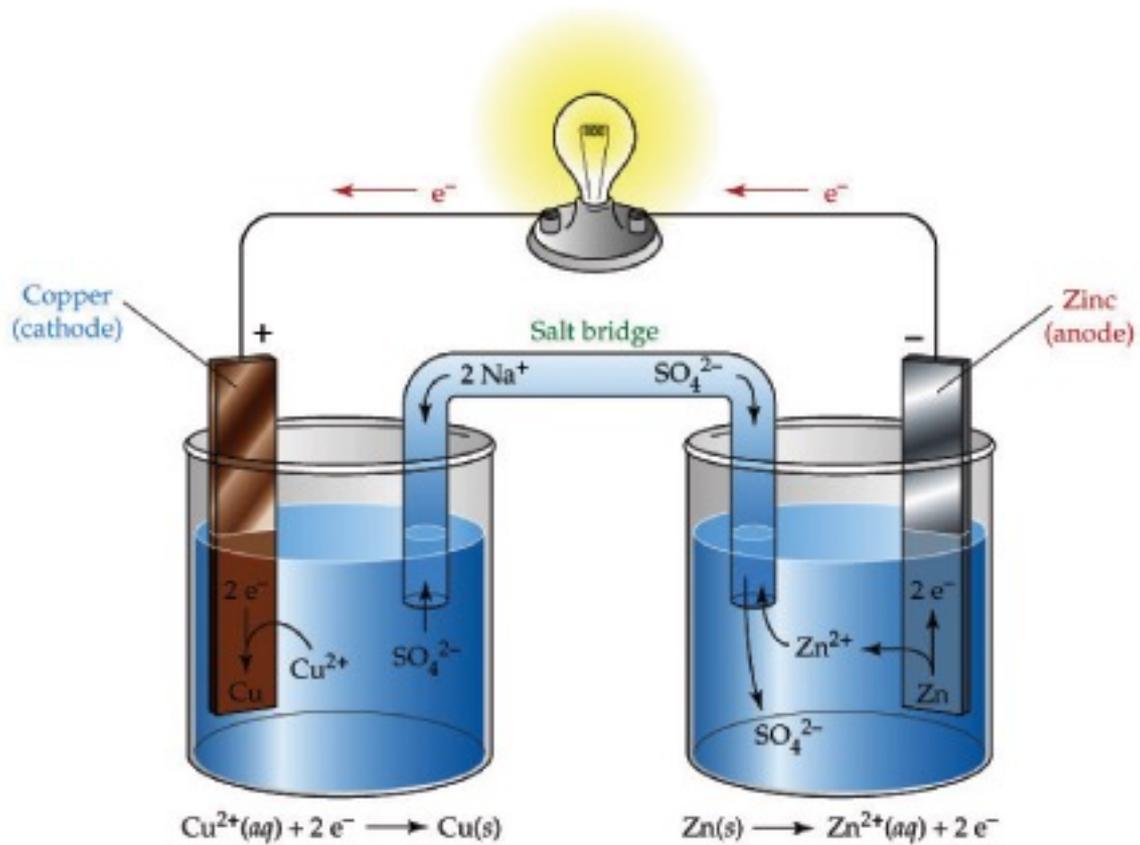
Eletrodo

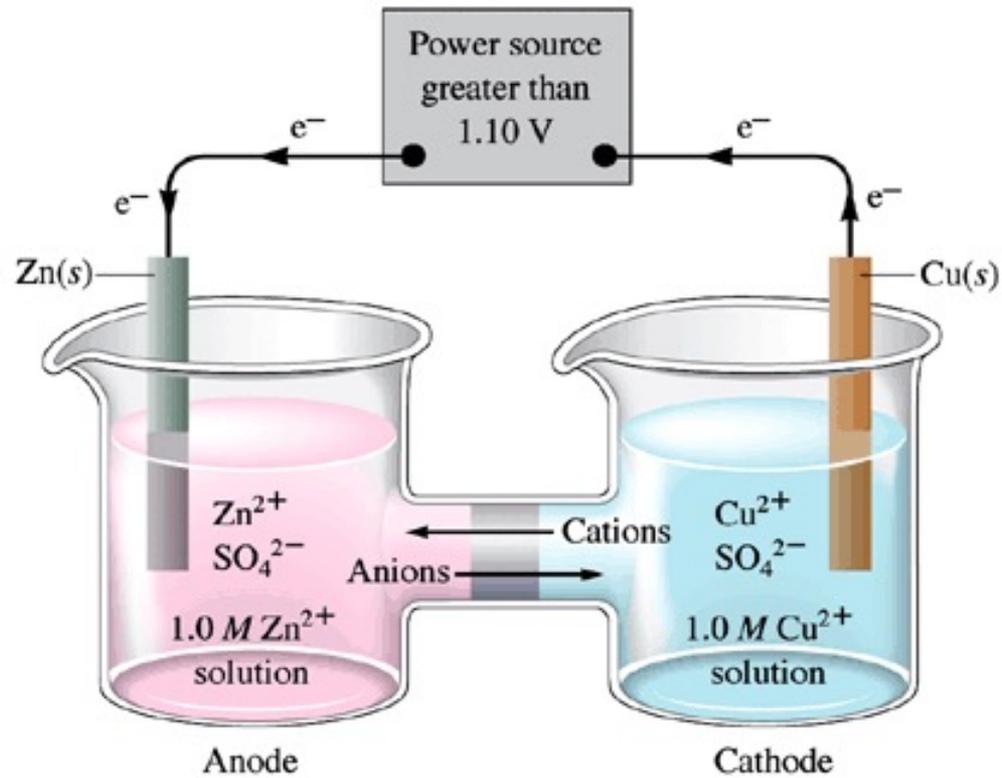
Eletrodo



$$E_{\text{aplicado}} \gg E_{\text{eq}}$$







Representação Esquemática

▪ Convenção (IUPAC):

- Uma linha vertical simples indica um limite entre fases (interface)
- A linha vertical dupla indica dois limites, um em cada extremidade da ponte salina (potencial de junção líquida)

Ex: Cu em meio Cu^{2+} (0,0200 mol/L) e
Ag em meio Ag^+ (0,0200 mol/L)



Oxidação | | redução

$$E^{\circ}_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}}$$

$E^{\circ}_{\text{célula}} > 0$: reação espontânea ($\Delta G^{\circ} < 0$)

$E^{\circ}_{\text{célula}} < 0$: reação não-espontânea ($\Delta G^{\circ} > 0$)

- **Potencial de célula (E):** é uma medida da “habilidade” da reação global da célula em “empurrar” ou “puxar” elétrons através de um circuito.

↑ força → ↑ E

↓ força → ↓ E

E – volts (V)

- **Potencial-padrão de célula e Equilíbrio:**

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{célula}} = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

Condições-padrão: reagentes e produtos em seus estados padrão, sendo R a constante dos gases e T a temperatura absoluta

▪ **Potencial-padrão de eletrodo (redução):**

E°_R – Potencial-padrão de redução

- Mede a “força” da semi-reação de “empurrar” ou “puxar” os elétrons em um eletrodo
- Determinado para um par redox em relação a um par redox referência



▪ **Referência (Convenção): Eletrodo-padrão de Hidrogênio (EPH)**

Eletrodo gasoso: H₂ adsorvido em Platina platinizada.



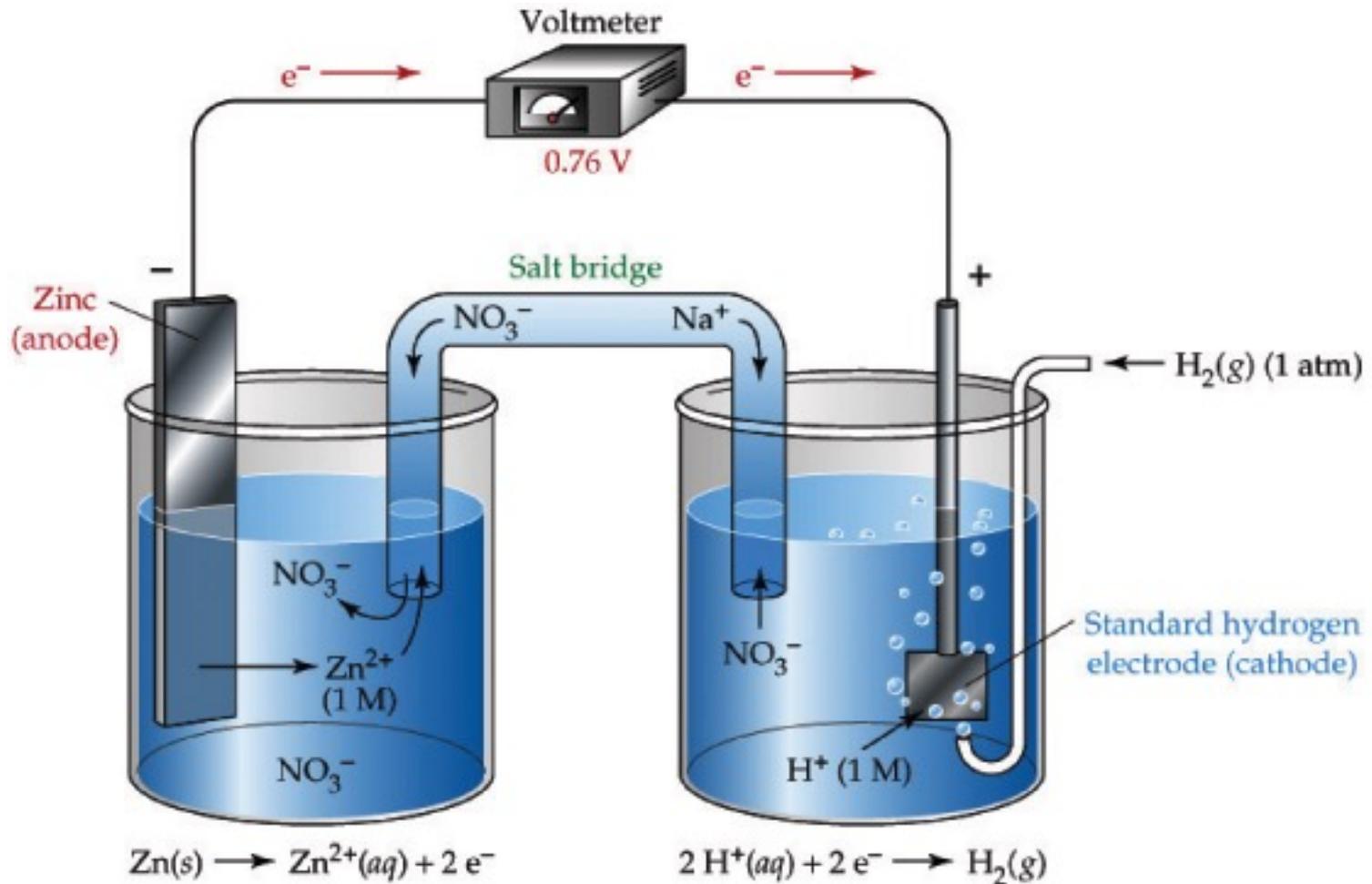
Por convenção, o potencial do EPH é definido como sendo 0,000 V sob todas a T.

Zn | Zn²⁺(1,0 mol/L) || Pt, H₂ (p=1,00 atm) | H⁺ ([H⁺] = 1,0 mol/L)

E_{célula} = ???

Zn | Zn²⁺(1,0 mol/L) || Pt, H₂ (p=1,00 atm) | H⁺ ([H⁺] = 1,0 mol/L)

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = 0,00 - (-0,76) = 0,76 \text{ V}$$



“tendência a oxidação”



Atividade

“tendência a redução”

Table 21.2 Selected Standard Electrode Potentials (298 K)

Half-Reaction	E^0 (V)
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.96
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.40
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{N}_2(\text{g}) + 5\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq})$	-0.23
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{s})$	-3.05

Table 20.1 • Standard Reduction Potentials in Aqueous Solution at 25 °C*

Reduction Half-Reaction	E° (V)
$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	+2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(\ell)$	+1.77
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2 H_2O(\ell)$	+1.685
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(\ell)$	+1.52
$Au^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1.360
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(\ell)$	+1.33
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(\ell)$	+1.229
$Br_2(\ell) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	+1.08
$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(\ell)$	+0.96
$OCl^-(aq) + H_2O(\ell) + 2 e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2 OH^-(aq)$	+0.89
$Hg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Hg(\ell)$	+0.855
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Hg_2^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 Hg(\ell)$	+0.789
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.771
$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	+0.535
$O_2(g) + 2 H_2O(\ell) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.337
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.00
$Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.25
$V^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow V^{2+}(aq)$	-0.255
$PbSO_4(s) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.356
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.44
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.763
$2 H_2O(\ell) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.8277
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.714
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2.925
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.045

↑ Increasing strength of oxidizing agents

↓ Increasing strength of reducing agents

*In volts (V) versus the standard hydrogen electrode.

Efeito da concentração sobre os potenciais de eletrodo

■ A Equação de Nernst

“correção” de E° em função da concentração



No equilíbrio:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -RT \ln K$$



$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

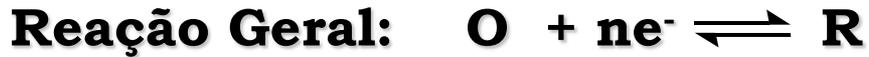
Em condições não-padrão:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

▪ A Equação de Nernst



Quociente reacional (Q):

$$Q = \frac{a_R}{a_O} \approx \frac{[R]}{[O]}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R}{a_O}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[R]}{[O]}$$

E° = Potencial-padrão (V)

$R = 8,314$ (V.C)/K.mol

n = número de elétrons envolvidos na reação

F = Constante de Faraday 96.486 C/mol

a = Atividade / [] = concentração molar

▪ **Exercícios:**

- 4) **Calcule o potencial de célula para a reação de zinco metálico com ácido clorídrico, sendo $[H^+] = 1,0 \text{ mol/L}$, $[Zn^{2+}] = 0,0010 \text{ mol/L}$ e $pH_2 = 0,10 \text{ atm}$.**

▪ **Exercícios:**

- 5) **Considere a reação de cobre metálico com Fe(III) produzindo Cu(II) e Fe(II), respectivamente. Calcule o potencial de célula quando $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0001 \text{ mol/L}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 0,25 \text{ mol/L}$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 0,20 \text{ mol/L}$. A reação é espontânea? Explique.**

▪ **Exercícios:**

- 6) **Calcule o valor de E para uma célula eletroquímica considerando-se que o catodo contém uma solução de $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ 0,50 mol/L e o anodo contém uma solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_{2(\text{aq})}$ 0,010 mol/L. Escreva a reação global da célula eletroquímica e estabeleça se ela é espontânea no sentido direto ou inverso.**

▪ **Exercícios:**

7) A célula eletroquímica $\text{Pt}_{(s)} | \text{H}_2 (\text{g}, 1,00 \text{ bar}) | \text{H}^+ (\text{aq}, \text{pH} = 3,60) || \text{Cl}^- (\text{aq}, x \text{ mol/L}) | \text{AgCl}_{(s)}$ pode ser usada como uma sonda para determinarmos a concentração de Cl^- no compartimento da direita.

a) Escreva as reações para cada meia-célula, a reação global balanceada e a equação de Nernst para a reação global da célula eletroquímica.

b) Sabendo que a diferença de potencial medida na célula eletroquímica é 0,495 V, calcule a $[\text{Cl}^-]$ no compartimento da direita.

2) Métodos Potenciométricos de Análise

Técnicas analíticas baseadas na determinação dos potenciais desenvolvidos em uma célula eletroquímica na ausência de correntes elétricas apreciáveis.

Aplicações:

- **Determinação do pH**
- **Quantificação de espécies poluentes e/ou contaminantes**
- **Quantificação de espécies em controle de qualidade**
- **Determinação de gases dissolvidos (O_2 , CO_2 , ...)**
- **Determinação de constantes de equilíbrio termodinâmicas (K_a , K_b , K_{ps} , ...)**

Sistemas Potenciométricos de Análise:

- **Eletrodo de Referência**
- **Eletrodo Indicador**
- **Potenciômetro**

Fundamentos

Eletrodo de Referência:

- Meia-célula que apresenta um potencial de eletrodo (E_{Ref}) conhecido que permanece constante sob temperatura constante, independente da composição da solução do analito
- Na representação da célula eletroquímica, os eletrodos de referência **SEMPRE** são tratados como anodos (IUPAC)
- O eletrodo de referência mais comum é o Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH), mas por condições operacionais é pouco utilizado

Eletrodo Indicador:

- Apresenta um potencial (E_{Ind}) que varia de forma conhecida com alterações na concentração de um analito
- Normalmente, apresenta seletividade na resposta

Notação:

Eletrodo de Referência | Ponte Salina | Solução do Analito | Eletrodo Indicador


E_{Ref}


E_J


E_{ind}

$$E_{\text{Célula}} = E_{\text{Ind}} - E_{\text{Ref}} + E_{\text{J}}$$

$$E_{\text{célula}} \approx a_{\text{analito}} \approx [\text{analito}]$$

Curva de calibração → determinação do analito (gráfico E x C)

Ponte Salina:

- Previne que os componentes da solução do analito se misturem com os do eletrodo (contaminação)
- O Potencial de Junção (E_J) deve ser minimizado

Ponte Salina:

- Originado na interface de contato de soluções de composição/concentração diferentes
- Causado pela distribuição desigual de íons e/ou com mobilidade iônica diferente

Table 15-1 Mobilities of ions in water at 25°C

Ion	Mobility [$\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$] ^a
H ⁺	36.30×10^{-8}
Rb ⁺	7.92×10^{-8}
K ⁺	7.62×10^{-8}
NH ₄ ⁺	7.61×10^{-8}
La ³⁺	7.21×10^{-8}
Ba ²⁺	6.59×10^{-8}
Ag ⁺	6.42×10^{-8}
Ca ²⁺	6.12×10^{-8}
Cu ²⁺	5.56×10^{-8}
Na ⁺	5.19×10^{-8}
Li ⁺	4.01×10^{-8}
OH ⁻	20.50×10^{-8}
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	11.45×10^{-8}
Fe(CN) ₆ ³⁻	10.47×10^{-8}
SO ₄ ²⁻	8.27×10^{-8}
Br ⁻	8.13×10^{-8}
I ⁻	7.96×10^{-8}
Cl ⁻	7.91×10^{-8}
NO ₃ ⁻	7.40×10^{-8}
ClO ₄ ⁻	7.05×10^{-8}
F ⁻	5.70×10^{-8}
HCO ₃ ⁻	4.61×10^{-8}
CH ₃ CO ₂ ⁻	4.24×10^{-8}

a. The mobility of an ion is the terminal velocity that the particle achieves in an electric field of 1 V/m. Mobility = velocity/field. The units of mobility are therefore $(\text{m/s})/(\text{V/m}) = \text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$.

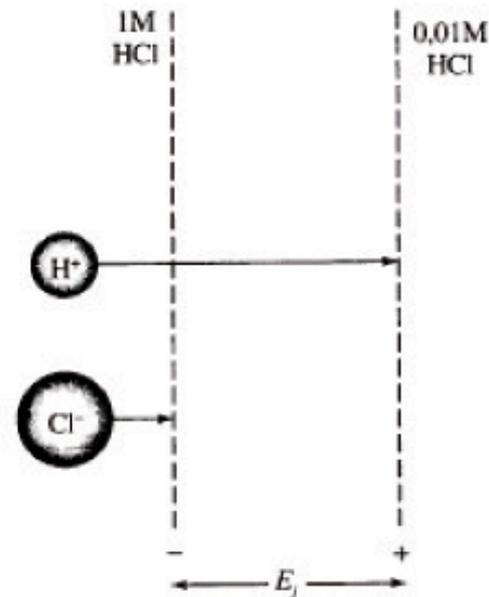


Table 15-1 Mobilities of ions
in water at 25°C

Ion	Mobility [$\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$] ^a
H^+	36.30×10^{-8}
Rb^+	7.92×10^{-8}
K^+	7.62×10^{-8}
NH_4^+	7.61×10^{-8}
La^{3+}	7.21×10^{-8}
Ba^{2+}	6.59×10^{-8}
Ag^+	6.42×10^{-8}
Ca^{2+}	6.12×10^{-8}
Cu^{2+}	5.56×10^{-8}
Na^+	5.19×10^{-8}
Li^+	4.01×10^{-8}
OH^-	20.50×10^{-8}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	11.45×10^{-8}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	10.47×10^{-8}
SO_4^{2-}	8.27×10^{-8}
Br^-	8.13×10^{-8}
I^-	7.96×10^{-8}
Cl^-	7.91×10^{-8}
NO_3^-	7.40×10^{-8}
ClO_4^-	7.05×10^{-8}
F^-	5.70×10^{-8}
HCO_3^-	4.61×10^{-8}
CH_3CO_2^-	4.24×10^{-8}

a. The mobility of an ion is the terminal velocity that the particle achieves in an electric field of 1 V/m. Mobility = velocity/field. The units of mobility are therefore $(\text{m/s})/(\text{V/m}) = \text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$.

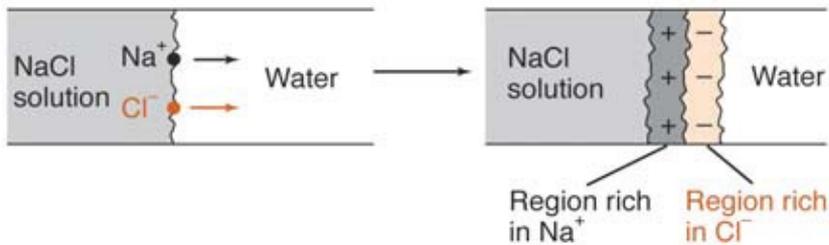


Table 15-2 Liquid junction potentials at 25°C

Junction	Potential (mV)
0.1 M NaCl 0.1 M KCl	-6.4
0.1 M NaCl 3.5 M KCl	-0.2
1 M NaCl 3.5 M KCl	-1.9
0.1 M HCl 0.1 M KCl	+27
0.1 M HCl 3.5 M KCl	+3.1

NOTE: A positive sign means that the right side of the junction becomes positive with respect to the left side.

Eletrodos de Referência

Ideal:

- **Apresenta potencial exatamente conhecido, constante e insensível à composição da solução do analito**
- **Dever ser robusto, de fácil construção e deve manter um potencial constante mesmo com a passagem de pequenas correntes**

Principais:

- **Eletrodos de Calomelano**
- **Eletrodo de Ag/AgCl**

Eletrodos de Calomelano:



X: 0,1 mol L⁻¹

1,0 mol L⁻¹

~4,5 mol L⁻¹

(KCl saturado)

► ECS

(Eletrodo de Calomelano Saturado)

ECS:

➤ mais utilizado por ser de fácil construção, mas com a desvantagem de ser mais sensível à temperatura do sistema

➤ $E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V}$ a 25 °C



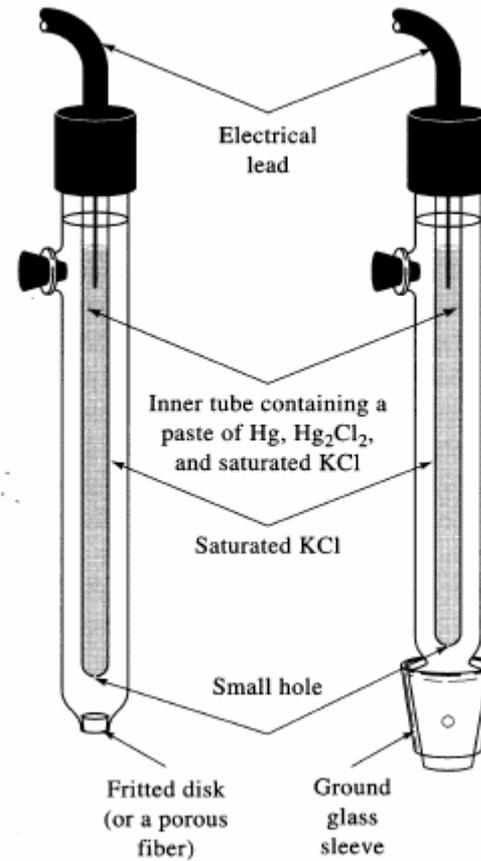
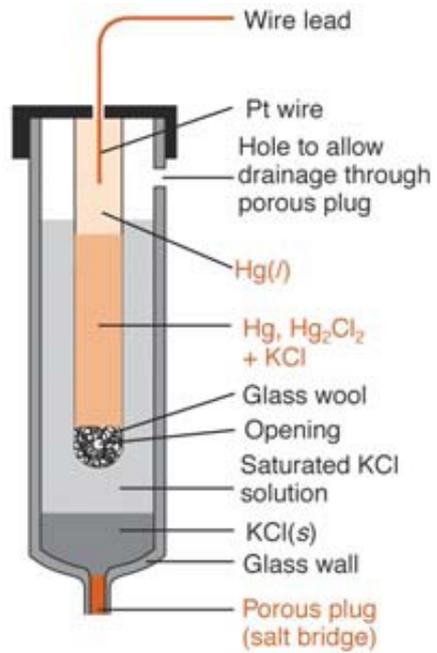
TABLE 23-1 Potentials of Reference Electrodes in Aqueous Solutions

Temperature, °C	Electrode Potential (V), vs. SHE				
	0.1 M ^c Calomel ^a	3.5 M ^c Calomel ^b	Saturated ^c Calomel ^a	3.5 M ^{b,c} Ag/AgCl	Saturated ^{b,c} Ag/AgCl
10		0.256		0.215	0.214
12	0.3362		0.2528		
15	0.3362	0.254	0.2511	0.212	0.209
20	0.3359	0.252	0.2479	0.208	0.204
25	0.3356	0.250	0.2444	0.205	0.199
30	0.3351	0.248	0.2411	0.201	0.194
35	0.3344	0.246	0.2376	0.197	0.189
38	0.3338		0.2355		
40		0.244		0.193	0.184

^aData from: R. G. Bates in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2d ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 1, p. 793, Wiley: New York, 1978.

^bData from: D. T. Sawyer and J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, p. 42, Wiley: New York, 1974.

^c"M" and "saturated" refer to the concentration of KCl and not Hg₂Cl₂.



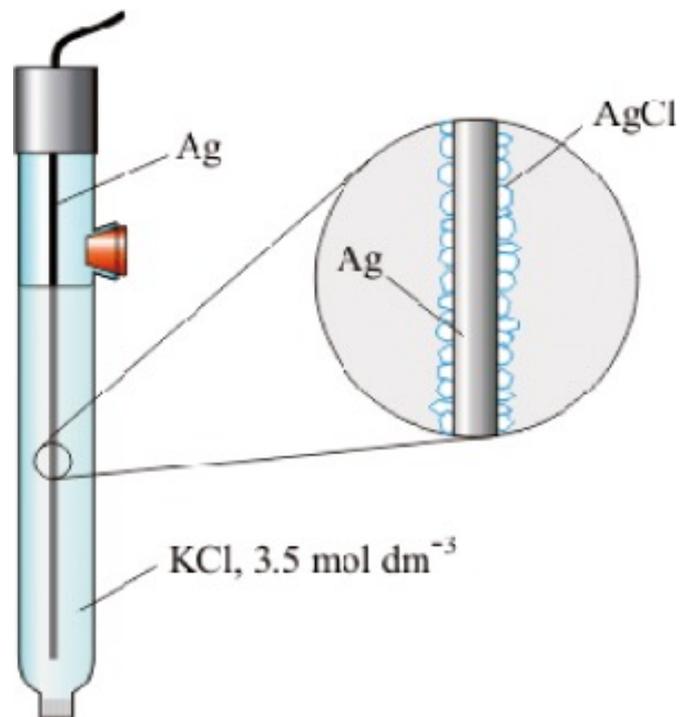
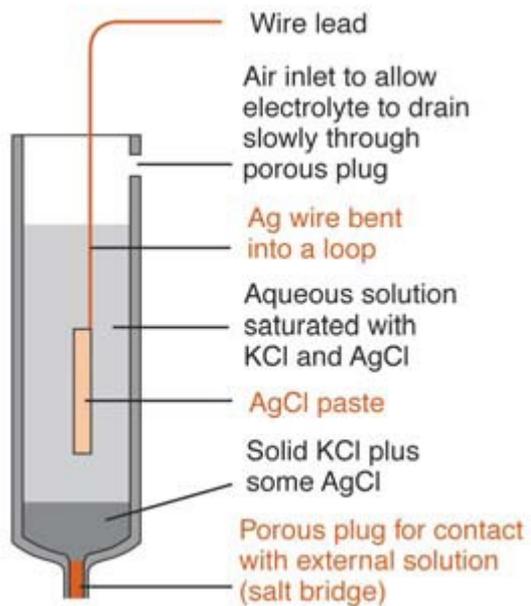
Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl):



Ag/AgCl:

- **simples e fácil de ser construído e utilizado**
- **estável à temperaturas relativamente elevadas (>60 °C)**
- **sofre interferência de íons de metais + nobres do que a prata**
- **$E_{ECS} = 0,222 \text{ V}$ a 25 °C**





Potencial do Eletrodo x eletrodo padrão de hidrogênio		
Temperatura, °C	Calomelano saturado	Ag/AgCl saturado
15	0,2511	0,209
20	0,2479	0,204
25	0,2444	0,199
30	0,2411	0,194
35	0,2376	0,189

Eletrodos Indicadores

Ideal:

- **Responde de forma rápida e reprodutível a variações de concentração de um analito (ou grupo de analitos iônicos)**
- **Elevada seletividade**

Principais:

- **Metálicos**
- **De Membrana**
- **Baseados em transistores de efeito de campo**

Eletródos Metálicos de 1º Tipo:

Um metal com pureza elevada em contato direto com o seu cátion em solução



Considerando-se que em potenciometria, os dados apresentam uma dependência da atividade de um determinado íon em solução:

$$a_{íon} = \gamma_{íon} [íon]$$

a - atividade

γ - coeficiente de atividade (parâmetro que varia com a força iônica)

[] - concentração (mol L⁻¹)

Lembrando: $\log \frac{A}{B} = \log A - \log B$

Eletrodos Metálicos de 1º Tipo:

Um metal com pureza elevada em contato direto com o seu cátion em solução



Considerando-se que em potenciometria, os dados apresentam uma dependência da atividade de um determinado íon em solução:

$$a_{ion} = \gamma_{ion} [ion]$$

a - atividade

γ - coeficiente de atividade (parâmetro que varia com a força iônica)

[] - concentração (mol L⁻¹)

$$E_{Ind} = E_{Par\ redox}^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{1}{a_X} = E_{Par\ redox}^0 + \frac{0,05916}{n} \log a_X$$

Lembrando: $\log \frac{A}{B} = \log A - \log B$



Pode-se expressar o potencial do Eletrodo Indicador em termos da função p do íon:

$$\mathbf{pX = -\log X}$$



Pode-se expressar o potencial do Eletrodo Indicador em termos da função p do íon:

$$pX = -\log X$$

$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Par redox}}^{\circ} + \frac{0,05916}{n} \log a_X$$

$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Par redox}}^{\circ} - \frac{0,05916}{n} pX$$

Eletrodos Indicadores

Características:

- **Baixa seletividade**
- **A solubilidade é dependente do pH do meio (ex Zn/OH⁻)**
- **A presença de O₂ na solução pode oxidar alguns metais**
- **Eletrodos mais utilizados:**
 - **Ag/Ag⁺ e Hg/Hg₂²⁺ (solução neutra)**
 - **Cu/Cu²⁺; Zn/Zn²⁺; Cd/Cd²⁺; Bi/Bi³⁺; Tl/Tl⁺ e Pb/Pb²⁺ em soluções de ácidos**

Eletrodos Metálicos de 2º Tipo:

Metais que podem “responder” à atividade de ânions precipitados ou complexados com os respectivos cátions metálicos.



Neste caso, um eletrodo de Ag/AgCl pode ser utilizado como um eletrodo indicador de 2º tipo para íons Cl⁻ em solução.

Eletrodos Metálicos Inertes para Sistemas Redox:

✓ Pt, Au, Pd e C (GP e CV): utilizados para monitorar sistemas redox em solução

Ex: eletrodo de Pt imerso em uma solução contendo o par Ce³⁺/Ce⁴⁺

Eletrodos Metálicos de 2º Tipo:

Metais que podem “responder” à atividade de ânions precipitados ou complexados com os respectivos cátions metálicos.



$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Par redox}}^{\circ} - 0,05916 \log a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{Par redox}}^{\circ} + 0,05916 \text{pCl}$$

Neste caso, um eletrodo de Ag/AgCl pode ser utilizado como um eletrodo indicador de 2º tipo para íons Cl⁻ em solução.

Eletrodos Metálicos Inertes para Sistemas Redox:

✓ Pt, Au, Pd e C (GP e CV): utilizados para monitorar sistemas redox em solução

Ex: eletrodo de Pt imerso em uma solução contendo o par Ce³⁺/Ce⁴⁺

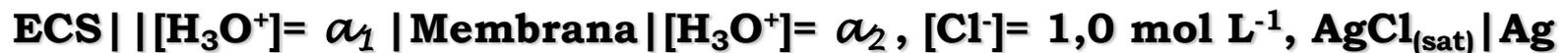
$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Par redox}}^{\circ} - 0,05916 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}}$$

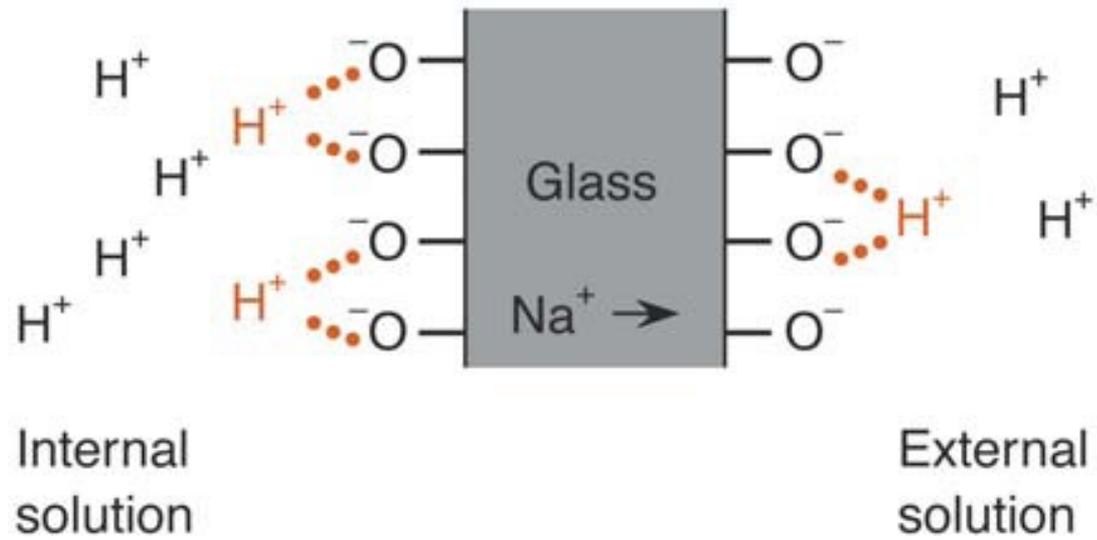
Eletrodos de Membrana:

- **1906: Fundamentos do eletrodo de vidro**
- **Determinação do pH: medidas de potencial elétrico de uma fina membrana de vidro que separa duas soluções com diferentes concentrações de H⁺**
- **Elevada sensibilidade e seletividade**
- **Eletrodos íon-seletivo**

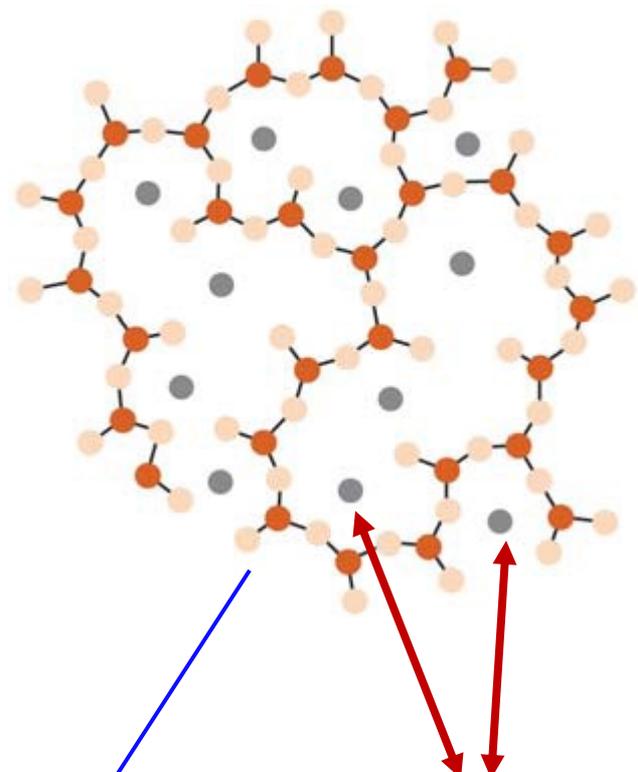
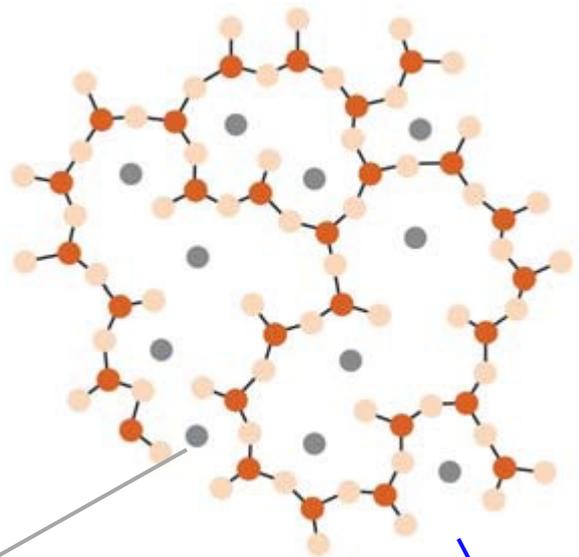
Eletrodo de Vidro para medidas de pH:

- **Célula Eletroquímica:** um eletrodo indicador + um eletrodo de referência (ECS ou Ag/AgCl) imersos na mesma solução
- **Eletrodo de Vidro:** membrana de vidro sensível ao pH selada na ponta de um tubo de vidro ou plástico
- **Composição:** (vidro Corning) Na₂O/CaO/SiO₂ (22%/6%/72%)

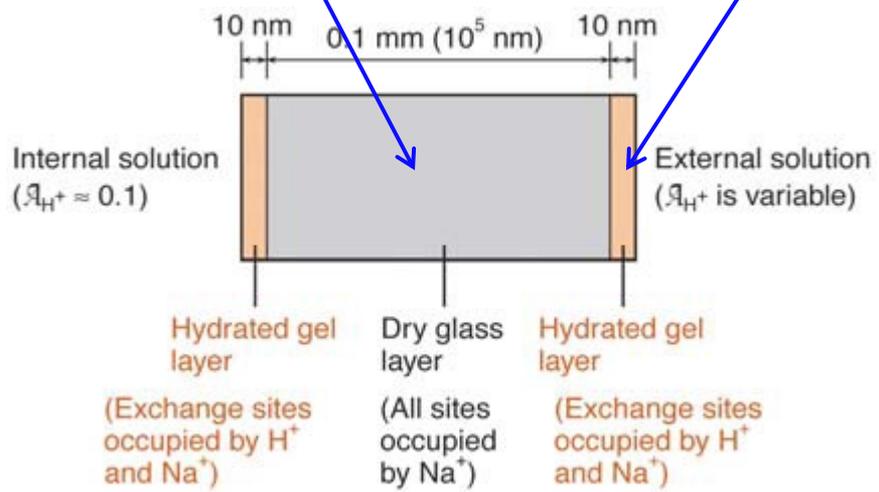




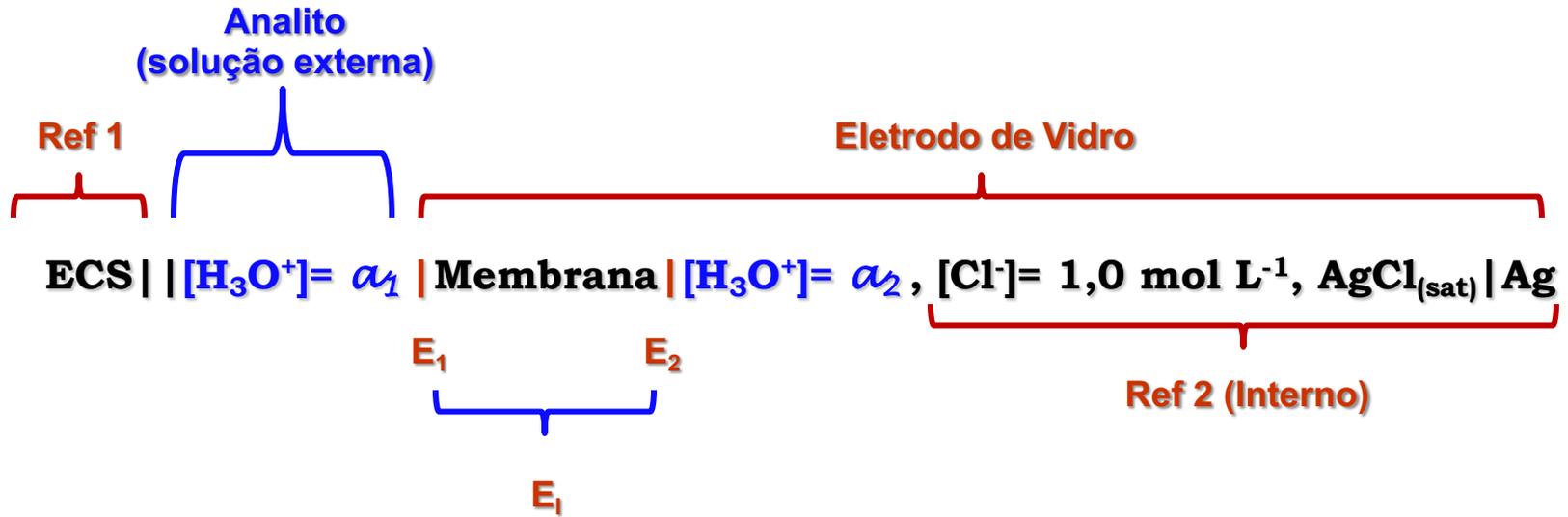
Na⁺



H⁺



Eletrodo de Vidro para medidas de pH:



$$E_I = E_1 - E_2 = 0,05916 \log \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_I = -0,05916 \log a_2 + 0,05916 \log a_1$$

a_1 - atividade da solução externa

a_2 - atividade da solução interna (const)

$$E_I = L' - 0,05916 \text{pH}$$

Potencial do Eletrodo de Vidro

- **3 componentes:**

(a) Potencial do eletrodo indicador de vidro (E_I)

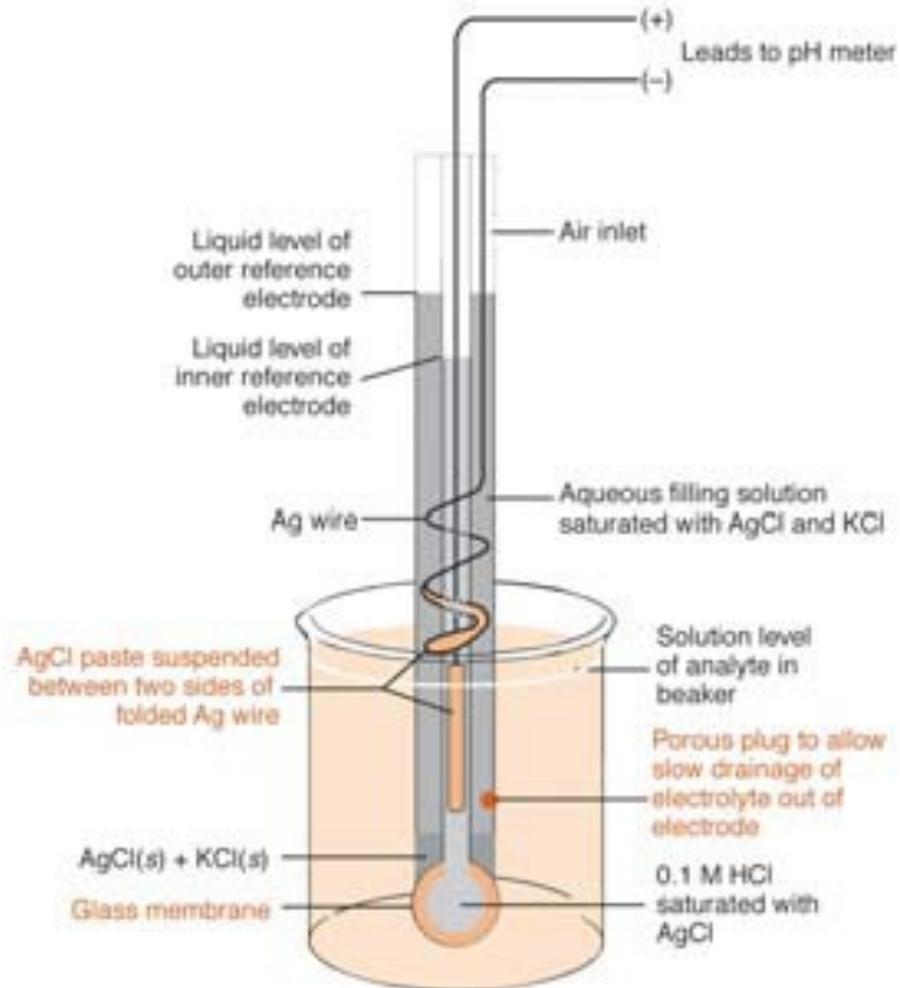
(b) Potencial do eletrodo de referência interna ($E_{Ag/AgCl}$)

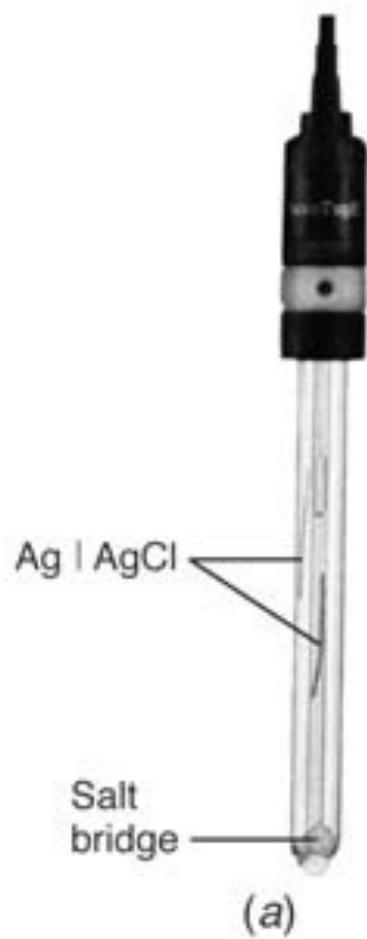
(c) Potencial de assimetria (E_{Ass})

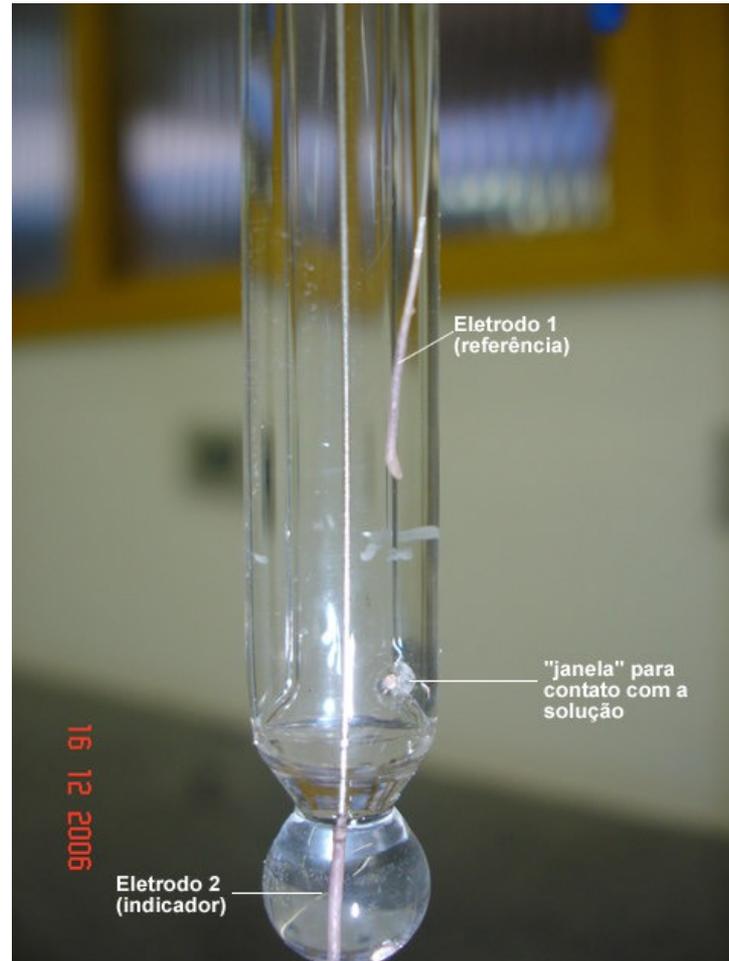
$$E_{Ind} = E_I + E_{Ag/AgCl} + E_{Ass}$$

$$E_{Ind} = L' + 0,05916 \log a_1 + E_{Ag/AgCl} + E_{Ass}$$

L' ; $E_{Ag/AgCl}$ e E_{Ass} : termos constantes







Erro Alcalino

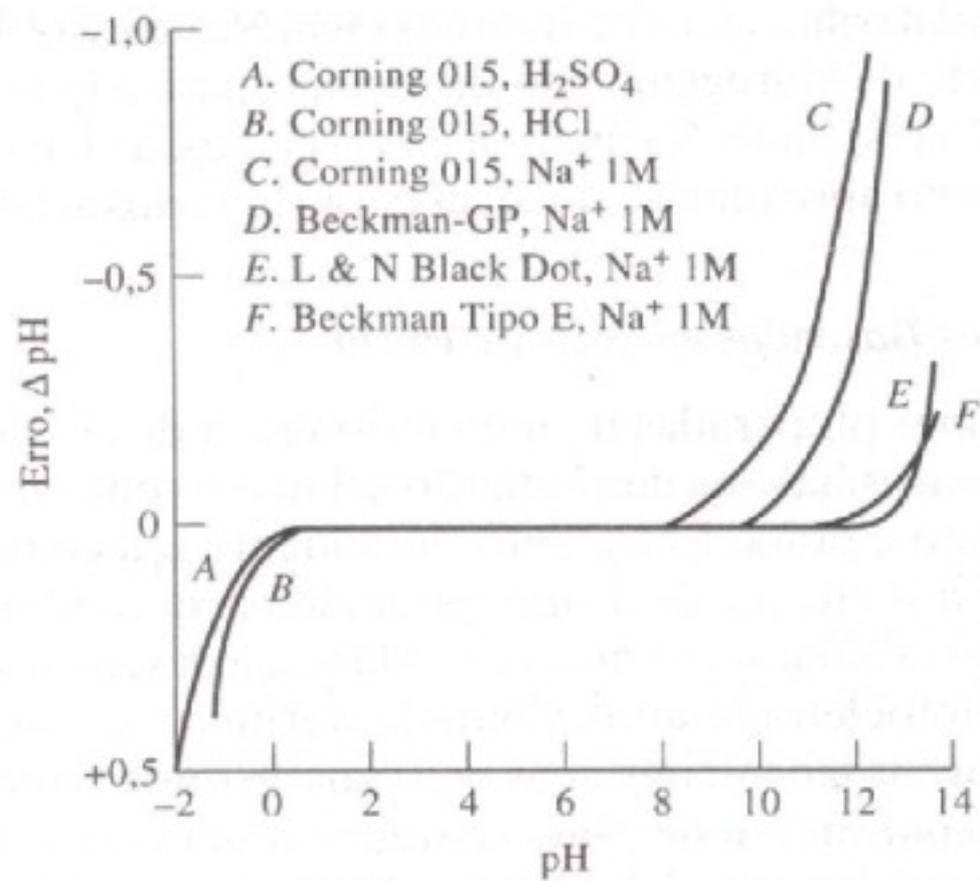
Em soluções fortemente alcalinas, o pH lido é menor que o esperado. O eletrodo de vidro responde tanto aos cátions H^+ , como a cátions de metais alcalinos presentes na solução. A magnitude do erro depende do cátion em questão e da composição do vidro da membrana.



B^+ - Na^+ ou K^+

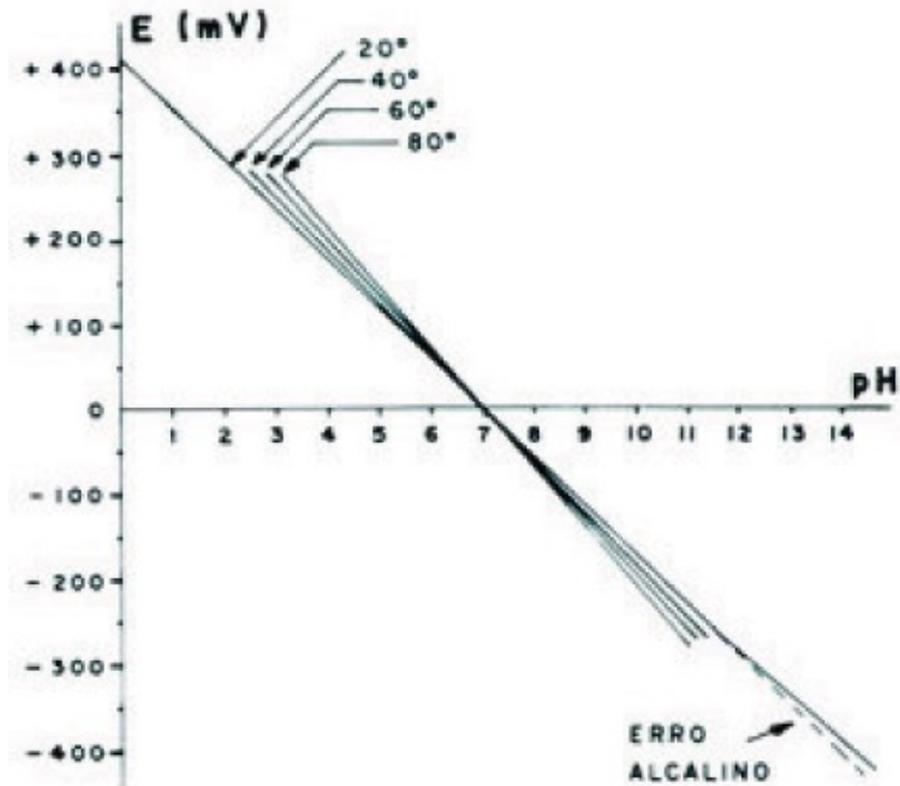
Erro Ácido

Em soluções fortemente ácidas, o pH lido é maior que o esperado. O eletrodo de vidro apresenta um efeito de saturação devido ao excesso de íons H^+ , considerando-se que todos os sítios ativos da membrana estão ocupados.



Erro por Temperatura

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$



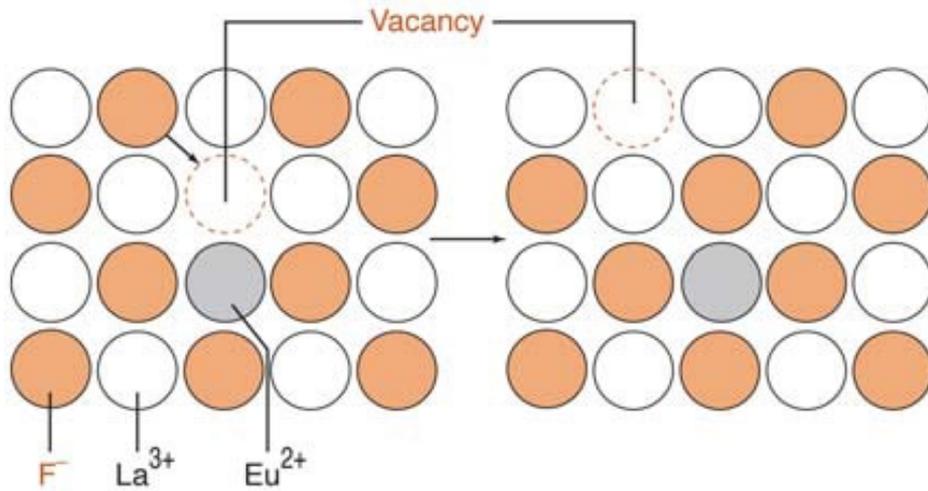
Eletrodo de Membrana Cristalina

- Eletrodos de membranas sólidas seletivas a ânions
- Ex.: membrana policristalina de Ag_2S para a determinação seletiva de haletos
- Ex.: membrana de fluoreto de lantânio (III) dopado com fluoreto de európio (II) para a determinação de fluoreto

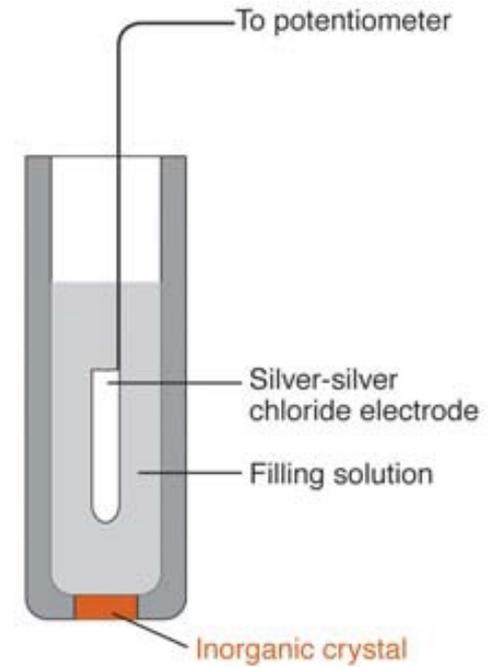
Table 15-5 Properties of solid-state ion-selective electrodes

Ion	Concentration range (M)	Membrane material	pH range	Interfering species
F^-	10^{-6} –1	LaF_3	5–8	OH^- (0.1 M)
Cl^-	10^{-4} –1	AgCl	2–11	CN^- , S^{2-} , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Br^-
Br^-	10^{-5} –1	AgBr	2–12	CN^- , S^{2-} , I^-
I^-	10^{-6} –1	AgI	3–12	S^{2-}
SCN^-	10^{-5} –1	AgSCN	2–12	S^{2-} , I^- , CN^- , Br^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
CN^-	10^{-6} – 10^{-2}	AgI	11–13	S^{2-} , I^-
S^{2-}	10^{-5} –1	Ag_2S	13–14	

Conductance within crystal because of ions jumping into vacant sites



LaF_3 doped with EuF_2 (to create anion vacancies)



Eletrodo de Membrana Líquida

- **Eletrodos de membranas líquidas que desenvolvem um potencial através da interface entre a solução contendo o analito e um trocador iônico que se liga seletivamente ao íons de interesse**
- **Membrana hidrofóbica separando a solução analito da solução eletrólito**
- **Ex.: determinação de Ca^{2+} e determinação de CO_2**

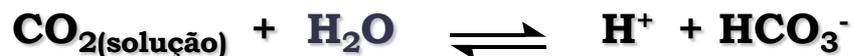
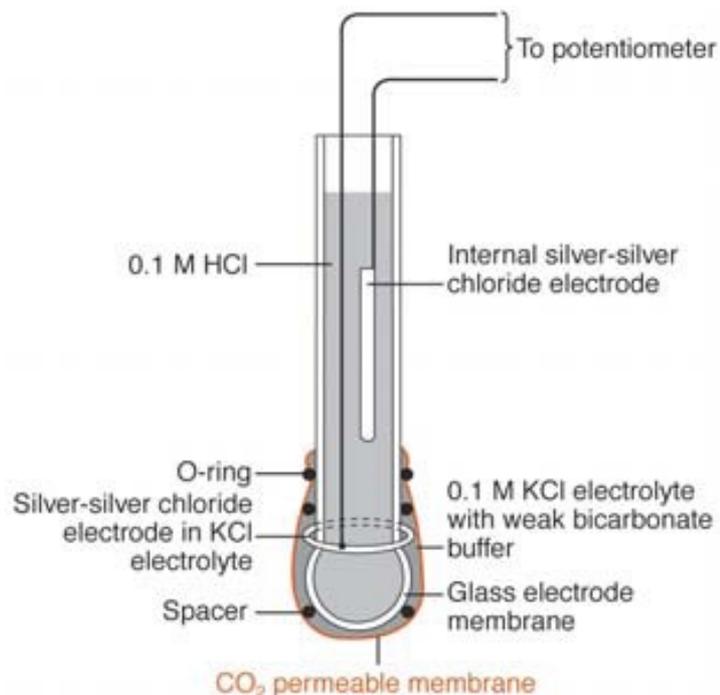
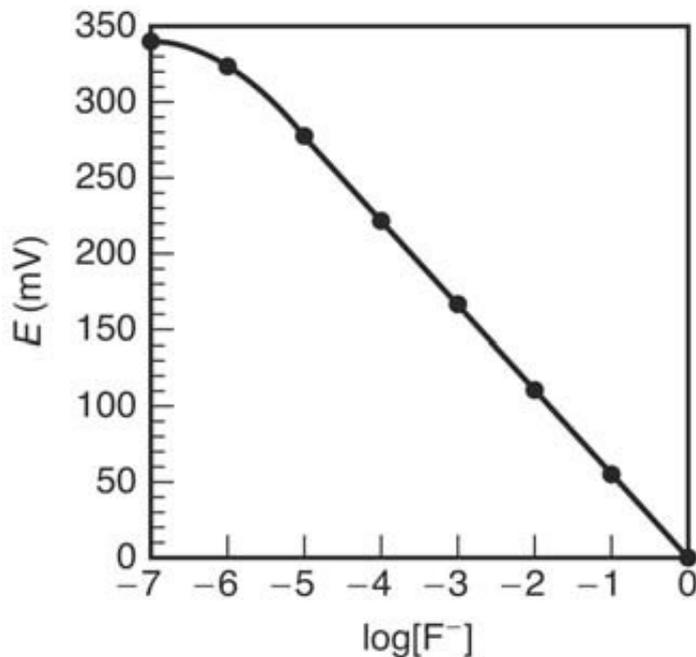


Table 15-6 Properties of liquid-based ion-selective electrodes

Ion	Concentration range (M)	Carrier	Solvent for carrier	pH range	Interfering species
Ca ²⁺	10 ⁻³ -1	Calcium didecylphosphate	Dioctylphenyl-phosphonate	6-10	Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Cu ²⁺
K ⁺	10 ⁻⁶ -1	Valinomycin	Dioctylsebacate	4-9	Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺
NO ₃ ⁻	10 ⁻³ -1	Tridodecylhexadecylammonium nitrate	Octyl-2-nitrophenyl ether	3-8	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , ClO ₃ ⁻ , Br ⁻ , HS ⁻ , CN ⁻
ClO ₄ ⁻	10 ⁻³ -1	Tris(substituted 1,10-phenanthroline) iron(II) perchlorate	p-Nitrocymene	4-10	I ⁻ , NO ₃ ⁻ , Br ⁻
BF ₄ ⁻	10 ⁻³ -1	Tris(substituted 1,10-phenanthroline) nickel(II) tetrafluoroborate	p-Nitrocymene	2-12	NO ₃ ⁻

Potenciometria Direta

- Determinação direta da atividade de íons
- Comparação do potencial do eletrodo indicador desenvolvido na solução analito com o potencial do mesmo eletrodo desenvolvido em soluções de concentração conhecida (padrões)
- Curva de calibração ou método da adição padrão



$$E_{\text{Célula}} = E_{\text{Ind}} - E_{\text{Ref}} + E_{\text{J}}$$

Cátions

$$E_{\text{Célula}} = K - \frac{0,0592}{n} \text{pX}$$

Ânions

$$E_{\text{Célula}} = K + \frac{0,0592}{n} \text{pA}$$

Titulação Potenciométrica

- **Determinação do potencial de um eletrodo indicador em função do volume de solução de um titulante**
- **O ponto final da titulação é determinado pela variação brusca no potencial próximo ao ponto de equivalência**
- **Independente de valores absolutos de $E_{\text{célula}}$**
- **Diferentes métodos gráficos para a determinação do ponto final**
- **Possibilidade de automação (ex.: tituladores automáticos)**
 - (1) **Curva $\Delta E \times V$**
 - (2) **Curva da 1ª Derivada $\times V_{\text{médio}}$ ($\Delta E / \Delta V \times V_{\text{m}}$)**
 - (3) **Curva da 2ª Derivada $\times V_{\text{médio}}$ ($\Delta^2 E / \Delta V^2 \times V$)**



