

POTENCIOMETRIA

Oceanografia 2019

POTENCIOMETRIA

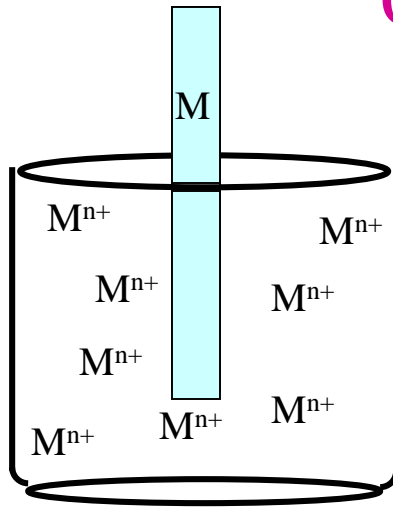
Baseia-se na medida da força eletromotriz de uma célula galvânica.

Para aplicações analíticas, esta célula galvânica é constituída de tal forma que o potencial de **um** dos eletrodos dependa da atividade do componente de interesse.

Exemplificando, para analisar cloreto, podem ser utilizados dois eletrodos:

Um deles, denominado de **eletrodo de referência**, deve ser “imune” a variações, enquanto que o outro deve acusar uma **variação proporcional à atividade (porque não concentração?)** de cloreto.

Quais os fundamentos da técnica?

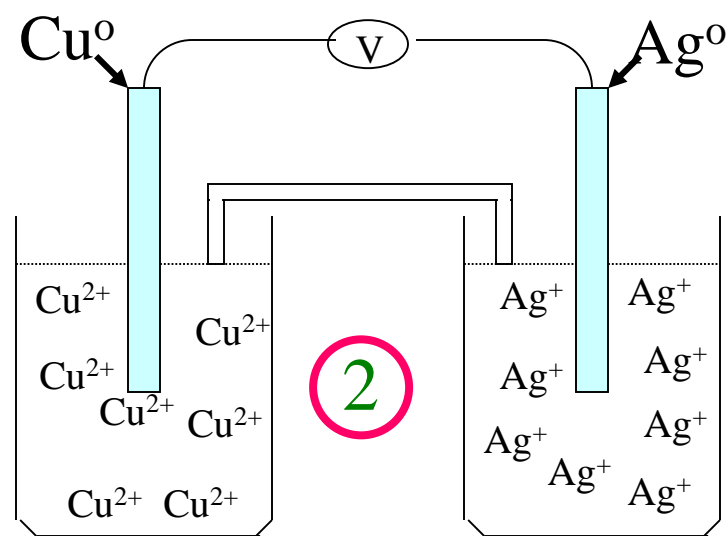
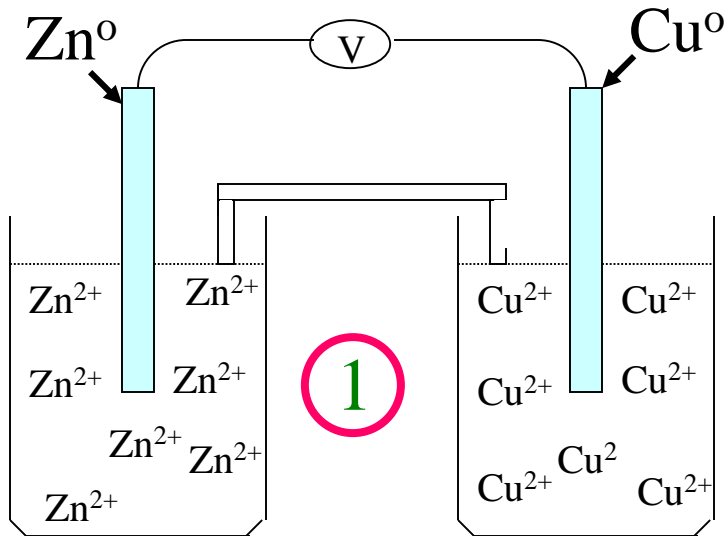


Ao mergulhar uma lâmina metálica em uma solução contendo os íons deste metal, esta poderá:

- carregar-se positivamente
- carregar-se negativamente
- permanecer sem carga

Quem determina esta carga é a natureza da interação que ocorre na d.c.e. (dupla camada elétrica)

Consideremos agora as seguintes pilhas:



Ambas as células são pilhas. Na primeira (1), o cobre atua como **cátodo**, ao passo que na segunda (2) ele é o **ânodo**.

Células Galvânicas: Em 1870, ao formular a teoria da energia livre de Gibbs, o autor previu a existência da f.e.m. de tais células.

Em 1889, **Nernst** formulou a sua “famosa” equação, que permite relacionar atividade de uma espécie iônica com o potencial.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Atividade: Pode ser relacionada com a concentração.

Falha: Nernst baseou-se apenas em um raciocínio termodinâmico. O aspecto cinético também deve ser considerado.

Discutir:

Células Galvânicas x Células Eletrolíticas.

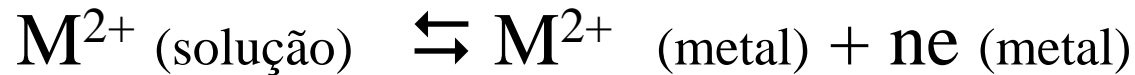
Equação de Nernst:

- Considere-se a imersão de uma lâmina metálica em fase líquida:

- Na interfase metal-líquido vai ser estabelecido um equilíbrio. Esta fina região é denominada de dupla camada elétrica.

- É nesta estreita região que todo o processo eletroquímico vai ocorrer.

Quando um eletrodo é colocado em uma solução contendo seus íons, tem-se o seguinte equilíbrio:



Sentido 1: Íons M^{2+} da solução migram para a superfície cristalina do metal, gerando excesso de cargas positivas.

Sentido 2: Íons M^{2+} (da superfície) do metal passam para a solução, deixando excesso de elétrons na lâmina.

O equilíbrio acima é dinâmico e praticamente instantâneo:

$$V_1 = V_2$$

Consideremos a imersão de uma lâmina de zinco em uma solução contendo Zn^{2+} :

- Atingido o equilíbrio químico teremos:

$$\frac{[\text{Zn}^0]}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}} = K$$

Como a atividade da fase sólida é unitária:

$$\frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}} = K$$

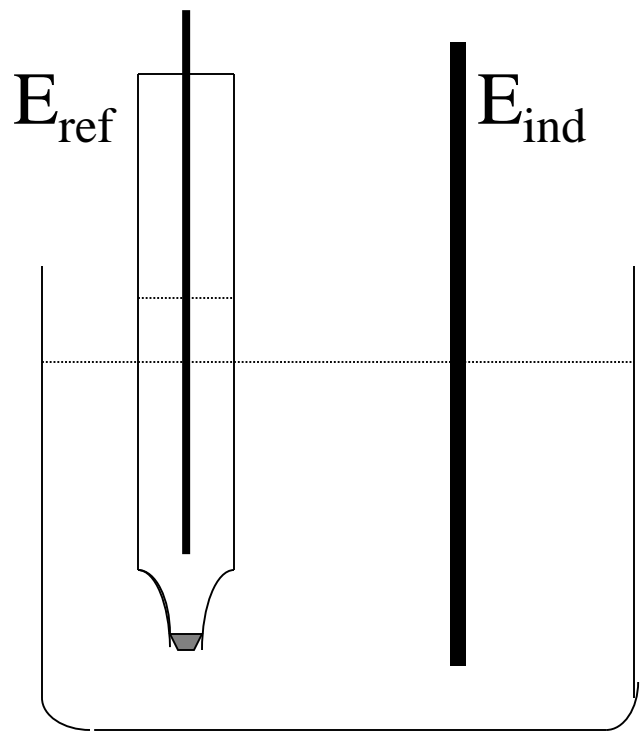
A igualdade anterior significa que:

a) Quando o eletrodo está em contato com uma solução de seus próprios íons, se a $[\text{Zn}^{2+}]$ for menor que a de equilíbrio, átomos do eletrodo passam para a solução na forma de Zn^{2+} , até atingir o equilíbrio.

b) Se a $[\text{Zn}^{2+}]$ fosse maior que a prevista no equilíbrio, seria de esperar a deposição de Zn^{2+} sobre o eletrodo.

c) Isto é válido para todos os metais. No caso do Zn^{2+} (metal pouco nobre) mesmo numa solução saturada em zinco, a lâmina se carregará negativamente.

Considerando uma célula convencional:



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

Para eletrodos indicadores de oxi-redução:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

Convertendo logaritmo neperiano em decimal e levando em conta os valores numéricos de R e F e considerando $T = 25^{\circ}\text{C}$, chega-se a:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

Onde:

R = Constante dos gases perfeitos (8,317 J)

F = Faraday (96.494 C)

T = 25°C (298,15 K)

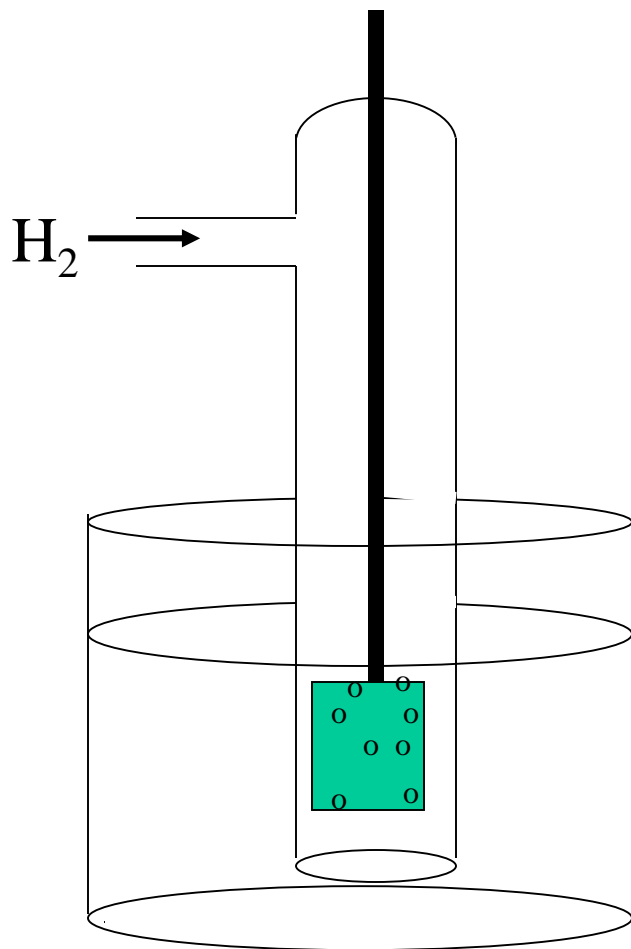
Para ser possível comparações entre eletrodos, foi introduzido o conceito de potencial normal do eletrodo, denominado de E° .

E° = E do eletrodo em solução com seus íons com atividade unitária.

Para realizar a determinação experimental dos potenciais normais dos eletrodos, Nernst adotou como eletrodo de referência (ou padrão) o ENH.

ENH = Eletrodo normal de hidrogênio

Eletrodo normal de hidrogênio



- Hidrogênio é mantido sob 1 atm de pressão
- A solução contém H^+ com atividade unitária (HCl 1,18 M)
- O potencial deste eletrodo foi convencionalizado como sendo = 0,000 V

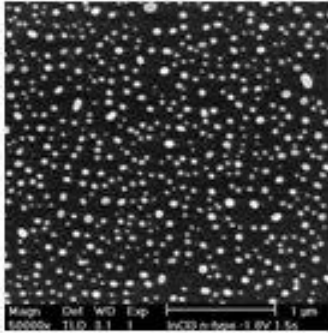
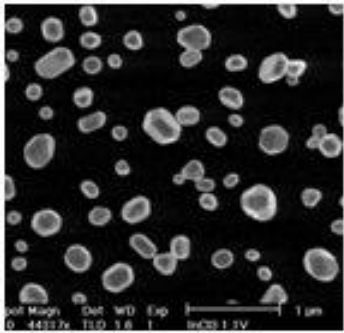
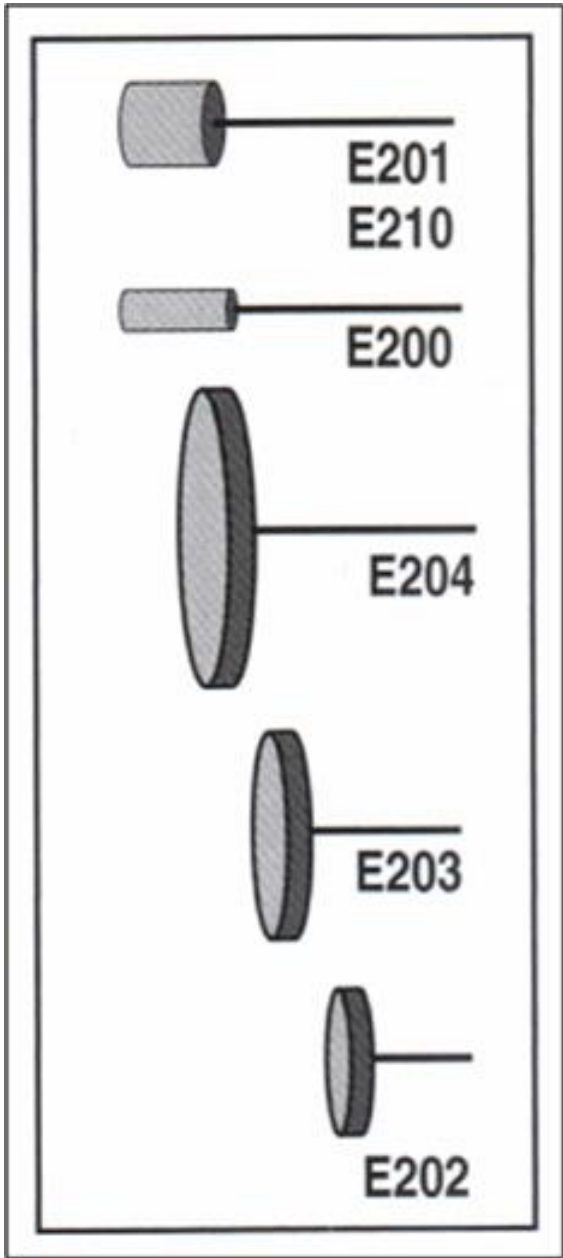
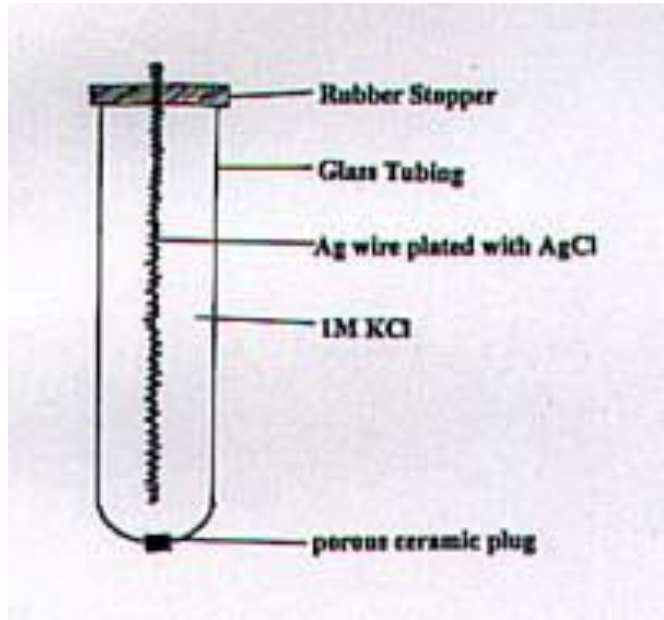
Eletrodos de hidrogênio raramente são utilizados nos laboratórios analíticos, uma vez que nem sempre é fácil trabalhar com o mesmo (H_2 é explosivo, o eletrodo nem sempre é estável...).

Eletrodos de prata/cloreto de prata e de calomelano são atualmente os mais utilizados.

Eletrodos de Ag/AgCl são facilmente construídos com a colocação de um fio de prata em meio de cloreto.

Para uma estabilização mais rápida, AgCl pode ser gerado eletroliticamente sobre este fio.

Eletrodos de calomelano são constituídos de Hg⁰ em contato com uma mistura de Hg⁰ + Hg₂Cl₂ em meio de cloreto (de Na⁺ ou K⁺).



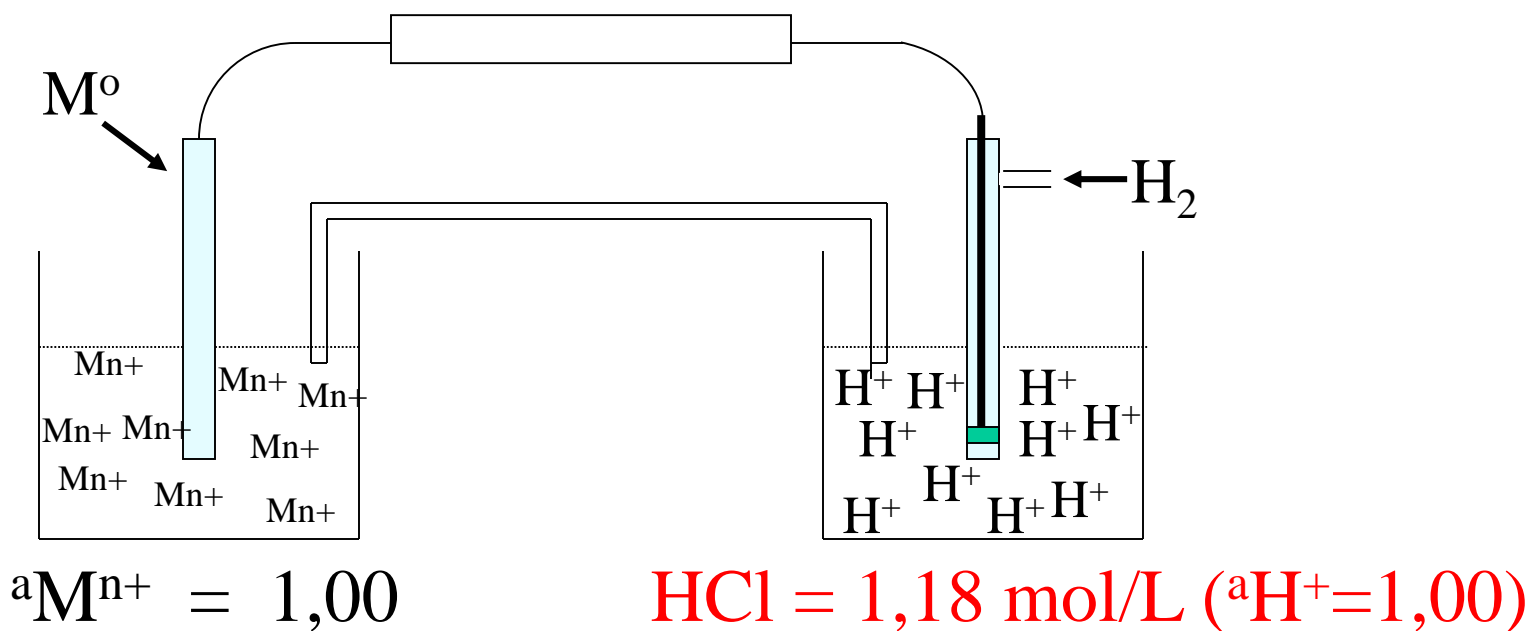
POTENCIAIS DE ELETRODOS DE REFERÊNCIA

versus ENH para eletrodos calomelano e Ag/AgCl em função de C e T

T, °C	CALOMELANO (0,1 M)	CALOMELANO (3,5 M)	CALOMELANO (sat)	Ag/AgCl (3,5 M)	Ag/AgCl (sat)
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

Medição do potencial normal de eletrodos

Para realizar a medição do potencial normal de eletrodos, a seguinte célula deverá ser construída:



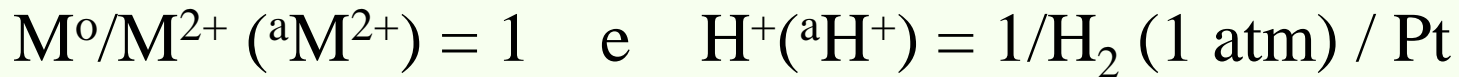
Desta forma, foi possível determinar o potencial padrão de numerosos pares redox.

Alguns destes valores são apresentados a seguir:

Par redox	Reação	Potencial (V)
Au^+/Au^0	$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}^0$	1,68
Ag^+/Ag^0	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}^0$	0,7996
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}^0$	0,7961
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$	0,337
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,0000
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}^0$	- 0,28
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^0$	- 0,409
Li^+/Li^0	$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}^0$	- 3,045

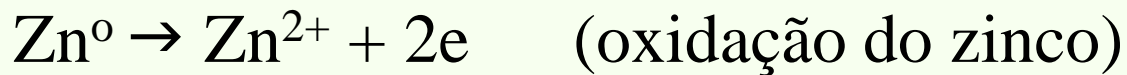
Consideremos agora dois casos:

Zinco e cobre, frente ao eletrodo de hidrogênio



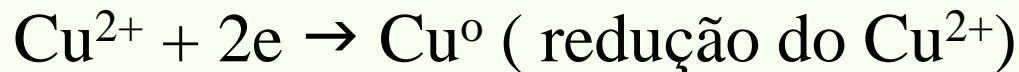
a) zinco frente ao eletrodo de hidrogênio

Reações a nível de eletrodo:



b) cobre frente ao eletrodo de hidrogênio

Reações a nível de eletrodo:



Diferença entre célula eletrolítica e célula galvânica:

Célula galvânica: A reação química é espontânea.

Célula eletrolítica: Requer a imposição de uma corrente externa para que ocorram as reações.

Questão:

A bateria de um carro é célula eletrolítica ou célula galvânica?

Potenciais de pilhas galvânicas:

Qual é o potencial de uma pilha de Daniel com eletrólitos unitários?

Pilha: $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} (a_{\text{Cu}^{2+}} = 1) \parallel \text{Zn}^{2+} (a_{\text{Zn}^{2+}} = 1) \mid \text{Zn}$

$$E_{\text{Cu}} = 0,337 + 0,05916/n \log 1 = 0,337 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}} = -0,763 + 0,05916/n \log 1 = -0,763 \text{ V}$$

A força eletromotriz será:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{célula}} = 0,337\text{V} - (-0,763) = 1,100 \text{ V}$$

Vamos agora calcular qual será o potencial da mesma célula com 0,1 mol/L de íons dos respectivos metais em cada um dos compartimentos.

$$E_{\text{Cu}} = 0,337 + 0,05916/n \log 0,1 = 0,307 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}} = -0,763 + 0,05916/n \log 0,1 = -0,793 \text{ V}$$

A força eletromotriz será:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{célula}} = 0,337\text{V} - (-0,763) = 1,100 \text{ V}$$

Como se explica **o mesmo potencial** nos dois casos?

Em ambos os casos, temos uma relação M^{2+}/M^0 que mantém a proporção.

(Isto explica porque pilhas, mesmo exauridas dão aproximadamente o mesmo potencial: ex: 1,5 V ou 9 V).

Se um dos constituintes de uma das semi-células variasse de forma diferente ao outro, então o potencial medido variaria também.

Isto pode ser verificado para uma célula a seguir, que contenha 1 mol L^{-1} de Zn^{2+} e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} :

$$E_{\text{Cu}} = 0,337 + 0,05916/n \log 0,1 = 0,307 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}} = -0,763 + 0,05916/n \log 1 = -0,763 \text{ V}$$

A força eletromotriz será:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{célula}} = 0,337\text{V} - (-0,763) = 1,070 \text{ V}$$

Para exercitar:

Qual será o potencial medido para uma pilha contendo respectivamente 0,1 M de Ag^+ e 0,05 M de Zn^{2+} ?

$$E_{\text{ag}} = + 0,799 \text{ V} + 0,05916/1 \log 0,1 = 0,740 \text{ V}$$

$$E_{\text{zn}} = - 0,763 \text{ V} + 0,05916/2 \log 0,05 = -0,801 \text{ V}$$

A força eletromotriz desta célula será:

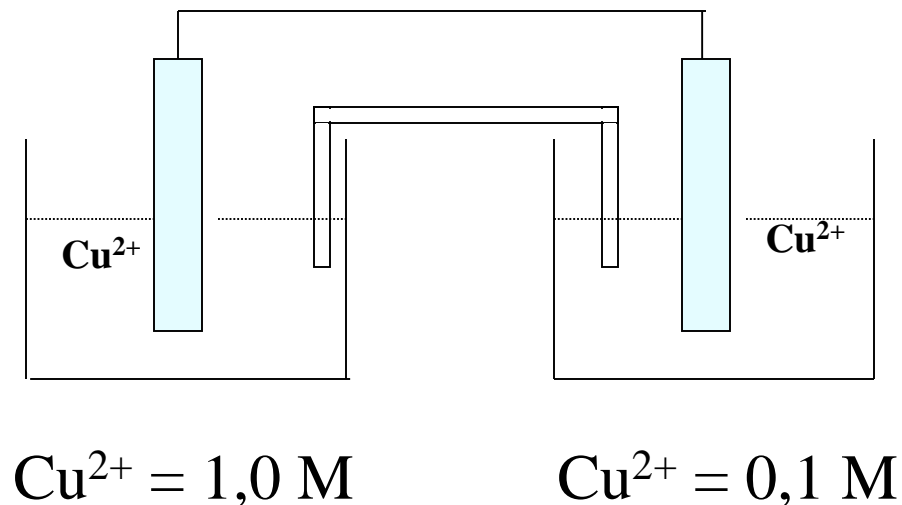
$$E_{\text{ag}} - E_{\text{zn}} = 0,740 \text{ V} - (-0,801 \text{ V}) = +1,541 \text{ V}$$

Desta forma, utilizando a tabela de potenciais padrão de cada eletrodo, é possível prever o potencial que cada célula deverá gerar.

Pilhas de concentração

Baseiam-se apenas na diferença de potencial obtida por dois eletrodos iguais, imersos em soluções com diferentes concentrações de seus íons.

São pouco utilizadas, uma vez que são bastante limitadas e as diferenças de potencial geralmente são pequenas.



TIPOS DE ELETRODOS

Em potenciometria, uma grande variedade de eletrodos foram – e continuam sendo – desenvolvidos, visando a resolução dos mais variados problemas analíticos.

Eletrodos de 1ª classe

Consistem de um metal em contato com os íons deste mesmo metal.



Na prática, apenas Ag e Hg formam eletrodos de primeira classe reversíveis, isto é, capazes de atuarem como indicadores de seus próprios íons.

Metais menos nobres geram hidrogênio e/ou sofrem oxidação e/ou passivação.

Metais mais nobres como platina, paládio e ouro, geram monocamadas de óxidos, o que limita sua utilização como eletrodos indicadores de seus íons.

Eletrodos de amálgamas também são considerados eletrodos de 1ª classe. Ex: Cu(Hg), Pb(Hg), Zn(Hg).

Eletrodos de 2ª classe

Consiste em um metal recoberto por um sal pouco solúvel do metal, em contato com a solução do ânion do sal.

Neste caso, o sensor responde (por via indireta) à concentração do ânion na solução.

Ex: Ag/AgCl, Cl⁻

Na verdade, a prata responde a íons prata.

$$E = E^{\circ} + 0,05916/1 \log [Ag^{+}]$$

A medida que aumenta o cloreto, diminui a [Ag⁺]. Este processo é governado p/ produto de solubilidade.

Outros: Ag/AgBr, Ag/AgI, Hg/Hg₂Cl₂, Pb/PbSO₄, etc.

Eletrodos de 3ª classe

Consiste em um metal em contato com um sal pouco solúvel do próprio metal e um sal levemente mais solúvel de um segundo metal.

Ex: $\text{Ag}/\text{AgC}_2\text{O}_4, \text{CaC}_2\text{O}_4, \text{Ca}^{2+}$

$\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}, \text{CuS}, \text{Cu}^{2+}$

$\text{Hg}/\text{HgY}^{2-}, \text{MY}^{2-}, \text{M}^{n+}$ responde a M^{n+}

Nota: O primeiro eletrodo também responde a oxalato, o segundo a sulfeto e o último a Y (EDTA)

Eletrodo de vidro

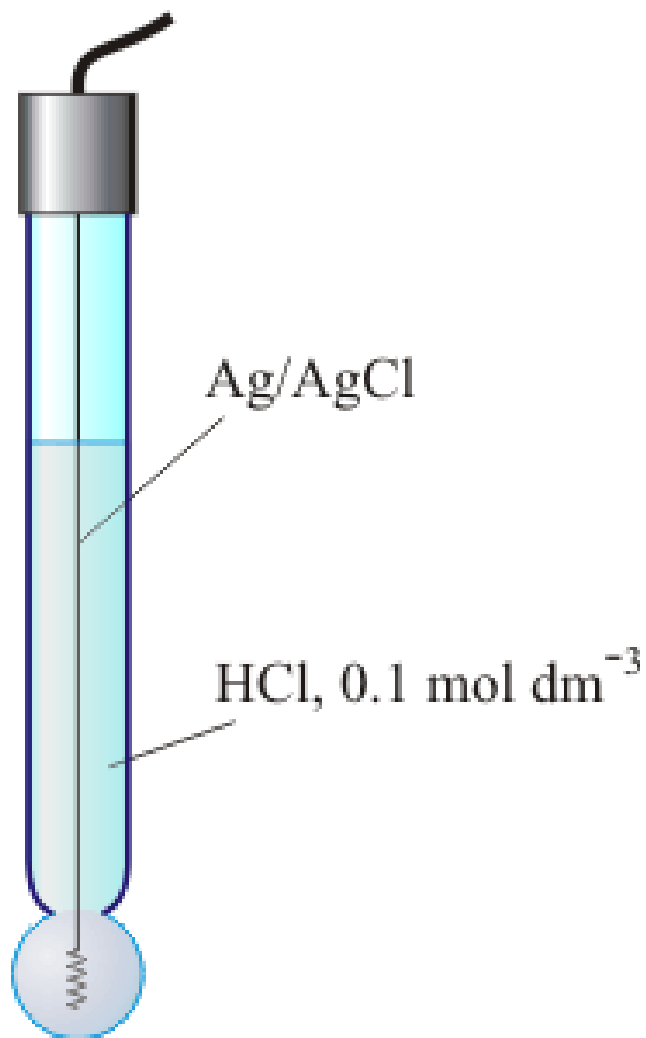
É o eletrodo indicador mais importante para:

- Titulações potenciométricas envolvendo H^+ ou OH^-
- Medições diretas de pH

Em 1906, Cramer verificou que aparecia uma diferença de potencial entre as soluções separadas por uma fina lâmina de vidro.

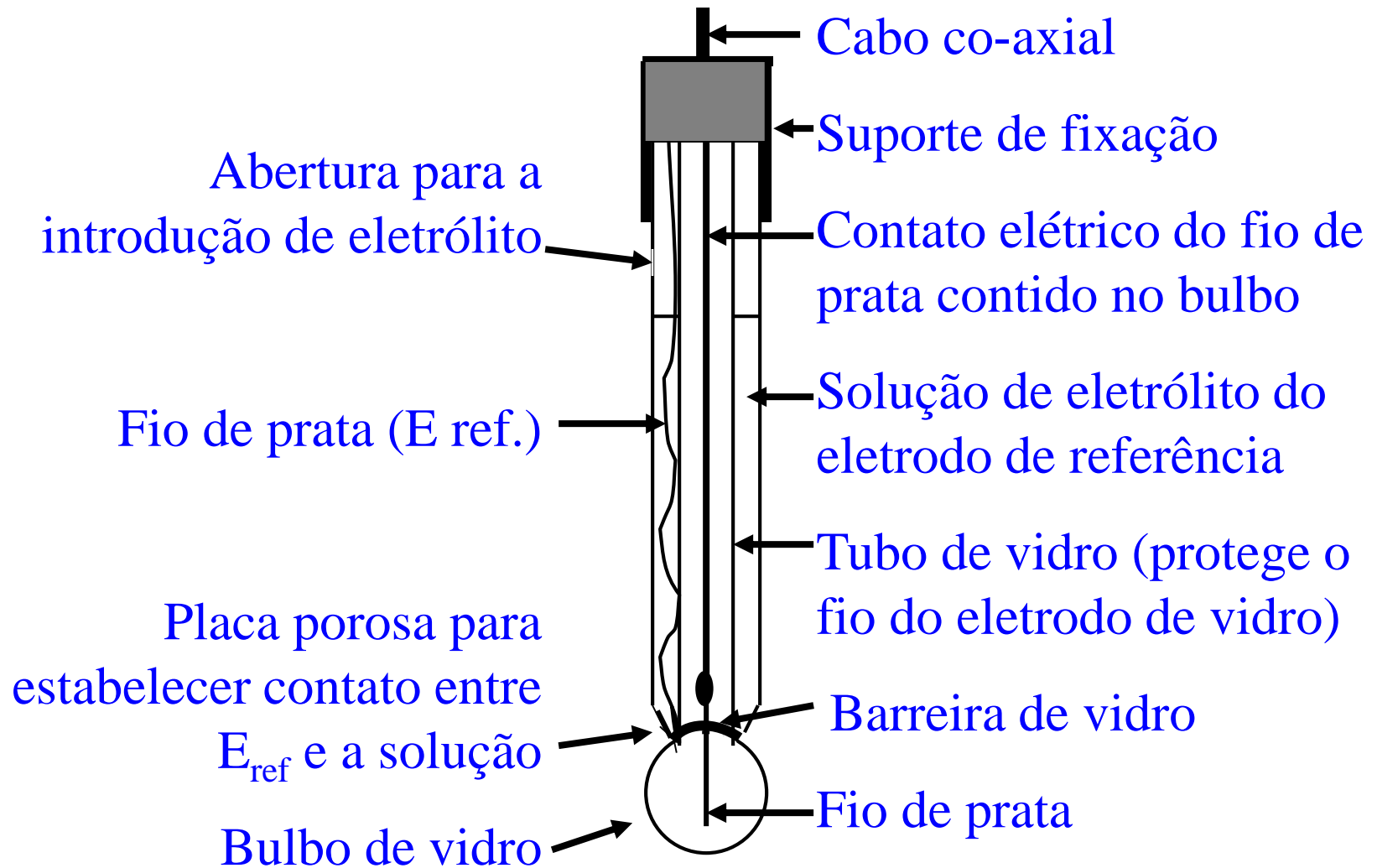
Inicialmente, havia muita dificuldade operacional (instrumental) para fazer tais medições.

Eletrodo de vidro simples



Vai requerer um segundo
eletrodo (de referência)
para ser possível uma
medida potenciométrica

Representação esquemática de um eletrodo de vidro combinado



Eletrodos de vidro dos mais variados “designs” podem ser adquiridos atualmente.

Para aplicações em fluxo, é possível adquirir eletrodos que, ao invés de um bulbo, apresentam membranas planas.

Para aplicações médicas, eletrodos miniaturizados, (que podem ser adaptados no interior de uma agulha hipodérmica) já foram descritos na literatura.

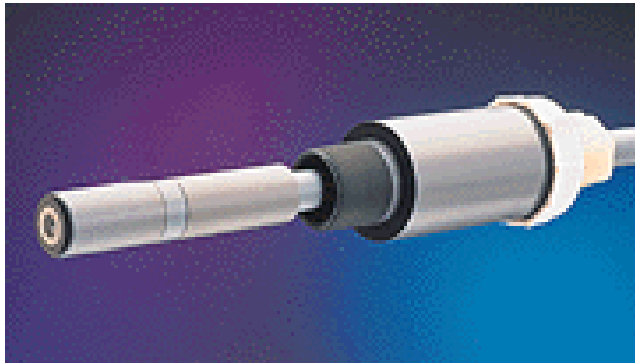
Eletrodos de vidro: Simples e combinados



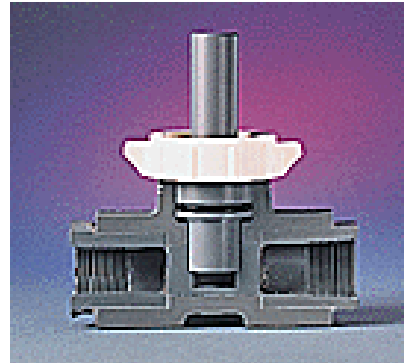
Eletrodo com proteção mecânica (do bulbo)



ELETRODOS DE MEMBRANA PLANA



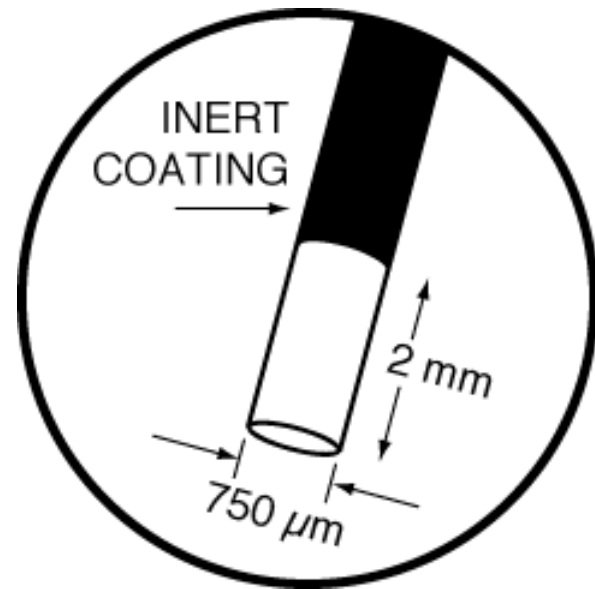
Utilizado em tubos pressurizados ou em tanques, de forma contínua



Em linhas com menor pressão



Submersível em tanques ou depósitos de água



Como funciona o eletrodo de vidro?

Quando o eletrodo de vidro é colocado em contato com uma solução aquosa, desenvolve-se uma diferença de potencial sobre a membrana:

$$E_{\text{vidro}} = E_a + 0,05916 \log \frac{a_{\text{H}^+ \text{ interna}}}{a_{\text{H}^+ \text{ externa}}}$$

E_a = Potencial de assimetria

Causas de E_a : Obscuras

(Δ tensões internas e externas, ataques químicos, alterações mecânicas....)

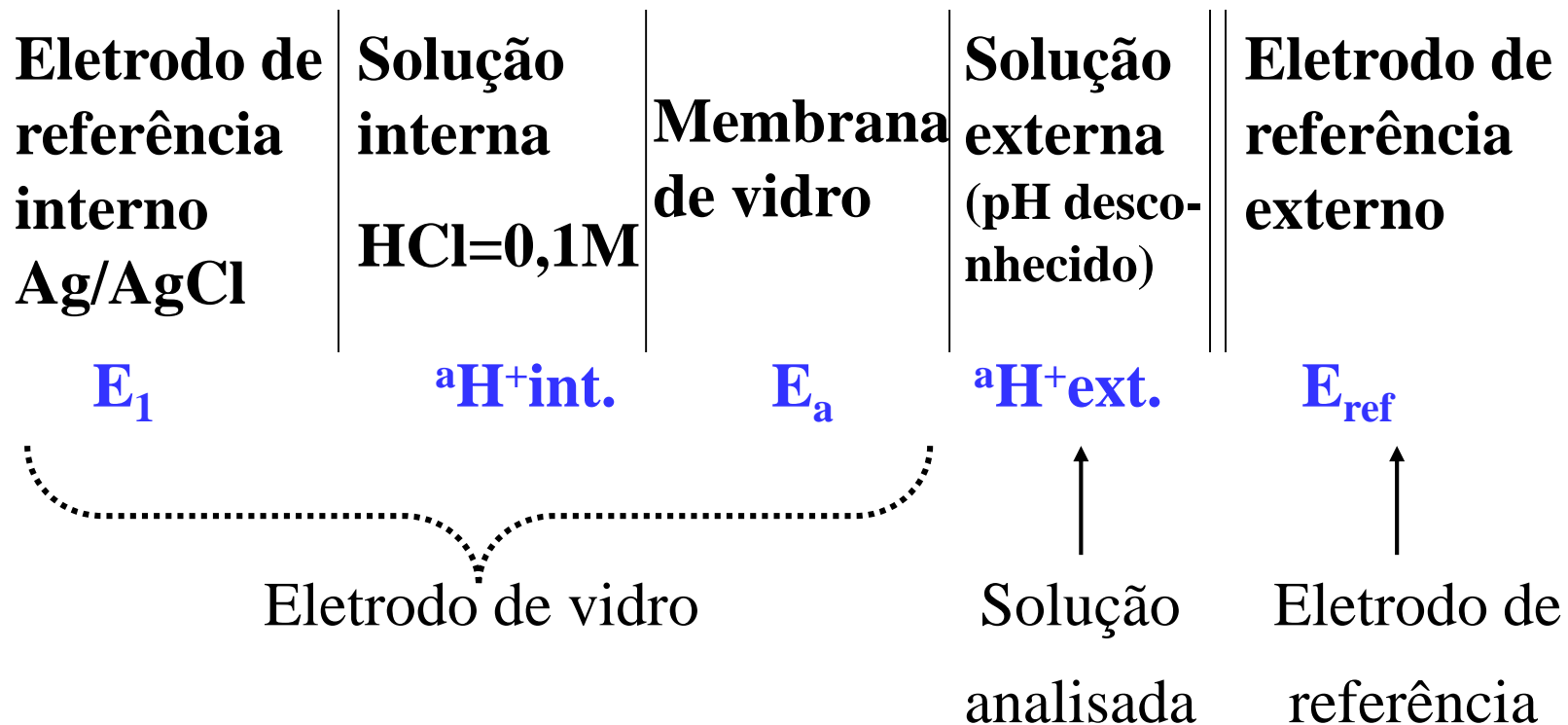
E_a varia ao longo da vida do eletrodo e é diferente para cada eletrodo, mesmo que fabricado com o mesmo material e pelo mesmo vidreiro.

Isto faz com que nem sempre a resposta seja “Nernstiana” (ou Nerstiniana).

A membrana de vidro pode as vezes ser reativada por um breve ataque com NaOH (alguns minutos).

Em casos extremos, um rápido contato com HF pode renovar a superfície externa envelhecida e reativar o eletrodo.

Uma medida de pH sempre é realizada frente a um eletrodo de referência e a célula eletroquímica formada pode ser representada por:



$$E = E_1 + E_a + 0,05916 \log \frac{a_{\text{H}^+ \text{ ext.}}}{a_{\text{H}^+ \text{ int.}}} - E_{\text{ref}} + E_j$$

Re-arranjando temos:

$$E = \underbrace{(E_1 + E_a - E_{\text{ref}} + 0,05916 \text{ pH}_{\text{int.}})}_{\text{Constantes}} - 0,05916 \text{ pH}_{\text{Ext}}$$

Constantes (pelo menos a curto prazo)

$$E = K - 0,05916 \text{ pH}_{\text{Ext}} \quad \therefore \quad \text{pH}_{\text{Ext}} = \frac{E - K}{0,05916}$$

A última expressão indica que, a cada variação de pH de 1 unidade, tem-se uma variação de $E = 0,05916 \text{ V}$

Interferências

Podem ser minimizadas alterando a composição do vidro de forma controlada.

Passado: Vidros de soda-cal –

Composição: 22% de Na_2O , 6% de CaO e 72% SiO_2

Respondia até ~ pH 9 de forma adequada

Acima, era muito afetado por metais alcalinos (Na^+)

±Atual (80'): 14,3 Li_2O , 7% BaO , 68,7% SiO_2
+ Cs_2O , La_2O_3 e CeO_2

Apresentam pequeno desvio para Na^+ : Região de pH > 13

Erros

Erro alcalino:

Soluções com elevada concentração de íons monovalentes (em especial alcalinos terrosos) podem levar a erros devido à troca destes íons com a membrana

Erro ácido:

Em meio muito ácido ($[H^+] > 1 \text{ M}$) ou em soluções salinas muito concentradas, a atividade da água altera significativamente, modificando o equilíbrio na camada hidratada da membrana de vidro, afetando as medições

Efeito da temperatura

Temperatura	Coef. Angular (RT/nF)
0	54,20
10	56,18
20	58,17
25	59,16
30	60,15
40	62,14
50	64,12

Outros aspectos:

A espessura das membranas de vidro geralmente se situam entre 0,03 e 0,1 mm. Sua resistência elétrica é da ordem de 50 a 500 megaohms.

Esta elevada resistência requer que o instrumento de medidas apresente elevada impedância.

A substituição parcial do SiO_2 por óxido de alumínio e óxido de boro produz vidros sensíveis a cátions monovalentes, especialmente aos alcalinos.

Acima de $\text{pH} = 5$, H^+ deixa de afetar estes eletrodos, que passam a responder a NH_4^+ , Li^+ , K^+ , Ag^+ , Na^+ ...

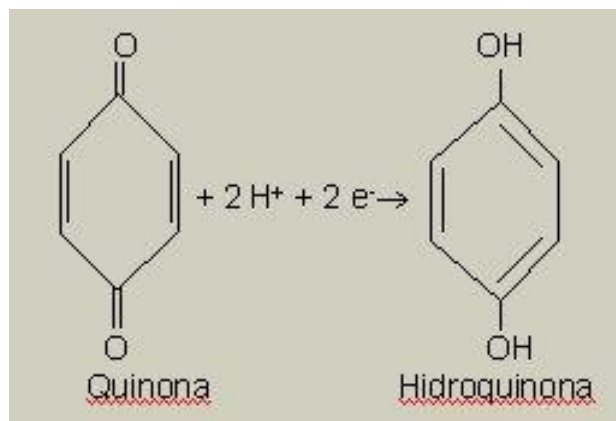
Tituladores automáticos



Eletrodos de quinidrona:

Baseiam-se no equilíbrio quinona/hidroquinona.

Foram desenvolvidos em 1921 para contornar as dificuldades dos eletrodos de hidrogênio. Estão em completo desuso.



Eletrodos de antimônio:

Baseiam-se no equilíbrio:



Vantagens: Pouco dispendiosos
Robustos e de fácil fabricação

Faixa de trabalho: pH de 3 a 8 – Fora desta faixa, o óxido, que tem comportamento anfotérico, dissolve.

Desvantagens: Faixa de pH estreita, complexantes...

Eletrodos de membrana sólida (eletrodos seletivos):

Princípio:

Membranas para quantificar ânions deve conter sítios catiônicos. Da mesma forma, membranas para quantificar cátions deve conter sítios aniônicos.

Podem ser: Monocristais

Membranas

Monocristais: Eletrodo seletivo para fluoreto. É constituído por um cristal de fluoreto de lantânio, dopado com európio.

Outros: Eletrodos para CN^- , SCN^- , S^{2-} , Ag^+ , Cu^{2+}

Membranas: Polimerização de borrachas, impregnadas com precipitado. Eletrodos para Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}

Eletrodos íon-seletivos



Eletrodo íon-seletivo comercial para determinação de fluoreto (F⁻)

Eletrodos enzimáticos:

Numerosos estudos associam as qualidades dos eletrodos potenciométricos com a seletividade (ou as vezes quase especificidade) das enzimas.

Em 1962, Clark e Lions utilizaram pela primeira vez enzimas para quantificar glicose.



Muitos analitos de interesse médico podem ser quantificados com a associação da potenciometria e de reações enzimáticas. Ex: Ureia, colesterol, ácido láctico, ácido úrico.... podem ser determinados via potenciometria.



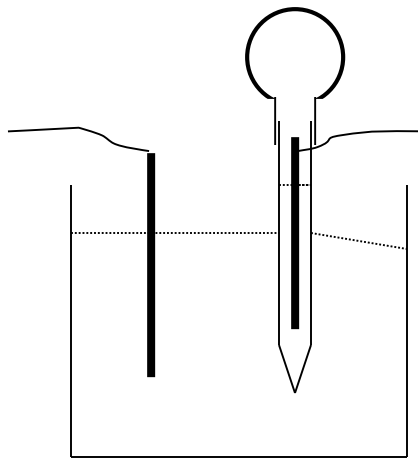
**O₂ / dissolved oxygen
value line DO sensors**

Titulações potenciométricas:

Titulações ácido-base: Geram respostas sigmoidais. (semelhantes às observadas para a titulação de Cl^-).

Titulações diferenciais: A figura esquematizada abaixo mostra uma titulação com dois eletrodos idênticos, sendo que sempre se mede a diferença de potencial da solução anterior

potencial da solução anterior (aspirada na pipeta) e a nova.



A potenciometria permite realizar:

a) **Titulações ácido base**

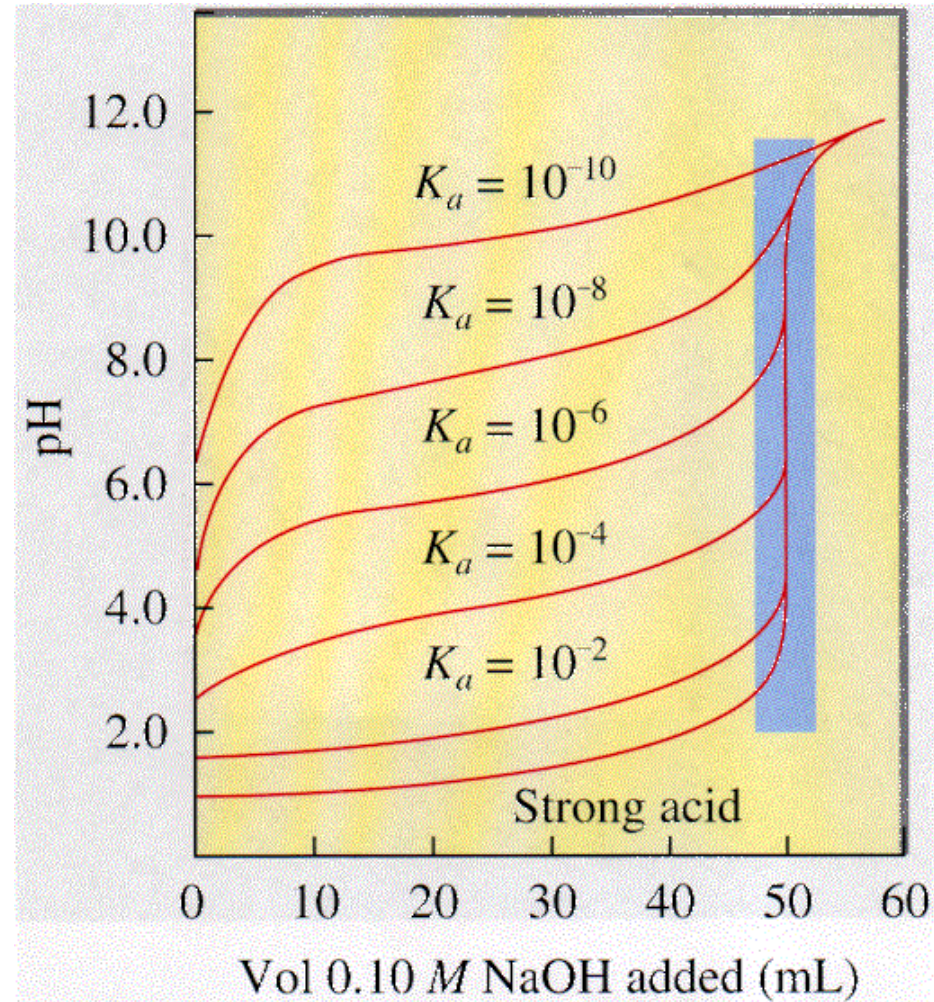
- Direta
- Titulações diferenciais
- Titulações de ácidos fracos
- Titulações de ácidos polipróticos
- Titulações de misturas de ácidos
- Titulações em solventes não aquosos

b) **Titulações potenciométricas de precipitação**

c) **Titulações potenciométricas de oxi-redução**

d) **Avaliação de equilíbrios de complexação**

Titulação direta



Considerando as curvas anteriores, no caso das titulações de ácidos fortes, o ponto estequiométrico pode ser facilmente encontrado mesmo graficamente. (discutir como).

Para ácidos com $K_a = 10^{-8}$ e especialmente 10^{-10} , a determinação do ponto estequiométrico se torna mais crítico e especialmente o último vai requerer um tratamento mais adequado.

A utilização dos métodos da 1ª e 2ª derivada favorece a localização dos pontos estequiométricos.

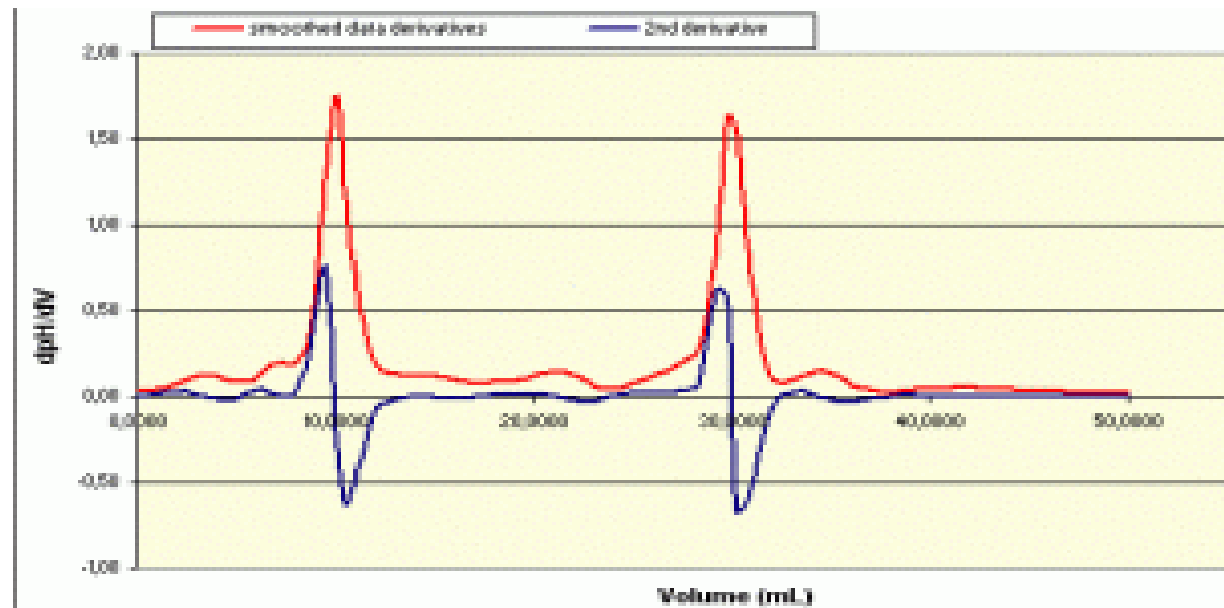
Derivadas 1ª e 2ª de uma titulação de ácido diprótico

Derivada 1ª:

$$\Delta\text{pH} / \Delta\text{V}$$

Derivada 2ª:

$$\Delta^2\text{pH} / \Delta\text{V}^2$$



Tratamentos de dados bem mais sofisticados já são amplamente utilizados para a resolução de misturas de ácidos.

Em muitas situações reais, a resolução de sistemas complexos não é trivial e requer a obtenção de um grande número de dados experimentais, medidos com a máxima precisão.

Em alguns casos, outras técnicas podem fornecer informações adicionais que auxiliam na resolução de misturas

Diversos sistemas naturais são tão complexos que ainda não se dispõe de ferramentas suficientemente precisas para a resolução de todos os componentes presentes nestes meios.

O desenvolvimento de metodologias de avaliação de dados evoluiu rapidamente nos últimos 25 anos, graças ao acesso dos pesquisadores aos computadores.

É possível prever significativos avanços neste campo nos próximos anos. Trata-se de um campo fértil de pesquisas.