



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

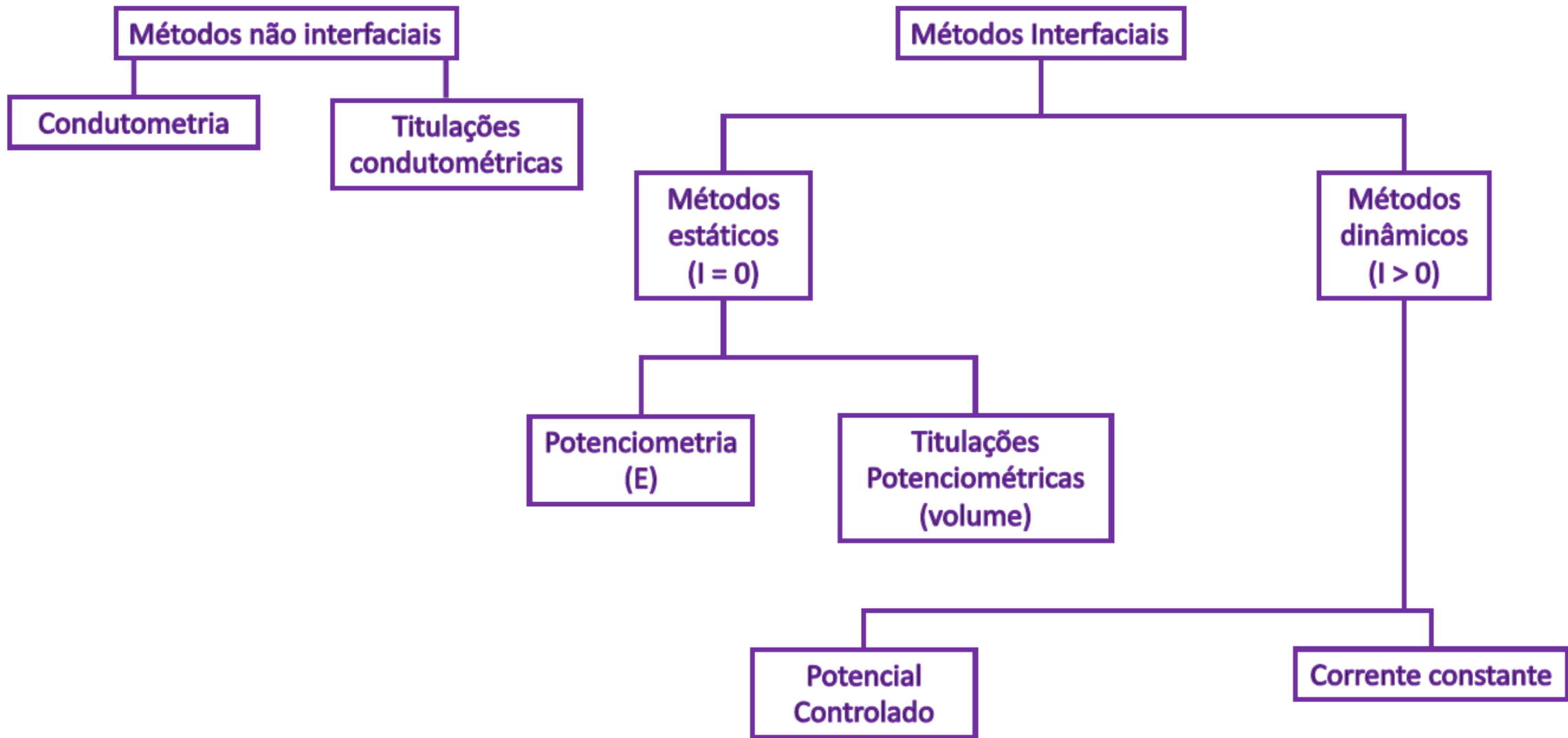


HI 3512

POTENCIOMETRIA

Profa. Diele Aparecida Gouveia Araújo

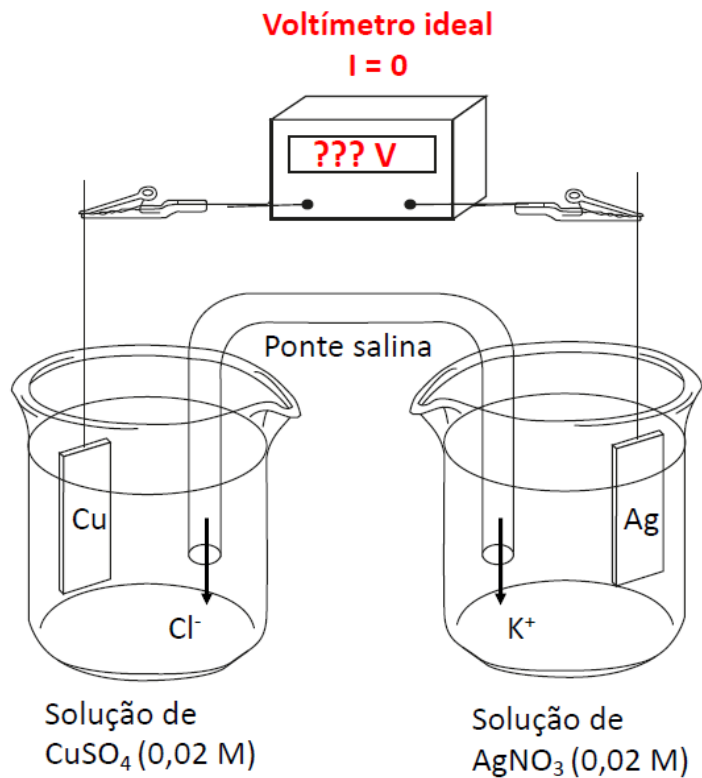
**São Paulo
2023**



- Recapitulando:

***Células galvânicas;**

***Células eletrolíticas**



Transporte de corrente em células eletroquímicas

- Elétrons fluem pelos condutores eletrônicos (fios e eletrodos);
- íons transportam carga pela solução e ponte salina;
- A condução iônica está acoplada a condução eletrônica (não existe acúmulo de cargas)

- Elétrons fluem do polo negativo para o polo positivo.

	Ânodo	Cátodo
<i>Célula galvânica</i>	-	+
<i>Célula eletrolítica</i>	+	-

POTENCIOMETRIA???

-Princípios:

O potencial de uma célula eletroquímica galvânica é uma medida da tendência da mesma em atingir ou quão longe ela está do equilíbrio químico. A técnica potenciométrica se utiliza desta medida para calcular a atividade (concentração) de espécies que formam uma das semi-reações.

Por conveniência um dos compartimentos da célula deve ter seu potencial constante, ou independente da atividade da espécie de interesse, e a outra deve variar seu potencial em função da atividade (concentração) da espécie de interesse – *Analito*.

- **Definição, medição e aplicações**
- **Eletrodos de referência**
- **Potencial de Junção**
- **Medidas de pH**
- **Erros em medidas de pH**
- **Eletrodos Íon-seletivos**
- **Potenciometria e Titulações**

POTENCIOMETRIA???

- Baseada na medida de potencial da célula (E_{cel}) em ***ausência de corrente apreciável: $I \rightarrow 0$***
- Instrumentação simples e de baixo custo;
- Relativamente livre de interferência (eletrodos íon seletivos);
- Amplamente utilizada (clínica, ambiental, industrial, pesquisa, etc.);
- Detecção de pontos de equivalência em análises volumétricas.

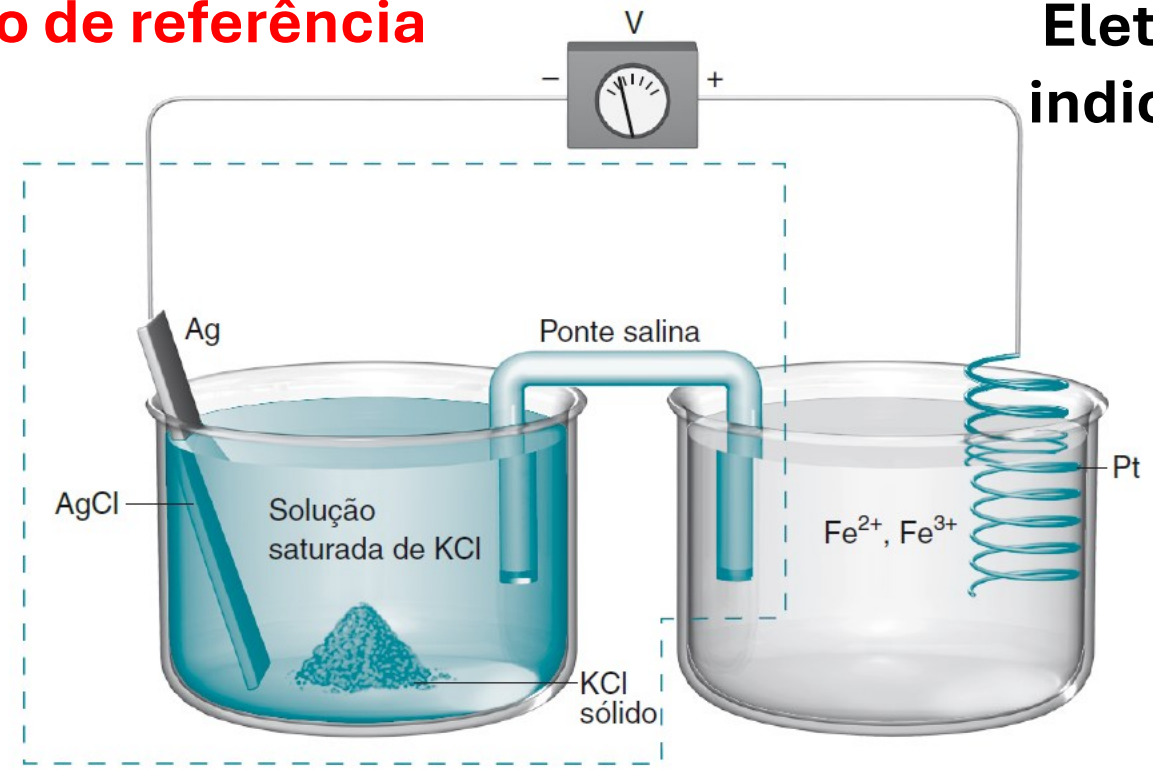
POTENCIOMETRIA

Equipamentos necessários

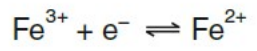
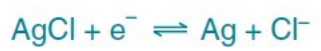
Eletrodo de referência

Potenciômetro

Eletrodo indicador



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



Eletrodo de referência | **ponte salina** | solução do analito | eletrodo indicador

POTENCIOMETRIA

Equipamentos necessários

Potenciômetro – resistência infinita

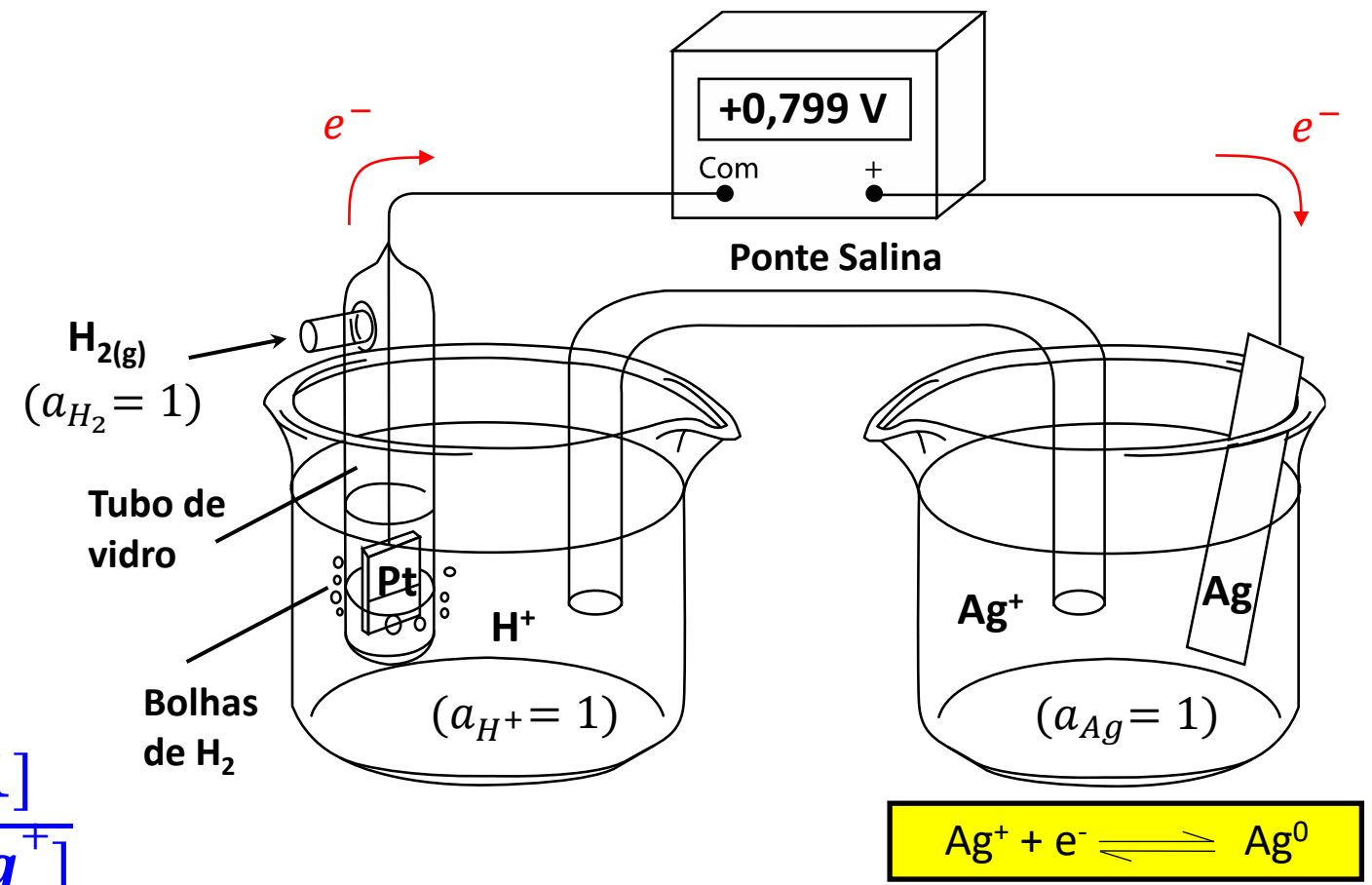
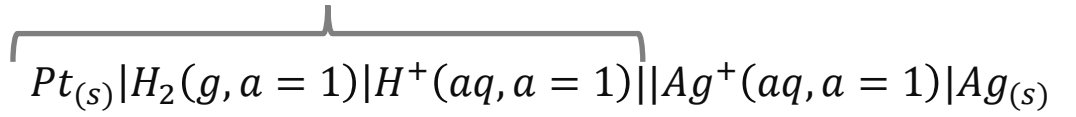
- ✓ Capazes de fornecer condições de $I \approx 0$.
- ✓ Amplamente empregados.
- ✓ Baixo custo.
- ✓ Precisão 0,005 a 0,01 V.

E_{cel} = informações quantitativas

Em condições padrão:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0,059 \log \frac{[1]}{[\text{Ag}^+]}$$

Eletrôdo padrão de hidrogênio



E se a concentração de Ag^+ variar o que acontece com o potencial medido no voltímetro?

Equipamentos necessários

Eletrodo de referência

Devem apresentar um potencial conhecido, constante e completamente insensível à composição da solução em estudo.

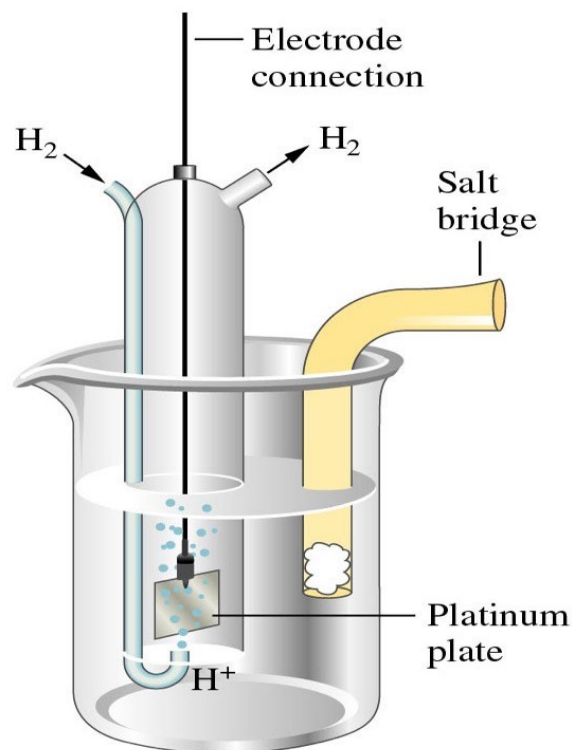
ELETRODO DE REFERÊNCIA IDEAL:

- i) Reversível e obedecer a equação de Nernst;**
- ii) Exibe potencial constante com o tempo;**
- iii) Insensível a composição da solução em estudo e mudanças de temperatura;**
- iv) Potencial de meia célula conhecido e fixo;**

Nenhum eletrodo de referência cumpre todos estes requisitos!

Equipamentos necessários

Eletrodo de referência – Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)



$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_{2(\text{g})}]}$$

Quando $a_{\text{H}^+} = 1$ e $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$, $E^0 = 0,0 \text{ V}$.

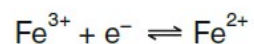
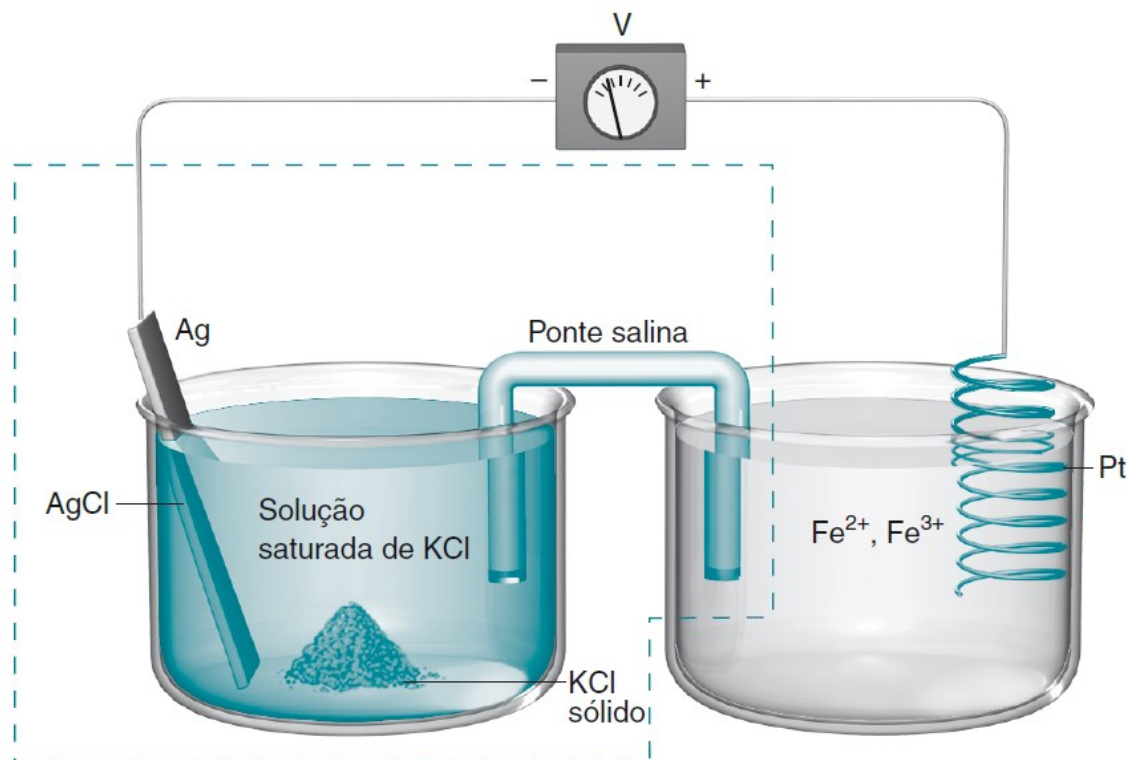
Estabeleceu a escala de potenciais padrão.

Poucas aplicações analíticas: 😞 Difícil construção.

😞 Muito frágil.

Equipamentos necessários

Eletrodo de referência –Ag/AgCl



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ V}$$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,222 \text{ V}$$

Em condições padrão, para monitorar o $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o E medido seria $E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}$.

Equipamentos necessários

Eletrodo de referência –Ag/AgCl



Como podemos preparar um eletrodo de Referência Ag/AgCl?

Qual o princípio de funcionamento?

Equipamentos necessários

Eletrodo de referência –Ag/AgCl

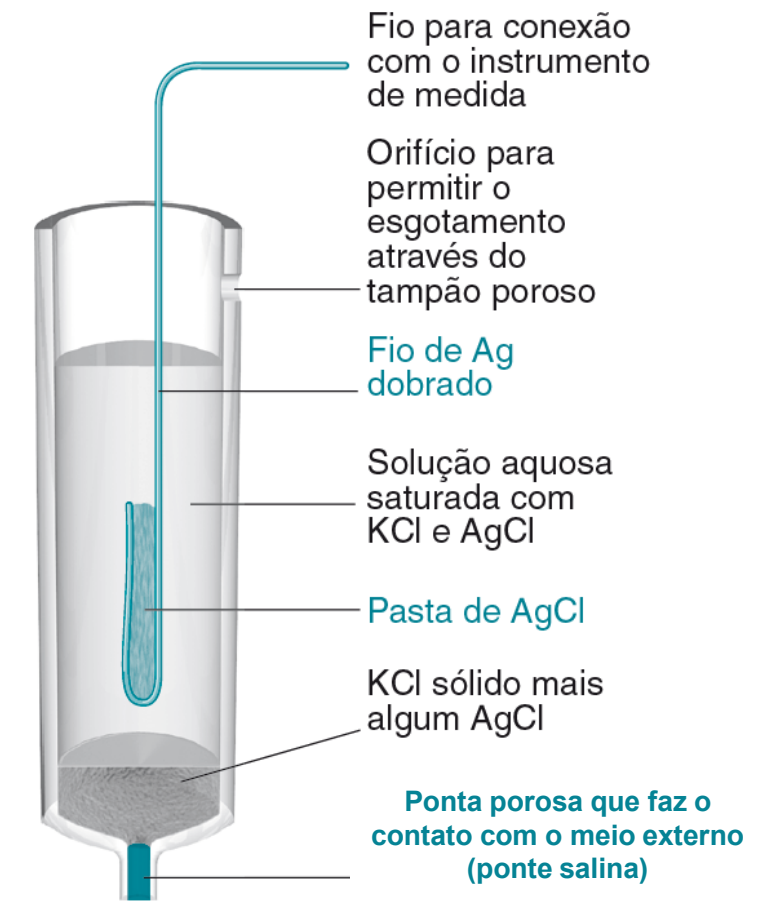
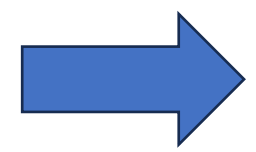
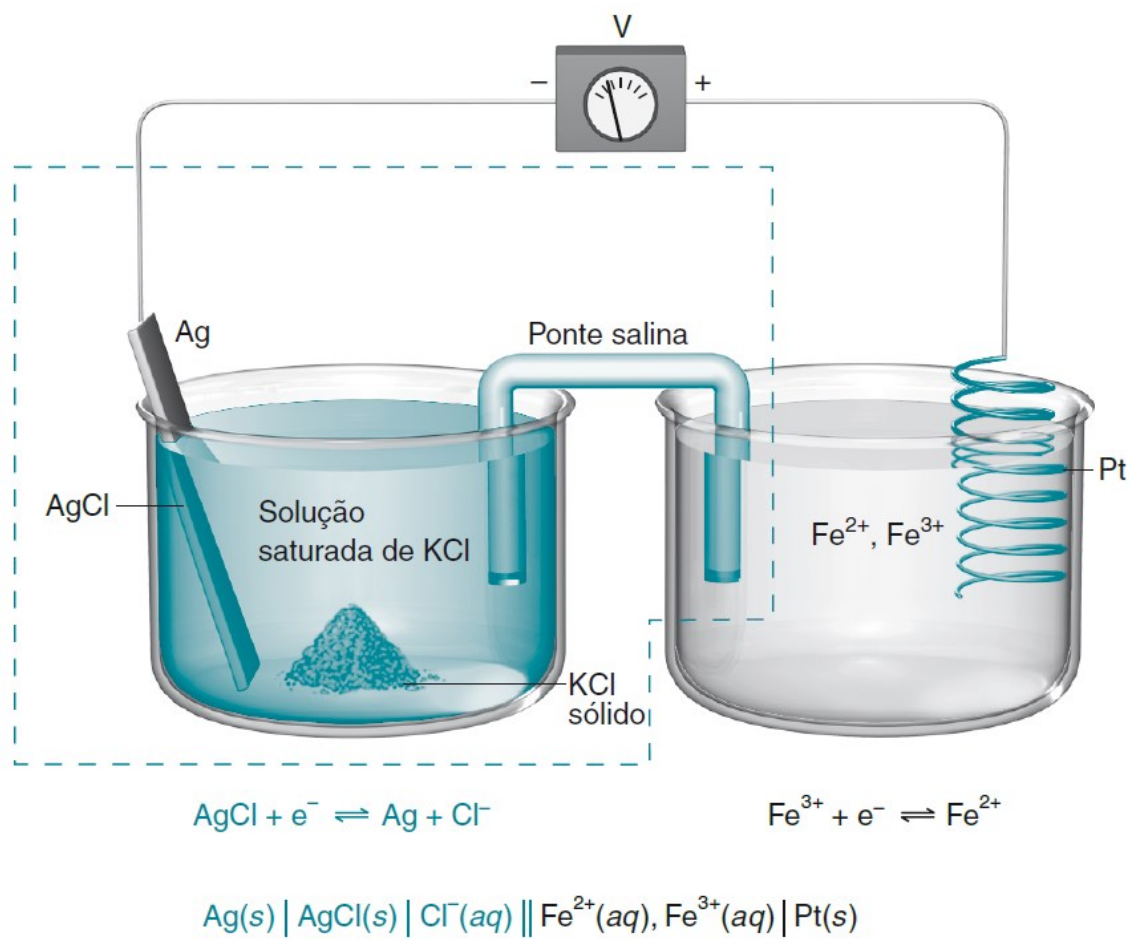
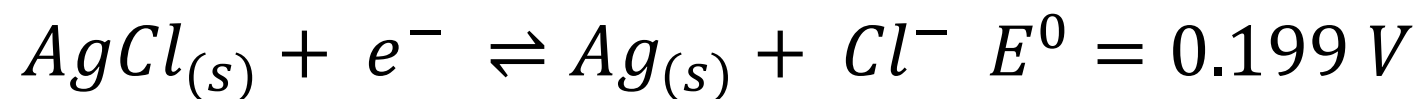


FIGURA 15-3 Eletrodo de referência de prata-cloreto de prata.

Equipamentos necessários

Eletrodo de referência –Ag/AgCl



$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log[Cl^{-}]$$

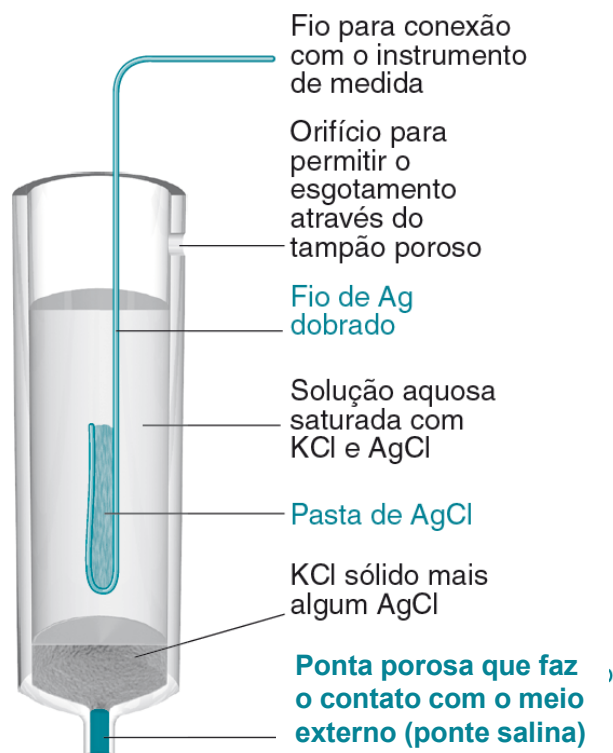


FIGURA 15-3 Eletrodo de referência de prata-cloreto de prata.

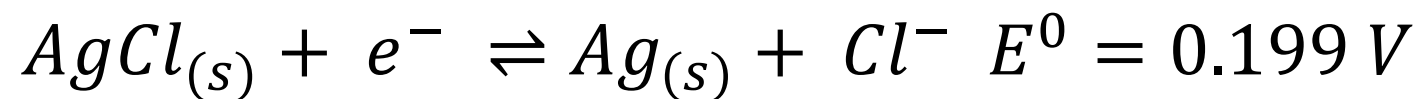
- Potencial da semi-reação depende da Cl^{-} no meio.
- AgCl é um sal pouco solúvel, portanto a composição da superfície do eletrodo não muda com o tempo.
- Facilmente preparado.
- Atualmente é o mais empregado
- Entupimento da cerâmica porosa.



Mesmo se o meio não tiver Cl^{-} , o K_{ps} do sal AgCl garante uma concentração constante de Cl^{-} ao redor do eletrodo, formando um pseudo-eletrodo de referência.

Equipamentos necessários

Eletrodo de referência –Ag/AgCl



$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log[Cl^{-}]$$

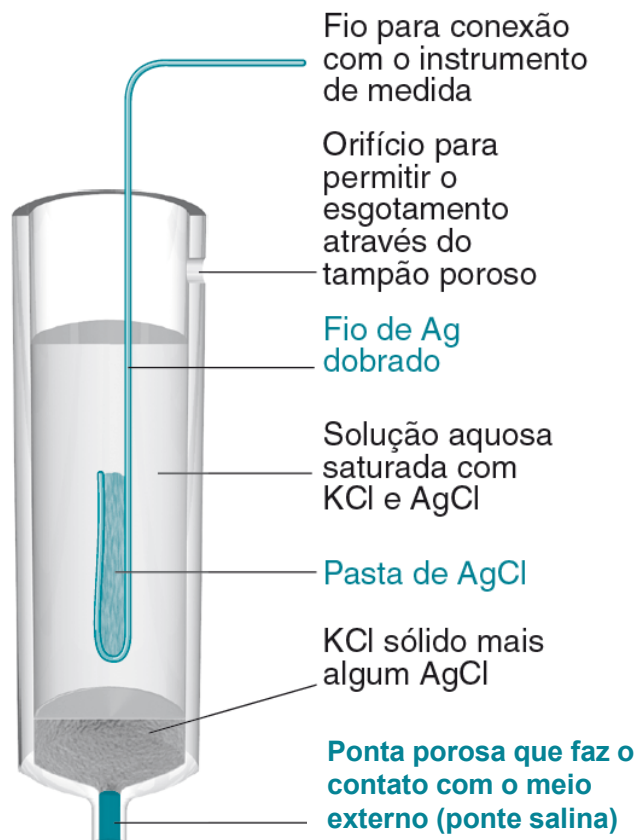
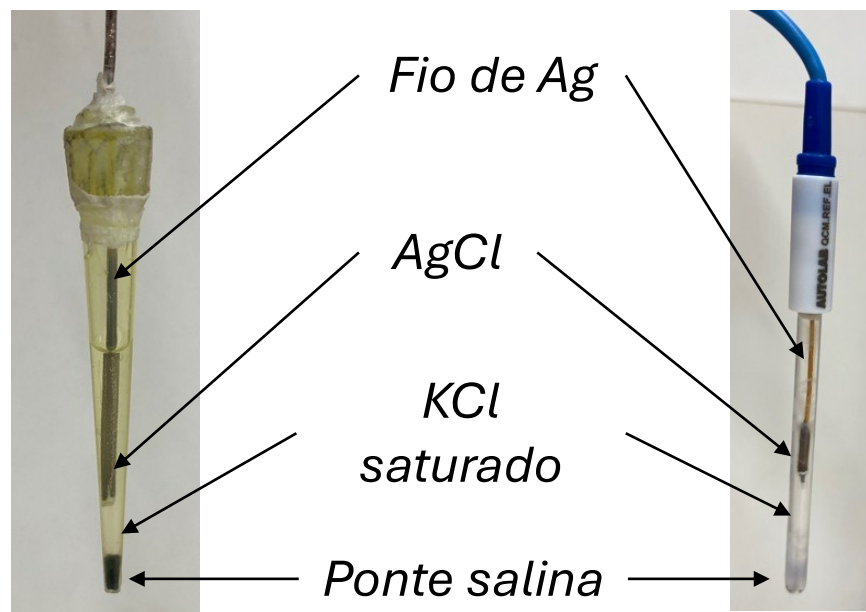


FIGURA 15-3 Eletrodo de referência de prata-cloreto de prata.

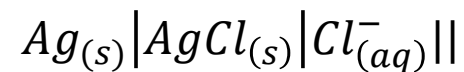
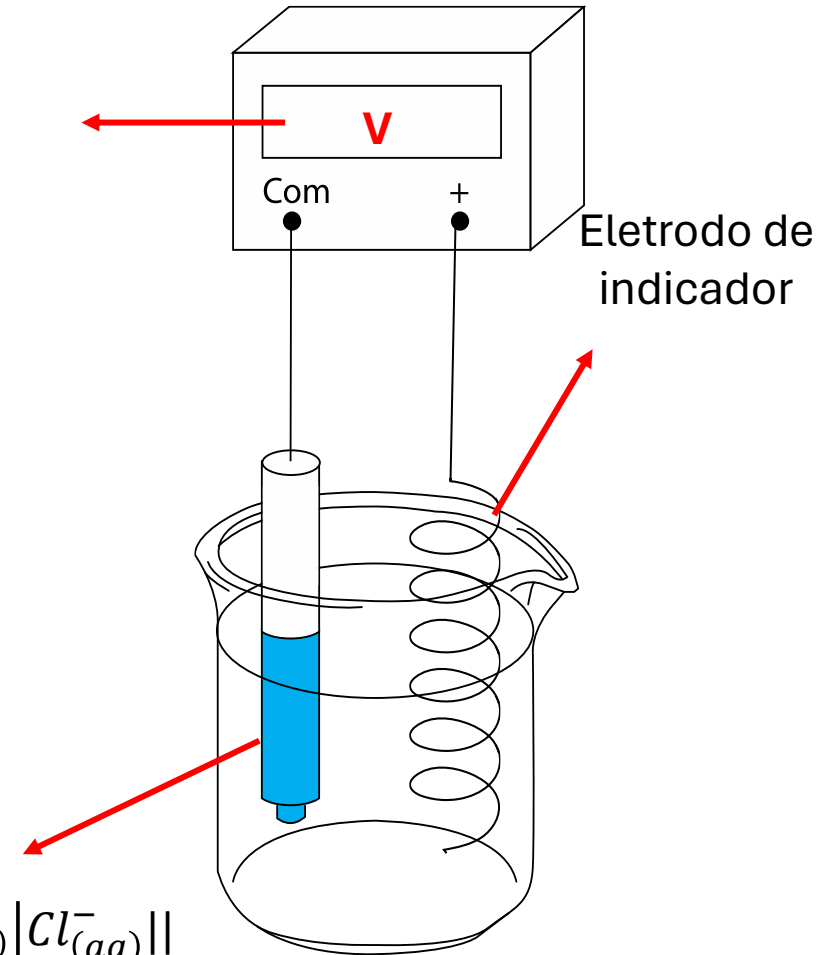


Equipamentos necessários

Eletrodo de referência –Ag/AgCl

$$E_{Cell} = E_{Indicador} - E_{Referencia}$$

Por conveniência, a semi-reação de referência é montada em um corpo compacto, onde a ponte salina já está integrada, formando um eletrodo de referência.



Eletrodo de referência

Equipamentos necessários

Eletrodo de referência – Eletrodo Calomelano Saturado (ECS)

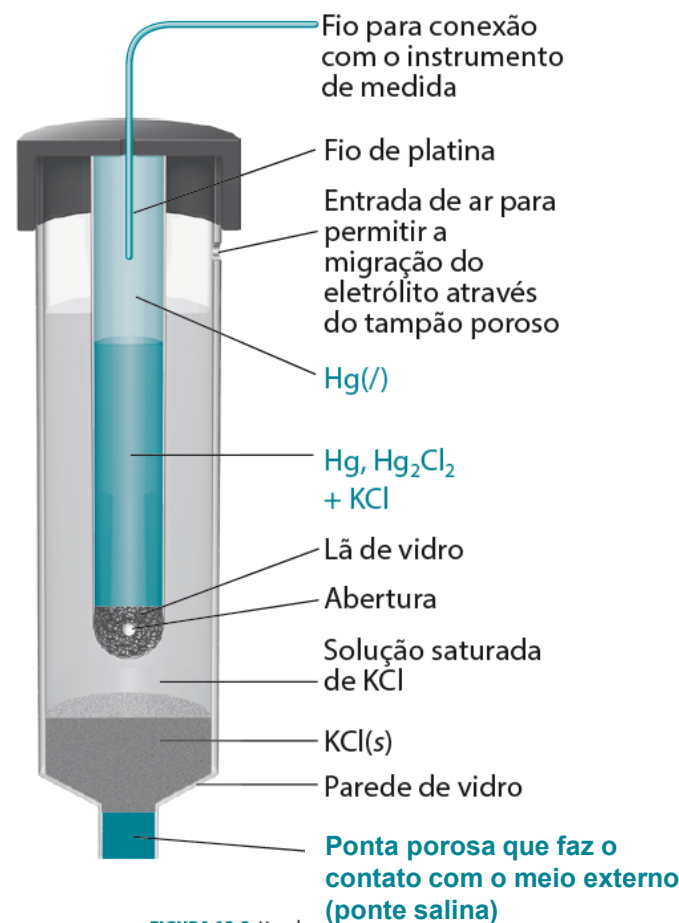
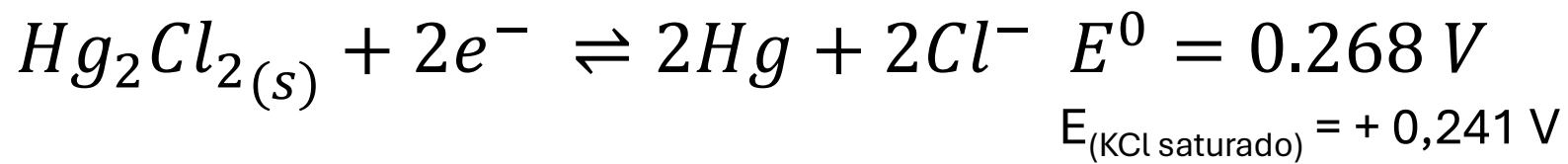


FIGURA 15-5 Um eletrodo saturado (E.C.S.).



$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log [Cl^-]^2$$

Facilmente preparado.

☹ Utiliza mercúrio.

Vem sendo substituído pelo eletrodo de Ag/AgCl.

Equipamentos necessários

Eletrodo de referência

Atuará como uma referência para as leituras de potencial do sistema (medidas relativas).

Potencial do Eletrodo vs EPH / V					
Temperatura / °C	0,1 mol L ⁻¹ Calomelano	3,5 mol L ⁻¹ Calomelano	Calomelano saturado	3,5 mol L ⁻¹ Ag/AgCl	Ag/AgCl saturado
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	-	0,184
40	-	0,244	-	0,193	-

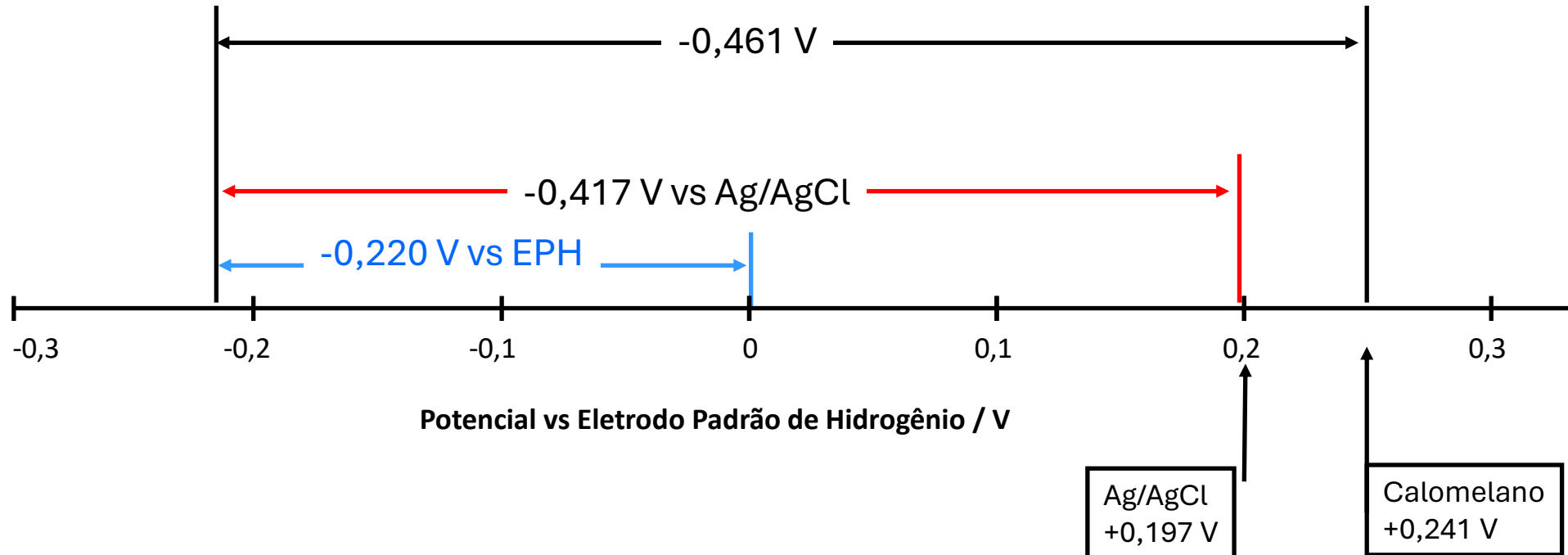
Características Desejáveis:

- a) potencial de meia-célula conhecido e fixo;
- b) resposta constante;
- c) insensível a composição da solução em estudo e mudanças de temperatura;
- d) obedece a Equação de Nernst;
- e) reversível

Equipamentos necessários

Eletrodo de referência

Se um eletrodo tem um potencial de $-0,461\text{ V}$ em relação a um eletrodo de calomelano, qual é o seu potencial em relação a um eletrodo de Ag/AgCl ? Qual seria o potencial em relação a um eletrodo-padrão de hidrogênio?



Equipamentos necessários

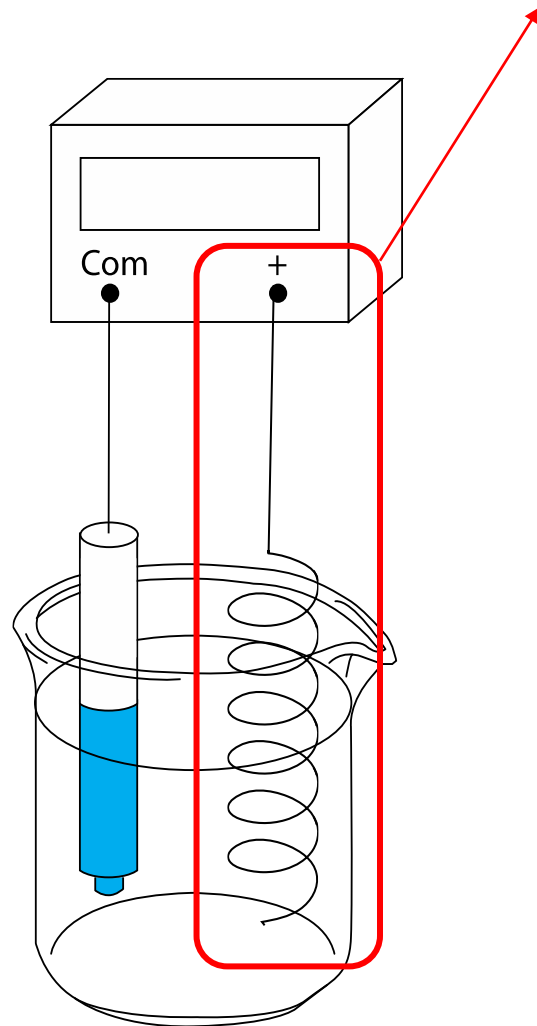
Eletrodo de referência –Ag/AgCl

Cuidados operacionais

- ✓ Nível da solução interna sempre acima da solução da amostra.
- ✓ Armazenado em soluções aquosas apropriadas (KCl_{sat}).
- ✓ Manter em compartimento separado (determinação de Cl^- , Ag^+ , Hg_2^{2+}).
- ✓ Empregar pontes salinas com sais apropriados.
- ✓ Lavar com água deionizada em abundância após utilização.

Equipamentos necessários

Eletrodo Indicadores



Metodologia geral: Elaborar um sistema, cujo potencial dependa apenas da atividade do analito de interesse.

ELETRODOS INDICADORES METÁLICOS

ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

Características desejáveis:

- ✓ Resposta rápida e reprodutível.
- ✓ Seletivo ao analito.
- ✓ Não sofrer reações químicas com dos demais componentes da amostra.
- ✓ Estabilidade em meios ácidos e alcalinos.
- ✓ Robusto.

Equipamentos necessários

Eletrodo Indicadores – Eletrodos metálicos

Eletrodos metálicos, quando imersos em solução, desenvolvem um potencial (**E**) em resposta a composição da solução.

Equilíbrio instantâneo e dinâmico:

Sentido direto - Íons M^{2+} da solução migram para a superfície cristalina do metal, gerando excesso de cargas positivas.

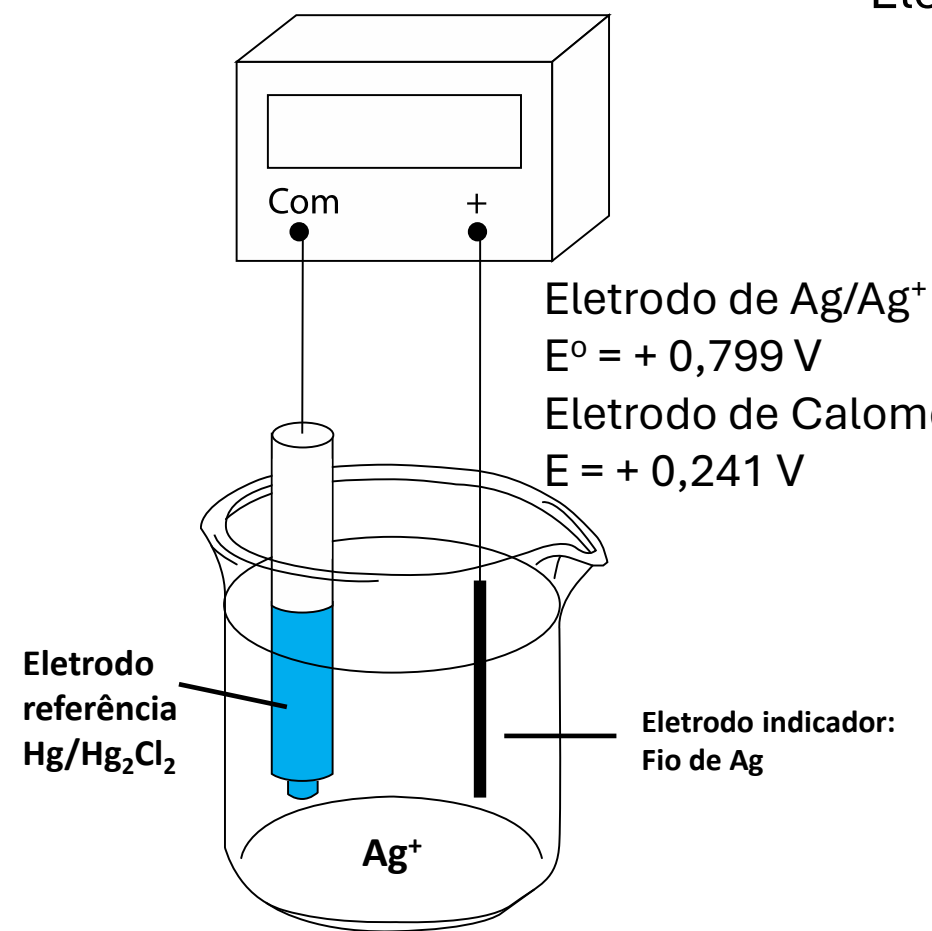
Sentido inverso - Íons M^{2+} (da superfície) do metal passam para a solução, deixando excesso de elétrons no eletrodo.

Equipamentos necessários

Eletrodo Indicadores – Eletrodos metálicos

1º Tipo – Metal/ cátion metálico

Eletrodos metálicos em contato com solução contendo íons do próprio metal.



Em condições padrão o potencial medido seria $E_{cel} = E_{ind} - E_{ref}$.
E se a concentração de Ag^+ for alterada?



$$E = E_{Ag^+/Ag}^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

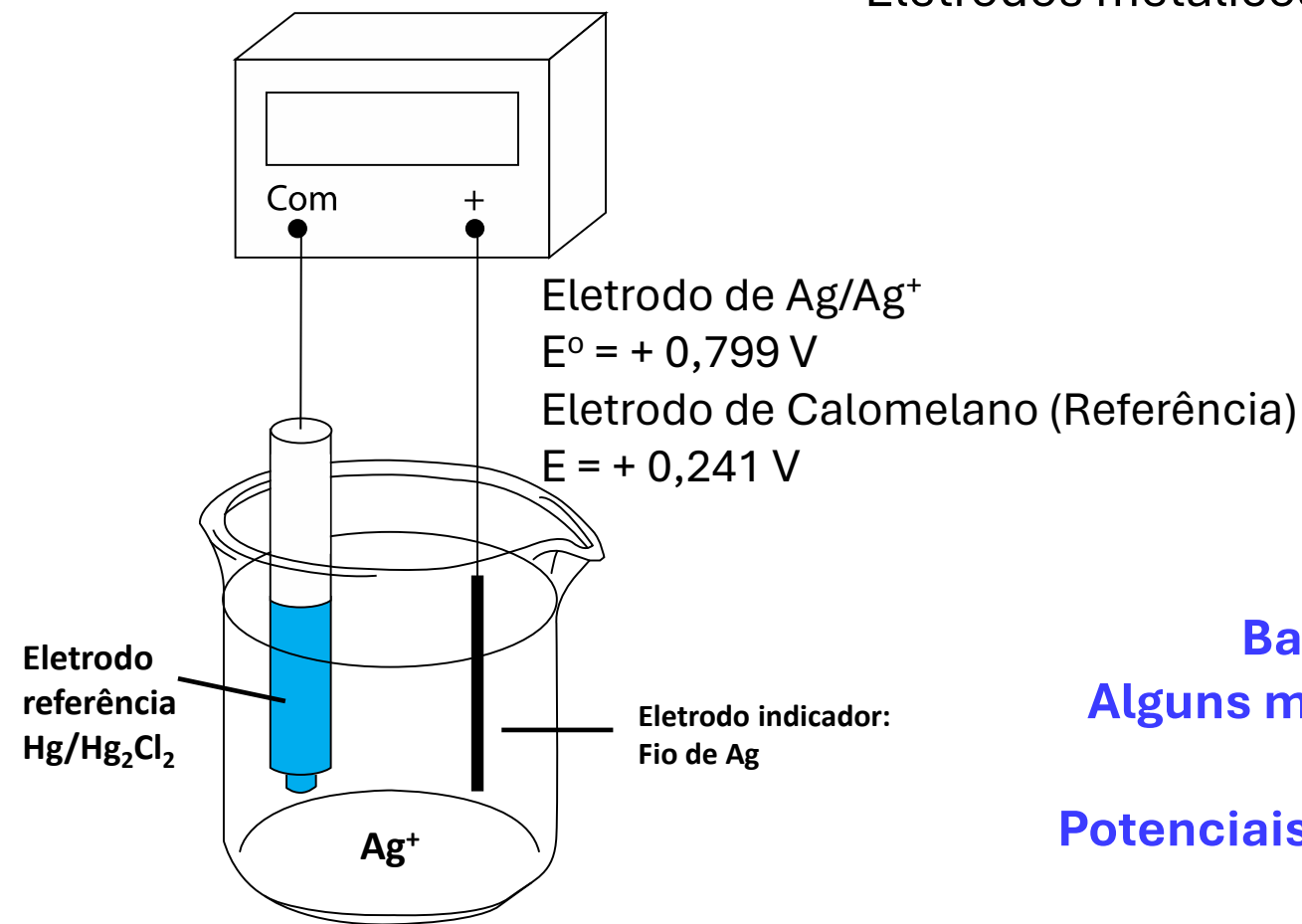
Equipamentos necessários

Eletrodo Indicadores – Eletrodos metálicos

1º Tipo – Metal/ cátion metálico

Eletrodos metálicos em contato com solução contendo íons do próprio metal.

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$



Pouca seletividade. (Ex.: Ag^+)

Reativos em meio ácido. (Ex.: Zn)

Baixa cinética de transferência eletrônica. (Ex.: Fe)

Alguns metais são facilmente oxidados pelo ar (trabalhar em soluções desaeradas)

Potenciais não reprodutíveis, declividade não-Nernstiana; exemplo: Fe, Ni, Cr e Co

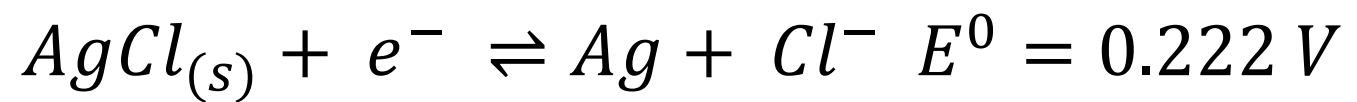
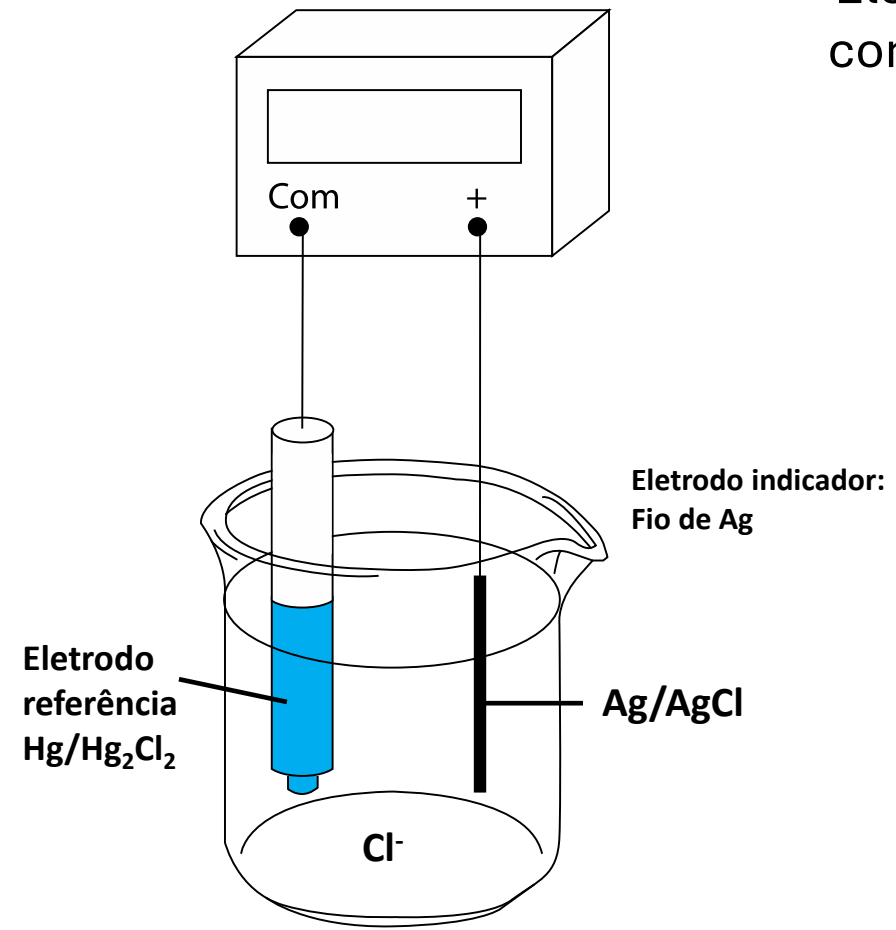
Equipamentos necessários

Eletrodo Indicadores – Eletrodos metálicos

2º Tipo – Metal/ sal pouco solúvel

Eletrodos metálicos recoberto com um sal pouco solúvel do metal com um ânion, em contato com solução contendo o ânion.

Eletrodos de Ag serve como eletrodo de segunda classe para haletos!



$$E_{Cell} = (0.222 - \frac{0.059}{n} \log[Cl^{-}]) - E_{Ag/AgCl}$$

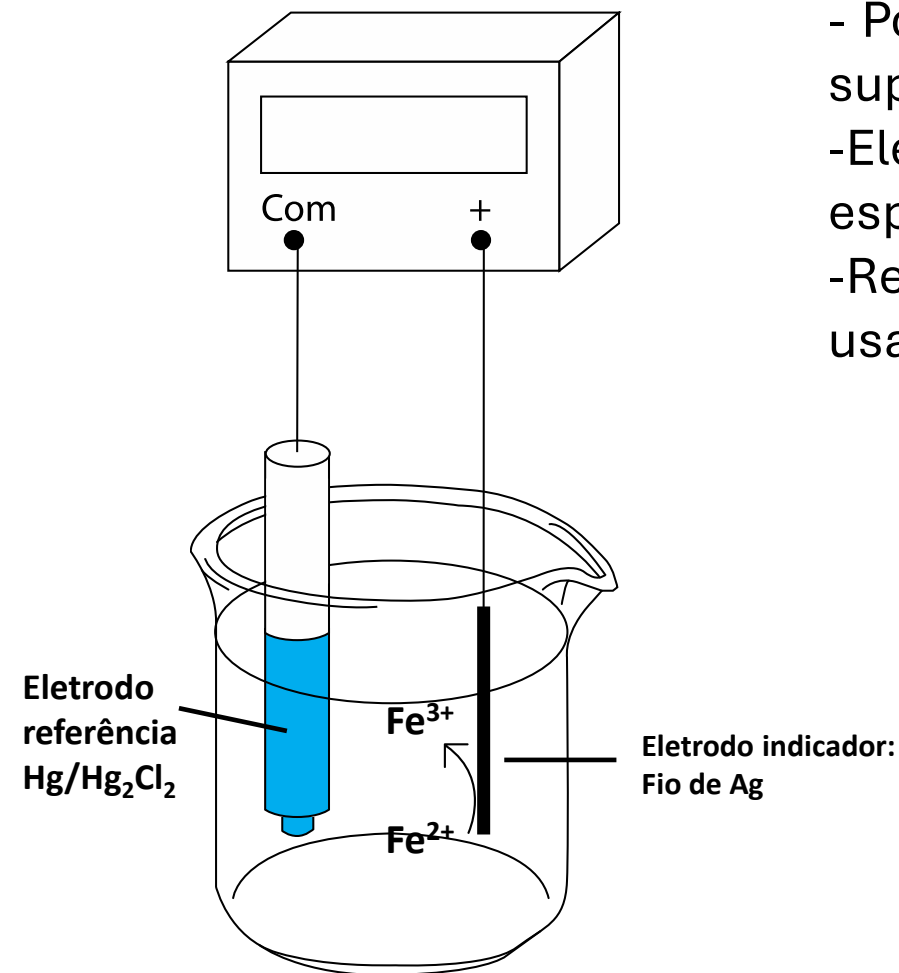
Equipamentos necessários

Eletrodo Indicadores – Eletrodos Redox

- Potencial elétrico em resposta a uma reação redox que se passa na superfície do metal para cátion distinto. Ex. Pt, Au, Pd.
- Eletrodo inerte funciona como um contato que transfere e^- de uma espécie para a outra em solução.
- Reação deve ser reversível e rápida para que o eletrodo possa ser usado.



$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} - E_{Hg/Hg_2Cl_2}$$



Responde a qualquer par redox reversível (elevada cinética de transferência eletrônica).

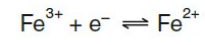
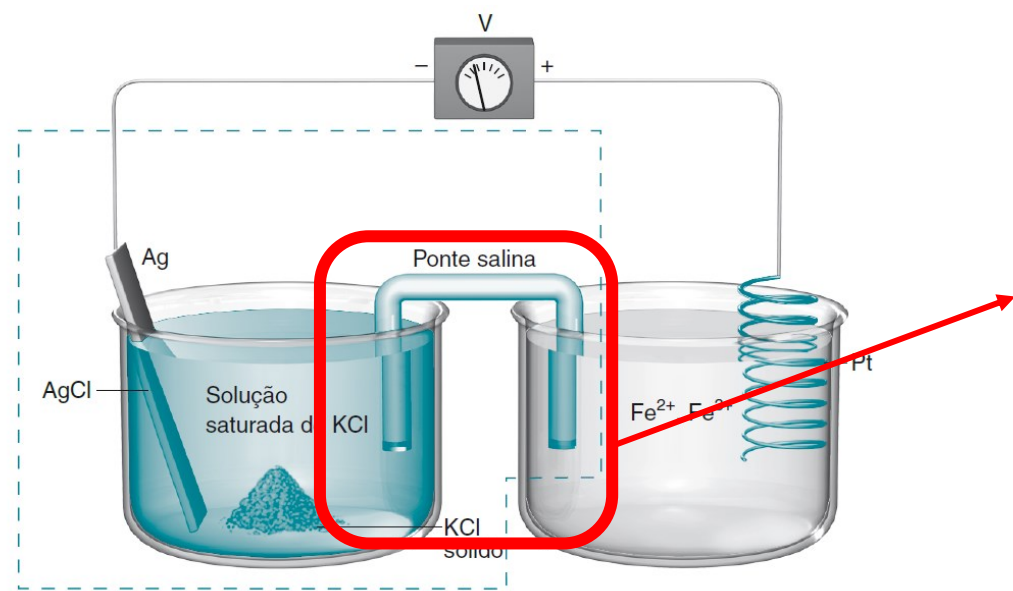
Métodos potenciométricos são métodos absolutos?

Como na titulação?

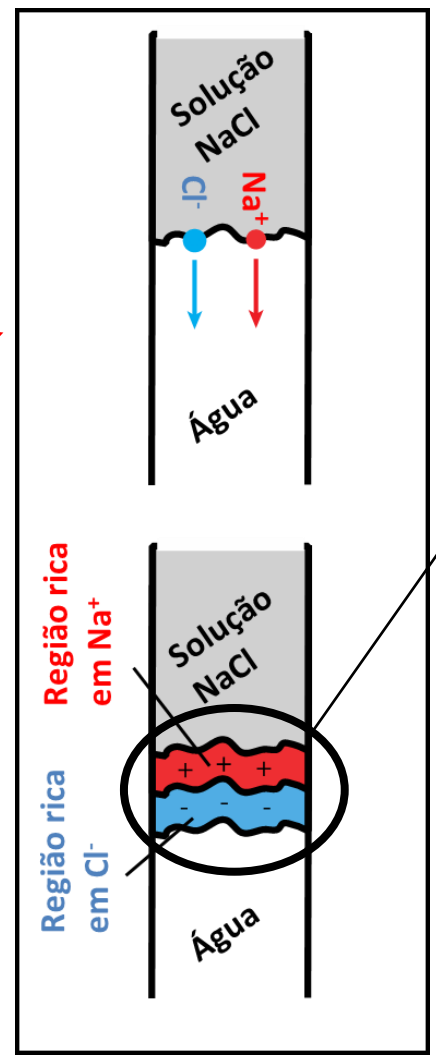
Posso correlacionar as propriedades físico-químicas e calcular a concentração direta?

NÃO!
Por que não?

POTENCIAL DE JUNÇÃO



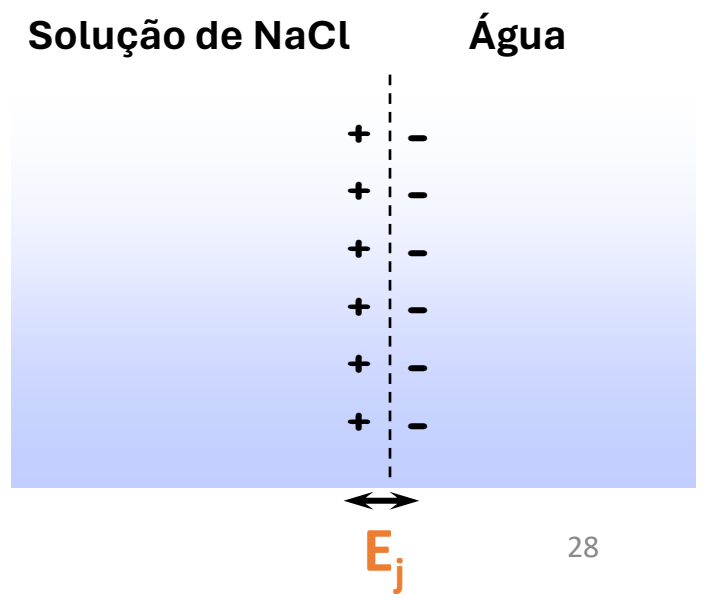
Este potencial de junção líquido impõe uma limitação fundamental na exatidão das medidas potenciometricas



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

íons vão migrar/difundir

Velocidade dos íons não é igual, dependendo de sua mobilidade (carga, tamanho, raio de hidratação)



Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

POTENCIAL DE JUNÇÃO

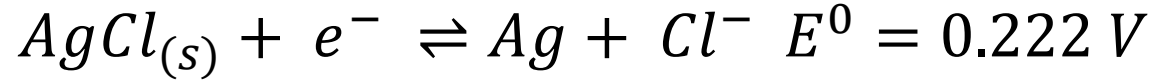
A mobilidade do íons é a velocidade que a partícula atinge em um campo elétrico de 1 V m^{-1} .
Mobilidade = velocidade/campo.

KCl minimiza potencial de junção.

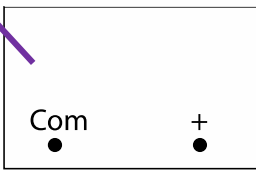
O potencial de junção não pode ser medido facilmente. Mas pode ser calculado. Porém fatores externos podem afetar a mobilidade dos íons.

Mobilidade de íons em água a 25°C	
Íon	Mobilidade / $\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$
H ⁺	$36,60 \times 10^{-8}$
Rb ⁺	$7,92 \times 10^{-8}$
K ⁺	$7,62 \times 10^{-8}$
NH ₄ ⁺	$7,61 \times 10^{-8}$
La ³⁺	$7,21 \times 10^{-8}$
Ba ²⁺	$6,59 \times 10^{-8}$
Ag ⁺	$6,42 \times 10^{-8}$
Ca ²⁺	$6,12 \times 10^{-8}$
Cu ²⁺	$5,56 \times 10^{-8}$
Na ⁺	$5,19 \times 10^{-8}$
Li ⁺	$4,01 \times 10^{-8}$
OH ⁻	$20,50 \times 10^{-8}$
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	$11,45 \times 10^{-8}$
Fe(CN) ₆ ³⁻	$10,47 \times 10^{-8}$
SO ₄ ²⁻	$8,27 \times 10^{-8}$
Br ⁻	$8,13 \times 10^{-8}$
I ⁻	$7,96 \times 10^{-8}$
Cl ⁻	$7,91 \times 10^{-8}$
NO ₃ ⁻	$7,40 \times 10^{-8}$
ClO ₄ ⁻	$7,05 \times 10^{-8}$
F ⁻	$5,70 \times 10^{-8}$
HCO ₃ ⁻	$4,61 \times 10^{-8}$
CH ₃ CO ₂ ⁻	$4,24 \times 10^{-8}$

Como podemos utilizar a potenciometria para medidas quantitativas?



$$E_{Cell} = (0.222 - 0.059 \log[Cl^{-}]) - E_{Ag/AgCl} + E_{Junção}$$



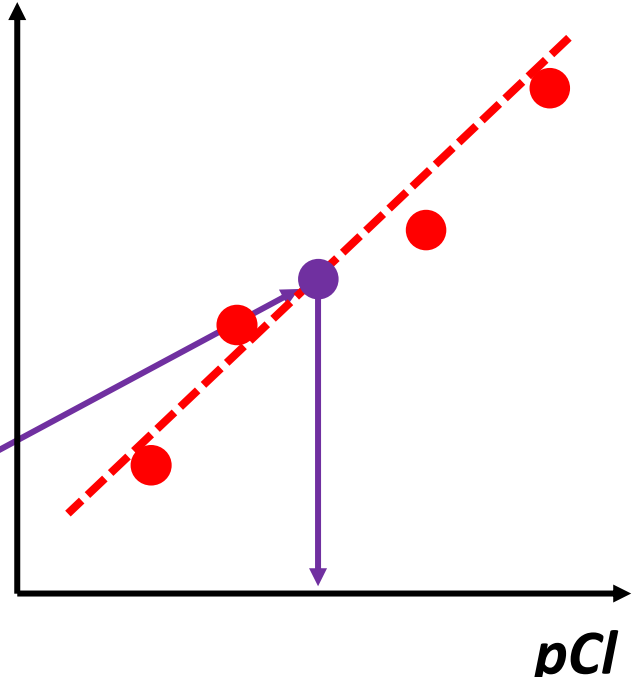
Eletrodo de Ag/AgCl

Fio de Ag

Ag/AgCl

Amostra de Cl- de concentração desconhecida

Curva de calibração



Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

ISEs NÃO ENVOLVEM PROCESSOS REDOX

Potencial de junção = sinal
analítico

Membrana de Vidro (para medidas de pH)

Membrana Cristalina

Membranas Líquidas

CARACTERÍSTICAS DESEJÁVEIS

- ✓ Mínima solubilidade na amostra. Ex.: Vidros, resinas poliméricas, etc.
- ✓ Condutividade elétrica
- ✓ Reatividade seletiva ao analito

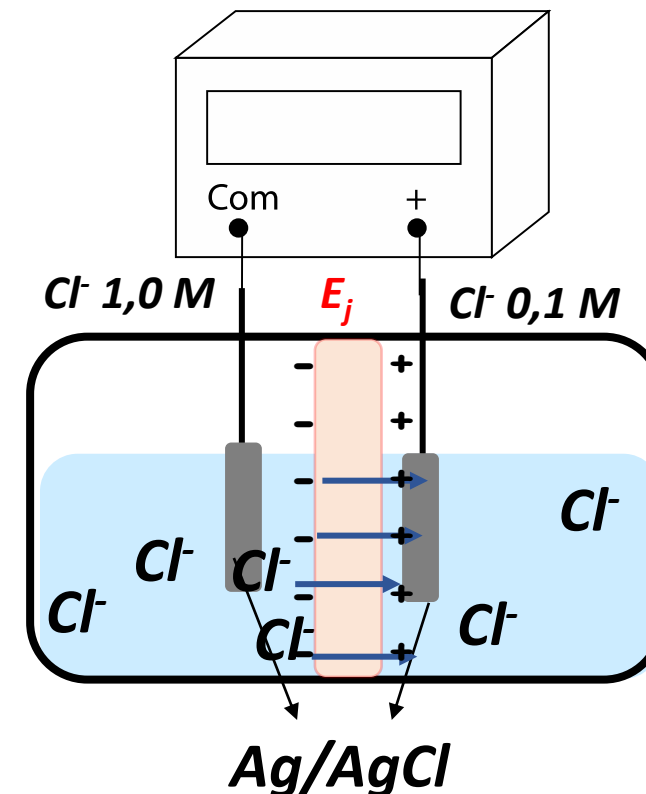
Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

De que forma podemos usar o potencial de junção para fins analíticos?

O potencial elétrico é gerado devido à ligação seletiva de um determinado íon com uma membrana do eletrodo

Esses eletrodos são fundamentalmente diferentes dos eletrodos metálicos, pois os eletrodos íon-seletivos não envolvem um processo redox. **A principal característica de um eletrodo íon-seletivo ideal é a presença de uma fina membrana que, idealmente, se liga apenas ao íon de interesse.**

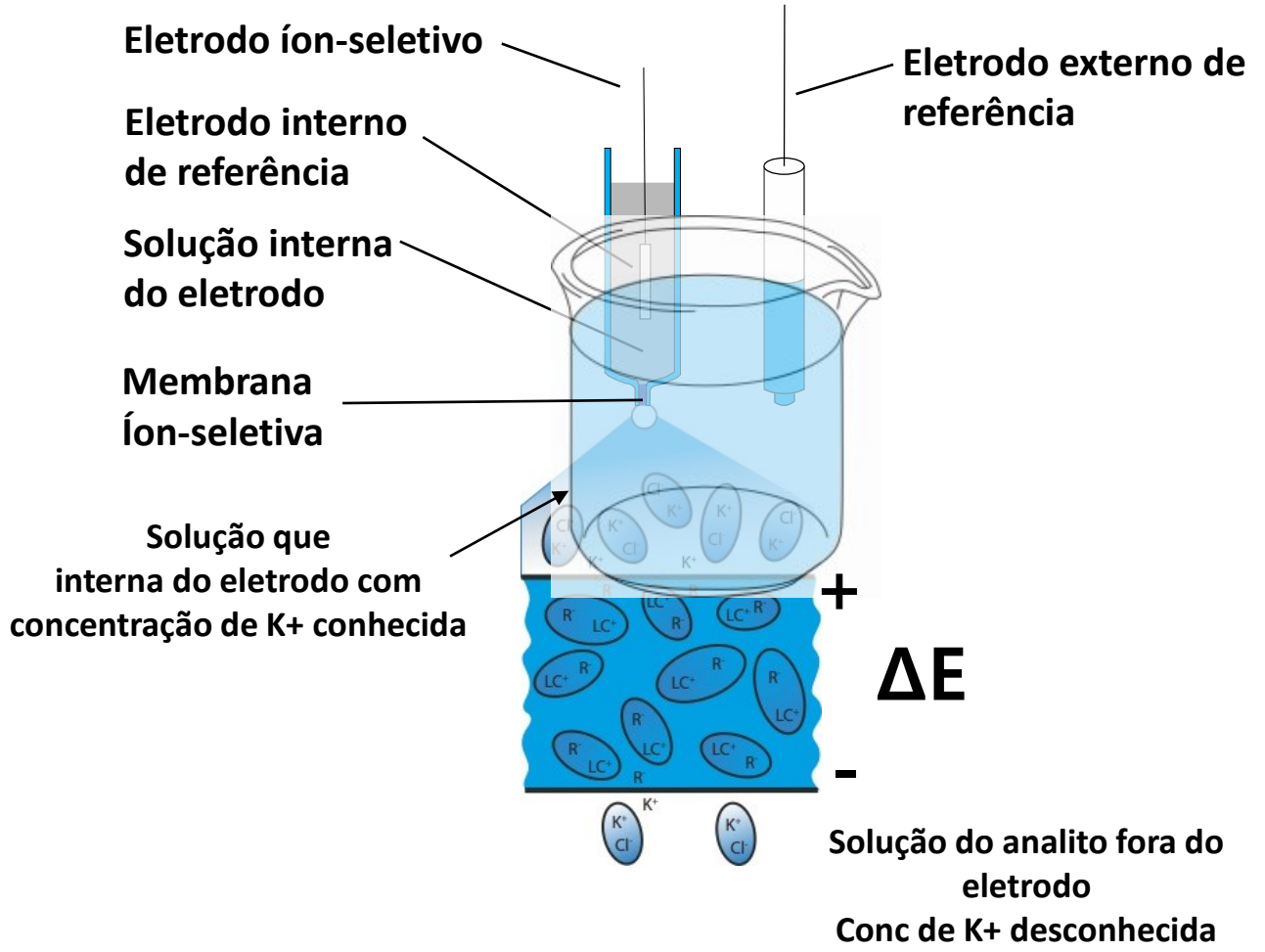
- Eletrodos p-íon porque os dados obtidos são frequentemente apresentados como funções p: pH, pCa, pF...



Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

De que forma podemos usar o potencial de junção para fins analíticos?

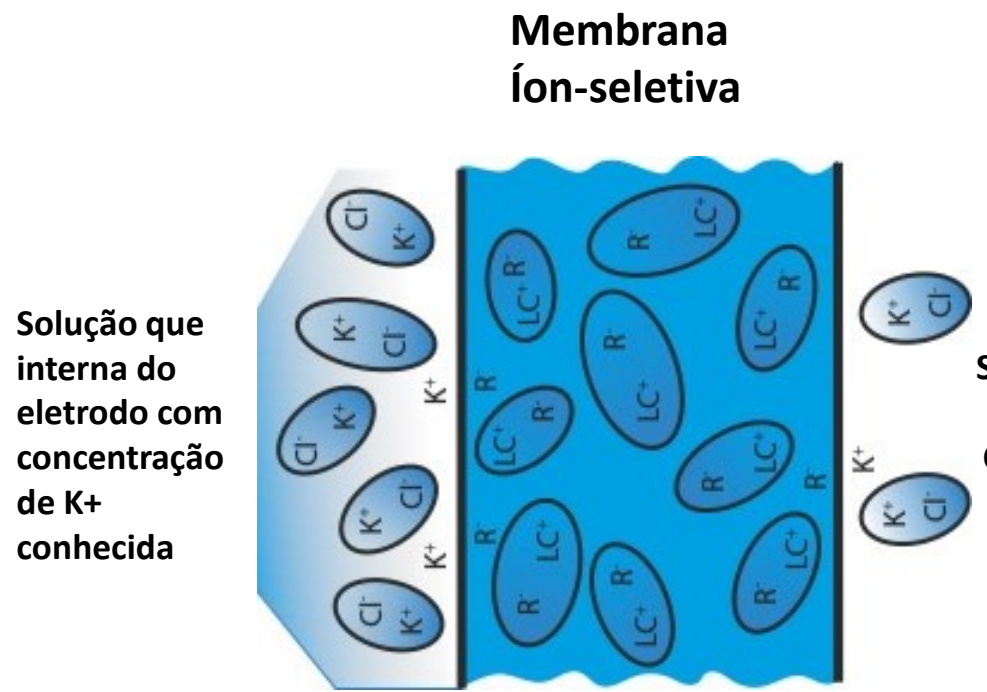
Eletrodo ion-seletivo (EIS) para K^+ . Membrana seletiva – ionoforo - Valinomicina



Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

De que forma podemos usar o potencial de junção para fins analíticos?

Eletrodo ion-seletivo (EIS) para K⁺. Membrana seletiva – ionoforo - Valinomicina



Se ambos iguais

$$E_{Cell} = E_{EIS} - E_{Ref\ Int} + E_{Ref\ Ext}$$

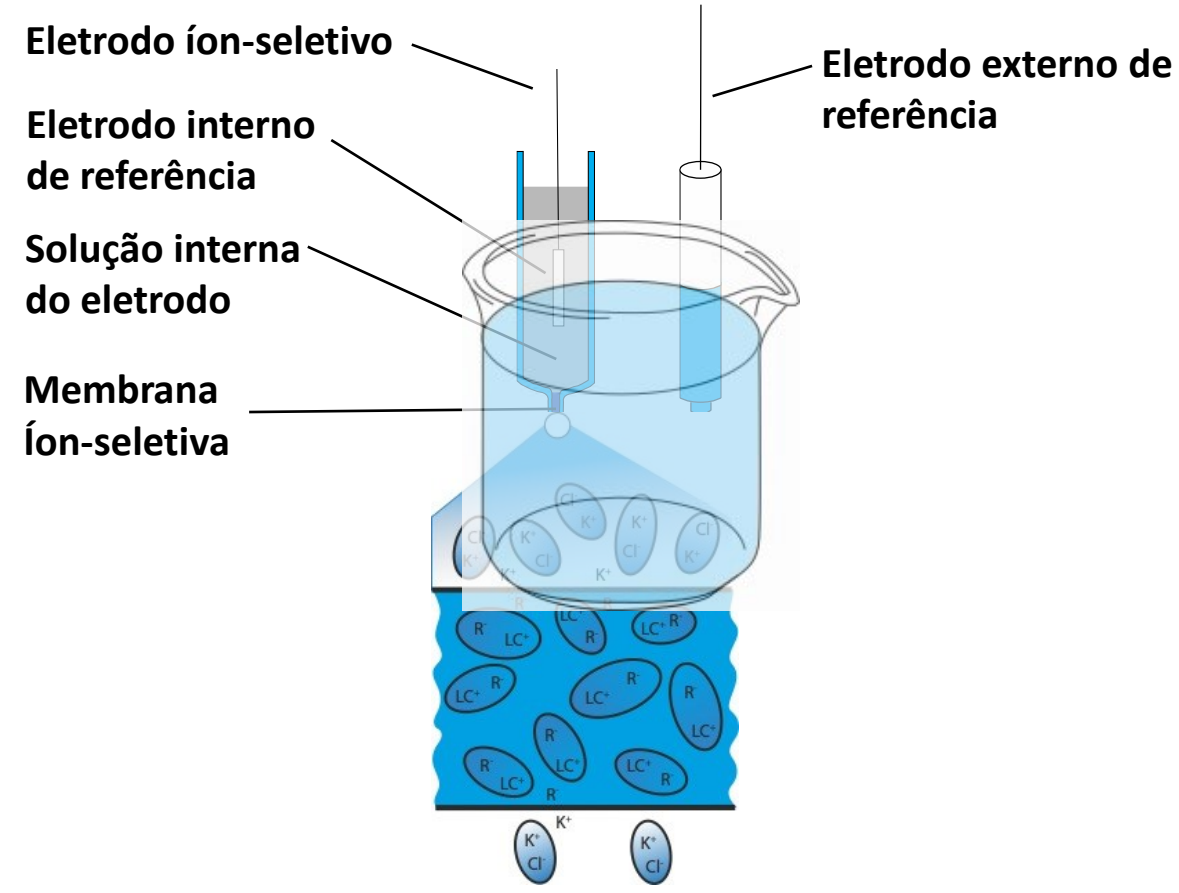
$$\Delta_A^M \phi = const + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^A$$

$$const = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{e^{-\frac{RT(\mu_i^{M,0} - \mu_i^{A,0})}{z_i F}}}{a_i^M} \right)$$

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

De que forma podemos usar o potencial de junção para fins analíticos?

Eletrodo ion-seletivo (EIS) para K⁺. Membrana seletiva – ionoforo - Valinomicina



Se ambos iguais

$$E_{Cell} = E_{EIS} - E_{Ref\ Int} + E_{Ref\ Ext}$$

$$\Delta_A^M \phi = const + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^A$$

$$const = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{e^{-\frac{RT(\mu_i^{M,0} - \mu_i^{A,0})}{z_i F}}}{a_i^M} \right)$$

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

ELETRODO DE MEMBRANA CRISTALINA

O tipo de membrana cristalina mais importante é constituído de um composto iônico ou de mistura homogênea de compostos iônicos. Em alguns casos, a membrana é cortada de um monocristal.

Ex.: Eletrodo íon-seletivo para F^-

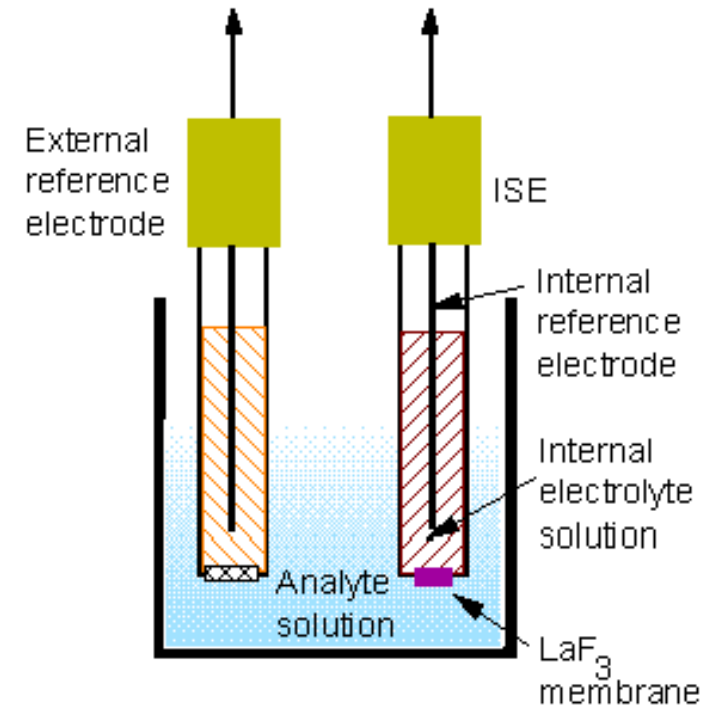
Potencial desenvolvido pelo processo:



$$E_{EIS} = const + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[F^-_{Ext.}]}{[F^-_{Int.}]} \rightarrow Cte.$$

$$E_{EIS} = const - 0.059 \log [F^-_{Ext.}]$$

Constante não é conhecida/fácil de calcular, porém é constante entre medidas. Curvas de calibração devem ser usadas.



Sofre interferência:

pH > 8,0 → OH⁻

pH < 5,0 → formação de HF

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

ELETRODO DE MEMBRANA CRISTALINA

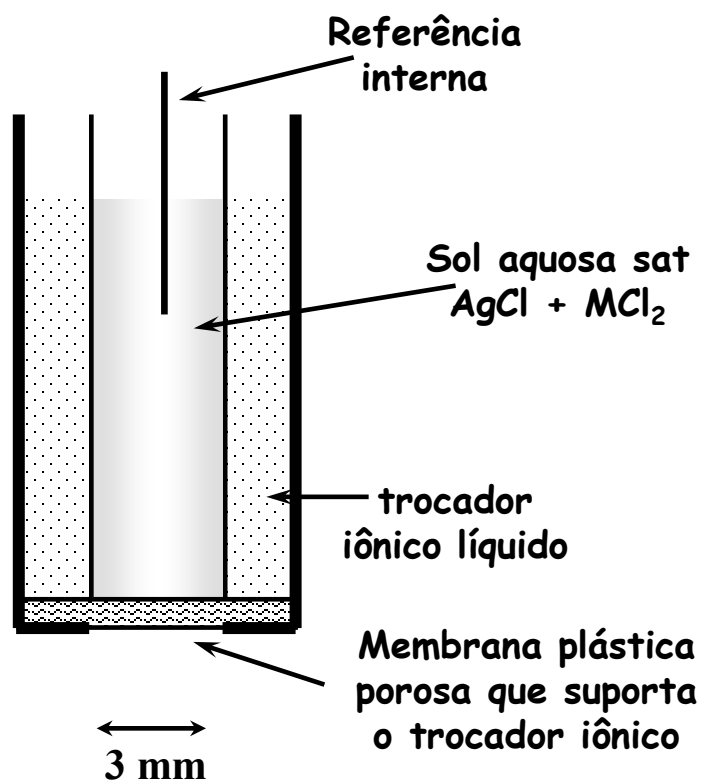
Características de Eletrodos Cristalinos de Estado Sólido *		
Íon do Analito	Faixa de Concentração, mol L ⁻¹	Principais Interferentes
Br ⁻	10 ⁰ a 5 × 10 ⁻⁶	CN ⁻ , I ⁻ , S ²⁻
Cd ²⁺	10 ⁻¹ a 1 × 10 ⁻⁷	Fe ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
Cl ⁻	10 ⁰ a 5 × 10 ⁻⁵	CN ⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , S ²⁻ , OH ⁻ , NH ₃
Cu ²⁺	10 ⁻¹ a 1 × 10 ⁻⁸	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cd ²⁺
CN ⁻	10 ⁻² a 1 × 10 ⁻⁶	S ²⁻ , I ⁻
F ⁻	Saturada a 1 × 10 ⁻⁶	OH ⁻
I ⁻	10 ⁰ a 5 × 10 ⁻⁸	CN ⁻
Pb ²⁺	10 ⁻¹ a 1 × 10 ⁻⁶	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
Ag ⁺ /S ²⁻	Ag ⁺ : 10 ⁰ a 1 × 10 ⁻⁷ S ²⁻ : 10 ⁰ a 1 × 10 ⁻⁷	Hg ²⁺
SCN ⁻	10 ⁰ a 5 × 10 ⁻⁶	I ⁻ , Bi ⁻ , CN ⁻ , S ²⁻

*De *Orion Guide to Ion Analysis*. Boston, MA: Thermo Electron Corp., 1992.

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

ELETRODO DE MEMBRANA LIQUIDA

Membranas líquidas são formadas de líquidos imiscíveis que se ligam seletivamente a determinados íons. A membranas desse tipo são particularmente importantes porque permitem a determinação potenciométrica direta das atividades de vários cátions polivalentes assim como de certos ânions e cátions com carga unitária



$$E_{EIS} = const + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[C^+_{Ext.}]}{[C^+_{Int.}]} \rightarrow Cte.$$

$$E_{EIS} = const + \frac{0.059}{2} \log [Ca^{2+}_{Ext.}]$$

Características de Eletrodos de Membrana Líquida*

Íon do Analito	Faixa de Concentração, mol L ⁻¹	Principais Interferentes
Ca ²⁺	10 ⁰ a 5 × 10 ⁻⁷	Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺ , Si ²⁺
Cl ⁻	10 ⁰ a 5 × 10 ⁻⁶	I ⁻ , OH ⁻ , SO ₄ ²⁻
NO ₃ ⁻	10 ⁰ a 7 × 10 ⁻⁶	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , ClO ₃ ⁻ , CN ⁻ , Br ⁻
ClO ₄ ⁻	10 ⁰ a 7 × 10 ⁻⁶	I ⁻ , ClO ₃ ⁻ , CN ⁻ , Br ⁻
K ⁺	10 ⁰ a 1 × 10 ⁻⁶	Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺
Dureza da água (Ca ²⁺ + Mg ²⁺)	10 ⁰ a 6 × 10 ⁻⁶	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺

*De Orion Guide to Ion Analysis. Boston, MA: Thermo Electron Corp., 1992.

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

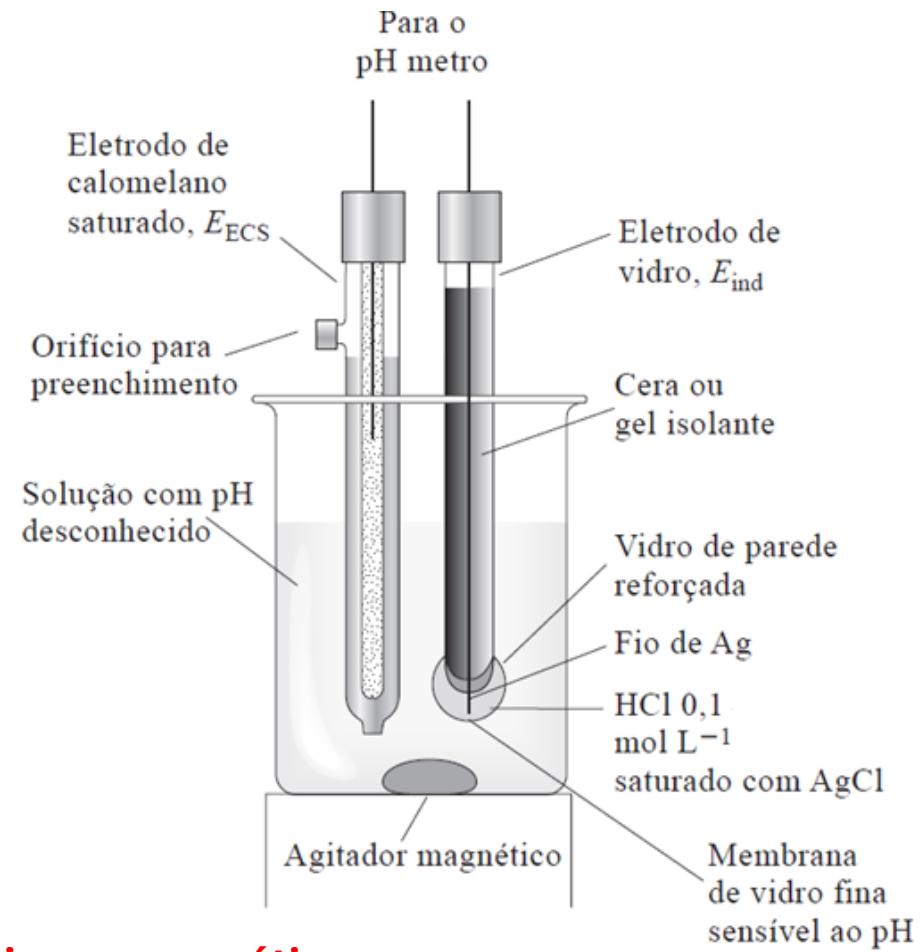
QUESTÃO

Um EIS para Ca^{2+} reporta um valor de +0.3 V em uma solução de $[\text{Ca}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$. Quando este eletrodo é colocado em uma solução de concentração desconhecida de Ca^{2+} , o valor reportado de potencial é +0.35 V. Qual a concentração de Ca^{2+} na solução?

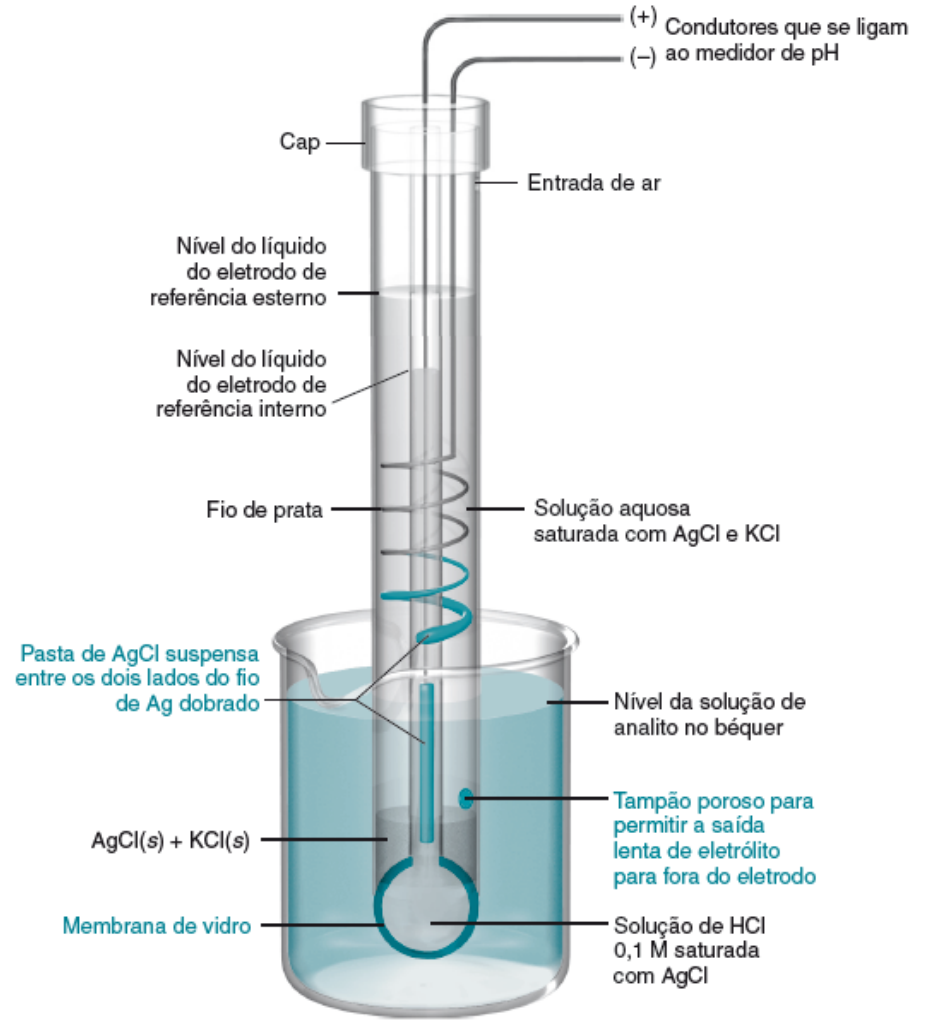
$$E_{EIS} = \text{const} + \frac{0.059}{2} \log[\text{Ca}^{2+}_{Ext.}]$$

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

ELETRODO DE MEMBRANA DE VIDRO – MEDIDA DE pH

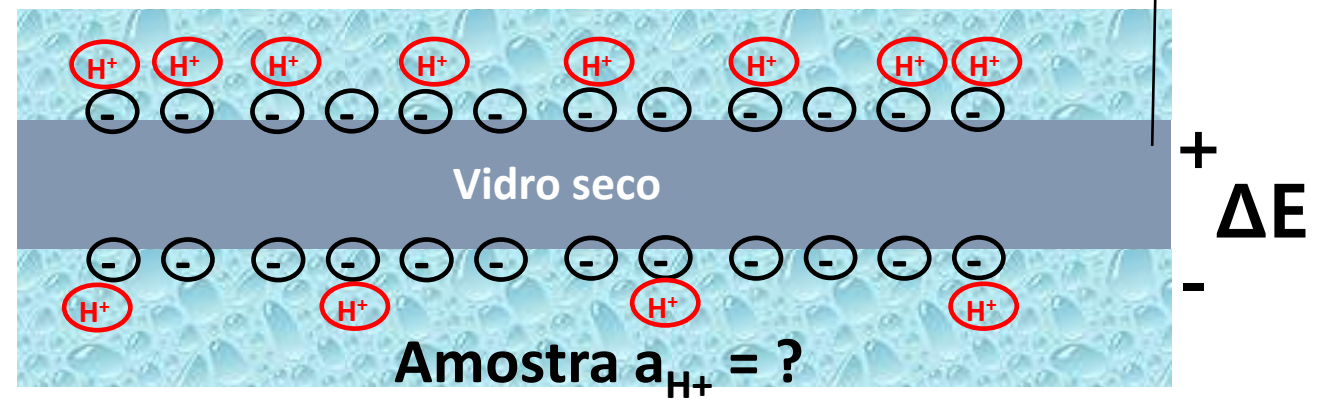
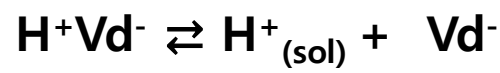
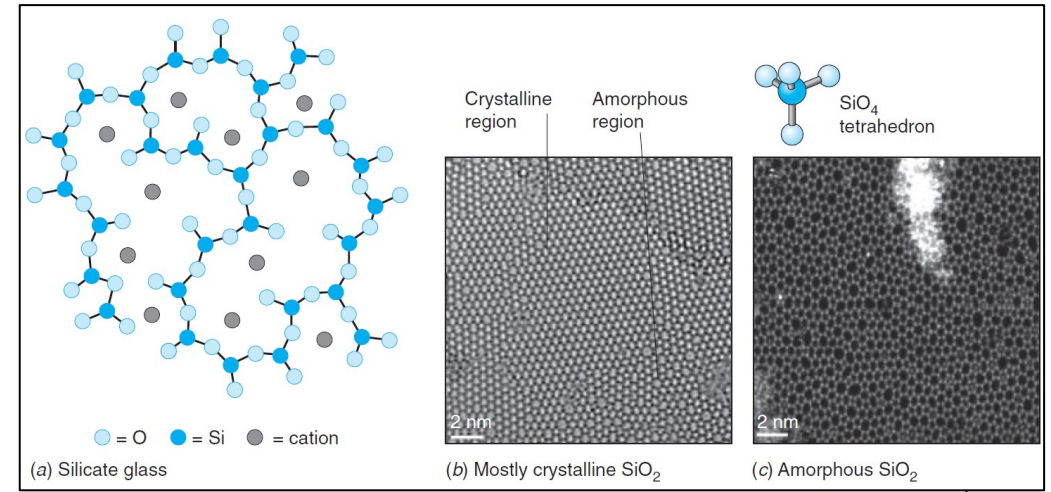
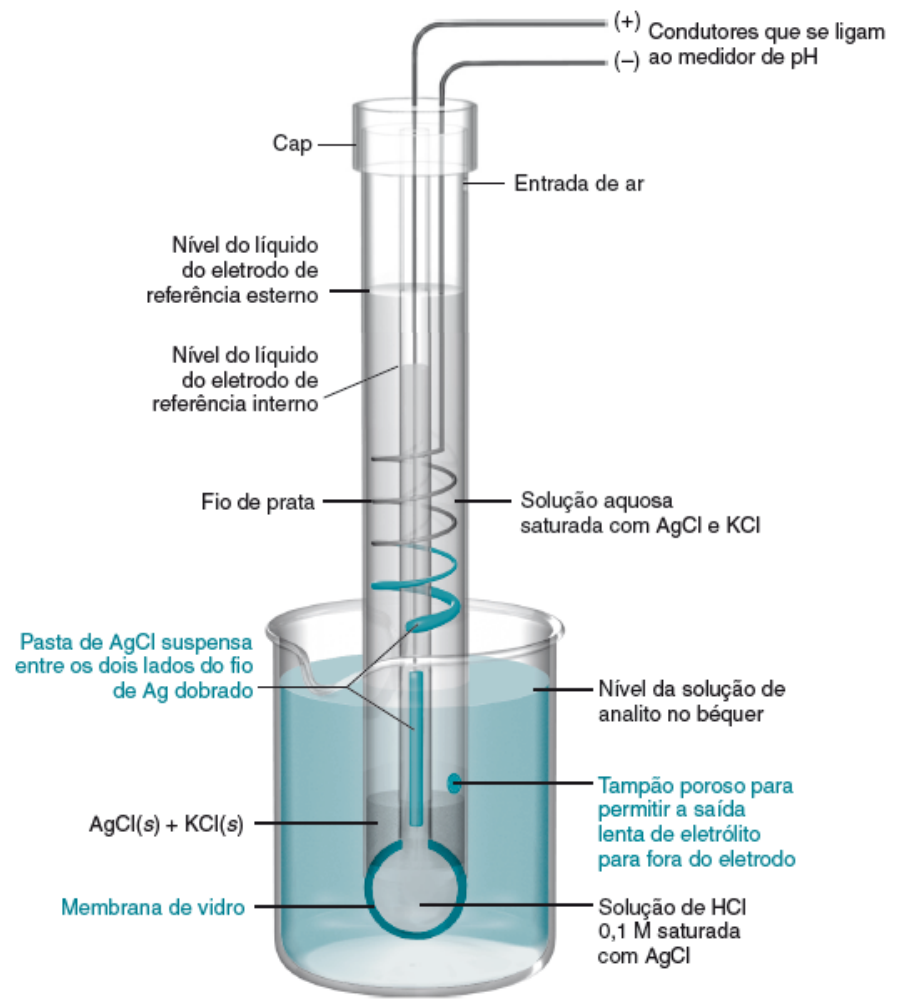


Arranjo pouco prático.



Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

ELETRODO DE MEMBRANA DE VIDRO – MEDIDA DE pH

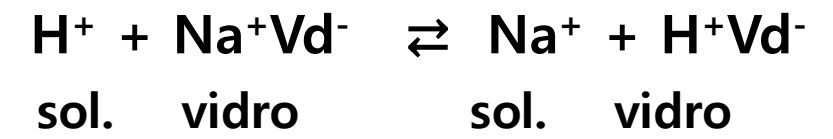
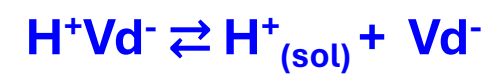


Eletrodo combinado de vidro

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

ELETRODO DE MEMBRANA DE VIDRO – MEDIDA DE pH

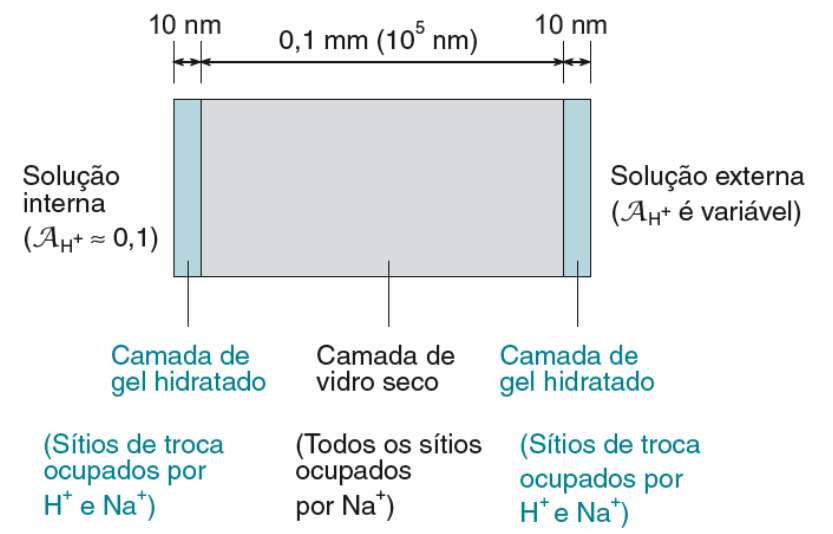
Solução interna $a_{H^+} = cte$



Camadas hidratadas



Solução da amostra $a_{H^+} = ?$



O lado da membrana em contato com a maior a_{H^+} será mais positivo!

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

ELETRODO DE MEMBRANA DE VIDRO – MEDIDA DE pH

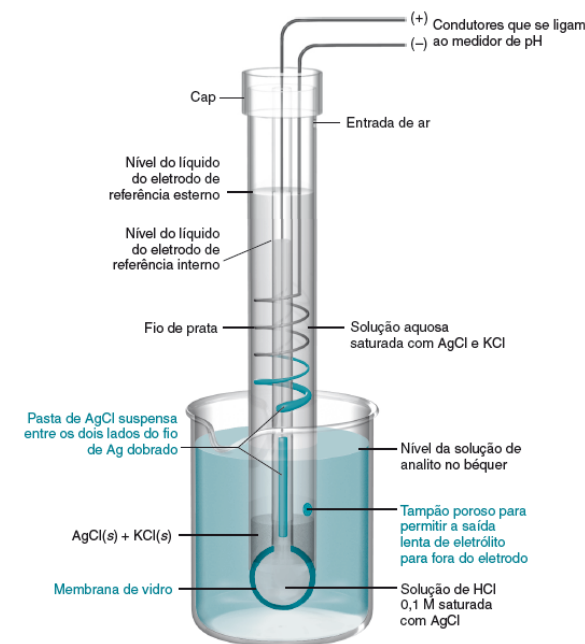
$$E_{Cell} = E_{EIS} - E_{Ag/AgCl(Int)} + E_{Junção} + E_{Ag/AgCl(Ext)}$$

$$E_{Cell} = E_{EIS} + E_{Junção}$$

$$E_{Cell} = const + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[H^+_{Ext.}]^{Cte.}}{[H^+_{Int.}]} + E_{Junção}$$

$$E_{Cell} = const + \frac{0.059}{1} \log[H^+_{Ext.}]$$

$$pH_{Ext.} = \frac{E_{Cell} - const}{0.059}$$



A cada variação de 1 unidade de pH, E_{cell} varia 0.059 V

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

ELETRODO DE MEMBRANA DE VIDRO – MEDIDA DE pH

$$E_{Cell} = E_{EIS} - E_{Ag/AgCl(Int)} + E_{Junção} + E_{Ag/AgCl(Ext)}$$

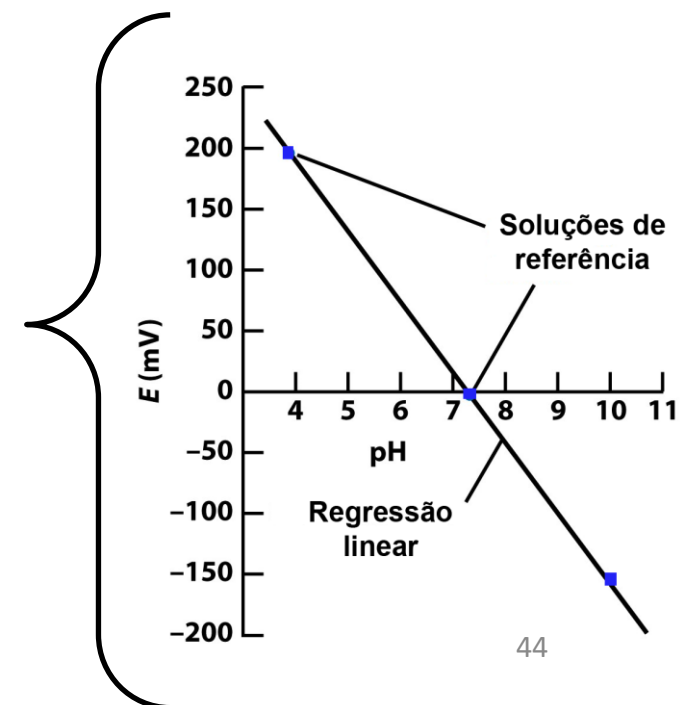
$$E_{Cell} = E_{EIS} + E_{Junção}$$

$$E_{Cell} = const + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[H^+_{Ext.}]^{Cte.}}{[H^+_{Int.}]} + E_{Junção}$$

$$E_{Cell} = const + \frac{0.059}{1} \log[H^+_{Ext.}]$$

$$pH_{Ext.} = \frac{E_{Cell} - const}{0.059}$$

Calibração do eletrodo de vidro

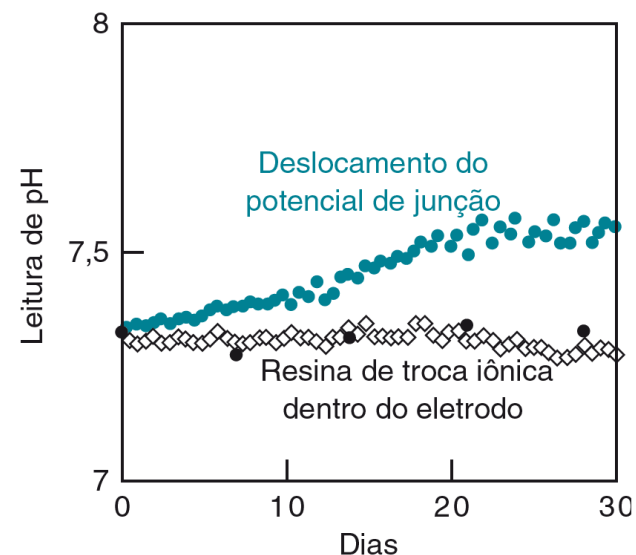


A cada variação de 1 unidade de pH, E_{cell} varia 0.059 V

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

ERROS NA MEDIDA DE pH

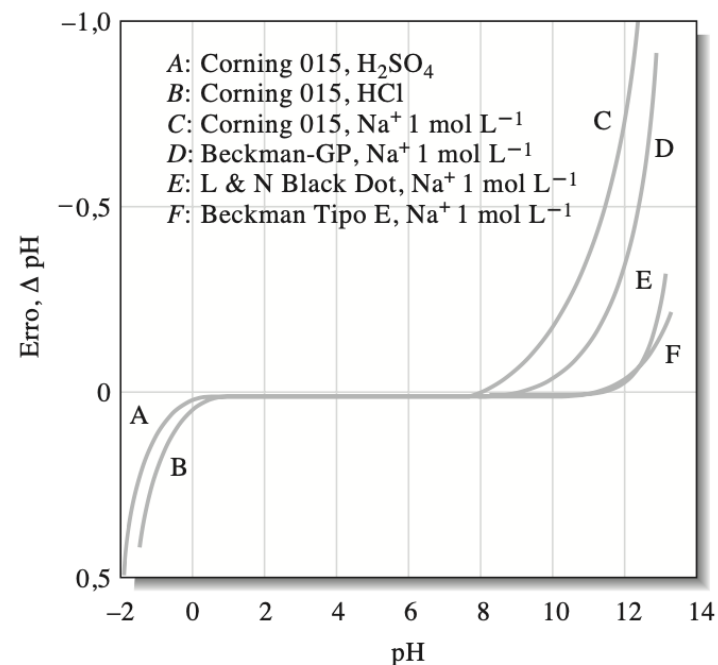
- 1. Soluções de referência / Padrões.** Uma medida de pH não pode ser mais exata que os padrões disponíveis ($\pm 0,01$ unidades de pH).
- 2. Potencial de Junção.** Força iônica do meio externo pode acarretar grandes erros no potencial de junção na ponte salina do eletrodo de referência externo.
- 3. Deslocamento do potencial de junção.** $\text{AgCl}_{(s)}$ precipitando na membrana – Solução calibração periódica.



Eletrodo recém calibrado

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

ERROS NA MEDIDA DE pH



Erros ácido e alcalino para os eletrodos de vidro selecionados, a 25 °C.

(De R. G. Bates, Determination of pH, 2. ed., p. 365. Nova York: Wiley, 1973.)

4. Erro alcalino. Quando a concentração de H⁺ é muito baixa e a concentração de Na⁺ é alta, o eletrodo responde ao Na⁺ e o pH medido é menor que o pH verdadeiro. Essa fonte de erro é conhecida como erro do sódio (ou erro alcalino).

5. Erro ácido. pH reportado pelo eletrodo em meios muito ácidos (pH < 0.5) é maior do que o verdadeiro. SiO₂ pode estar completamente protonada (pH muito menor do que o pKa), não sobrando sítios para serem protonados pela solução.

6. Tempo para atingir o equilíbrio. Decorre algum tempo para que um eletrodo entre em equilíbrio com uma solução. Uma solução bem tamponada, com agitação adequada, precisa de ~30s para atingir o equilíbrio. Uma solução mal tamponada precisa de muitos minutos.

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

ERROS NA MEDIDA DE pH

7. Hidratação do vidro. Um eletrodo seco deve ser imerso por várias horas antes que ele responda corretamente ao H^+ .

8. Temperatura. Um medidor de pH deve ser calibrado na mesma temperatura em que a medida será feita.

$$E_{Cell} = const + \frac{RT}{zF} \ln[H^+_{Ext.}]$$

9. Limpeza.

Eletrodo Indicadores – ELETRODOS ÍON-SELETIVOS (ISEs)

Cuidados Operacionais:

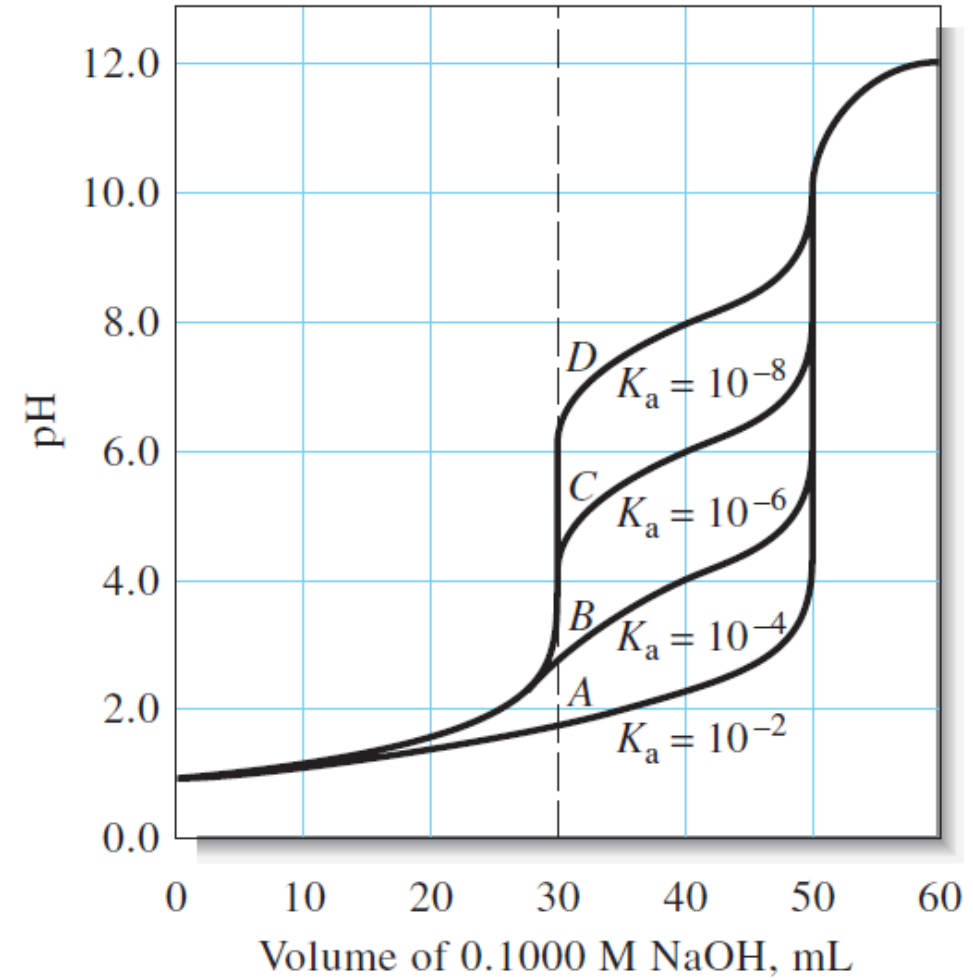
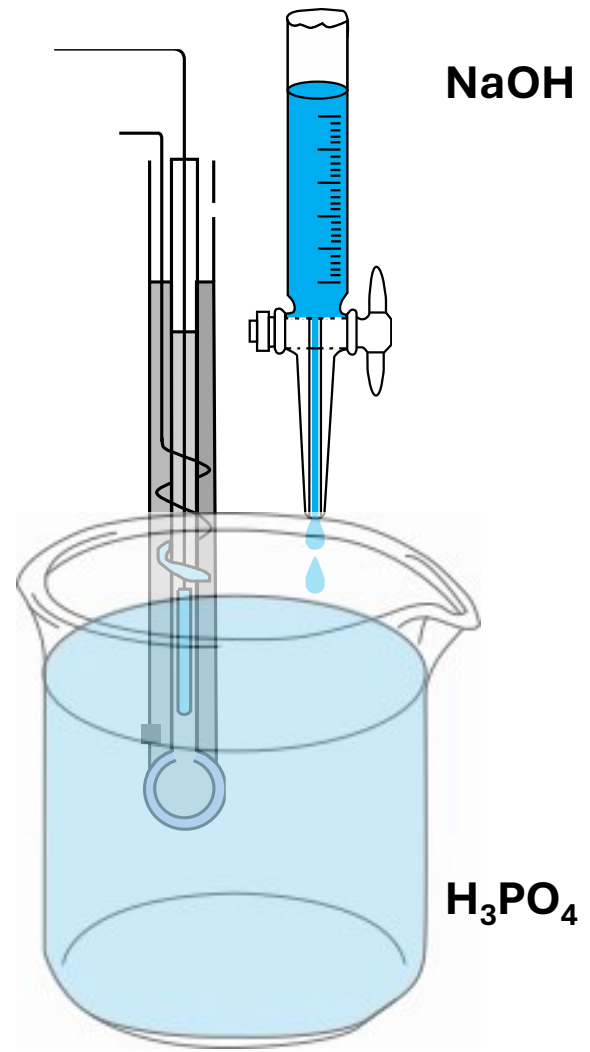
- ✓ Espessura da membrana $\approx 0,1$ mm \rightarrow Muito frágil.
- ✓ Jamais tocar diretamente na membrana do eletrodo.
- ✓ Cuidado ao enxaguar e enxugar.
- ✓ Lavado exaustivamente após o uso.
- ✓ Não deve permanecer “ao ar” por tempos prolongados.
- ✓ Nunca apoiar o eletrodo no fundo da célula de medida.
- ✓ Garantir que a membrana porosa para contato iônico (ponte salina) esteja coberta pela solução de medida.

QUESTÃO

Quando um eletrodo de vidro é colocado em uma solução tampão pH 3, o potencial reportado pelo pH-metro é 0.180 V. Qual seria o potencial reportado pelo pH-metro em uma solução tampão pH 7? E em pH 4?

$$E_{EIS} = \text{const} + \frac{0.059}{1} \log[H^+_{Ext.}]$$

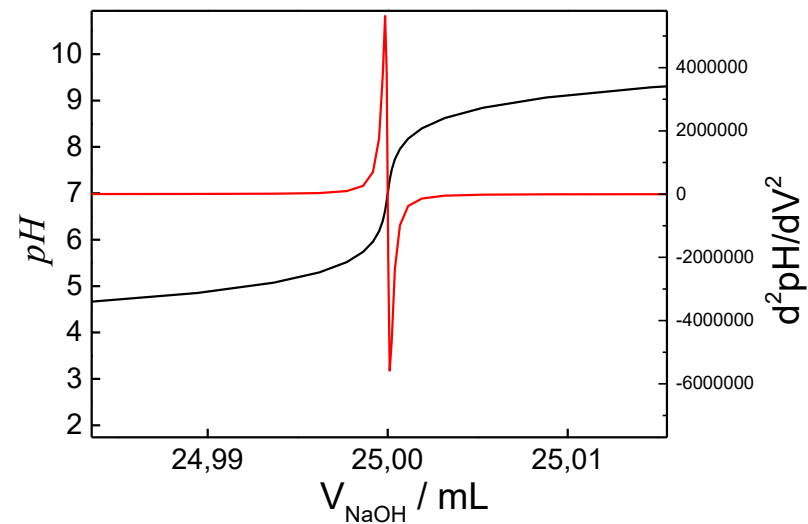
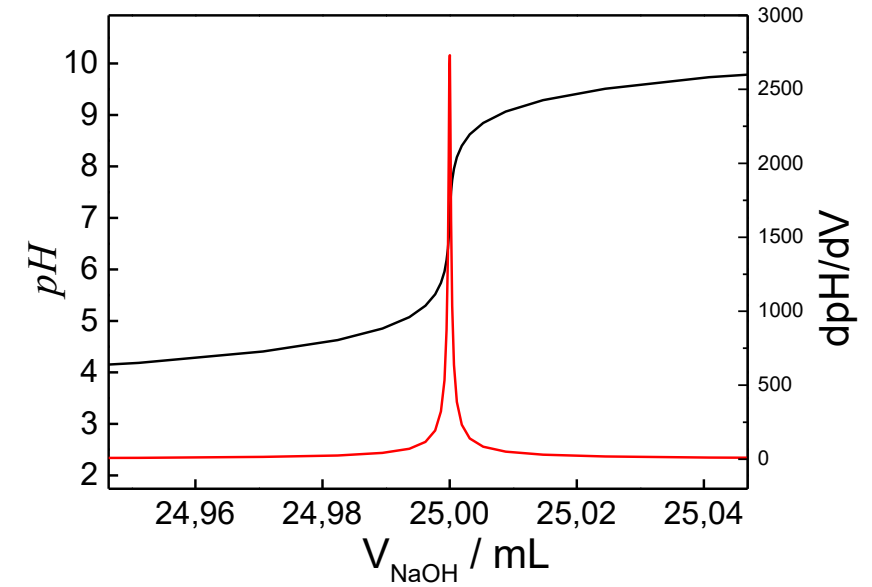
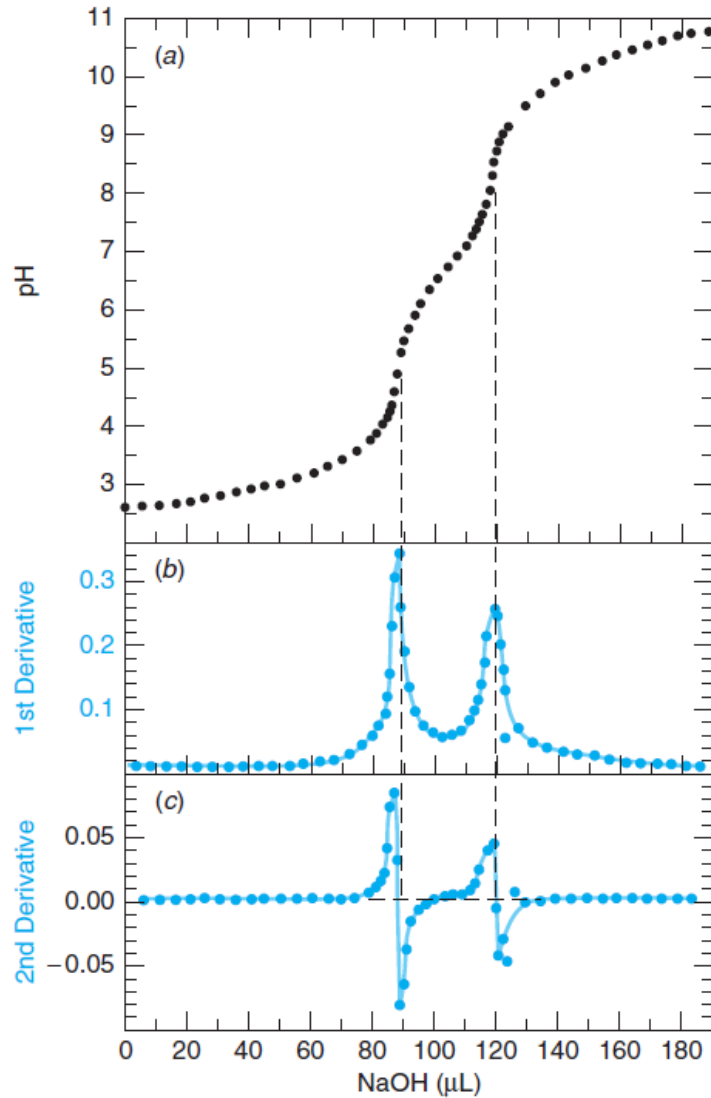
TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS



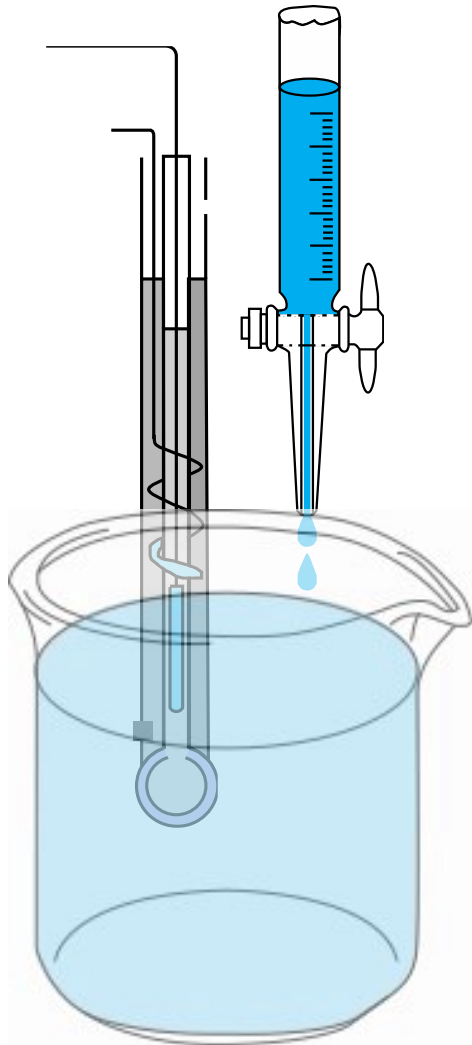
Para titulações de ácido forte/base forte, o ponto de equivalência é evidente no gráfico. Isso não é verdade para casos com ácidos mais fracos sendo titulados por bases fortes.

Simular
CurtiPlot
<http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot.html>*

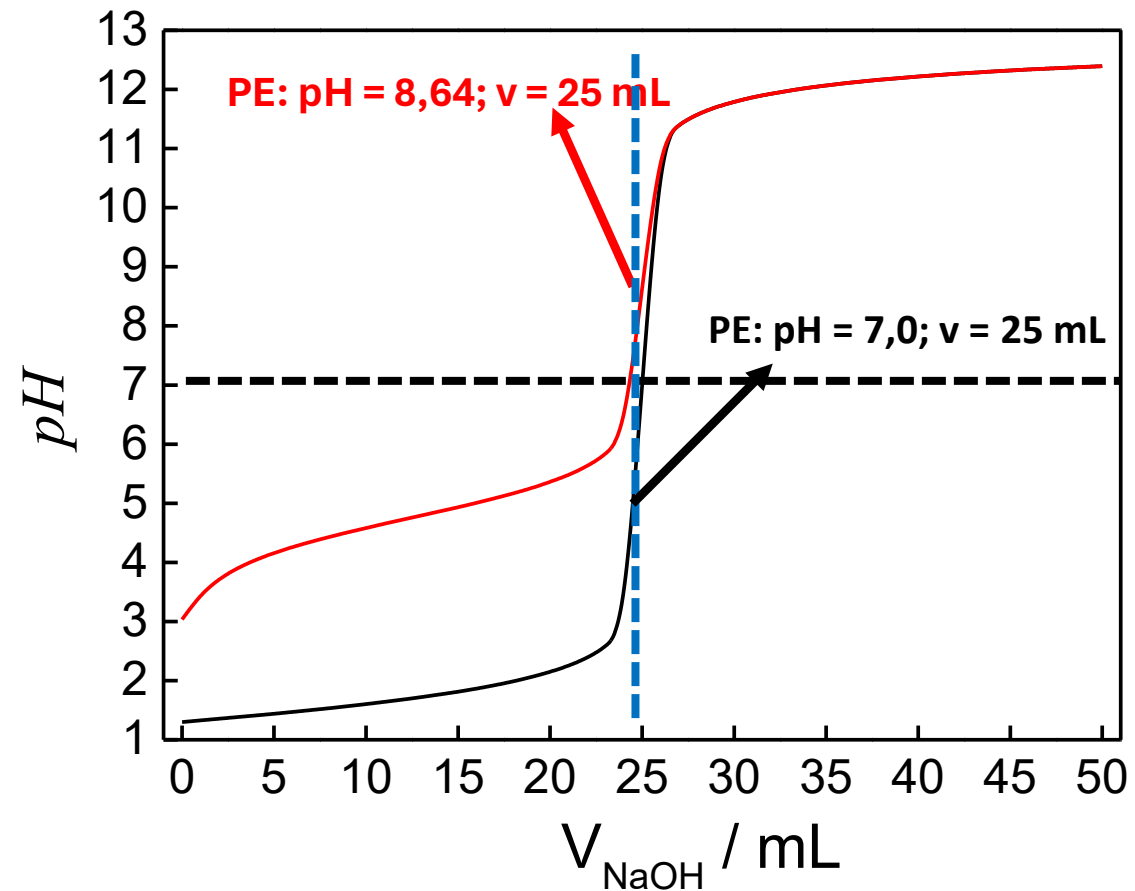
TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS



TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS



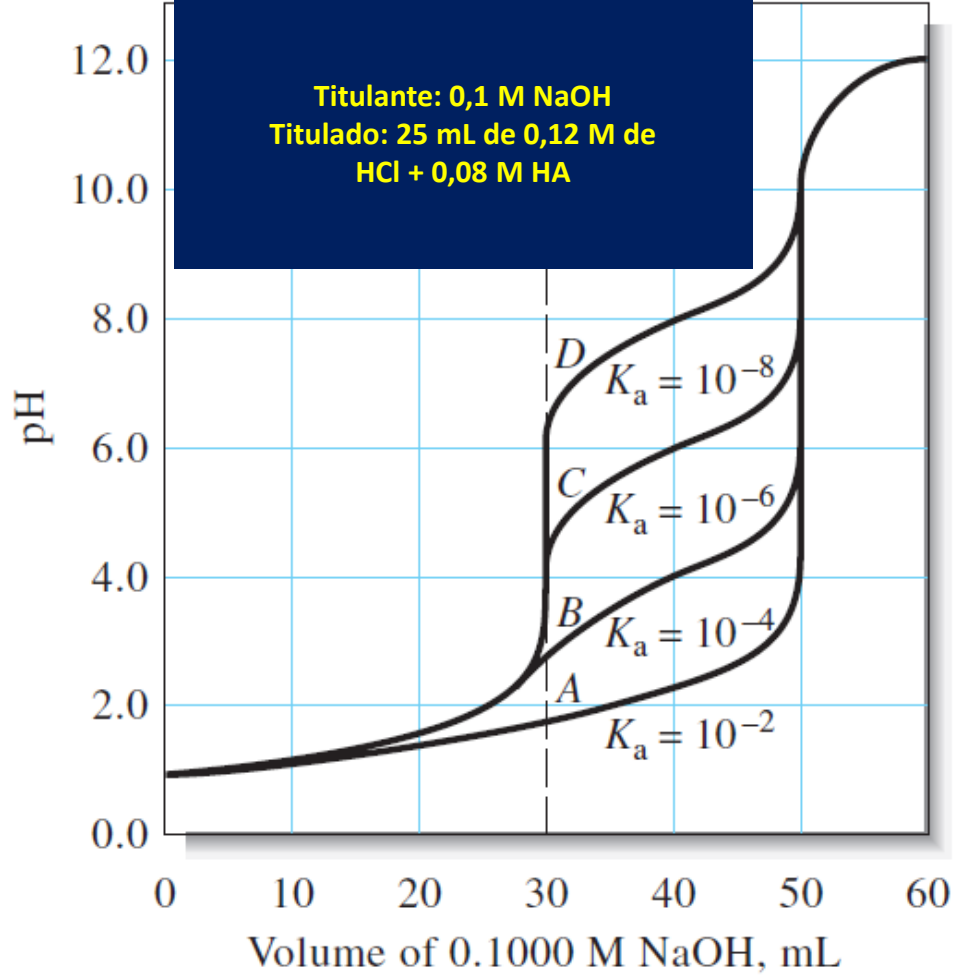
- 50 mL de HCl 0,05 M com NaOH 0,10 M
- 50 mL de HAc 0,05 M com NaOH 0,10 M



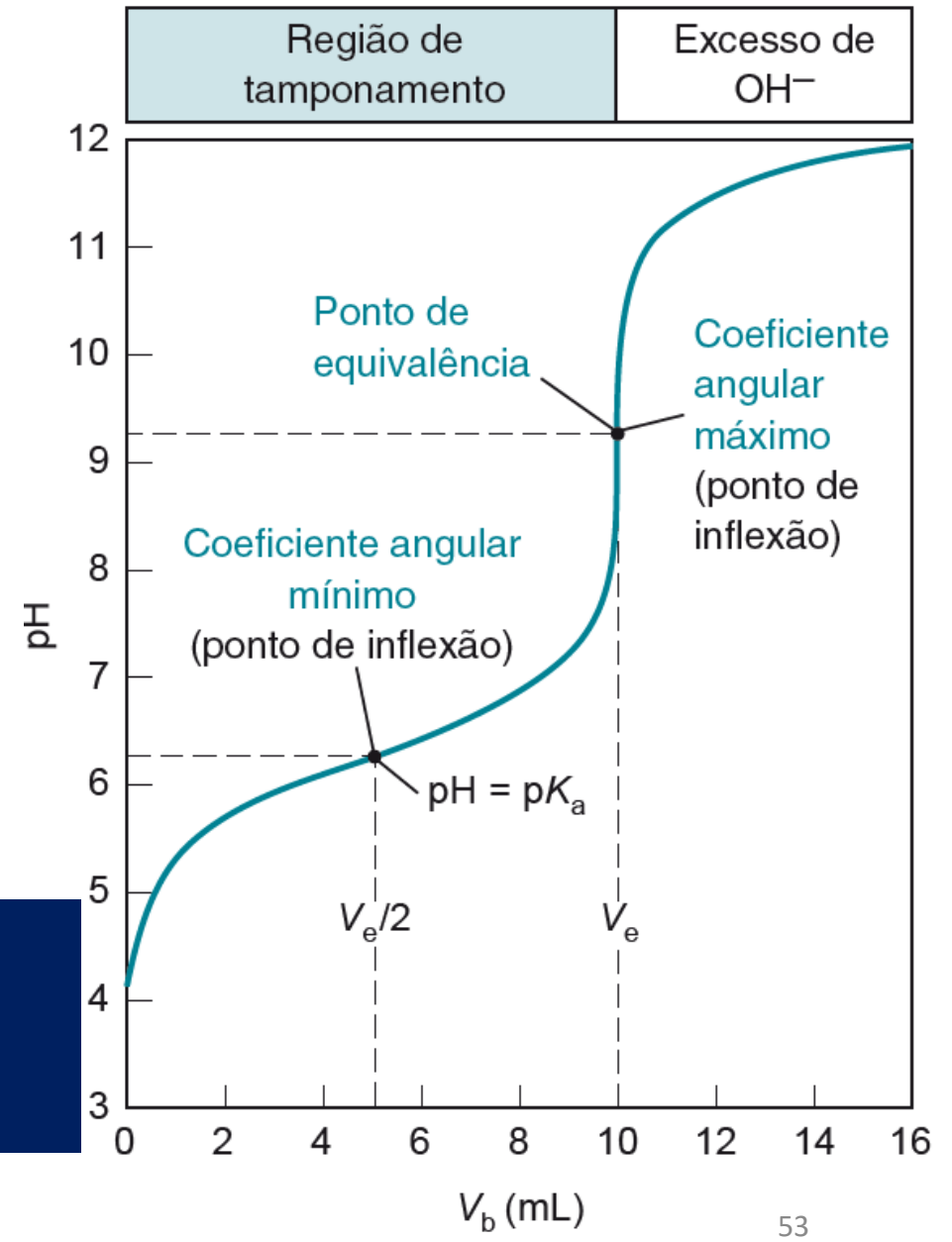
O que muda:
pH inicial
pH no PE
Intensidade do salto

O que não muda:
Volume do PE*
pH após o PE*

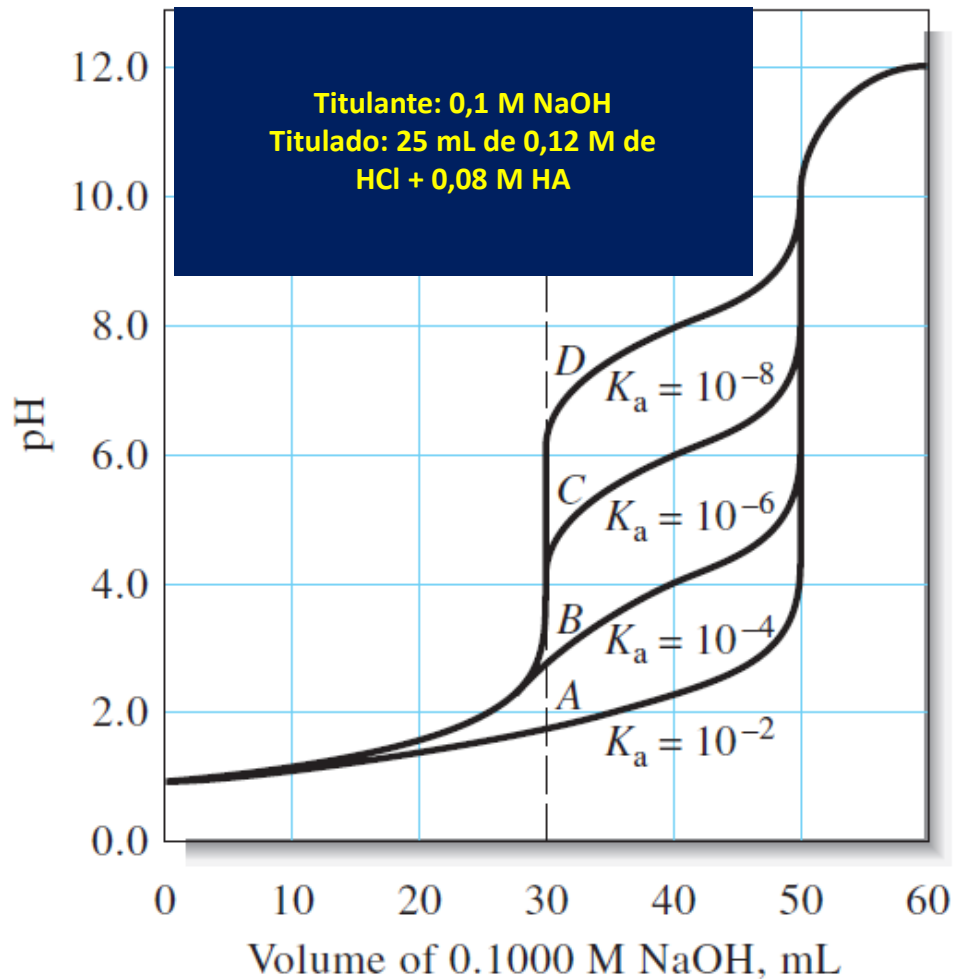
TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS



$V_{PE/2}$ fornece uma estimativa do pK_a



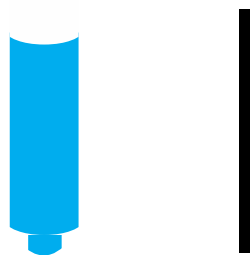
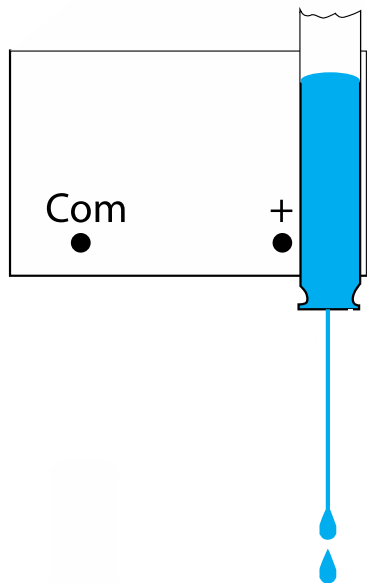
TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS



Dois saltos serão observados se:

- 1) As concentrações dos ácidos forem próximas
- 2) Os valores de K_a estiverem entre 10^{-4} a 10^{-8}
- 3) Detecção instrumental fornece melhores resultados

TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS



Precipitação: Ex: Titulação de íons Cl^- com íons Ag^+

$$E = E^0 - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

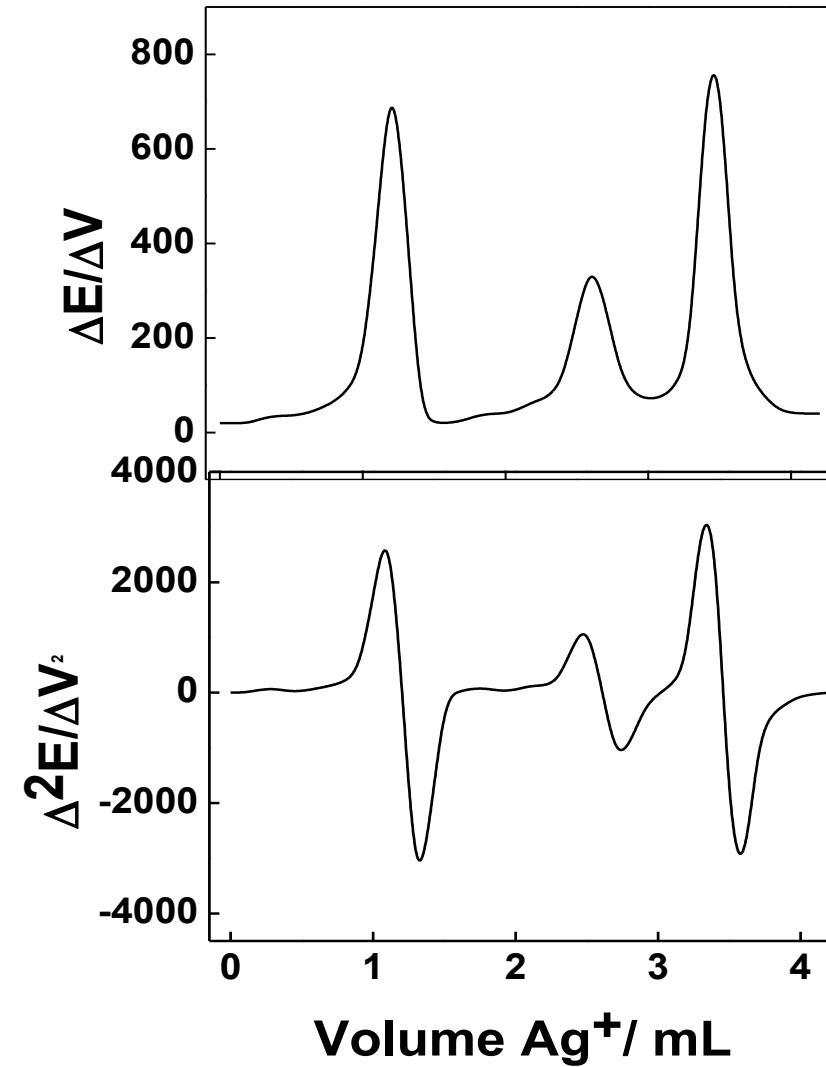
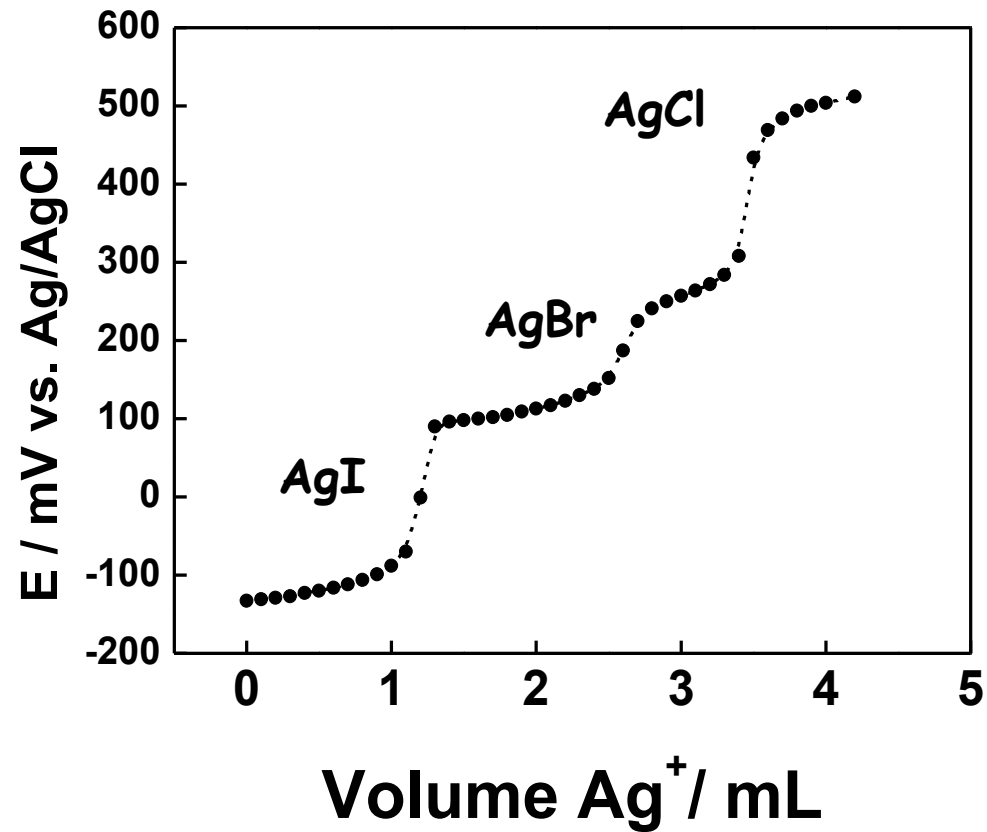
Oxi-redução: Ex: Titulação de íons Fe^{2+} com íons Ce^{4+}

$$E_{cel} = E_{cel}^0 - 0,059 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

Complexação: Ex: Titulação de íons Ca^{2+} com EDTA

Titulações de neutralização com eletrodo de vidro

TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS



TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

- 😊 Permitem a obtenção das curvas de titulação.
- 😊 Detecção instrumental do ponto de equivalência.
- 😊 Instrumentação simples e de baixo custo.
- 😊 Utiliza medidas relativas (salto de potencial).
- 😊 Compatível com amostras coloridas ou turvas.
- 😊 Permite a análise de misturas.
- 😞 Mais demorado.
- 😞 Mesmas restrições quanto aos valores de K e c .

Bibliografia para estudo

- SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., CROUCH, S.R. Fundamentos de Química Analítica, 1 ed.; São Paulo: Thomson, 2006.
- HARRIS, D.C. Análise Química Quantitativa, 6 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2005. SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A. Princípios de Análise Instrumental, 5 ed., Porto Alegre, Bookman, 2002.
- VALCÁRCEL, M. Principles of Analytical Chemistry, 1ed., Springer-Verlag, 2000.