



Analítica V:
31-05-12

POTENCIOMETRIA

Prof. Rafael Sousa
Departamento de Química - ICE
rafael.arromba@ufjf.edu.br

Notas de aula: www.ufjf.br/baccan

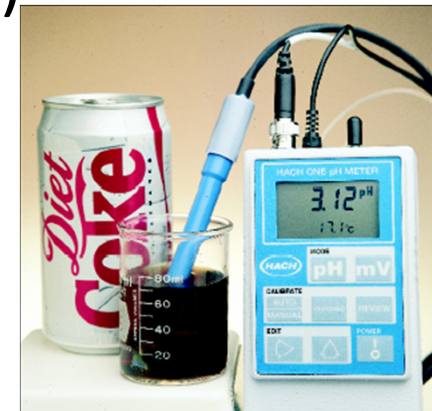
POTENCIOMETRIA

Baseada na **medida do potencial elétrico** de amostras líquidas, na ausência de corrente significativa (i).
Fornece informações sobre os **íons** ou **gases dissolvidos** na solução da amostra



Dispositivos chamados **eletrodos** (sensores)

Ex: eletrodo seletivo ao H^+ (pH):



Para que serve ?



POTENCIOMETRIA DIRETA

Medida do potencial → atividade (ou concentração) do analito



HALOGENETOS (Cl^- , Br^- , I^-)

ÂNIONS moleculares (NO_3^- , ClO_3^-)

CÁTIONS {
MONOVALENETES (H^+ , Na^+ , Li^+ e K^+)
DIVALENTES (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+})

TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Mudança do **pH** ou do **potencial** durante uma **titulação**



INDIRETAMENTE {
ESPÉCIES INORGÂNICAS (H^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , H_3PO_4 , ...))
SUSBTÂNCIAS ORGÂNICAS (vitamina C)

Para que serve ?

TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA



Mudança do **pH** ou do **potencial** durante uma **titulação**

INDIRETAMENTE {
ESPÉCIES INORGÂNICAS (H^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , H_3PO_4 ,...)
SUSBTÂNCIAS ORGÂNICAS (vitamina C)

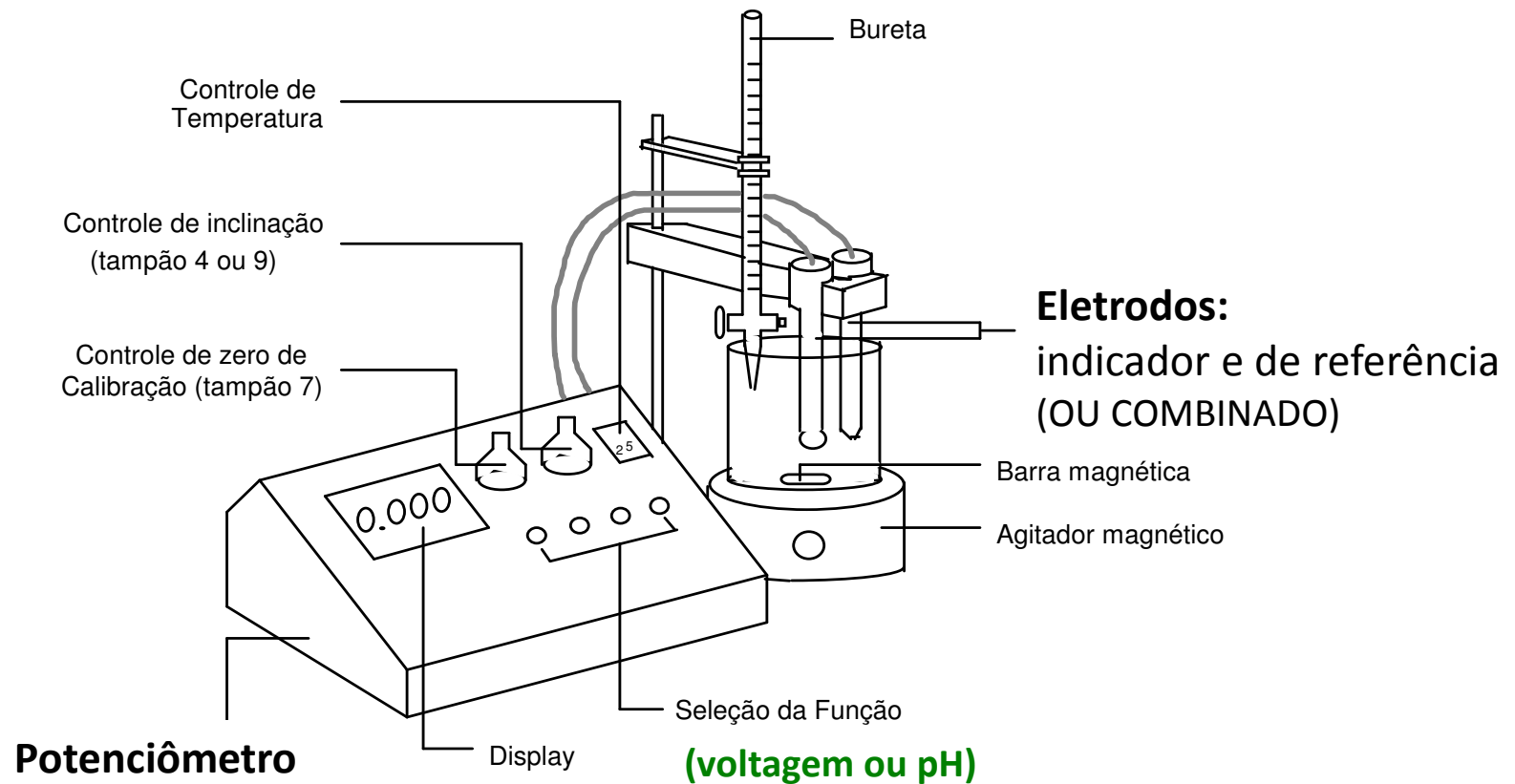


PRÁTICA 11 !

Determinação Potenciométrica de H_3PO_4 em Biotônico Fontoura

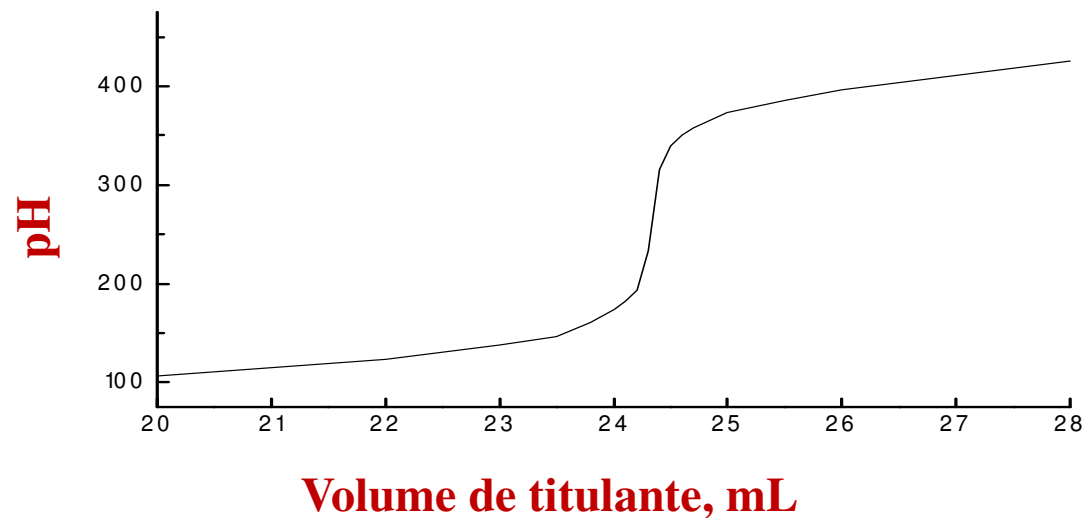


TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA



TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA (NA PRÁTICA)

→ Medida físico-química seguida de um tratamento matemático
(identificar o Ponto Final)



→ O H_3PO_3 tem “DOIS” hidrogênios ionizáveis → Curva com DUAS inflexões

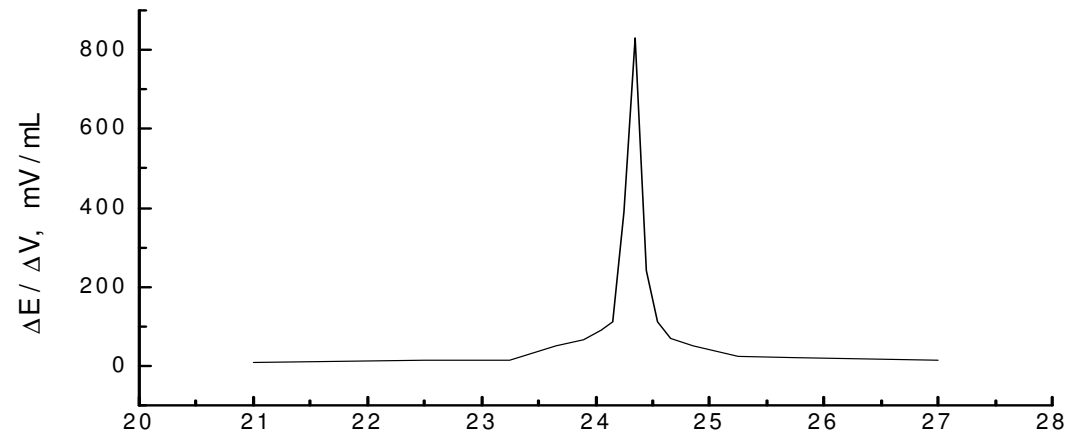
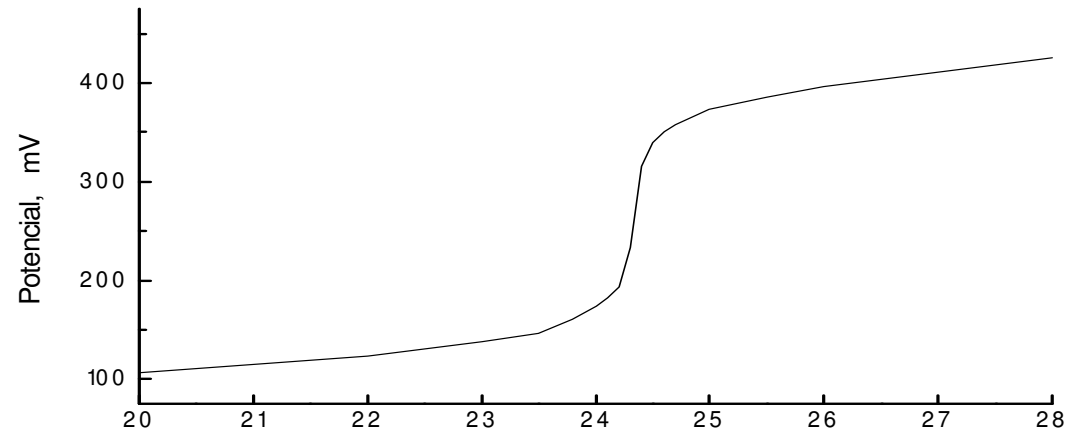
Ver reações ...

TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

→ **Exemplos** da Determinação Matemática do Ponto final

1) Cálculo da 1ª DERIVADA para a curva de titulação

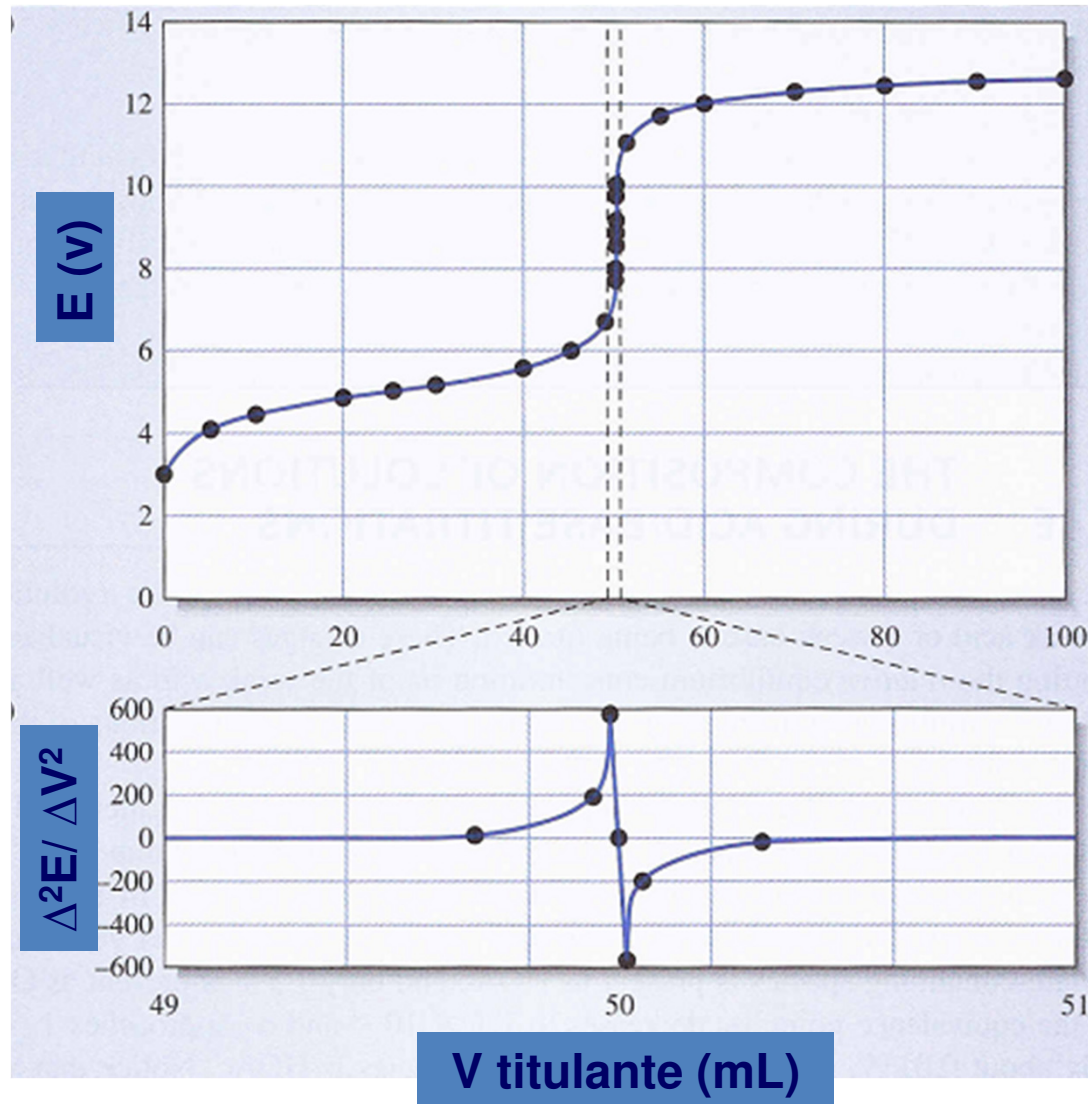
O PF corresponde ao volume em que a 1ª derivada tem o valor de máximo



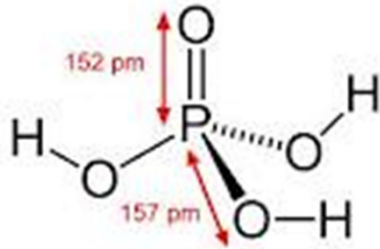
Volume de titulante, mL

Exemplos da Determinação Matemática do Ponto final

2) Cálculo da 2ª DERIVADA: o PF é o volume em que a função vale ZERO



O H_3PO_3 tem “DOIS” hidrogênios ionizáveis
→ Curva com DUAS inflexões ...

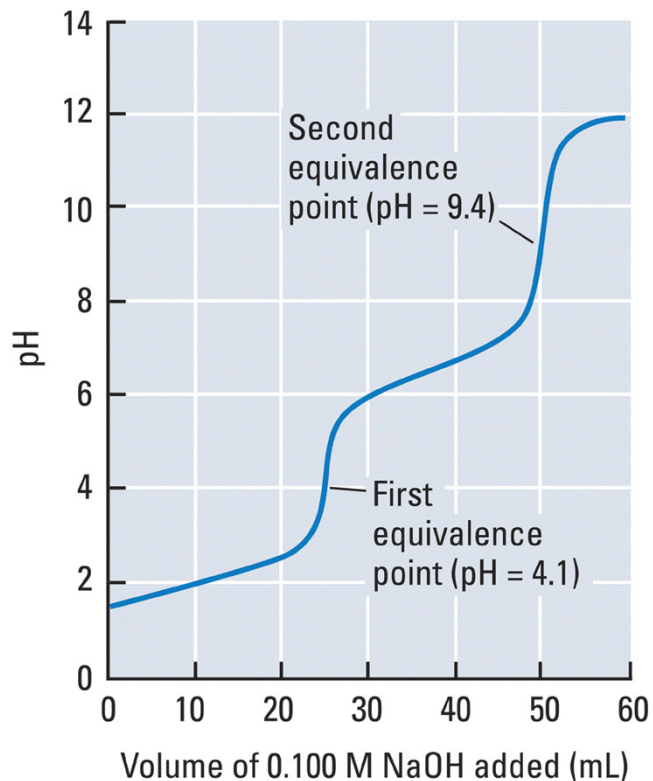


→ **1ª inflexão** → número moles de H_2PO_4^-

→ $n_{\text{titulante}} = n_{\text{titulado}}$

→ **2ª inflexão** → número de moles de HPO_4^{2-}

→ $n_{\text{titulante}} = 2 n_{\text{titulado}}$



Ex genérico de uma curva de titulação de um ácido diprótico fraco

TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

CARACTERÍSTICAS:

→ Não emprega indicadores
(identificação do PF com mais exatidão)



→ Possibilita a análise de amostras coloridas



→ Técnica simples e de baixo custo



Equação de Nernst

Relação entre o potencial elétrico e a atividade de espécies na solução

Para a reação: REAGENTE + $n e^- \rightleftharpoons$ PRODUTO

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{PRODUTO}}}{a_{\text{REAGENTE}}} \approx E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{PRODUTO}]}{[\text{REAGENTE}]}$$

Equação de Nernst simplificada
para a reação à 25 °C:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{PRODUTO}]}{[\text{REAGENTE}]}$$

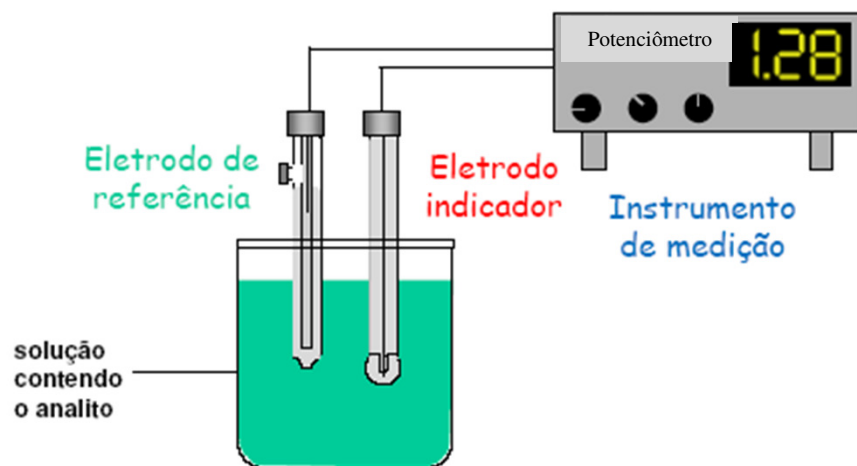
Potenciômetro e Eletrodos

CÉLULA ELETROQUÍMICA:

Combinação dos eletrodos com a solução contida em um recipiente (amostra)

→ ELETRODO INDICADOR

→ ELETRODO DE REFERÊNCIA



→ O potencial E_{cel} (1,28 V):

$$E_{cel} = E_{ind} - E_{ref} + E_{jun}$$

Figura retirada de material do Prof. V. F. Juliano

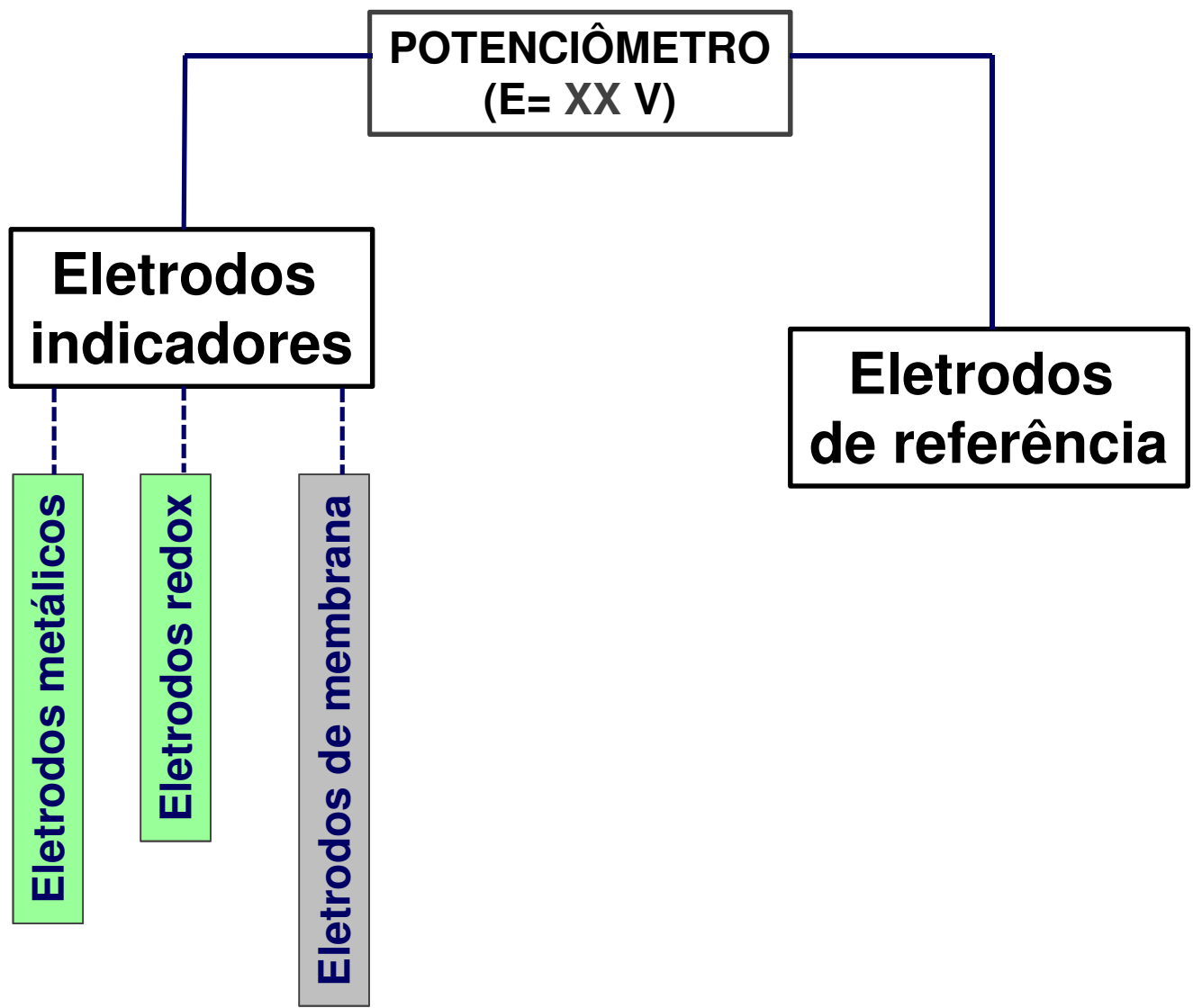
→ O potencial de junção líquida (E_{jun}) é um potencial que surge na interface de duas soluções devido a diferenças nas mobilidades dos íons dessas soluções (ver adiante)

Eletrodos indicadores

x

Eletrodos de referência

$$E_{cel} = E_{ind} - E_{ref} + E_{jun}$$



ELETRODOS DE MEMBRANA *ou Íon-seletivos*

→ São eletrodos que entram em contato com a solução de amostra por meio de uma membrana

- mínima solubilidade (sílica, resinas, haletos insolúveis)
- condutividade elétrica muito pequena
- “reage” seletivamente com o analito (interação química)

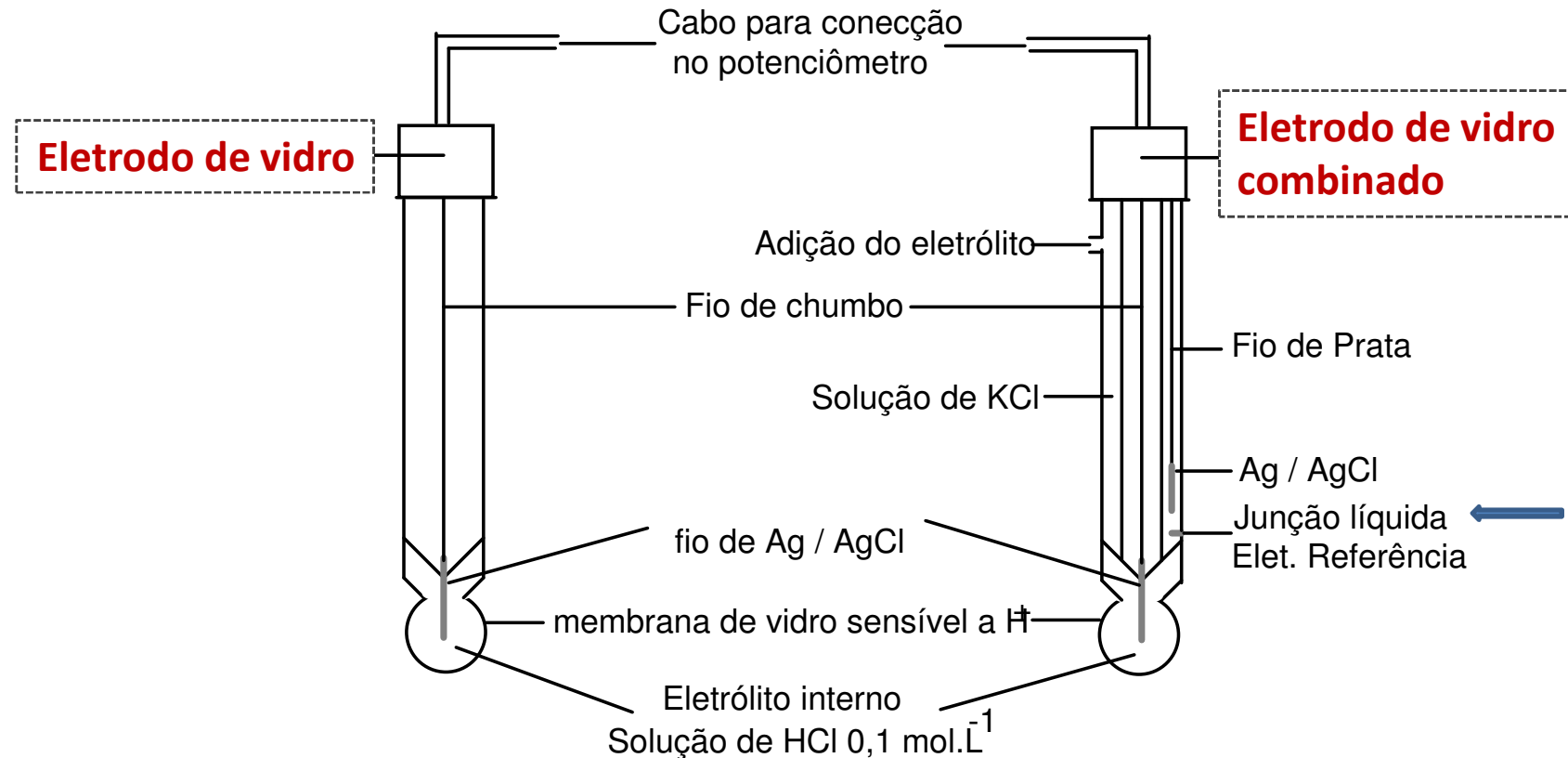
→ E medido é devido a uma dif. de potencial que surge através da membrana

PRINCIPAL EXEMPLO: ELETRODO DE VIDRO (pH)



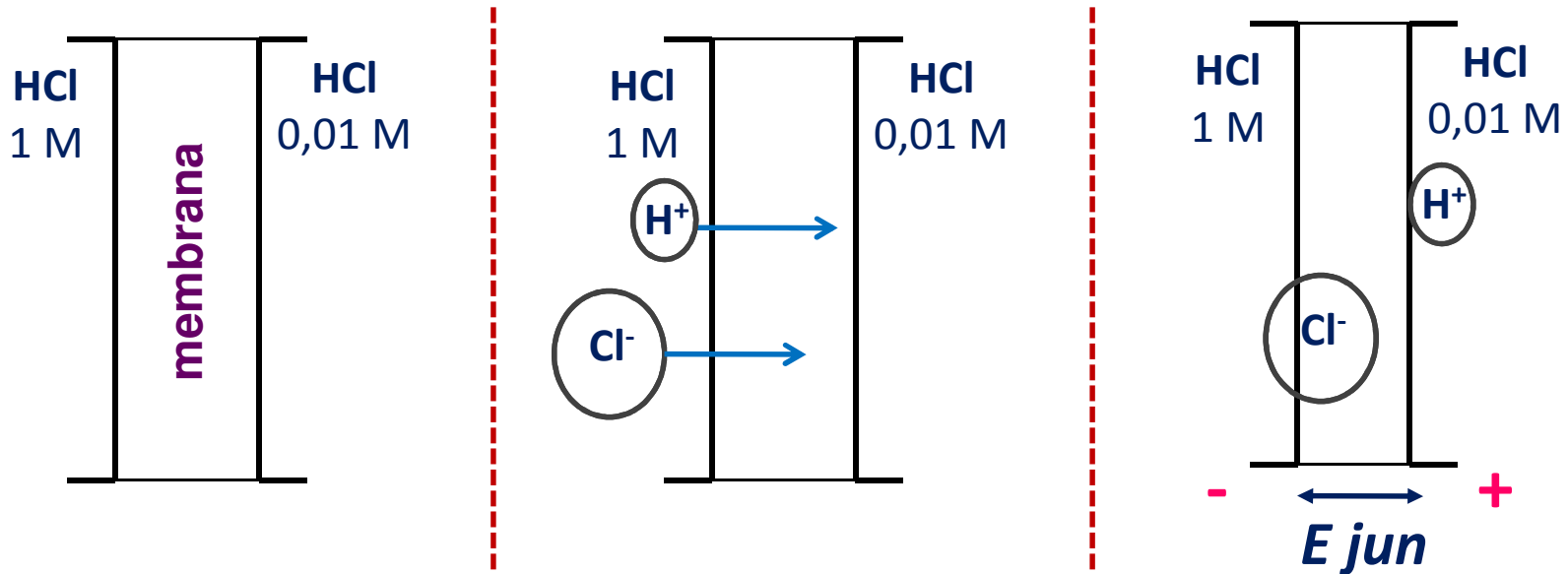
ELETRODO DE VIDRO (pH)

É constituído de um **corpo de vidro** contendo na extremidade inferior uma **fina membrana** de vidro, denominado bulbo, sensível à atividade (ou concentração) de íons H^+



→ O potencial do eletrodo desenvolvido na membrana é função da atividade dos íons H^+ presentes nos lados interno e externo da membrana

Entendendo o E_{jun}



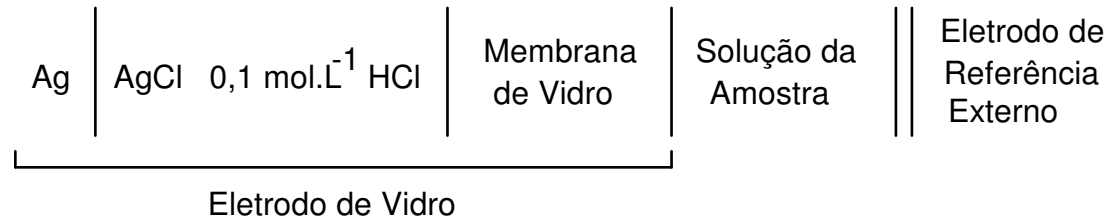
Soluções com conc. diferentes de íons

Migração de íons da solução mais concentrada para a menos concentrada

Surgimento de cargas até que as soluções entrem em equilíbrio

ELETRODO DE VIDRO (pH)

Representação da célula eletroquímica:



Equação de Nernst:

$$E_{cel} = E^* + 0,0592 \log [H^+]$$

$$E_{cel} = E^* - 0,05916 \text{ pH} \quad \rightarrow \text{Desde que o eletrodo seja calibrado}$$

A calibração é feita com o auxílio de soluções tampão, cujos pHs são bem conhecidos: tampão **pH 4,0** (acetato) e tampão **pH 7,0** (fosfato) OU **pH 7,0** e **pH 9,0** (borato)

Considerações experimentais

ERROS COMUNS EM MEDIDAS DE pH:

1) ERRO DE SÓDIO (OU ALCALINO): o pH medido é menor que o verdadeiro

Ocorre em amostras em que a conc. de Na^+ (ou outros cátions monovalentes) é muito maior que a de H^+

2) ERRO ÁCIDO: o pH medido é maior que o verdadeiro

Ocorre em soluções de ácidos fortes em que toda a superfície do eletrodo é “recoberta” por H^+ de modo a não haver sítios suficientes para uma interação representativa

Eletrodos indicadores

- Interagem com a espécie de interesse e o seu potencial reflete a atividade (ou a concentração) da espécie
- É importante que o eletrodo responda de maneira seletiva
- Podem ser metálicos ou de membrana
(slides anteriores)

ELETRODOS METÁLICOS

de 1ª Ordem, 2ª Ordem e 3ª Ordem
Redox

Eletrodos indicadores

ELETRODOS METÁLICOS DE 1ª ORDEM

Entram em equilíbrio com o cátion derivado do seu metal constituinte

→ ELETRODO DE PRATA (determinação de Ag^+)

→ ELETRODO DE MERCÚRIO

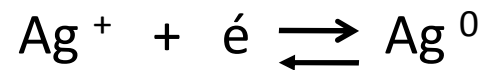
} soluções neutras

→ Cu/Cu^{2+} , Zn/Zn^{2+} , Cd/Cd^{2+} , Bi/Bi^{3+} , Tl/Tl^+ e Pb/Pb^{2+} → soluções deaeradas

(Continuação) ELETRODOS METÁLICOS DE 1ª ORDEM

→ ELETRODO DE PRATA (determinação de Ag^+)

fio de prata que é imerso na solução de amostra contendo Ag^+



$$E_{\text{ind}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0592 \log [\text{Ag}^+]$$

OBS: São muito simples MAS pouco usados, devido:



baixa seletividade

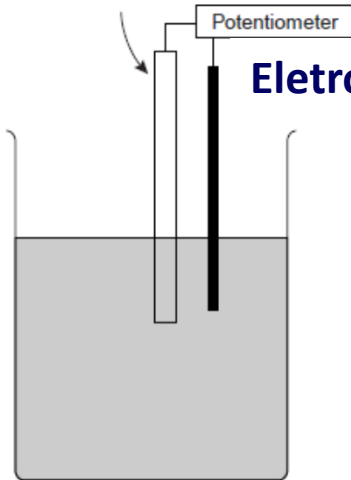
Ex: Ag^+ se reduz na superfície do eletrodo de Cu

baixa repetibilidade e reprodutibilidade

Possíveis causas: imperfeições e desgastes na superfície do eletrodo

POTENCIOMETRIA DIRETA → A curva de calibração

Eletrodo
ind. Ag $E_{cel} = ?$



Eletrodo referência

$$E_{cel} = E_{ind} - E_{ref} + E_{jun}$$

$$E_{cel} = E^o_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,0592 \log [\text{Ag}^+] - E_{ref} + E_{jun}$$

$$E_{cel} = E^* + 0,0592 \log [\text{Ag}^+]$$

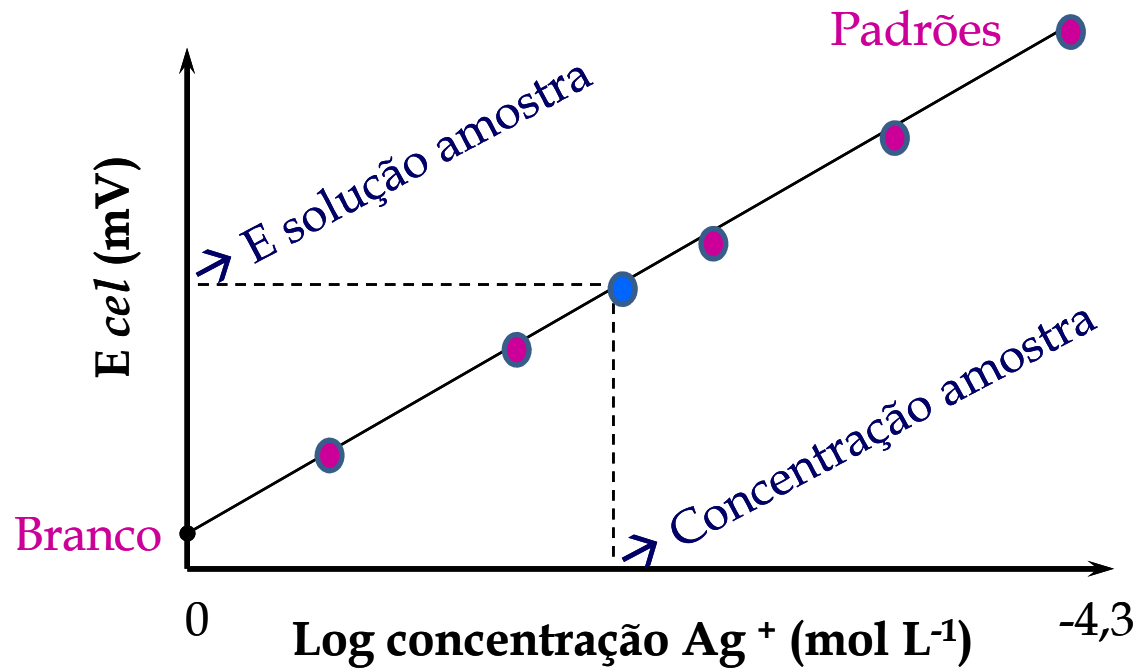
E^* :

contém todos os valores que permanecem constantes durante a medida e pode ser determinado experimentalmente (calibração com padrões):

$$Y = b + a \log X$$

(base quantitativa do método potenciométrico)

Exemplo de curva de calibração



$$E_{cel} = 10 + 0,0591 \log [\text{Ag}^+]$$

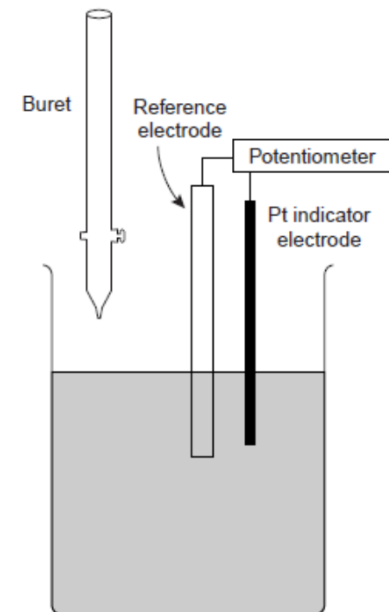


ELETRODOS REDOX (METÁLICOS)

- São feitos de **metais inertes** (**Pt**, **Au** e **Pd**)
- São sensíveis a transferências de e^- que ocorrem em sistemas redox

SÃO USADOS EM OUTROS TIPOS DE TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

Ex (Titulação de Fe^{2+} com Ce^{4+}):



Considerações experimentais

→ CUIDADOS COM OS ELETRODOS METÁLICOS:

→ Quanto maior e mais limpa for a sua superfície mais eficiente será o mesmo

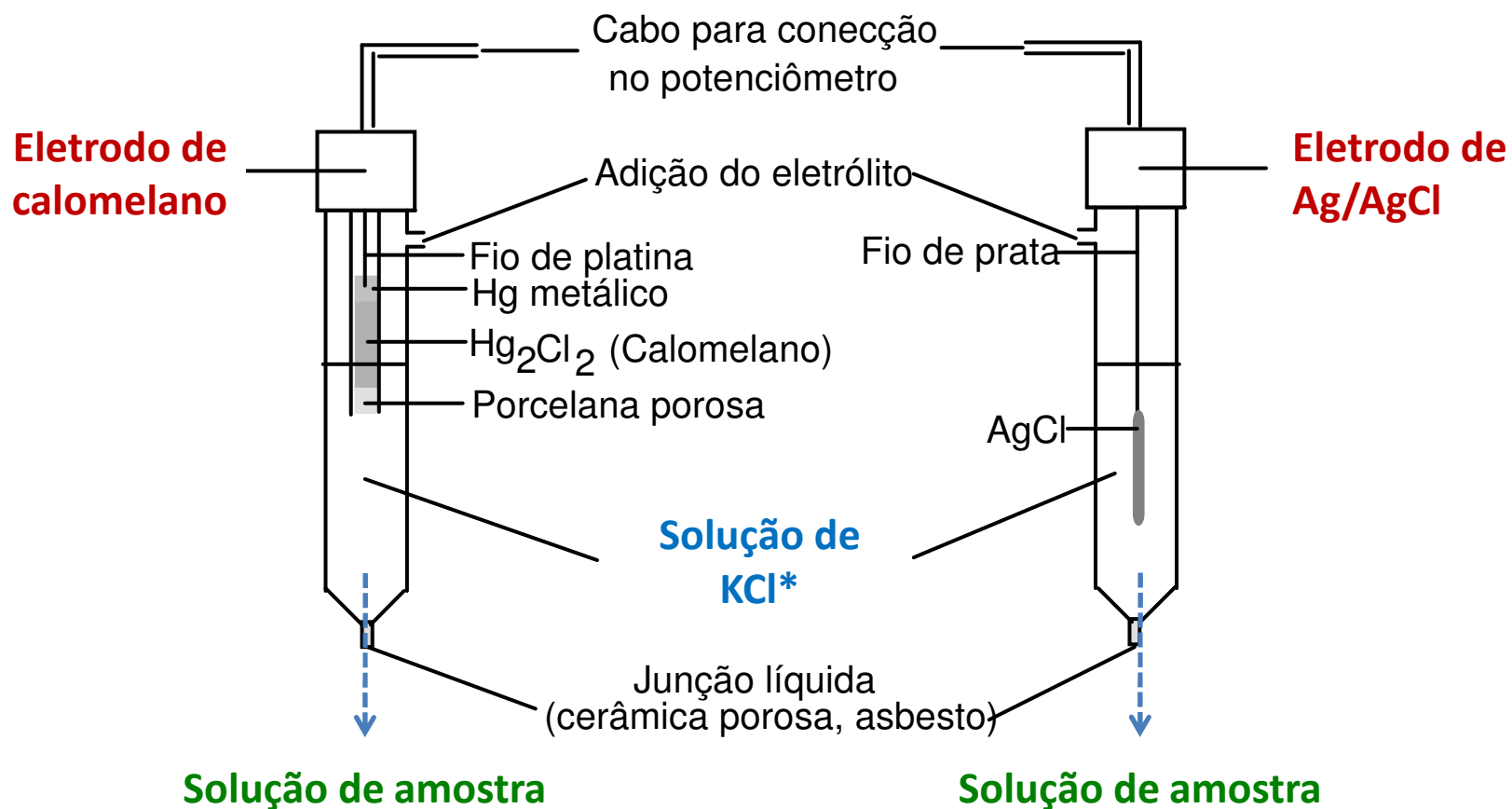
Para limpar a superfície de um eletrodo: emergi-lo, rapidamente, em HNO_3 8 mol L^{-1} e, em seguida, lavá-lo com água destilada em abundância

→ Armazená-lo em local livre de umidade para evitar oxidação



Eletrodos de referência

Mantêm o seu potencial constante, independentemente das propriedades da solução na qual está imerso

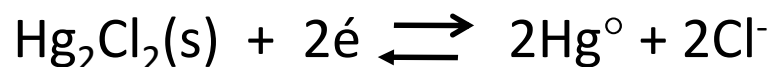


→ Os eletrodos respondem à concentração de cloreto, que é constante
(*) a solução do eletrólito pode ser saturada

Eletrodos de referência

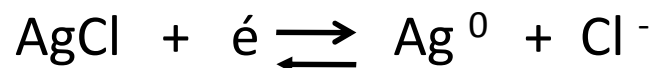
CARACTERIZANDO OS ELETRODOS

Eletrodo de Calomelano: $\text{Hg}_{(s)} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) / \text{Cl}^-$



$$E_{ref} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^0}^0 - \frac{0,05916}{2} \log [\text{Cl}^-]^2$$

Eletrodo de prata-cloreto de prata: $\text{Ag}_{(s)} / \text{AgCl}_{(s)} / \text{Cl}^-$

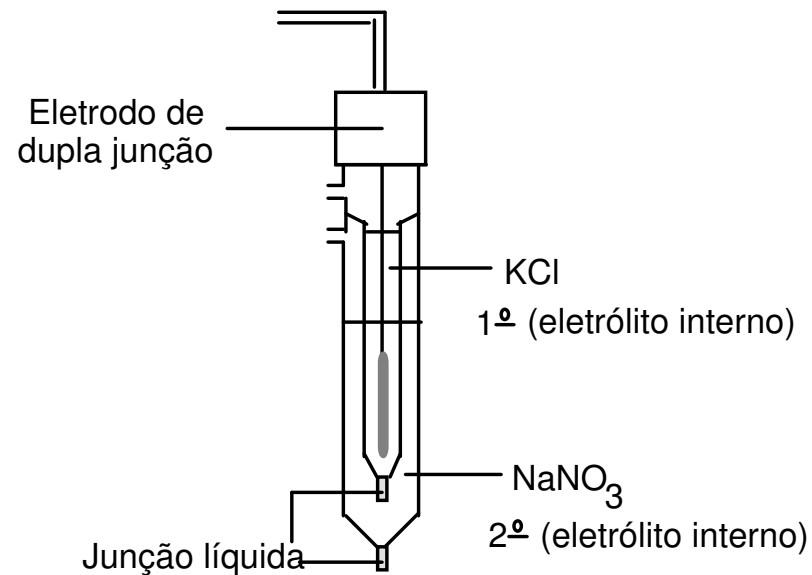


$$E_{ref} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0}^0 - \frac{0,05916}{1} \log [\text{Cl}^-]$$

Instrumentação

Eletrodos de referência de dupla junção

Evita a precipitação de Cl^- com os íons Ag^+ :
no caso da solução de amostra ter Ag^+



Eletrodo de referência de Ag / AgCl de dupla junção

Outras considerações experimentais

CUIDADOS PARA TODOS OS ELETRODOS:

→ Entre as medidas é necessário **limpar a parte do eletrodo** que entra em contato com as soluções



→ Guardá-los com o **bulbo imerso em solução aquosa**, preferencialmente do mesmo eletrólito daquele do seu interior (quando houver bulbo)

Considerações finais

- ✓ **TÉCNICA BASTANTE DESENVOLVIDA**
Muito utilizada em análises de rotina (principalmente clínicas)
- ✓ **BUSCA CONSTANTE POR INSTRUMENTOS ROBUSTOS E PORTÁTEIS**
Análises em campo
- ✓ **BUSCA POR MINIATURIZAÇÃO DE ELETRODOS**
Análises biológicas *in vivo*
- ✓ **DETECTABILIDADE SATISFATÓRIA**
- ✓ **BAIXO CUSTO E FACILIDADE DE MANUTENÇÃO INSTRUMENTAL**
- ✓ **A amostra deve ser uma solução contendo o analito livre**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Skoog, D. A., Holler, F. J.; Nieman, T. A., ***Principles of Instrumental Analysis***, 5th ed., Saunders College Publishing: Philadelphia, 1998.
- Harris, D. C., ***Análise Química Quantitativa***, 7^a ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2008.
- www.slideshare.net/b.cortez/potenciometria-e-condutometria
(Prof Bruno Cortez – USP – Lorena)
- Christian, G. D., ***Analytical Chemistry***, 5th ed., John Wiley & Sons: New York, 1994.

PARA CASA ...

- 1-** Quais são os tipos de eletrodos mais comuns? Cite um exemplo para um desses eletrodos e, para este exemplo, escreva a equação de Nernst correspondente.
- 2-** Descreva a instrumentação e reagentes necessários para uma medida potenciométrica de pH e cite um fator que pode causar erro na medida experimental.
- 3-** Explique para que serve a titulação potenciométrica e se neste tipo de titulação é necessário o uso de um indicador.