

# 5930698- Q. A Instrumental

- <http://sistemas.usp.br>
- Graduação/ jupiter- 2019

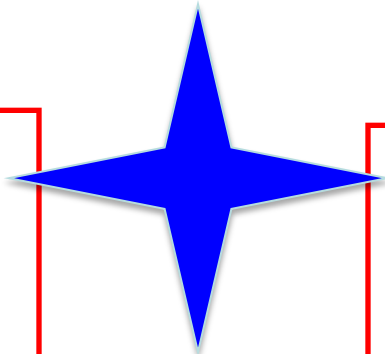
21	17/10	Introdução Métodos Eletroanalíticos -Potenciometria
22	21/10	Titulação Potenciométrica
23	24/10	Condutometria
	28/10	Sem aula-dia do funcionário público
24	31/10	Amperometria
25	04/11	Eletrolise 1
26	11/11	Eletrólise 2
27	18/11	Coulometria
28	21/11	Voltametria
29	25/11	<b>Voltametria e dúvidas</b>
<b>30</b>	<b>28/11</b>	<b>Prova 3</b>
<b>31</b>	<b>05/12</b>	<b>Prova substitutiva</b>
	<b>09/01/20</b>	<b>Recuperação -14:00 horas</b>

# Resumo métodos Instrumentais

- **Métodos eletroanalíticos-**
- **Bloco 3**

Cromatografia e  
eletroforese  
capilar

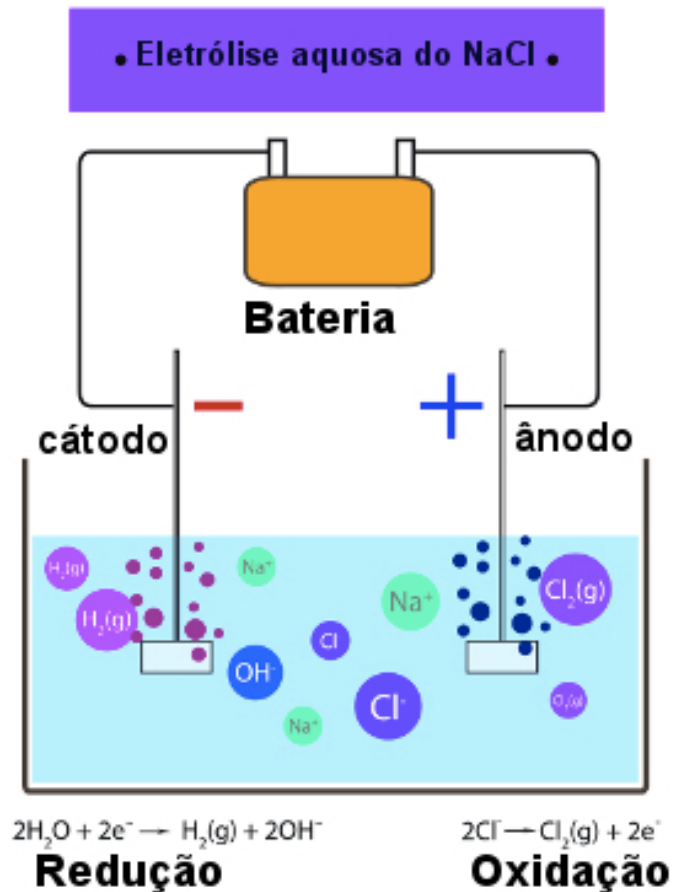
**Bloco 2**



- **Métodos ópticos**
- **métodos térmicos**
- **Bloco 1**

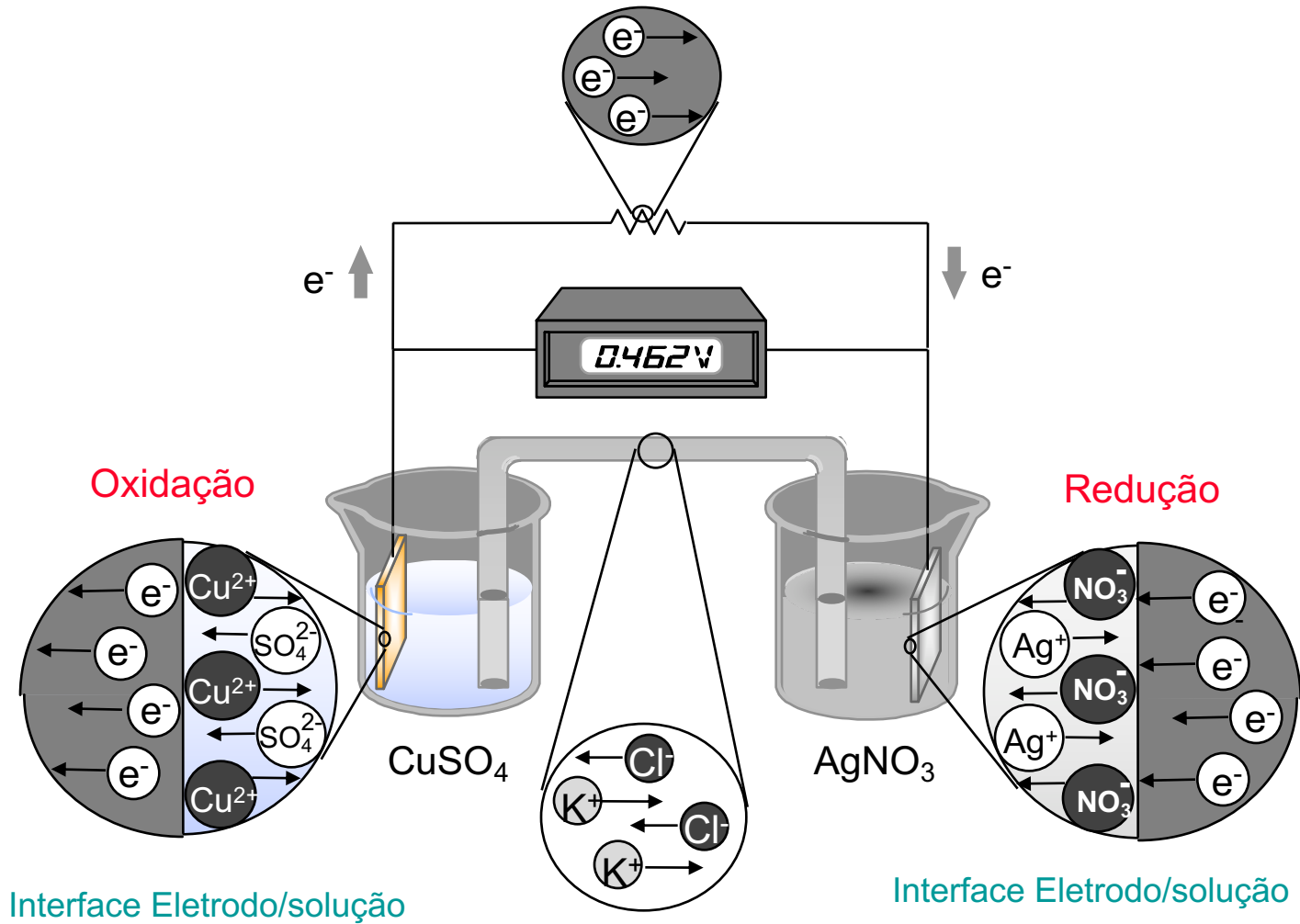
# Eletrólise aquosa do NaCl

Qual o tipo de substância que pode ser analisada???



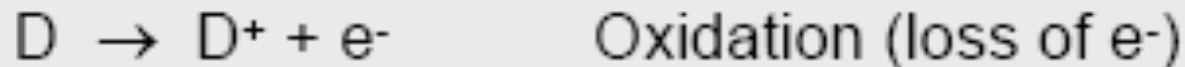


# Célula Eletroquímica - Movimento de cargas



# Métodos Eletroanalíticos

- 1- eletrólitos
- 2- interfaces carregadas
- (colóides/ membranas)
- 3- reação Oxidação /redução



# Métodos Eletroanalíticos

## Métodos Interfaciais

### Estáticos

Potenciometria

Titulações Potenciométricas

### Dinâmicos

Potencial Controlado

Voltametria

Amperometria

Eletrogravimetria

Coulometria a  
Potencial Constante

Corrente Constante

Titulações  
Coulométricas

Eletrogravimetria

## Métodos Não-Interfaciais

Condutimetria

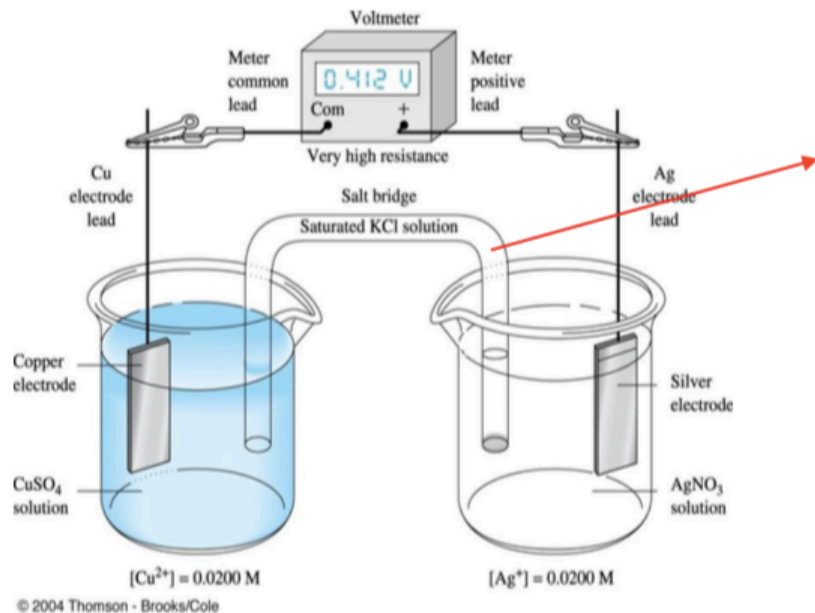
Titulações  
Condutimétricas

# Técnicas Eletroquímicas e Eletroanalíticas

QUANTIDADE MEDIDA	VARIÁVEL	NOME DA TÉCNICA
E	$i=0$	Potenciometria (sensor potenciométrico)
<b>E vs. V</b>	<b><math>i=0</math></b>	<b>Titulação potenciométrica</b>
massa	E ou i	Eletrogravimetria
i vs. E	Concentração	Voltametria
i vs. E (Hg)	Concentração	Polarografia (stripping, onda quadrada, AC)
i	tempo	Cronoamperometria
E	tempo	Cronopotenciometria
i vs. V	E	Titulação amperométrica
1/R vs. V		Titulação condutométrica 8

# CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Célula eletroquímica galvânica com circuito aberto

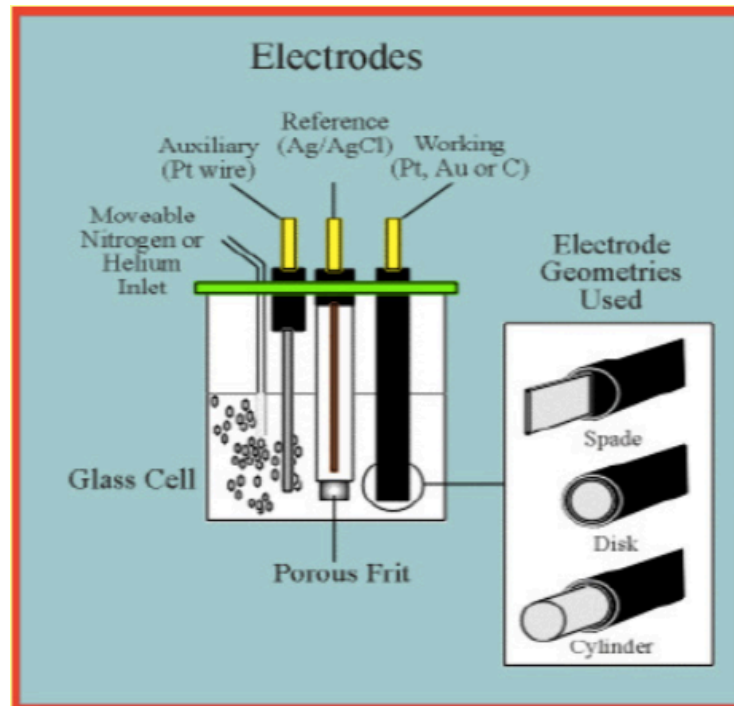


Isola os reagentes,  
mas mantém o  
contato elétrico  
entre as 2 metades  
da célula

As soluções precisam ser mantidas separadas para evitar a reação direta entre os reagentes → inserção de uma **ponta salina**

# Eletrodo de trabalho ou indicador

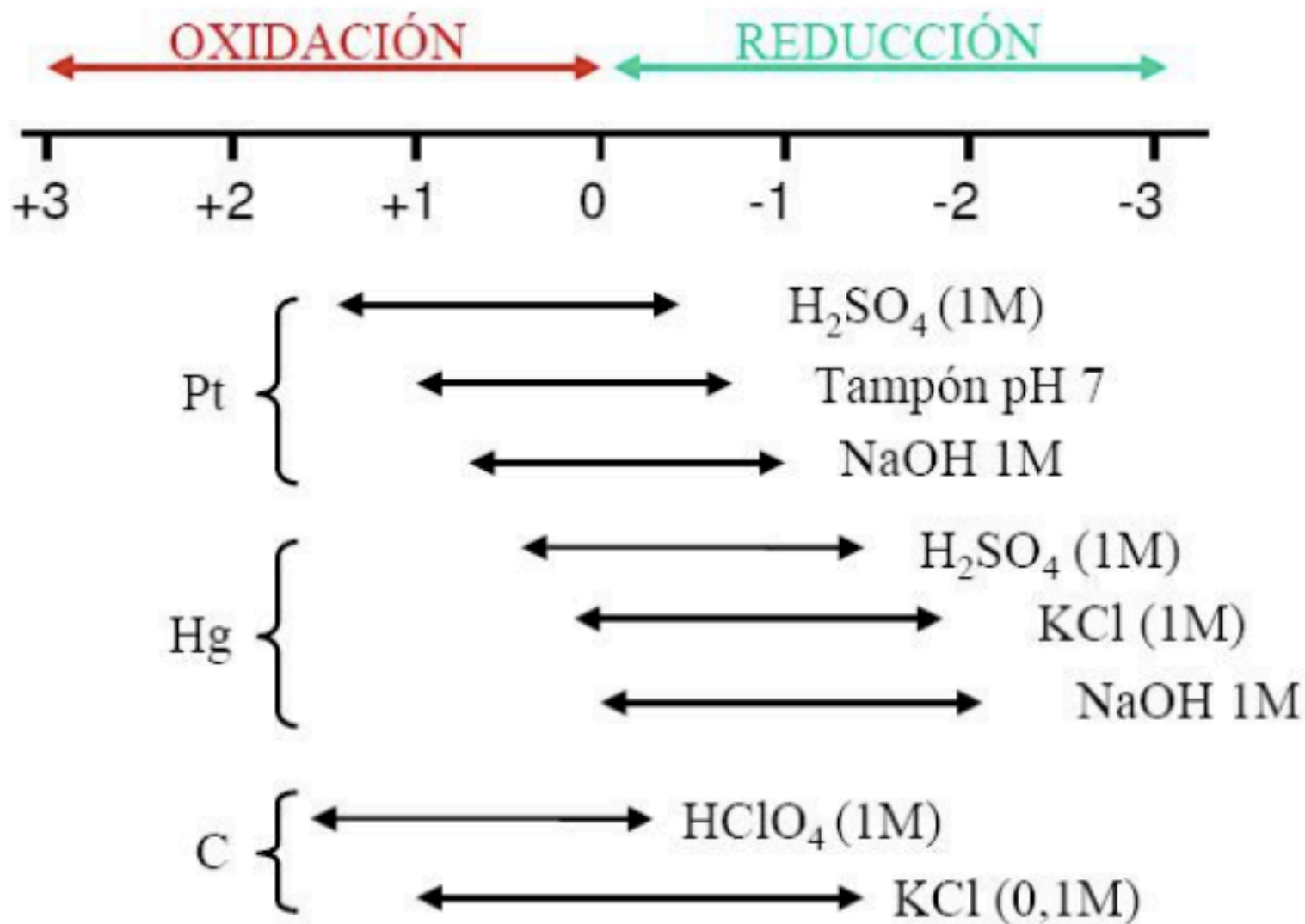
**Eletrodo onde ocorre a reação de interesse**



# Algumas características desejáveis dos ET:

- estável;
- superfícies química reprodutíveis.
- bons condutores de eletricidade (**metais**;  
**semi-condutores**)
- larga faixa de potencial,

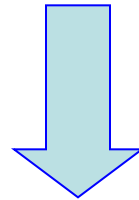
# materiais- faixa de trabalho





# ELETRODOS DE REFERÊNCIA

- **semi-reação que tem um potencial de eletrodo conhecido e que se mantém constante e independente da concentração do analíto.**

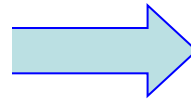
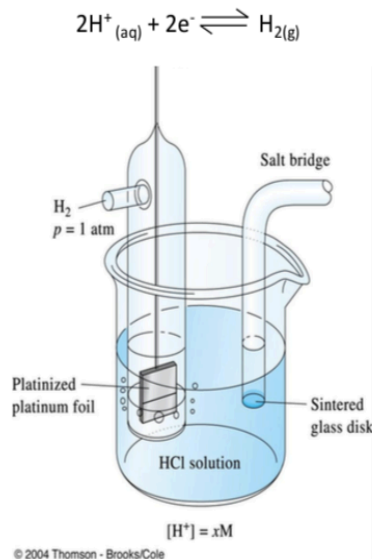


- Ser reprodutível
- Ser estável
- Ser fácil de preparar
- Deve atingir rapidamente o potencial de equilíbrio na solução
- Efeitos térmicos devem ser desprezíveis
- Baixa polarização- O potencial não deve deslocar do valor de equilíbrio quando passa uma pequena corrente na célula.
- Ser reversível

# Eletrodo padrão de hidrogênio

## ELETRODO PADRÃO DE HIDROGÊNIO

Potencial desse eletrodo foi associado a zero em todas as temperaturas por convenção.



### Desvantagens :

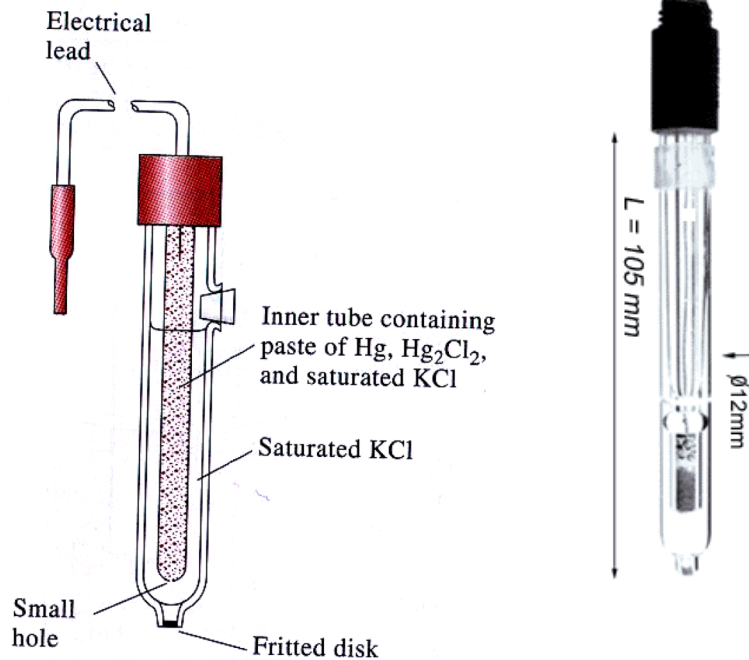
#### Difícil construção

- Manter concentração de hidrogênio = 1 M
- Manter pressão constante e igual a 1 atm.
- Negro de platina é facilmente contaminado por catalisadores



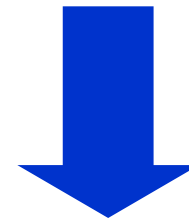
- Hidrogênio  $\rightarrow$  Pt,  $\text{H}_2(1\text{atm})/ \text{H}^+(1,0\text{ M})$ ;  
 $E^0 = 0,0\text{ V}$

# Eletrodo de calomelano



Valores do potencial do  
eletrodo de calomelano:

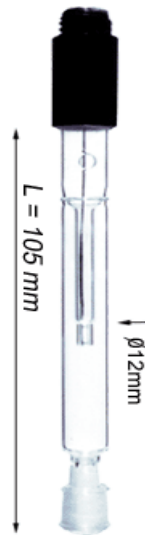
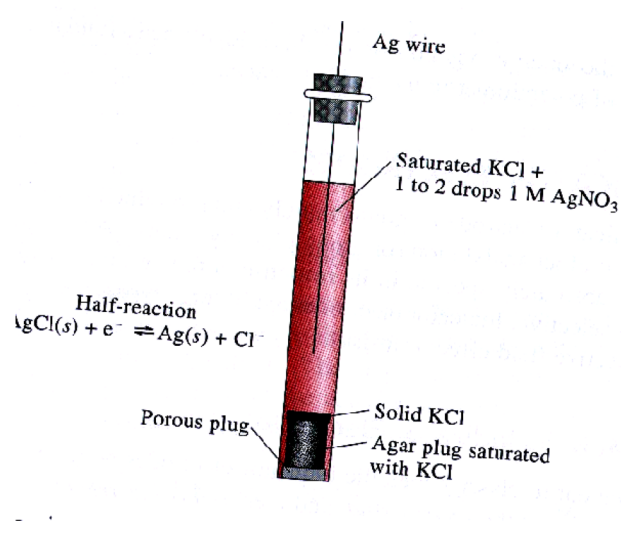
KCl = 0,1 N	fem = 0,3371 V
KCl = 1 N	fem = 0,2846 V
KCl = sat	fem = 0,2458 V



$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl (sat)} // \text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$

- simples de serem construídos
- alta estabilidade
- Acima de  $80^\circ \text{C}$  → apresentam problemas devido ao desproporcionamento de Hg(I) para metal e Hg (II).

# Eletrodo de prata-cloreto de prata

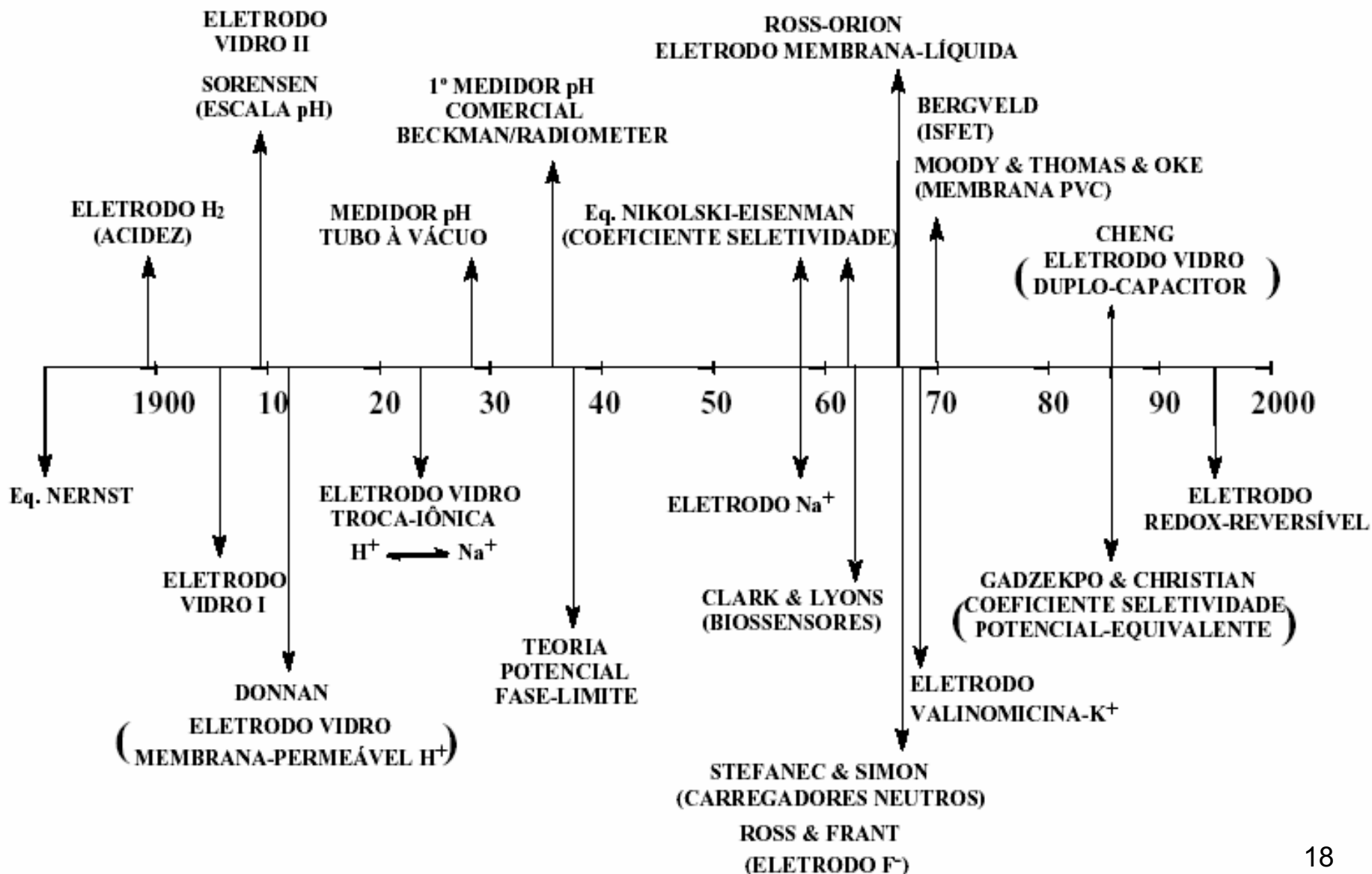


- Boa estabilidade química
- Não devem ser usados em soluções que contenham:
  - Proteínas, sulfitos, brometos, iodetos ou qualquer outro material que complexa com a prata encontrada na solução
- Agentes redutores fortes também devem ser evitados porque podem reduzir

primeira técnica →

métodos potenciométricos

# Cronologia do desenvolvimento da potenciometria



# Medidas Potenciométricas

- Medidas potenciométricas são feitas através das medidas de **potencial de equilíbrio**.

→ Medidas de potencial a corrente zero  
**(NÃO SE APLICA CORRENTE)**

Por definição estes potenciais são função da **atividade das espécies** em solução e são determinados através da **equação de Nernst**.

EQUAÇÃO DE NERNST

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[R]}{[O]}$$

$$E_{\text{ind}}$$



## 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:

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



# Potenciometria

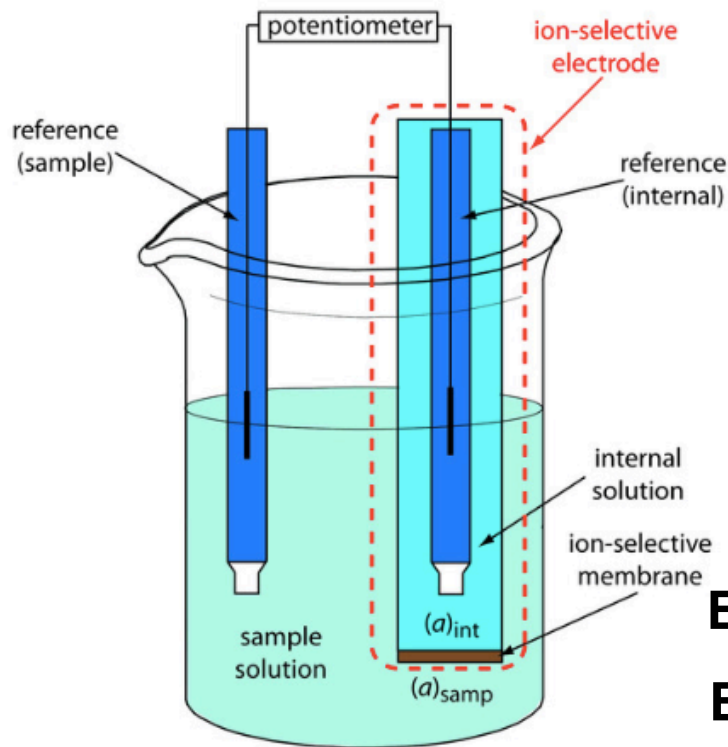
Métodos potenciométricos de análise baseiam-se na medida do potencial de uma cela eletroquímica na ausência de corrente

utilizada para detectar ponto final de titulações (titulações potenciométricas), ou para determinação direta de um constituinte em uma amostra, através da medida do potencial de um eletrodo íon-seletivo

equipamento simples e barato, constituído de um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo para leitura do potencial

# Sensor = Célula potencimétrica

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



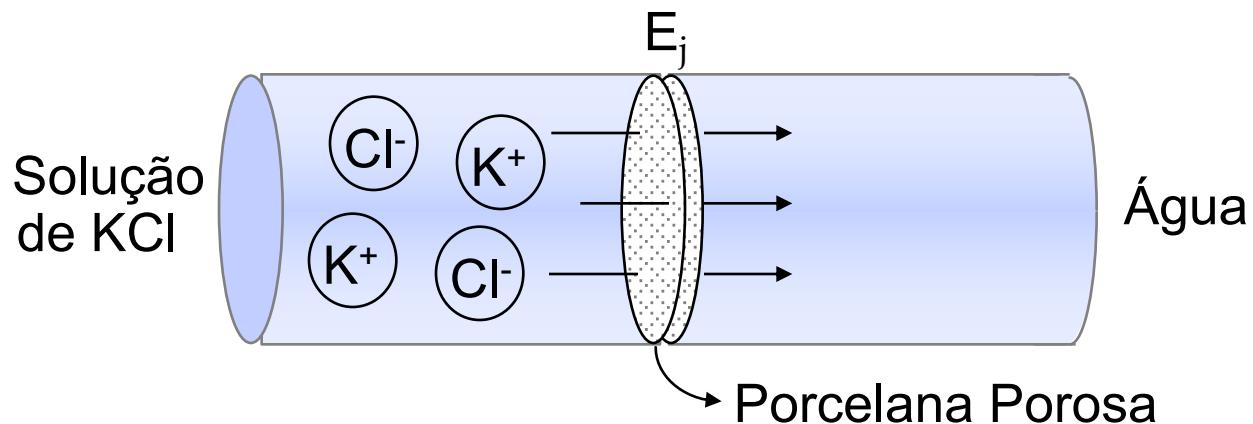
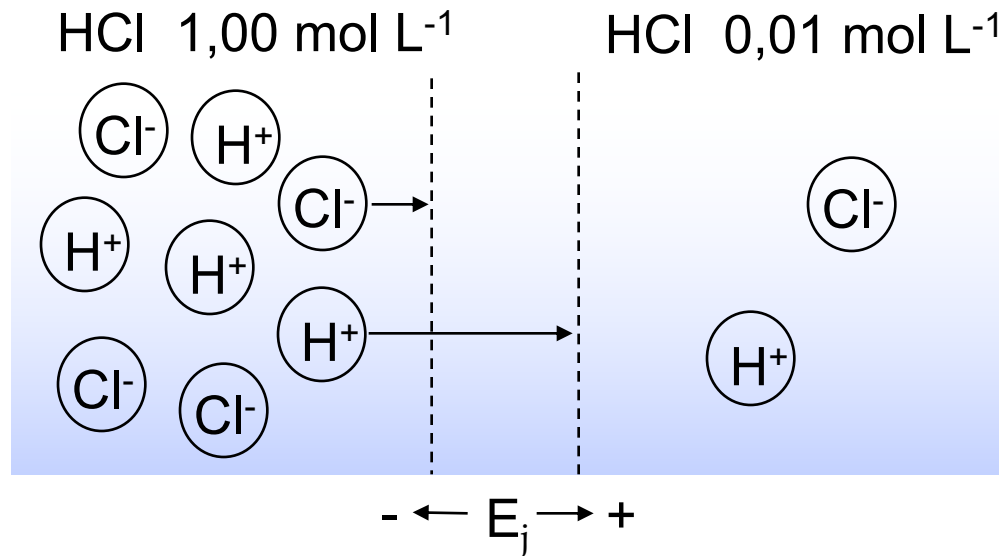
$E_{\text{Ref}}$  → potencial do eletrodo de referência

$E_j$  → potencial de junção líquida

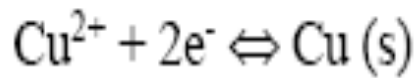
$E_{\text{ind}}$  → potencial do eletrodo indicador

# Potencial de Junção Líquida

Formado na interface entre duas soluções de diferentes eletrólitos



Qual o potencial medido quando um eletrodo de cobre do primeiro é imerso em uma solução de cobre  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_{\text{ref}} = \text{ECS} = E^{\circ} = 0,268 \text{ V}$  ( $E^{\circ}_{\text{Cu}} = 0,518 \text{ V}$ )



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

$$E_{\text{cel}} = 0,4588 - 0,268 + 0$$

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

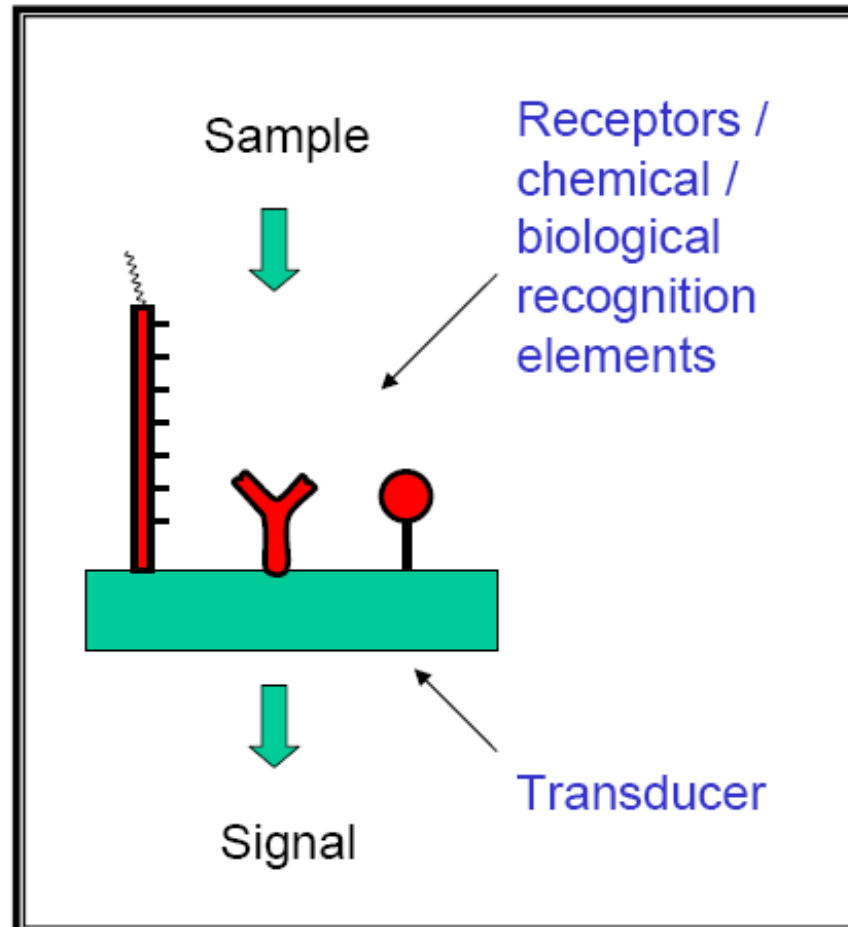
$$E_{\text{ind}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{0.0592}{2} p\text{Cu}$$

$$(p\text{Cu} = -\log a_{\text{Cu}^{2+}})$$

$$E_{\text{ind}} = 0,4588 \text{ V}$$

$$E_{\text{cel}} = 0,191 \text{ V vc ECS}$$

# electrodo indicador



# TIPOS DE ELETRODOS

## ELECTRODOS DE REFERENCIA

- \* Electrodo Normal de Hidrógeno
- \* Electrodo de Plata / Cloruro de Plata
- \* Electrodo de Calomelanos

## ELECTRODOS INDICADORES

- \* Electrodos metálicos
  - 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup> Clase
  - Oxido-Reducción
- \* Electrodos de Membrana
  - Electrodo de vidrio
  - Electrodo de estado sólido o precipitado
  - Electrodos de membrana líquida
  - Electrodos sensores de gases
  - Electrodos enzimáticos y biomembranas

# Eletrodo indicador Metálico: Primeiro tipo

- **sensor do primeiro tipo apresenta uma reação única, simples e reversível**  
(representada pela equação de Nernst)
- **Neste tipo de sensor uma única reação está envolvida para a determinação do potencial**
- **um eletrodo metálico puro em equilíbrio direto com o cátion deste metal**



Pouco utilizado: pouco seletivo (respondem a outros cátions presentes na solução que podem ser reduzidos); podem dissolver em meio ac./básico; podem ser facilmente oxidados em algumas soluções

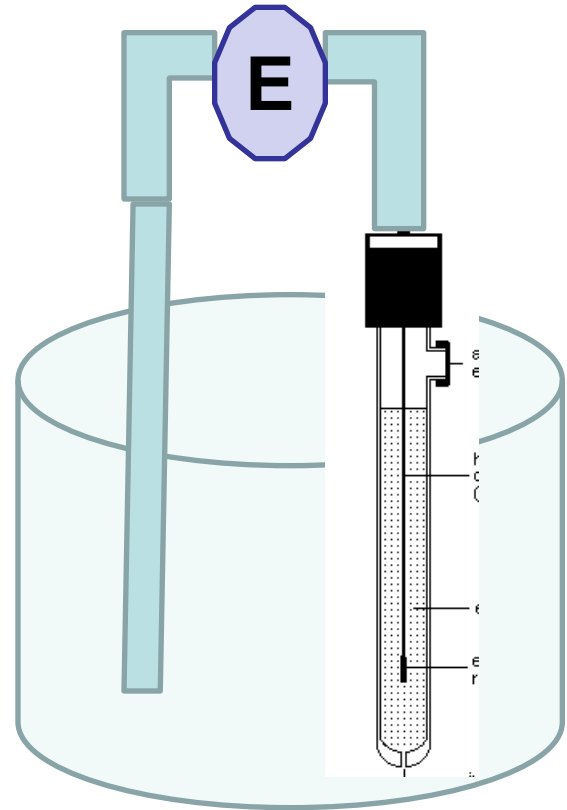
# Determinação de prata → Ag

- O eletrodo **INDICADOR** para este tipo de determinação é um fio de prata.

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



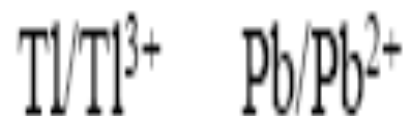
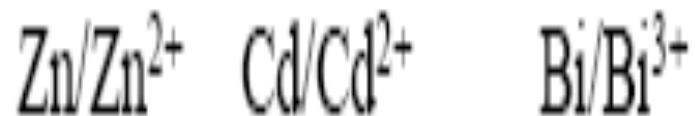
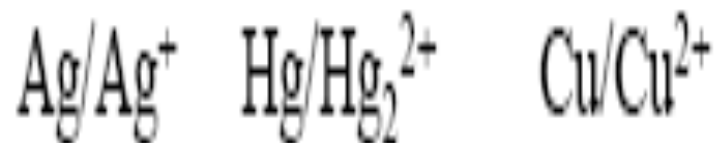
Fio de prata





# Eletrodo tipo 1

• Sistemas cuja utilização é conhecida:



• Sistemas pouco utilizados porque:

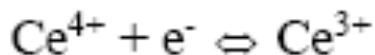
- São pouco selectivos
- Os eléctrodos metálicos (Zn, Cu) só podem ser utilizados em soluções neutras ou básicas
- Alguns metais são facilmente oxidáveis
- Em muitos casos o declive de  $E_{\text{ind}}$  vs  $pX$  não é o esperado (Ni, Co, Fe, Cr)

# exercício

- Eletrodo do segundo e terceiro tipo
- estudar definição e exemplos
- entrega na próxima aula.

# Eletrodos indicadores redox / INERTES

- platina, ouro, paládio e outros metais inertes são freqüentemente utilizados como eletrodos indicadores dos pares de oxidação e redução.
- Exemplo eletrodo de platina imerso em uma solução contendo Ce(III) e Ce(IV).



$$E_{ind} = E_{\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}}^0 - 0.0592 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}}$$



# Eletrodos indicadores (seletivos) de MEMBRANA

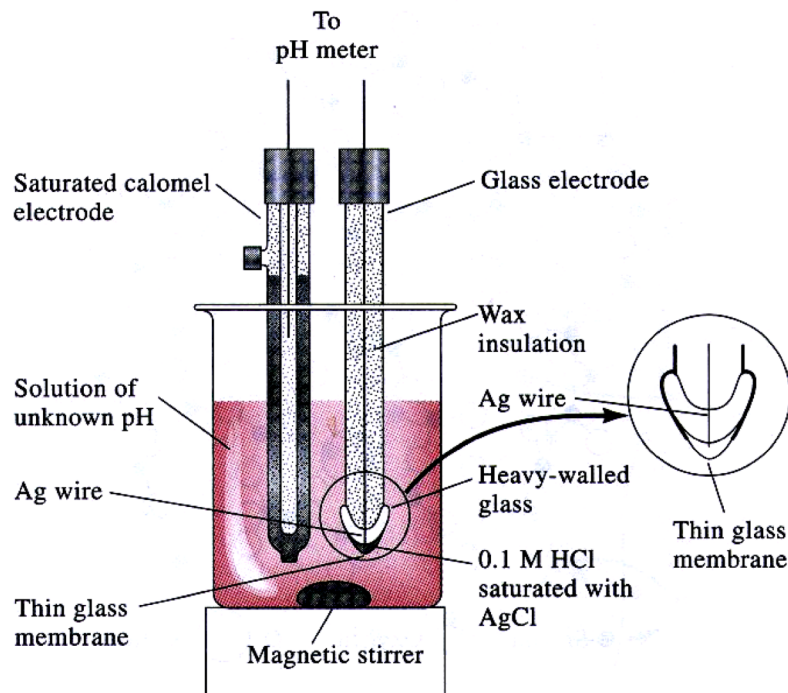
## A- Membranas Cristalinas:

- 1- monocristal ( ex.  $\text{LaF}_3$  para  $\text{F}^-$ )
- 2- policristalinos ou cristal misto (  $\text{Ag}_2\text{S}$  para  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{S}^{2-}$ )

## B- Membranas Não Cristalinas:

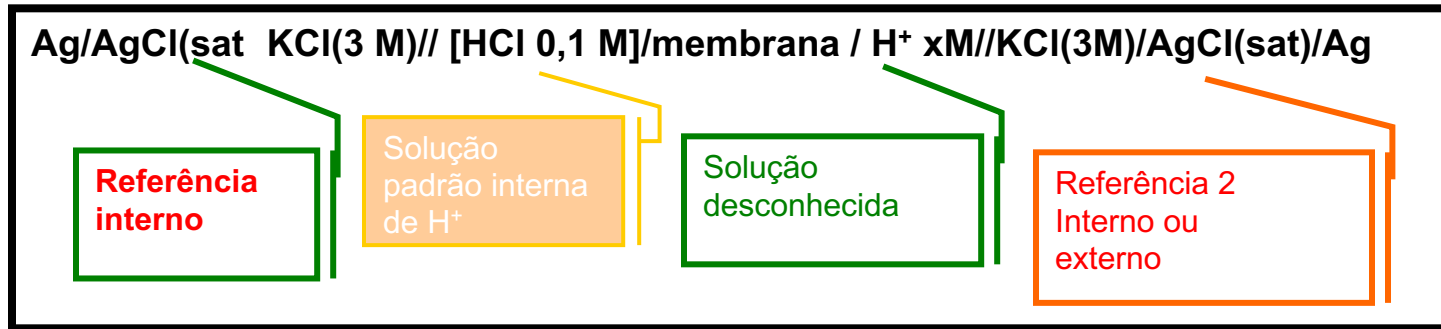
- 1- **vidros** (silicatos para  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ )
- 2- líquidos (líquido de troca iônica para  $\text{Ca}^{2+}$ )
- 3- líquidos em polímeros rígidos (matriz de cloreto polivinílico para  $\text{Ca}^{2+}$ )
- 4- eletrodo metálicos
- 5- eletrodos de precipitado
- 6- eletrodos enzimáticos

# O eletrodo de pH (sensor de $H^+$ ): eletrodo não cristalino

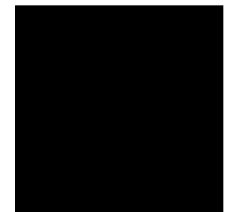
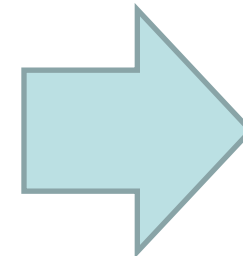
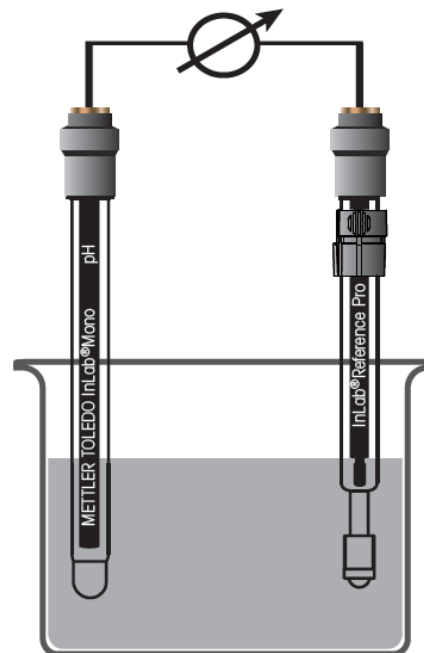
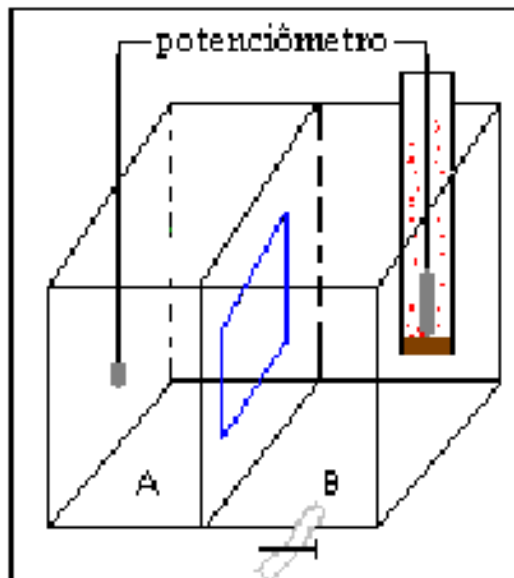


- (Kremer e Harber -1909).
- 1930 → medidas de potencial através de uma membrana de vidro
- O vidro é constituído principalmente de silicatos e é permeável a  $H^+$ ,  $Na^+$  e  $K^+$ .
- 1960 → desenvolvimento de vidros seletivos para vários outros cátions e ânions (  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $F^-$  e  $NO_3^-$ ,  $CN^-$ , etc).

# Esquema para medidas de pH



Ag | AgCl | KCl (3M) : solução de estudo | membrana | HCl (0,1M) | AgCl | Ag



# Eletrodo combinado = Célula potenciométrica

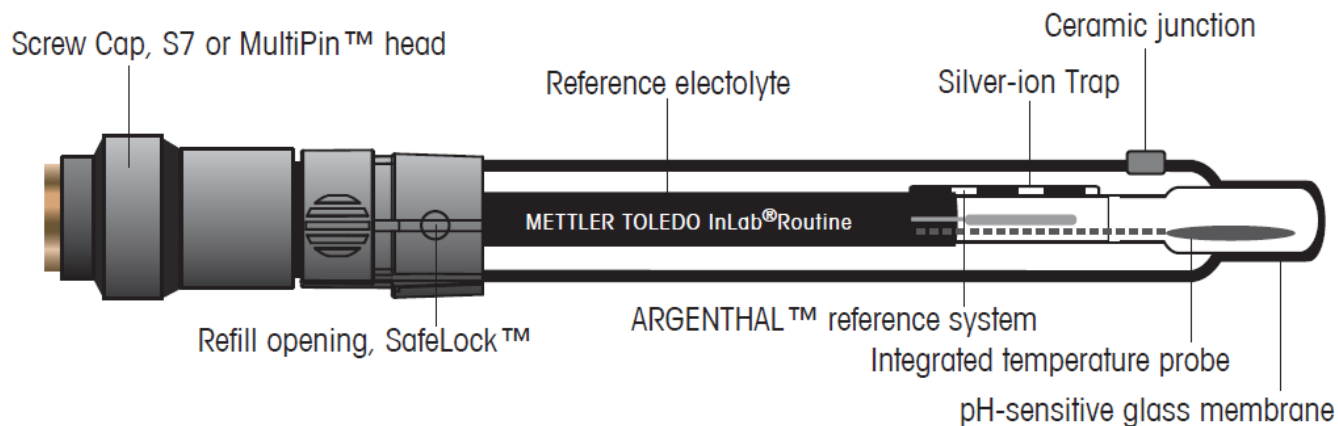
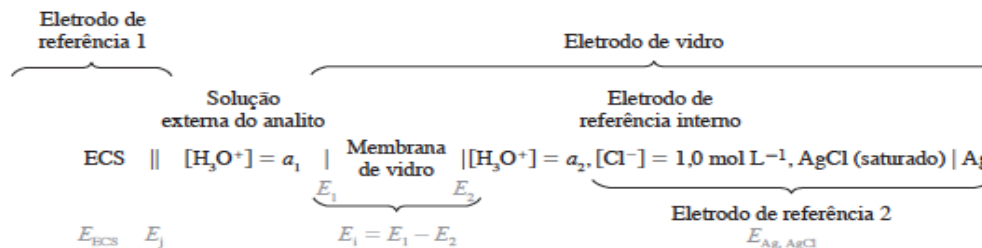


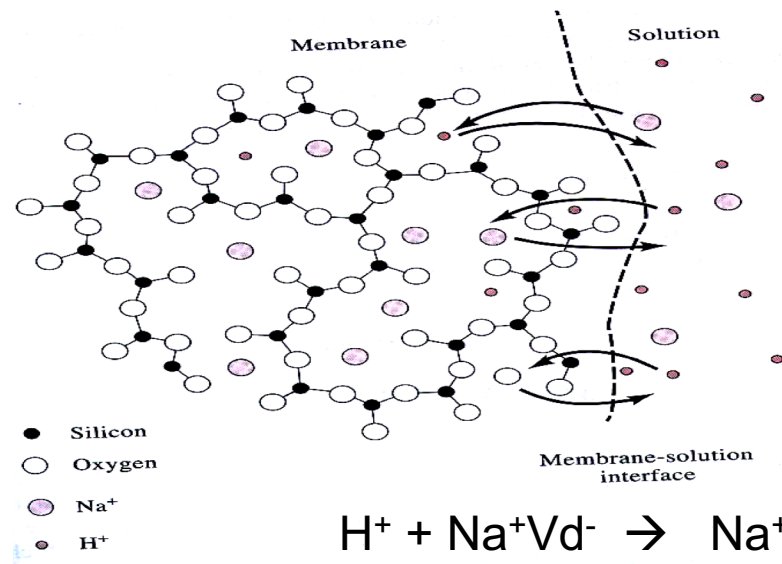
Figure 11. Typical combination pH electrode with inner pH sensor and outer reference element.



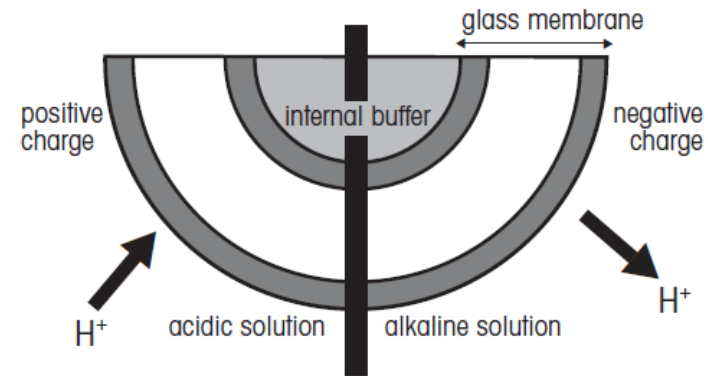
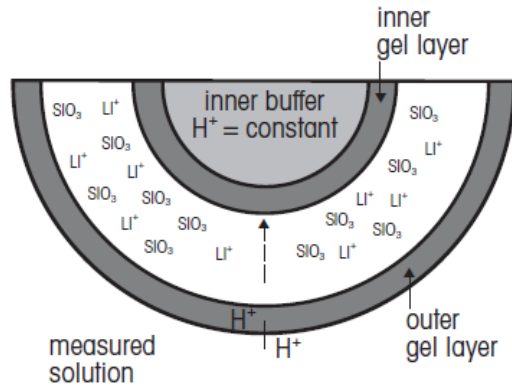
**Figura 21-10** Diagrama de uma célula de vidro/calomelano para a medida do pH.  $E_{\text{ECS}}$  é o potencial do eletrodo de referência;  $E_j$ , o potencial de junção;  $a_1$ , a atividade dos íons hidrônio presentes na solução do analito;  $E_1$  e  $E_2$  representam os potenciais dos dois lados da membrana de vidro;  $E_1$  refere-se ao potencial da interface; e  $a_2$  corresponde à atividade dos íons hidrônio na solução de referência interna.

# Corning 015

- 22% Na<sub>2</sub>O
- 6% CaO
- 72% SiO<sub>2</sub>



Sol.      Vidro      sol.      vidro



- glass membrane (0.2–0.5 mm)
- gel layer ca. 1000 Å (10<sup>2</sup> nm)

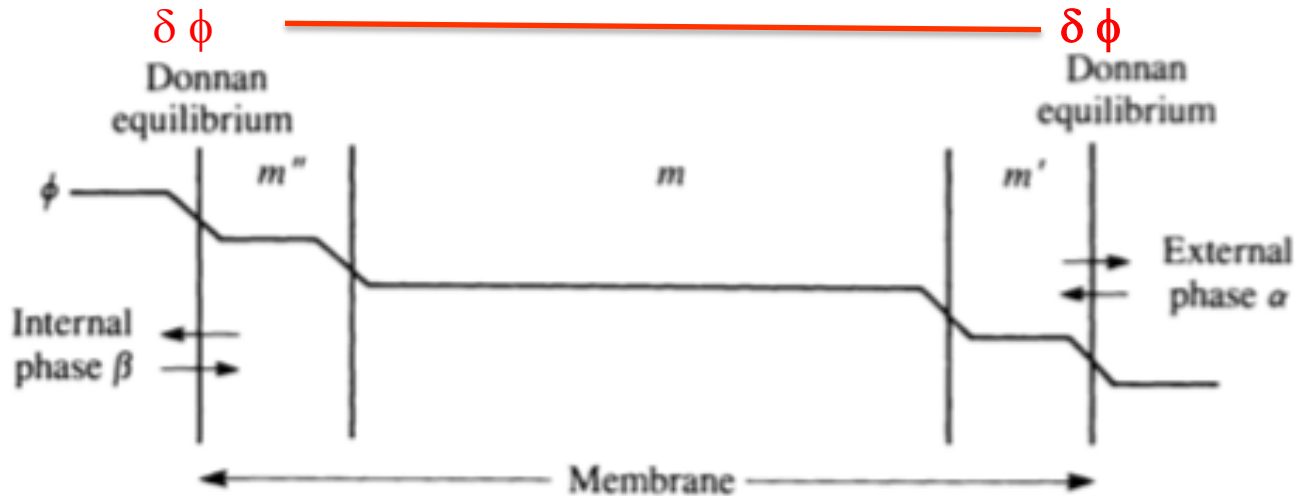


# Membrana hidratada 50 nm

potential is given by

$$E_m = (\phi^\beta - \phi^{m''}) + (\phi^{m''} - \phi^m) + (\phi^m - \phi^{m'}) + (\phi^{m'} - \phi^\alpha) \quad (13.11)$$

The first and last terms are differences of interfacial potential originating



**Fig. 13.3.** Model of transport through a glass membrane:  $m'$  and  $m''$  are hydrated layers, and  $m$  the interior of the membrane.

# O processo da medida de pH

- troca de íons sódio do interior do vidro, até aproximadamente uma espessura de 50 nm por íons  $H^+$  solução.
- $H^+ + Na_v \rightleftharpoons Na^+ + H_v$
- Vidros não higroscópicos não apresentam propriedades pH dependentes.

- A escala de pH é uma série que expressa o grau de acidez da solução.
- Sorensen → termo pH e definiu a seguinte escala:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

- Nas medidas de potencial o termo correto é a atividade dos íons  $\text{H}^+$  e portanto por definição temos que:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

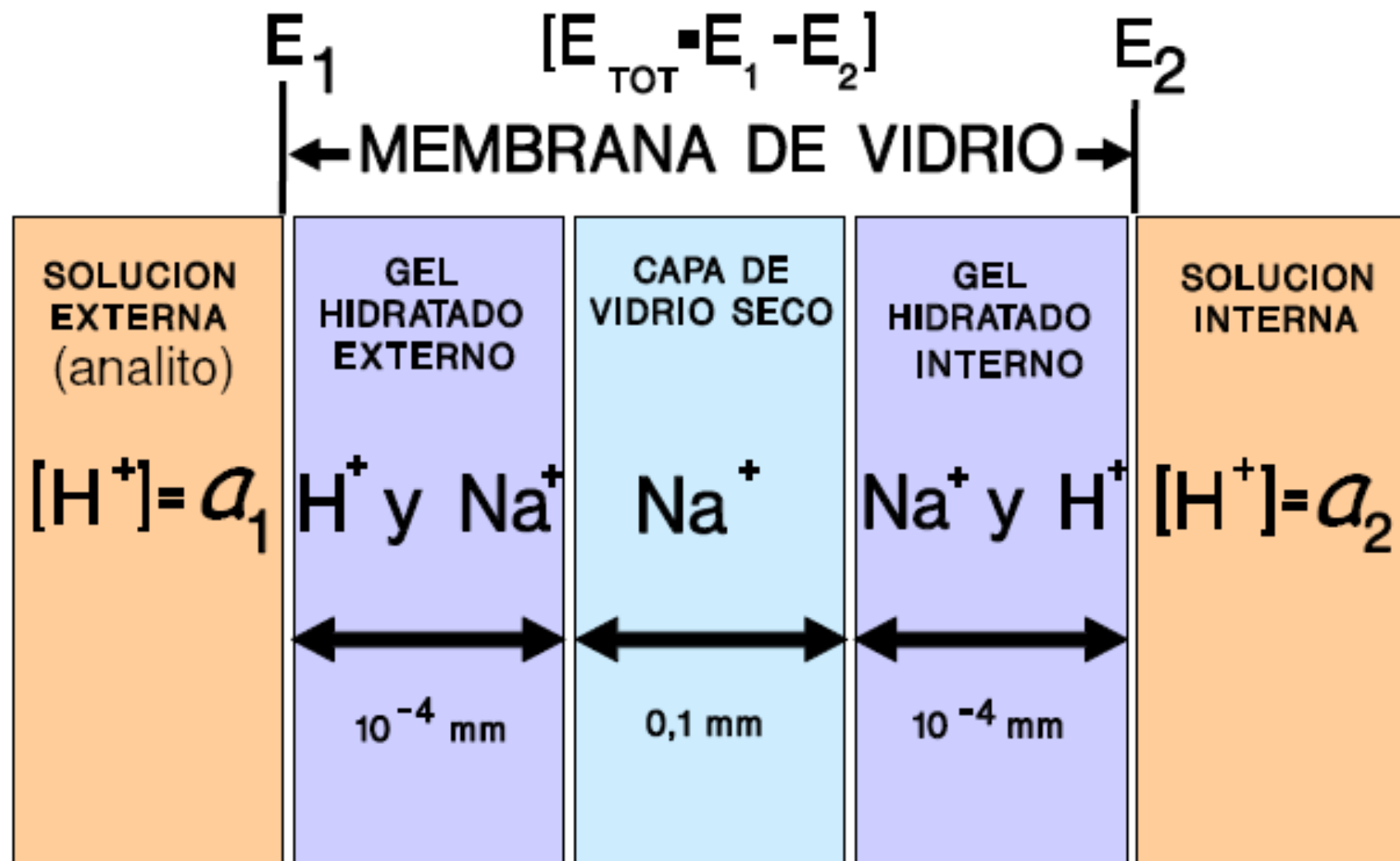
$$a_{\text{H}^+} = f_{+}[\text{H}^+]$$

- A relação entre a concentração de íons  $\text{H}^+$  e o potencial é definido por Nernst:

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \log [\text{H}^+] \quad \text{ou } 0,059/n \text{ para } 25^{\circ}\text{C}$$

- Esta equação estabelece que para um sistema reversível que segue a lei de Nernst o potencial deslocará 59,1 mV por unidade de pH.

## Diferencia de potencial en una membrana de vidrio



Fuerza electromotriz en la celda de medida de pH

$$E_{FIN} = Q + 0,0592 \log \frac{a_{1H^+}}{a_{2H^+}}$$

$$Q = E_{INT} + E_{EXT} + E_J + E_{AS}$$

$$E_{FIN} = L + 0,0592 \log a_{1H^+}$$

$$pH = -\log a_{H^+}$$

$$E_{FIN} = L - 0,0592 pH$$

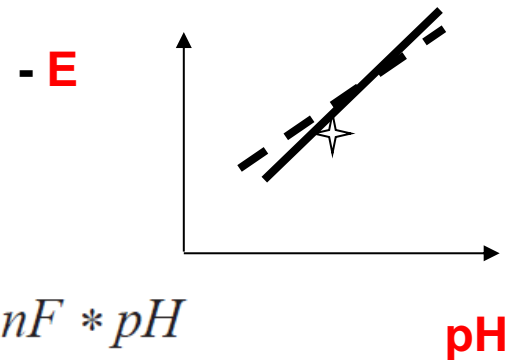
# potencial assimétrico

- O potencial assimétrico varia constantemente, os principais fatores para esta variação são:
  - **tensão na membrana de vidro**
  - **ataques químicos e mecânicos na superfície**
  - **depende da composição do vidro**
- **A calibração do eletrodo de pH fornece ao equipamento o valor do potencial assimétrico. Portanto, é de crucial importância calibrar sempre o eletrodo de vidro antes de efetuar as medidas potenciométricas.**

# Modos de calibração de eletrodo

- Um ponto de calibração significa assumir que o potencial varia linearmente com a atividade.

$$E = L - 0.0591 \text{ pH}$$



$$E = E_0 + 2.3RT / nF * \log [H_3O^+] = E_0 + 2.3RT / nF * \text{pH}$$

$$\text{Slope} = 2.3RT / nF$$

*Offset = Should be 0 mV at pH 7.00*

$$\text{pH}^1 = \text{pH}_{\text{tampão}} + (E_{\text{tampão}} - E_1) / 0,0591$$

# Correção feita pela dupla calibração

- O método de dois pontos de calibração dá uma medida próxima à verdadeira uma vez que define com precisão a inclinação real da reta S.

$$pH_1 = pH_{\text{tampão}} + (E_{\text{tampão}} - E_1) / S$$

- A escolha dos pontos da reta deve ser tal que a faixa de tampão escolhida fique próxima ao pH da amostra: Amostras ácidas → padronizar com tampões 7,0 e 4,0
- Amostras básicas → tampão 7,0 e 9,0.

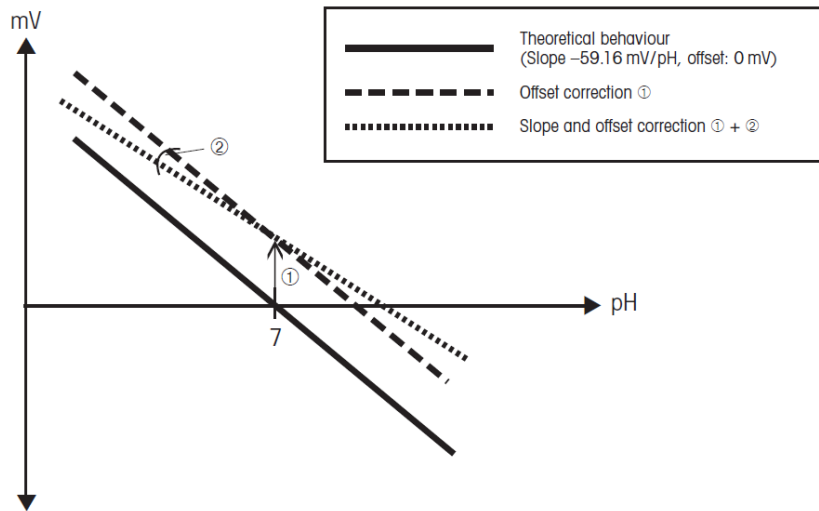
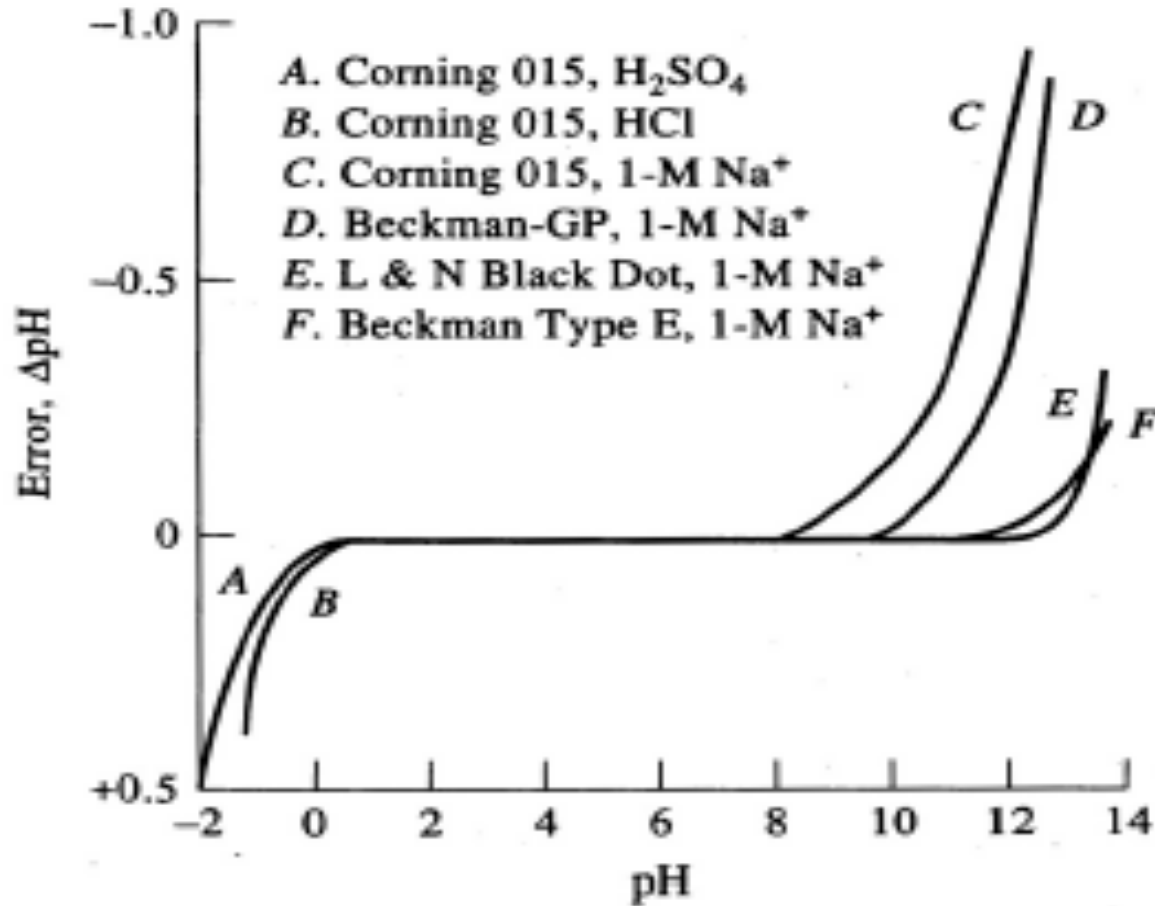


Figure 13. Correlation between mV value measured by pH electrode and pH value in sample.



# Erros na medida de pH



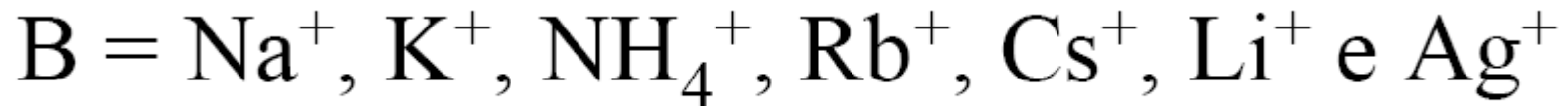
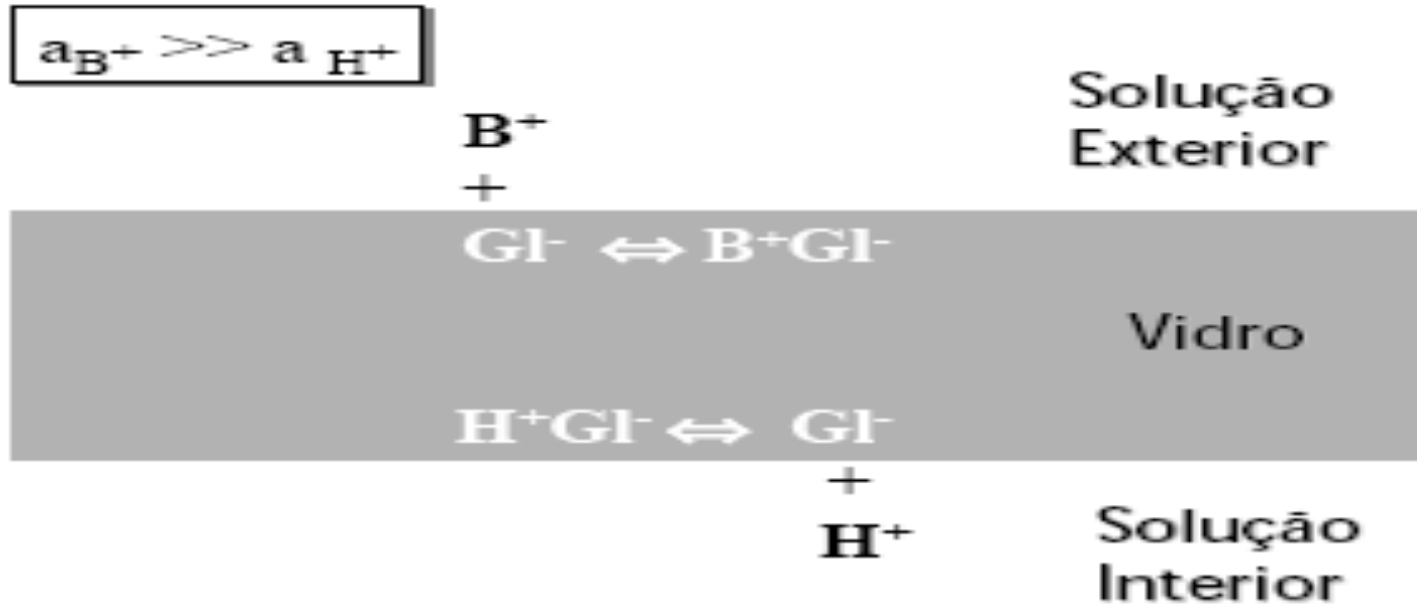
# ERROS que afetam as medidas de pH

## ⇒ ERRO ALCALINO:

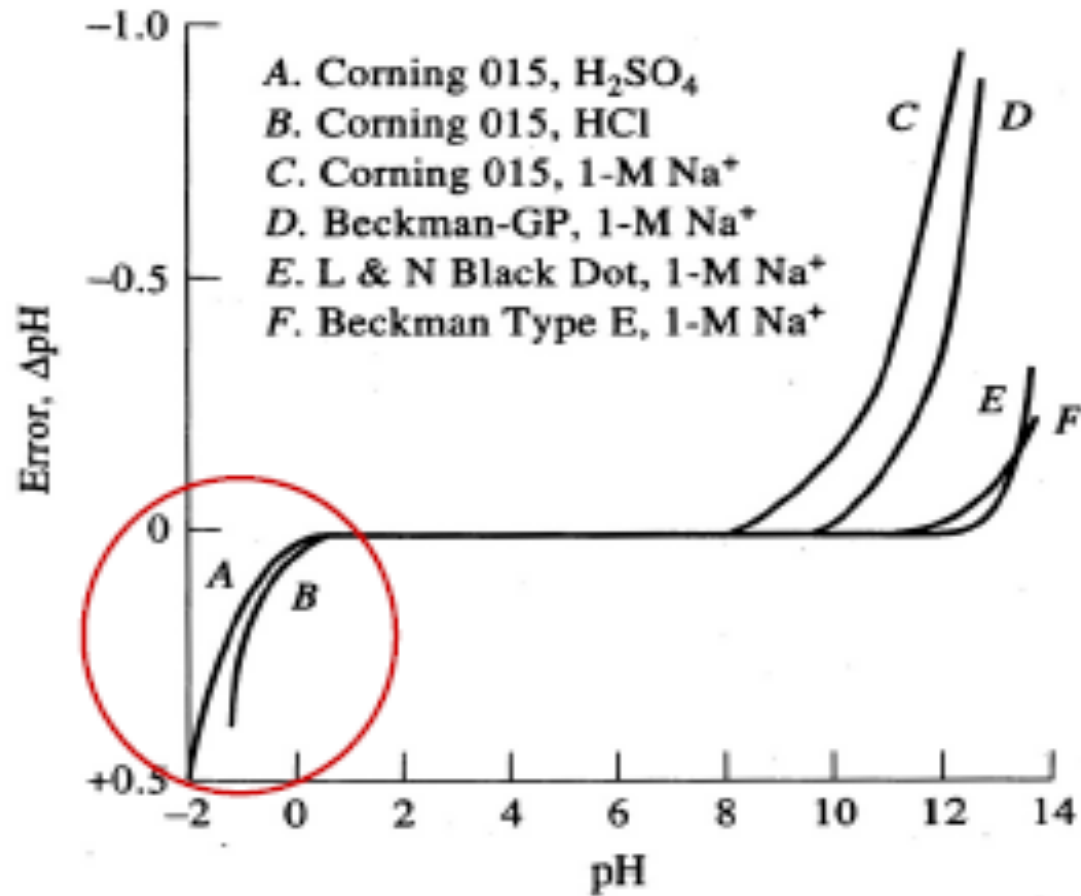
- Vidros comuns tornam-se sensíveis aos metais alcalinos ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) e dão valores menores de pH que o valor real acima de pH 9.
- pH > 9 com alta concentração de cátion alcalino a membrana começa a responder para íons sódio além de prótons. Fica claro através deste processo que nestas condições a troca entre a membrana e a solução será incompleta e o eletrodo indicará um potencial maior (pH menor) que o valor real.
- Valores típicos para eletrodos de pH modernos apresentam coeficiente potenciométrico de seletividade ( $K_{ij}^{\text{pot}}$ ) na ordem de  $10^{-12}$ .

$$E = \text{constante} + 0,0592 \log (a\text{H}^+ + K^{\text{pot}} a\text{Na}^+)$$

# Erro alcalino



# Erro ácido



## ⇒ ERRO ÁCIDO:

- Valores de pH tendem a ser maiores em solução muito ácidas (pH < 0,5).
- Em soluções muito ácidas pode ocorrer ataque na superfície do vidro (corrosão química). O coeficiente de atividade dos íons hidrogênio pode levar a desvios do potencial de forma oposta ao erro alcalino.
- A magnitude deste erro não é reprodutível e desconhecida. De uma forma geral todos os eletrodos de íons seletivos tendem a apresentarem desvios em altas atividades de H<sup>+</sup>.

## Outros tipos de erros:

- **Desidratação:** Desidratação da membrana pode causar erro na performance do eletrodo.
- **Erros em soluções de baixa força iônica. Potencial de junção.** Observa-se erros de 1 ou 2 unidades de pH quando a força iônica da solução é muito baixa.
- **Amostra de águas de lago, rios.** A fonte do erro é devido ao potencial de junção líquida que não é reprodutível.
- **Erro no pH do tampão padrão.** Qualquer imprecisão no tampão de calibração irá afetar diretamente as medidas de pH. A ação de bactérias em tampão orgânicos é muito comum e causam alteração do pH do tampão. (validade).

# Eletrodos íons-seletivos de membrana cristalina

- Da existência do erro alcalino surgiram duas conseqüências:
  - Primeiro foram desenvolvidos eletrodos de vidro com alta seletividade onde erro alcalino é mínimo (ocorre somente a troca de prótons na camada de gel).
  - A segunda conseqüência é que foram desenvolvidos outros tipos de eletrodos que são seletivos para outros cátions diferentes do H<sup>+</sup>.

Íon a ser determinado	Membrana sólida	Interferentes
F <sup>-</sup>	LaF <sub>3</sub>	OH <sup>-</sup>
Cl <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> <sup>-</sup>	AgCl	Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Br <sup>-</sup>	AgBr	I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> <sup>-</sup>
I <sup>-</sup>	AgI	CN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> <sup>-</sup>

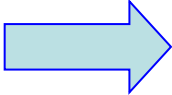
# O eletrodo de Fluoreto



- incorporar pequenos cristais em plástico, matriz inerte de cloreto de polivinil (PVC) ou borracha de silicone, grafite ou resina epóxi condutora. Em todos os casos resulta de uma matriz flexível e mais resistente que o monocristal.



$\text{Ag/AgCl(s)/F}^-(0,1 \text{ M}), \text{Cl}^-(0,1 \text{ M}) / \text{LaF}_3(\text{s}), \text{EuF}_2(\text{s}) / \text{amostra/ECS}$

A fem é dada por:   $E = k - 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{\text{F}^-}$

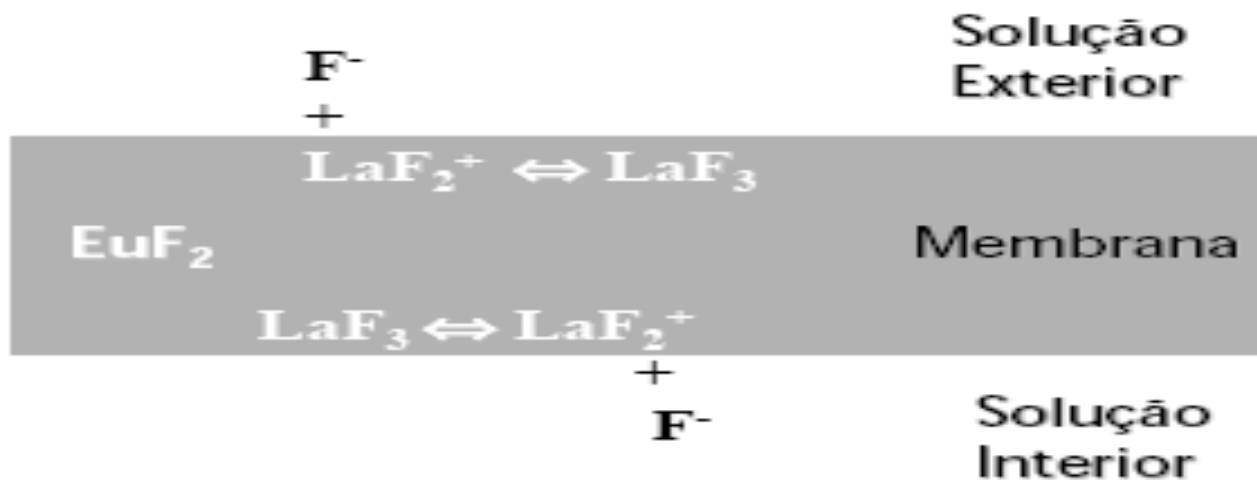
A 25 ° C

$$E = k - 0,0591 \log a_{\text{F}^-}$$

- A curva de calibração permite determinar  $\text{F}^-$  entre 1 M até de  $10^{-6}$  M
- Interferente apreciável é o íon  $\text{OH}^-$



# A dupla camada elétrica



$$\begin{aligned} E_{ind} &= K - 0.0592 \log a_{\text{F}^-} \\ &= K + 0.0592 pF \end{aligned}$$

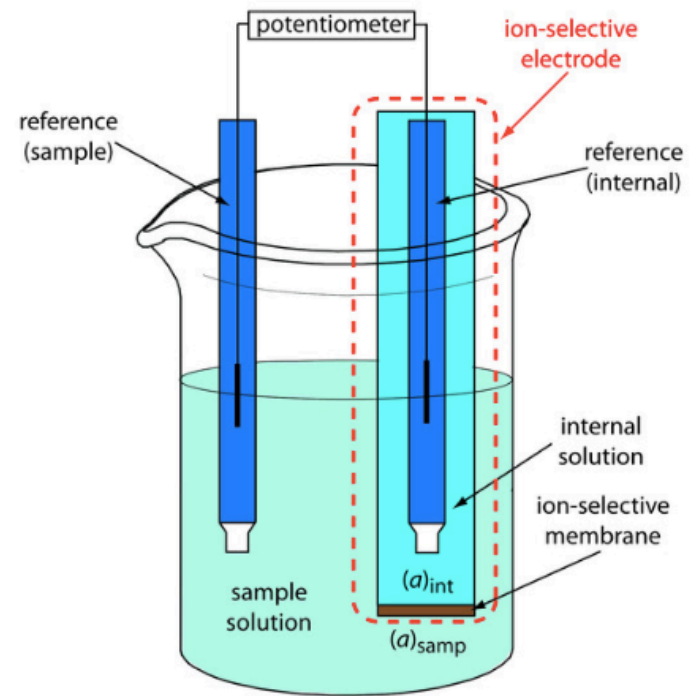
POTENCIAL surge devido diferença de potencial na dupla camada elétrica

# Resumo aula 1

- Definição:  $E_T$ ;  $E_{ind}$ ;  $E_{ref}$ ,  $E$  auxiliar
- Tipo de amostras
- Potenciometria  $\rightarrow E = fConc (i=0)$
- Tipos de eletrodos
- Eletrodo pH e Fluoreto

# Métodos Potenciométricos

## Potenciometria Direta



# Métodos Potenciométricos

## Potenciometria direta

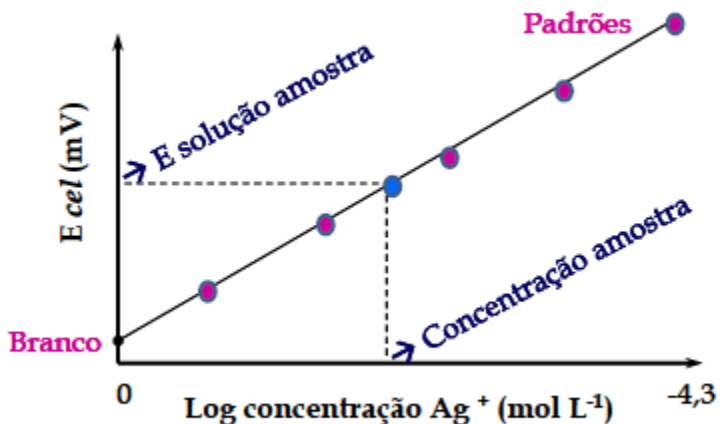
### Métodos de calibração:

- Curvas de calibração para medidas de concentração:
  - Um modo óbvio de corrigir medidas potenciométricas para obter resultados em termos de concentração. A única limitação é conseguir que a composição dos padrões seja idêntica ao da solução a ser analisada.
- Método de adição de padrões:
  - Quando é praticamente impossível imitar a matriz da amostra e esta introduz um erro na determinação, aplica-se o método de adição de padrões para minimizar o efeito da matriz. Considera-se, no entanto, que cada adição não altera significativamente a força iônica, nem o coeficiente de atividade do analito e tampouco o potencial de junção.

# Métodos de análise da [ ]

$$E = k + B \cdot 0,0591 \log a_{\text{Ag}^+}$$

- 1: Curva padrão para cátions



**Coef = 59,1 mV (T = 25 °C)**

# Métodos Potenciométricos

## Potenciometria direta

### Métodos de calibração:

- Curvas de calibração para medidas de concentração:

**Exemplo:** Um eletrodo seletivo para  $\text{Ca}^{2+}$  foi imerso em uma série de soluções-padrão cuja força iônica foi mantida constante.

[Ca], mol/L	E, mV
$3,38 \times 10^{-5}$	-74,8
$3,38 \times 10^{-4}$	-46,4
$3,38 \times 10^{-3}$	-18,7
$3,38 \times 10^{-2}$	10,0
$3,38 \times 10^{-1}$	37,7

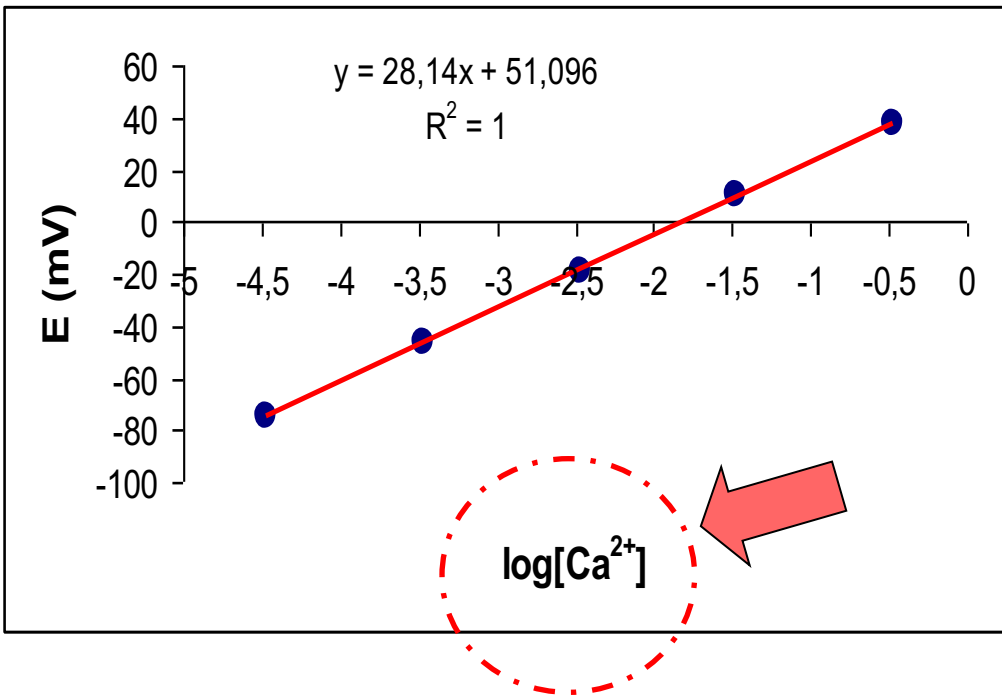
- a) Construa a curva de calibração e determine a  $[\text{Ca}^{2+}]$  para uma amostra que fornece uma leitura de -22,5 mV.
- b) Determine a sensibilidade do método.

# Métodos Potenciométricos

## Potenciometria direta

### Métodos de calibração:

- Curvas de calibração para medidas de concentração:



$$Y = mx + b$$

a) leitura de -22,5 mV,

$$-22,5 = 28,14x + 51,096$$

$$X = (-22,5 - 51,096) / 28,14 = -2,615$$

$$[Ca^{2+}] = 10^{-2,615} = 2,43 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

b) A sensibilidade do método é a inclinação da curva de calibração

# Métodos Potenciométricos

## Potenciometria direta

### Vantagens:

- Alta sensibilidade (ex.: análise de potássio - LQ 0,039  $\mu\text{g/mL}$  com eletrodo seletivo e 0,5  $\mu\text{g/mL}$  por fotometria de chama);
- Podem ser utilizados em soluções de redutores e oxidantes;
- Grande faixa de resposta linear;
- Não destrutivo;
- Não contaminante;
- Tempo de resposta curto;
- Não é afetado por cor ou turbidez;
- Facilidade de automação e construção de acordo com a necessidade (forma, tamanho, finalidade).



# Métodos Potenciométricos

## Potenciometria direta

### Desvantagens/Limitações:

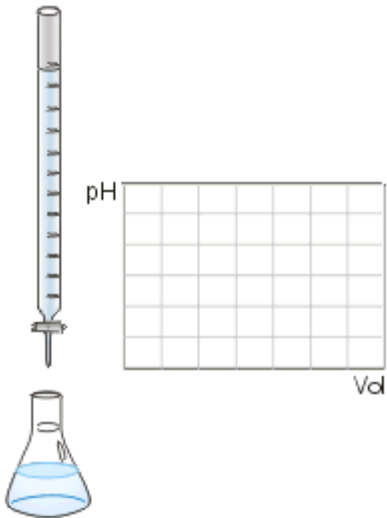
- Forte dependência com força iônica do meio;
- Interferências e envenenamento de eletrodos;
- Erro de precisão frequentemente  $> 1\%$ ;
- Obstrução por proteínas e outros (resp. lenta);
- Alguns eletrodos são frágeis e não podem ser guardados por muito tempo.

Species	Type <sup>a</sup>	Concentration Range(M)	pH Range	Interferences
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	L	10 <sup>-1</sup> to 10 <sup>-6</sup>	5-8	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
Barium (Ba <sup>2+</sup> )	L	10 <sup>-1</sup> to 10 <sup>-5</sup>	5-9	K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
Bromide (Br <sup>-</sup> )	S	1 to 10 <sup>-5</sup>	2-12	I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup>
Cadmium (Cd <sup>2+</sup> )	S	10 <sup>-1</sup> to 10 <sup>-7</sup>	3-7	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
Calcium (Ca <sup>2+</sup> )	L	1 to 10 <sup>-7</sup>	4-9	Ba <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
Chloride (Cl <sup>-</sup> )	S	1 to 5 × 10 <sup>-5</sup>	2-11	I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>
Copper (Cu <sup>2+</sup> )	S	10 <sup>-1</sup> to 10 <sup>-7</sup>	0-7	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>
Cyanide (CN <sup>-</sup> )	S	10 <sup>-2</sup> to 10 <sup>-6</sup>	10-14	S <sup>2-</sup>
Fluoride (F <sup>-</sup> )	S	1 to 10 <sup>-7</sup>	5-8	OH <sup>-</sup>
Iodide (I <sup>-</sup> )	S	1 to 10 <sup>-7</sup>	3-12	S <sup>2-</sup>
Lead (Pb <sup>2+</sup> )	S	10 <sup>-1</sup> to 10 <sup>-6</sup>	0-9	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
Nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	L	1 to 5 × 10 <sup>-6</sup>	3-10	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Nitrite (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	L	1 to 10 <sup>-6</sup>	3-10	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Potassium (K <sup>+</sup> )	L	1 to 10 <sup>-6</sup>	4-9	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
Silver (Ag <sup>+</sup> )	S	1 to 10 <sup>-7</sup>	2-9	S <sup>2-</sup> , Hg <sup>2+</sup>
Sodium (Na <sup>+</sup> )	G	Sat'd to 10 <sup>-6</sup>	9-12	Li <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Sulfide (S <sup>2-</sup> )	S	1 to 10 <sup>-7</sup>	12-14	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup>

<sup>a</sup>G = glass; L = liquid membrane; S = solid-state. Typical temperature ranges are 0-50°C for liquid-membrane and 0-80°C for solid-state electrodes.

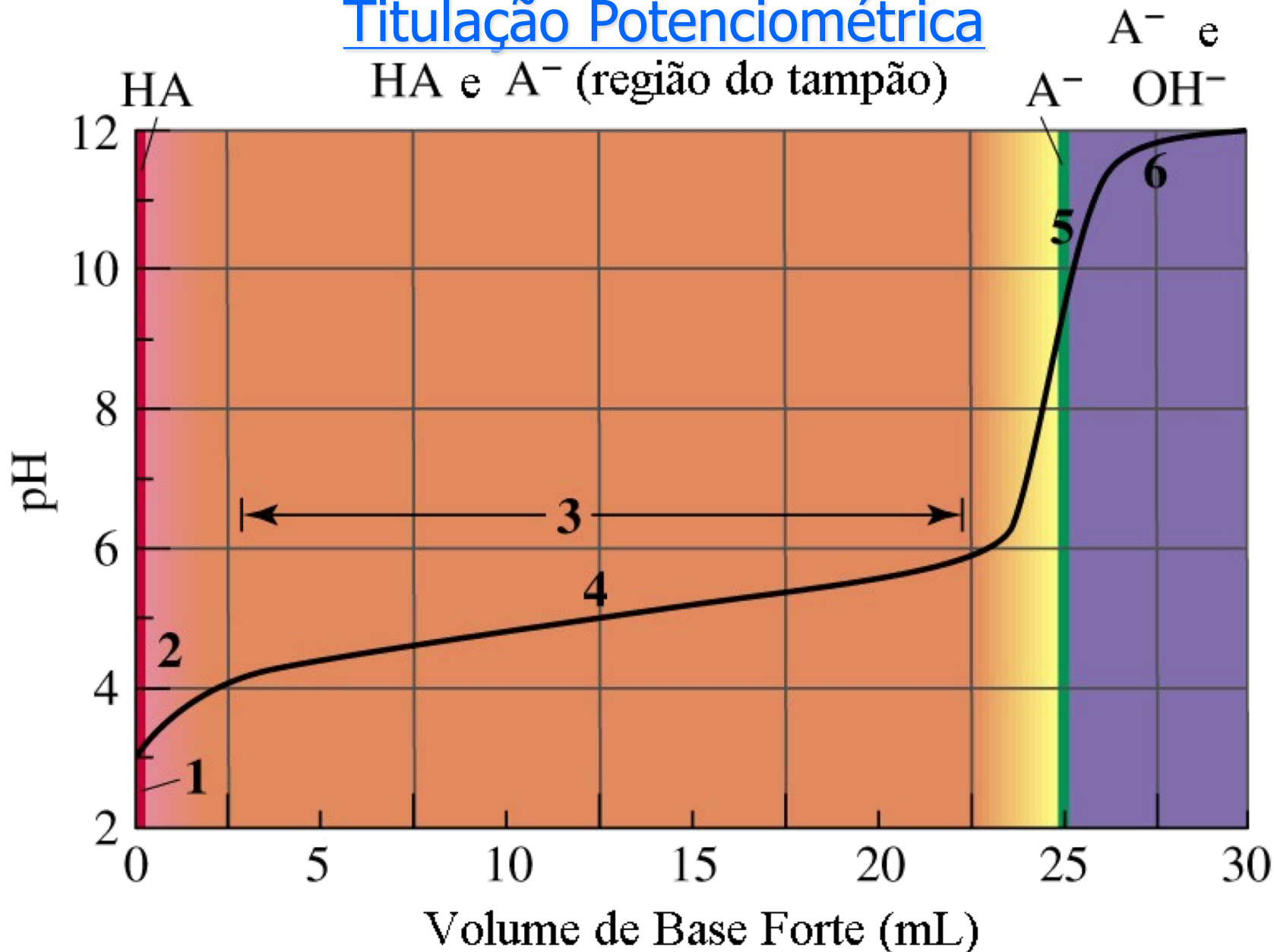
# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica



# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica

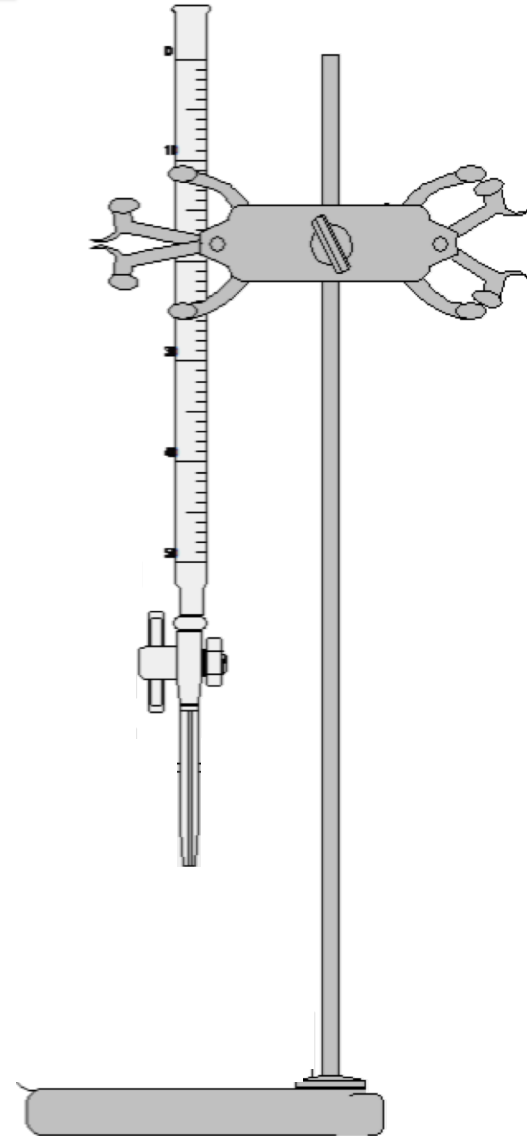


# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica

### TITULAÇÃO

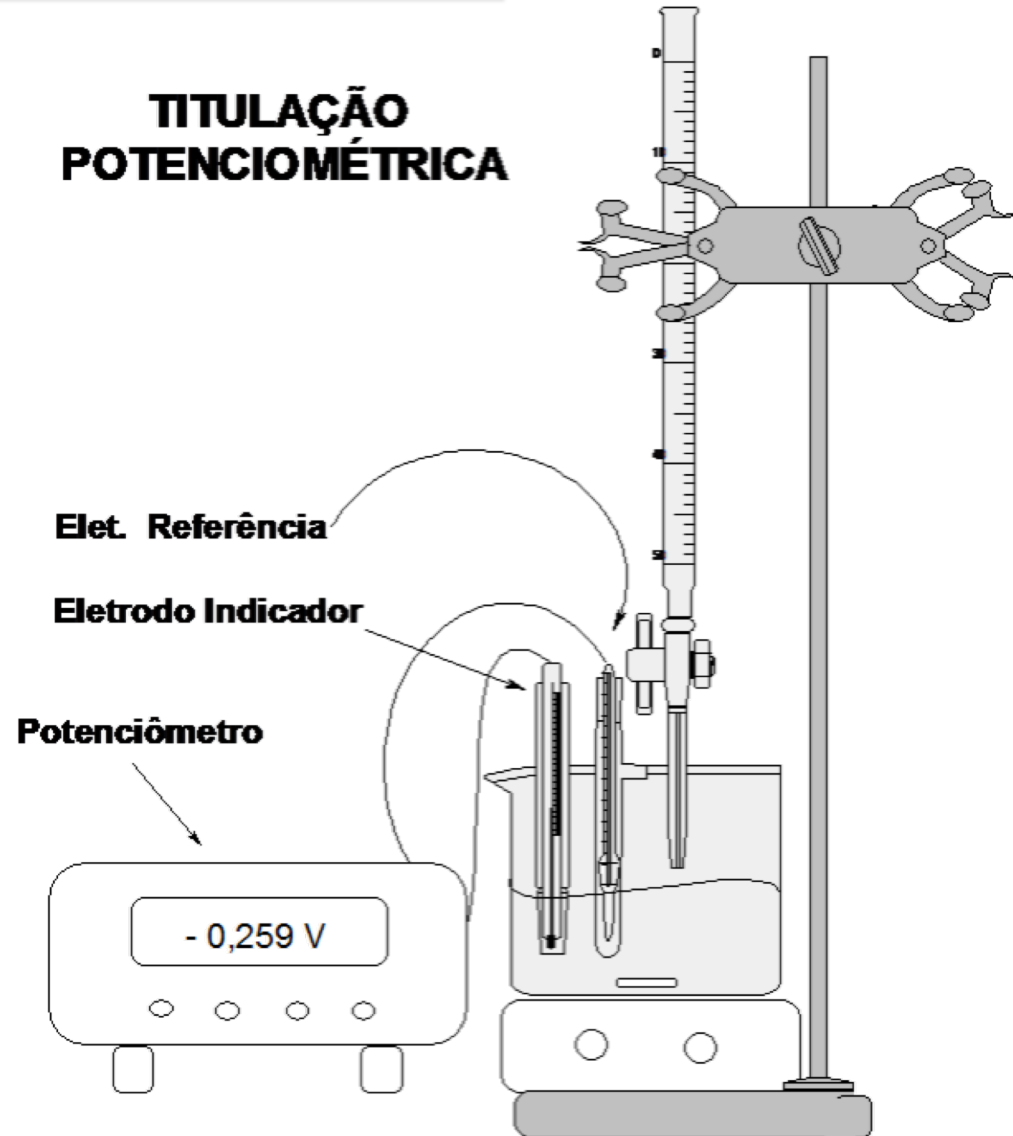
- 1) O que é necessário para realizar uma titulação?
- 2) O que é necessário para realizar uma titulação potenciométrica?



# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica

- 3) Que tipo de titulação pode ser realizada potenciometricamente?
- 4) Que tipo de informação podemos obter de uma titulação potenciométrica?



# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica

### Aplicabilidade:

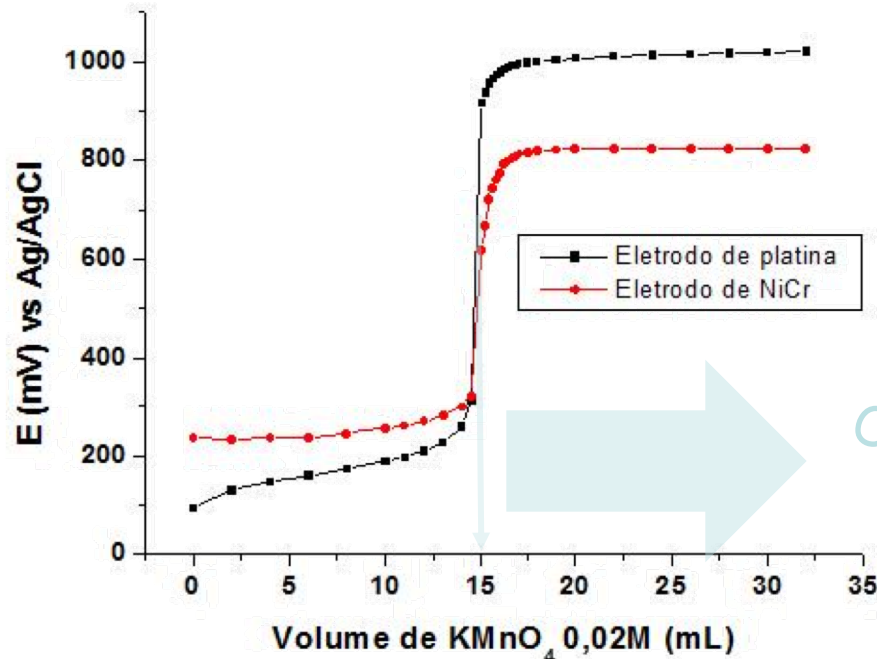
- **Titulações ácido-base;**
  - AAs x NaOH ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ )
- **Titulações de precipitação;**
  - $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)}$
- **Titulações complexométricas;**
  - $\text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CuY}^{2-}$
- **Titulações de oxirredução (eletrodo inerte).**
  - $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$

O eletrodo indicador sempre deverá ser seletivo a uma das duas espécies envolvidas na reação de titulação

# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica

Na titulação potenciométrica, a falta de seletividade do eletrodo indicador,  $E_j$  e  $E_{Ass}$  não são problemas, pois não é necessário o conhecimento exato do potencial a cada ponto, mas que a variação do mesmo dependa apenas da reação principal.



Titulação de oxirredução

O PE independe do eletrodo



# Métodos Potenciométricos

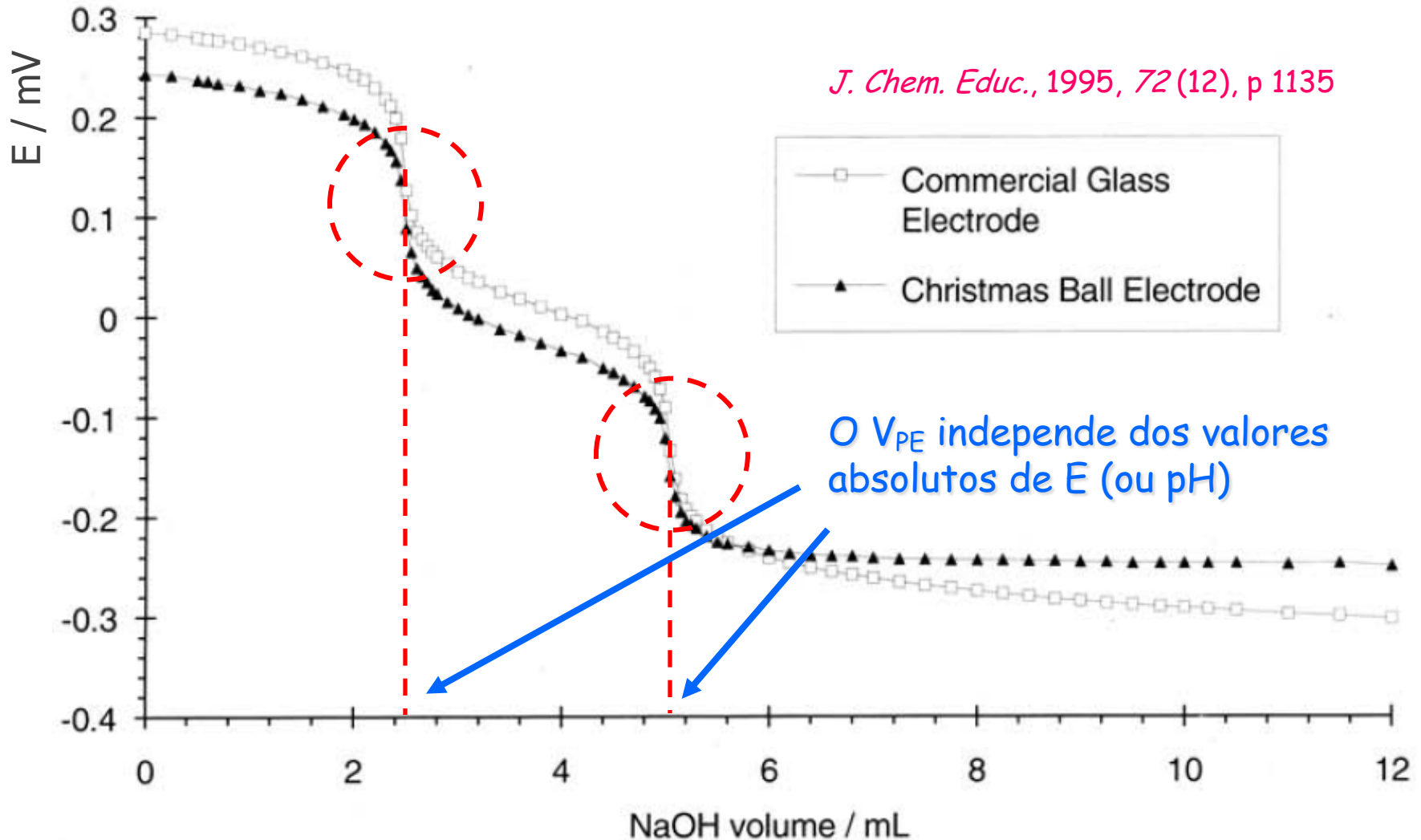
## Titulação Potenciométrica

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

$I = 0$

Titulação de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com  $\text{NaOH}$

*J. Chem. Educ.*, 1995, 72 (12), p 1135



# Métodos Potenciométricos

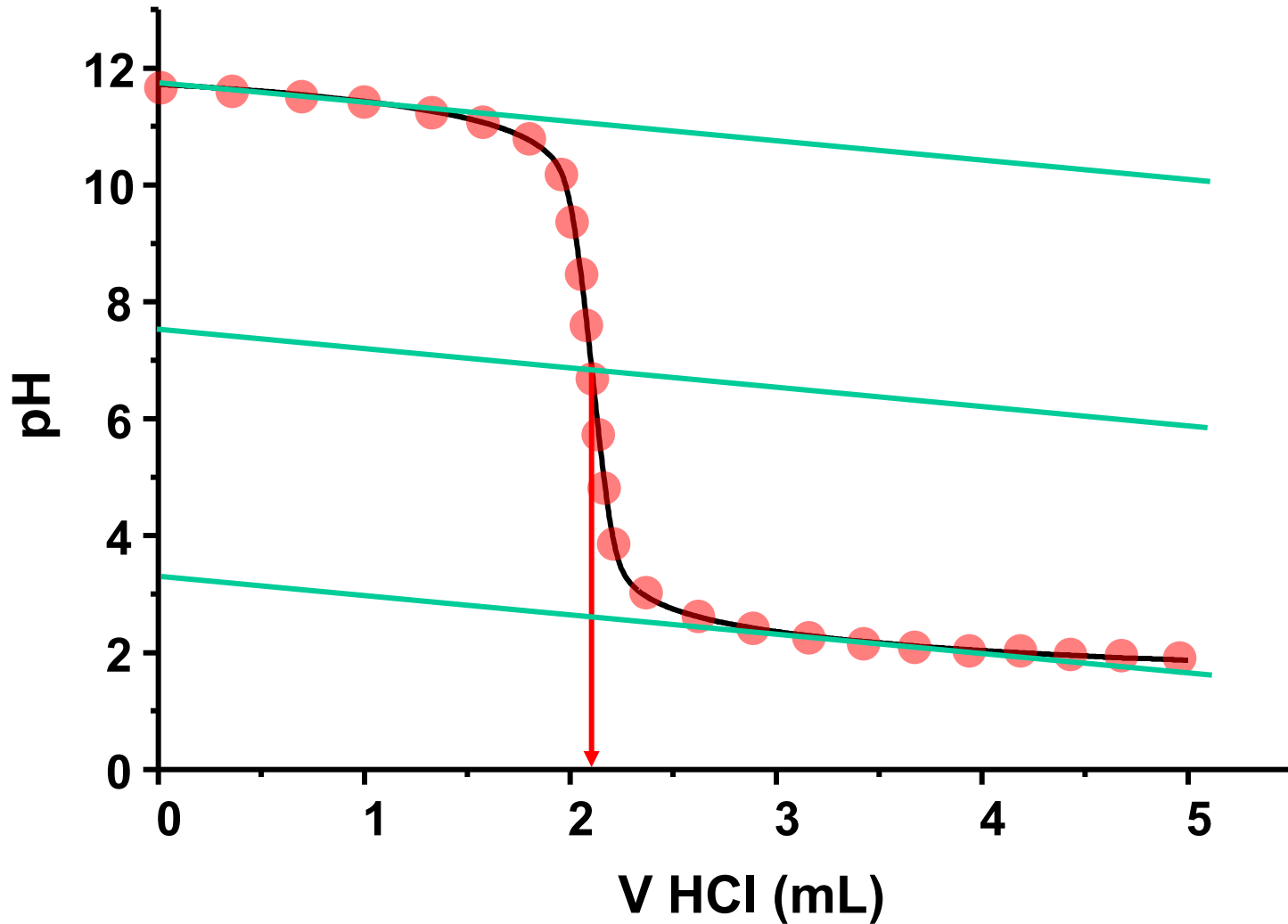
## Titulação Potenciométrica

**O potencial de um eletrodo indicador adequado é convenientemente empregado para encontrar o ponto de equivalência de uma titulação potenciométrica.**

- O ponto final potenciométrico fornece dados mais exatos e mais precisos que o método correspondente com o uso de indicadores.

# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica

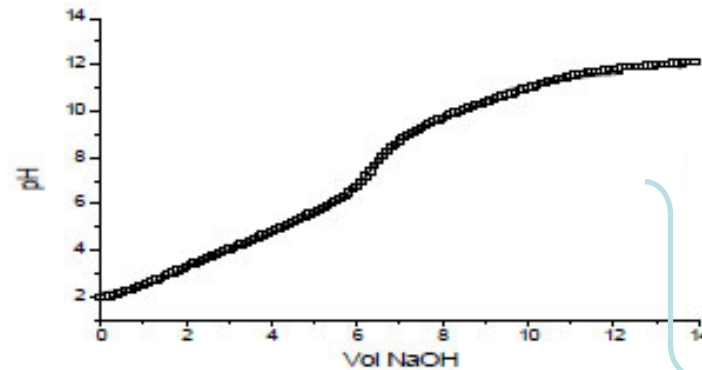
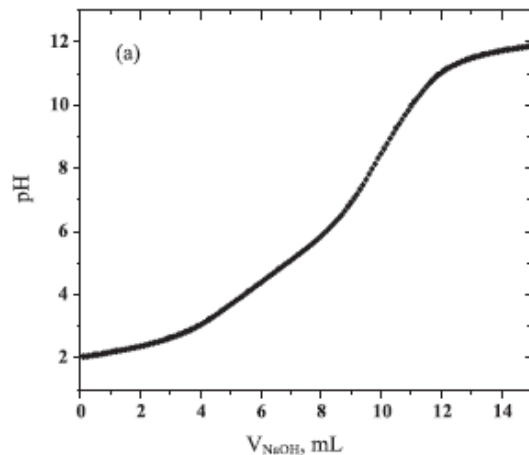


# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica

Será que estes métodos fornecem valores coincidentes?

→ Se os dados experimentais forem “mal comportados”



Talvez sim,  
talvez não

Curvas “mal comportadas” → Dificulta o traçado geométrico

# Métodos Potenciométricos

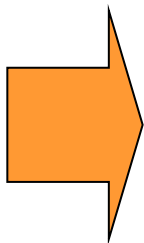
## Titulação Potenciométrica

Será que estes métodos fornecem valores coincidentes?

Existe solução para esses casos?

### → Métodos numéricos

- 1ª Derivada
- 2ª Derivada
- Gran



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

# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica - derivadas

$V_{\text{NaOH}}$ ( $\mu\text{L}$ )	pH	$V_{\text{médio 1}}$ ( $\mu\text{L}$ )	$\Delta\text{pH}/\Delta V$	$V_{\text{médio 2}}$ ( $\mu\text{L}$ )	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$
85,0	4,245	85,5	0,155	86,0	0,0710
86,0	4,400				
87,0	4,626	86,5	0,226	87,0	0,0810
88,0	4,933	87,5	0,307	88,0	0,0330
89,0	5,273	88,5	0,340	89,0	-0,0830
90,0	5,530	89,5	0,257	90,0	-0,0680
91,0	5,719	90,5	0,189	91,25	-0,0390
92,0	5,980	92,0	0,130		
93,0	5,980				

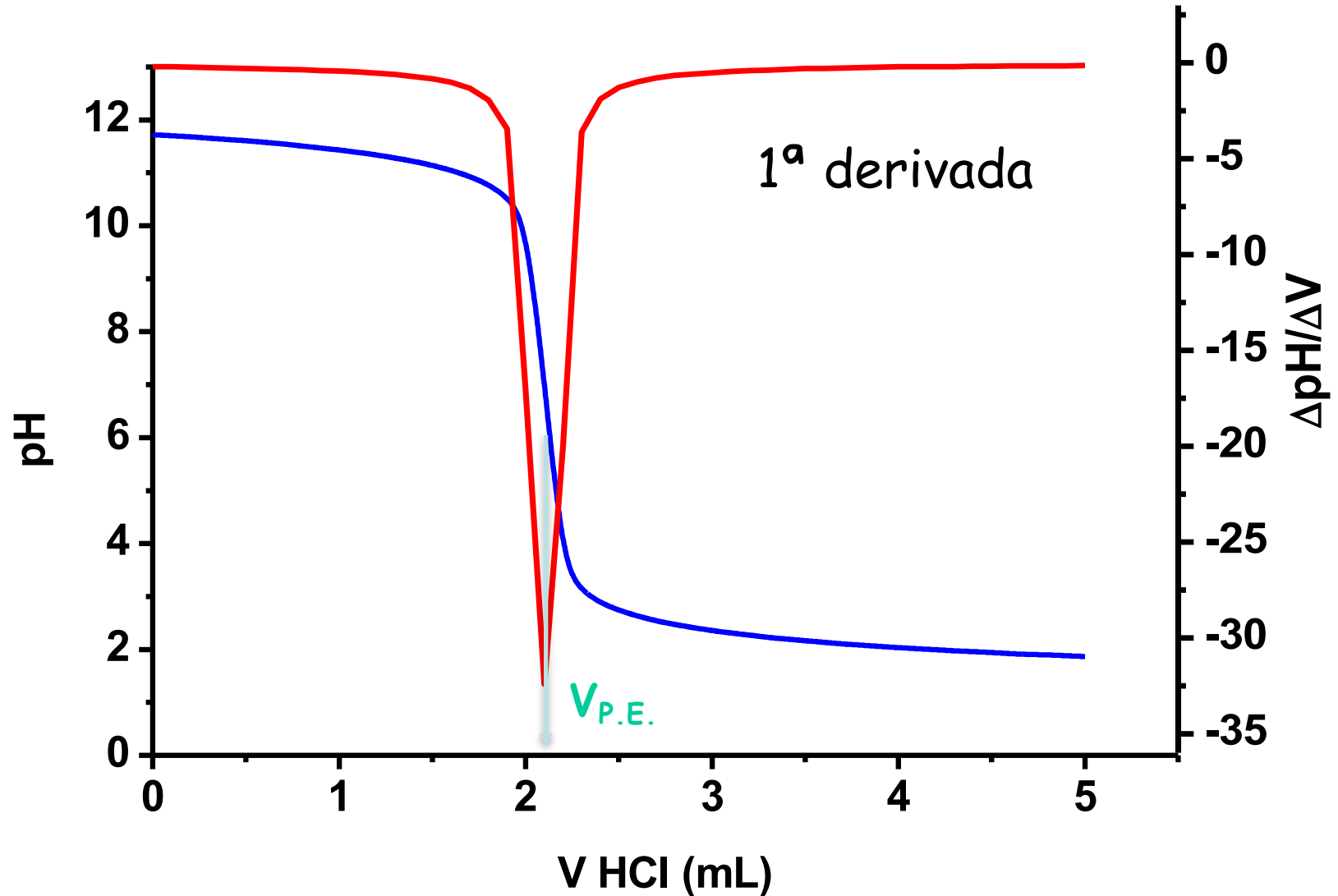
$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V} = \frac{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}{V_2 - V_1}$$

$$\frac{\Delta^2\text{pH}}{\Delta\bar{V}^2} = \frac{\left(\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V}\right)_2 - \left(\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V}\right)_1}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1}$$

# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica



# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica - derivadas

$V_{\text{NaOH}}$ ( $\mu\text{L}$ )	pH	$V_{\text{médio 1}}$ ( $\mu\text{L}$ )	$\Delta\text{pH}/\Delta V$	$V_{\text{médio 2}}$ ( $\mu\text{L}$ )	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$
85,0	4,245	85,5	0,155	86,0	0,0710
86,0	4,400				
87,0	4,626	86,5	0,226	87,0	0,0810
88,0	4,933	87,5	0,307	88,0	0,0330
89,0	5,273	88,5	0,340	89,0	-0,0830
90,0	5,530	89,5	0,257	90,0	-0,0680
91,0	5,719	90,5	0,189	91,25	-0,0390
92,0	5,980	92,0	0,130		
93,0	5,980				

$$\bar{V} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

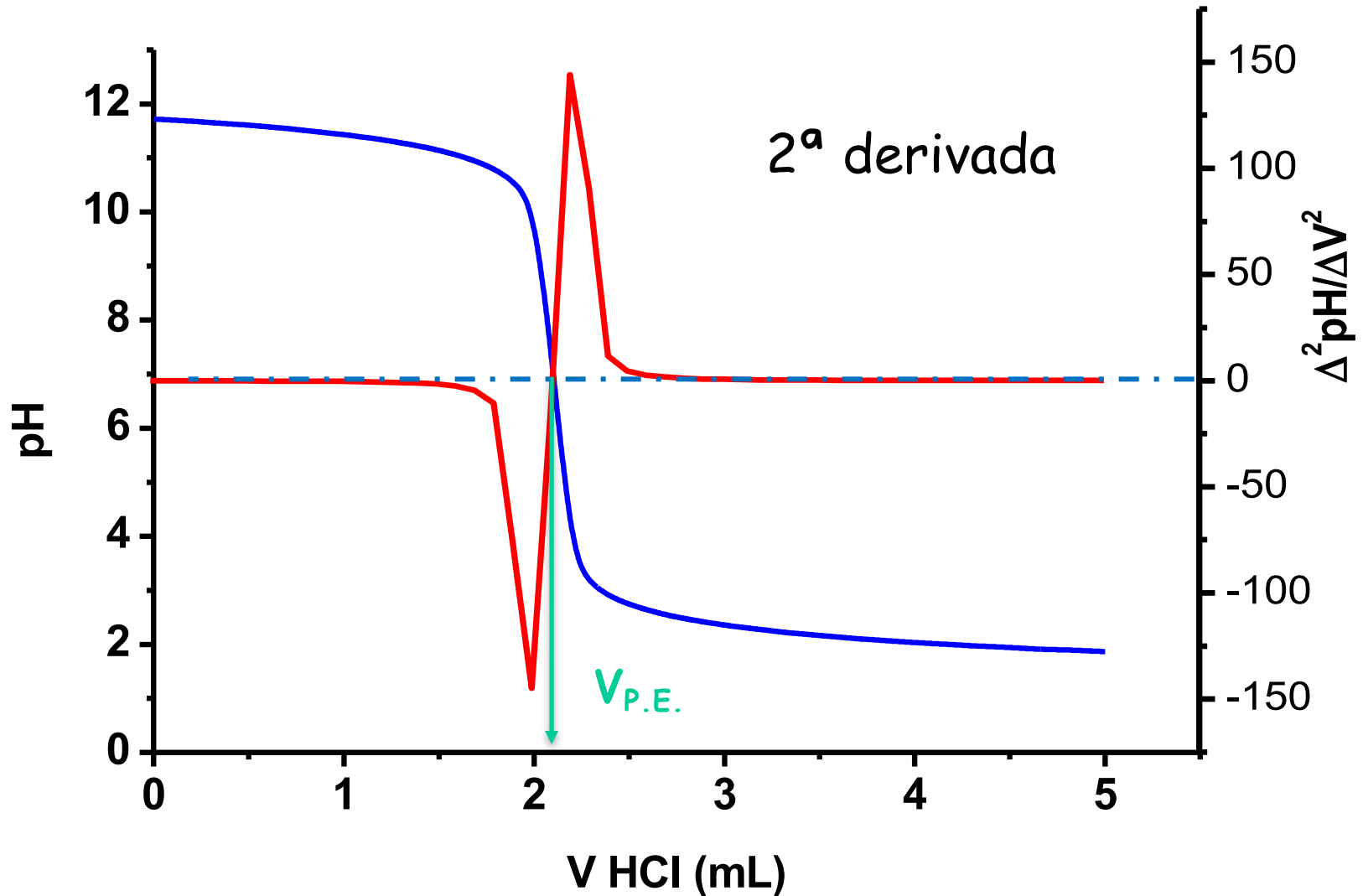
$$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V} = \frac{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}{V_2 - V_1}$$

$$\frac{\Delta^2\text{pH}}{\Delta\bar{V}^2} = \frac{\left(\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V}\right)_2 - \left(\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V}\right)_1}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1}$$



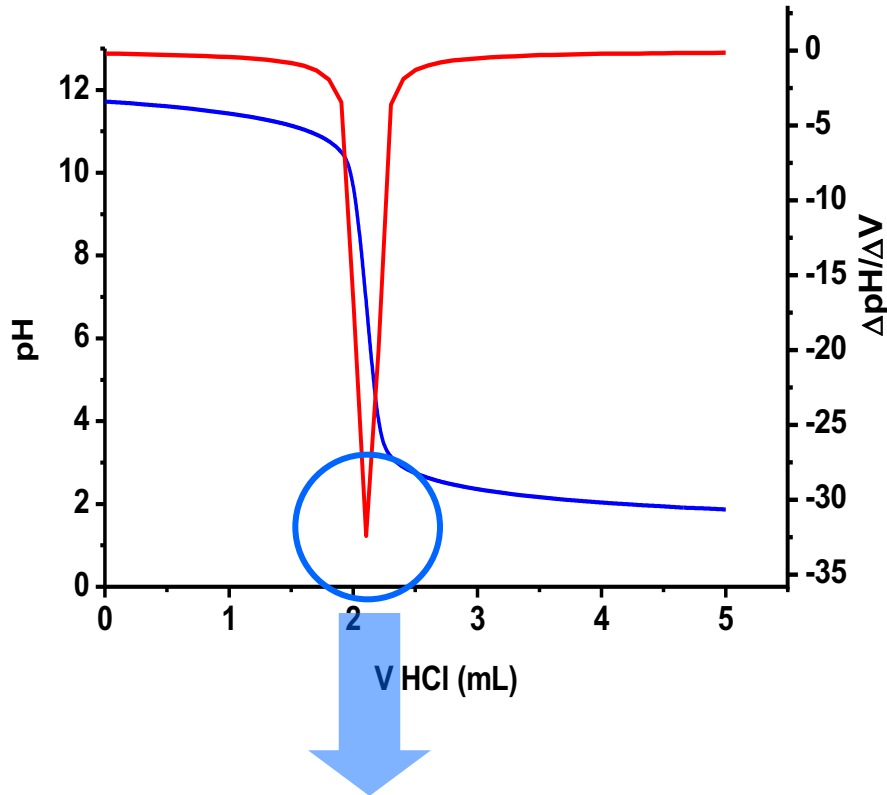
# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica

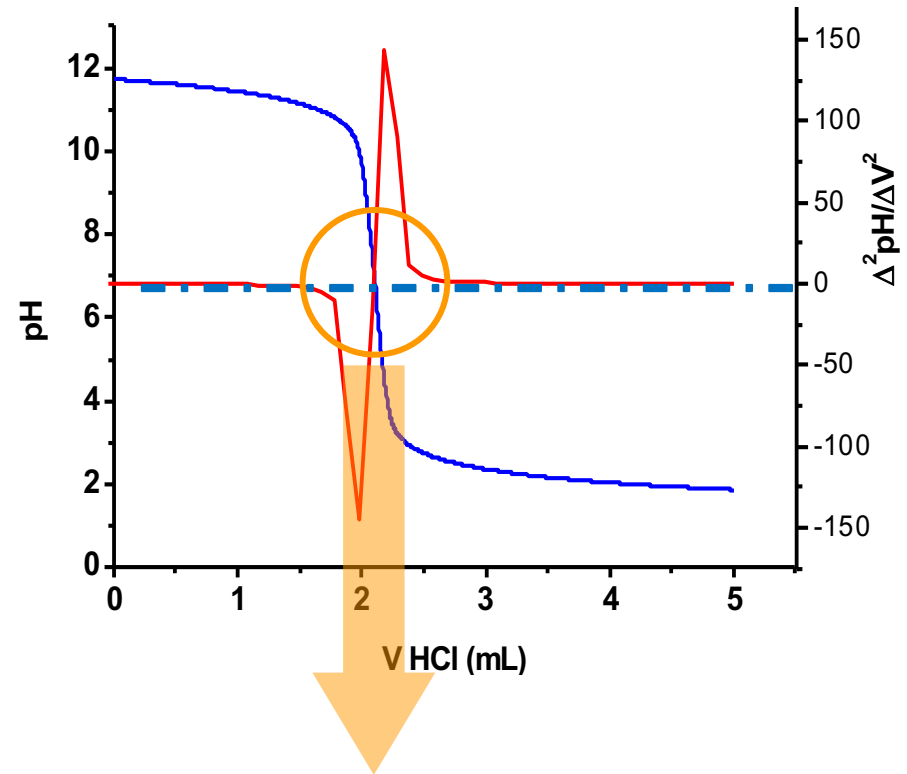


# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica



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



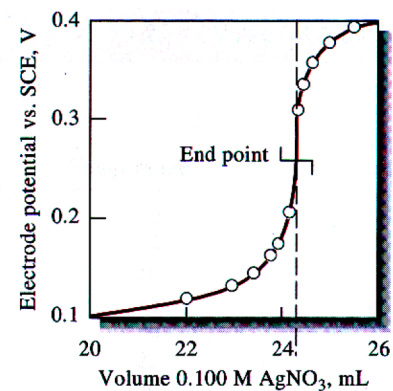
É inquestionável a posição do zero da 2ª derivada que corresponde ao  $V_{PE}$ .

# Método 4. Método analítico

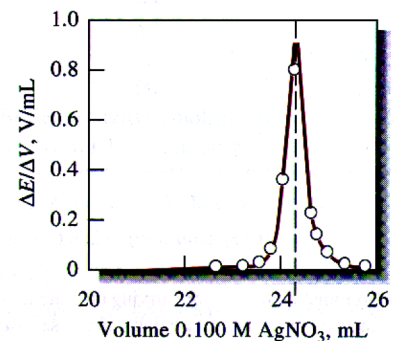
- **Diretamente pelos dados numéricos obtidos para a segunda derivada → ocorre mudança do sinal → passa pelo zero.**
- **Com pequenas adições de titulante o ponto de equivalência pode ser tomado como o valor médio entre os pontos da mudança de sinal da segunda derivada. Esse método só é correto quando o incremento de volume é pequeno, menor que 0,05 mL.**

# Determinação do ponto final:

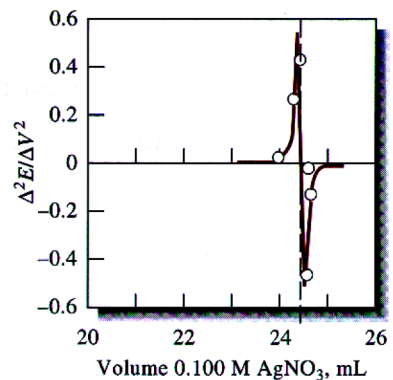
Volume AgNO <sub>3</sub> , mL	<i>E</i> vs. SCE, V	$\Delta E/\Delta V$ , V/mL	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ , V <sup>2</sup> /mL <sup>2</sup>
5.0	0.062	0.002	
15.0	0.085	0.004	
20.0	0.107	0.008	
22.0	0.123	0.015	
23.0	0.138	0.016	
23.50	0.146	0.050	
23.80	0.161	0.065	
24.00	0.174	0.09	
24.10	0.183	0.11	
24.20	0.194	0.39	2.8
24.30	0.233	0.83	4.4
24.40	0.316	0.24	-5.9
24.50	0.340	0.11	-1.3
24.60	0.351	0.07	-0.4
24.70	0.358	0.050	
25.00	0.373	0.024	
25.5	0.385	0.022	
26.0	0.396	0.015	
28.0	0.426		



(a)

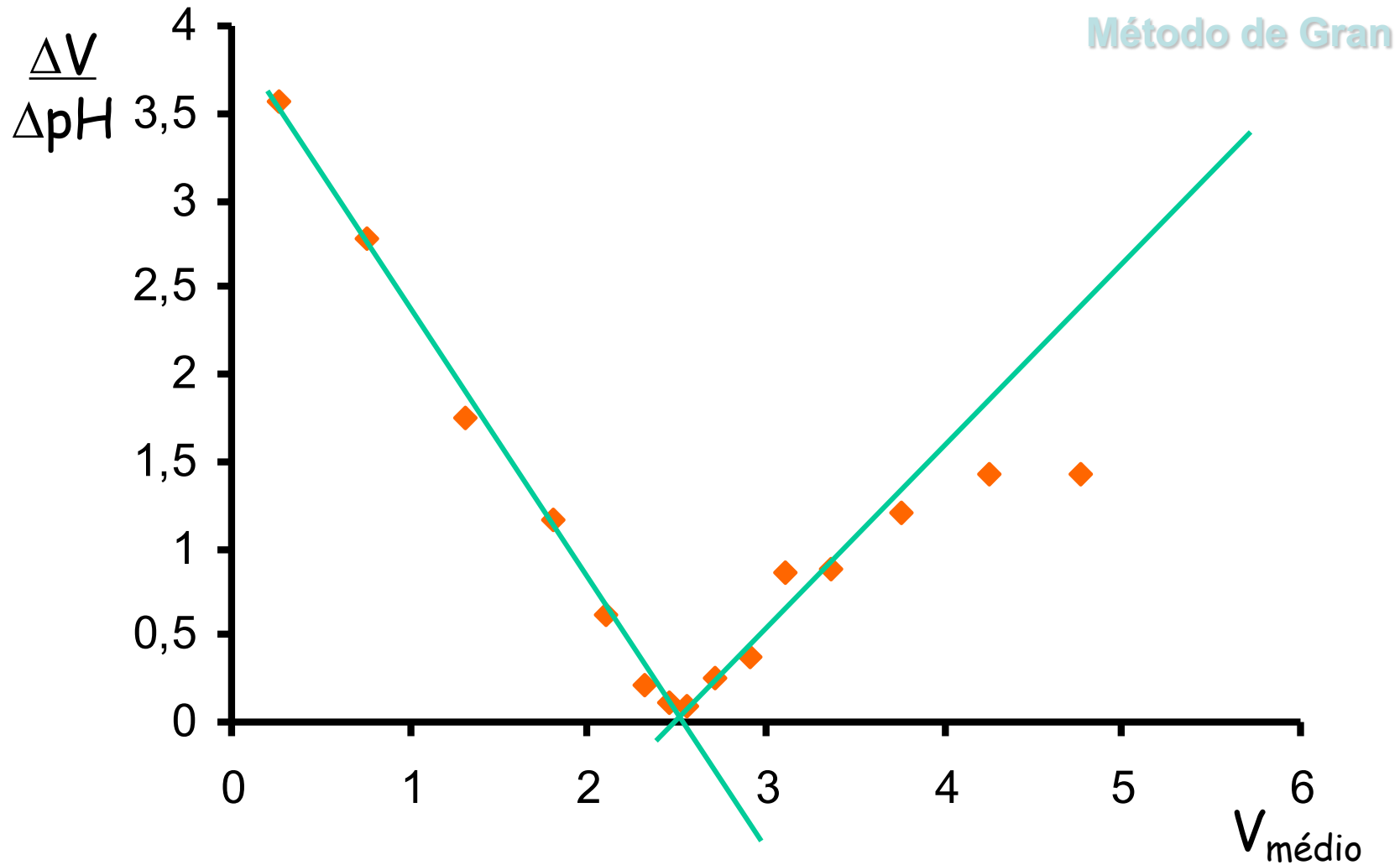


(b)



# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica



# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica

### Vantagens (em comparação à titulação clássica)

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

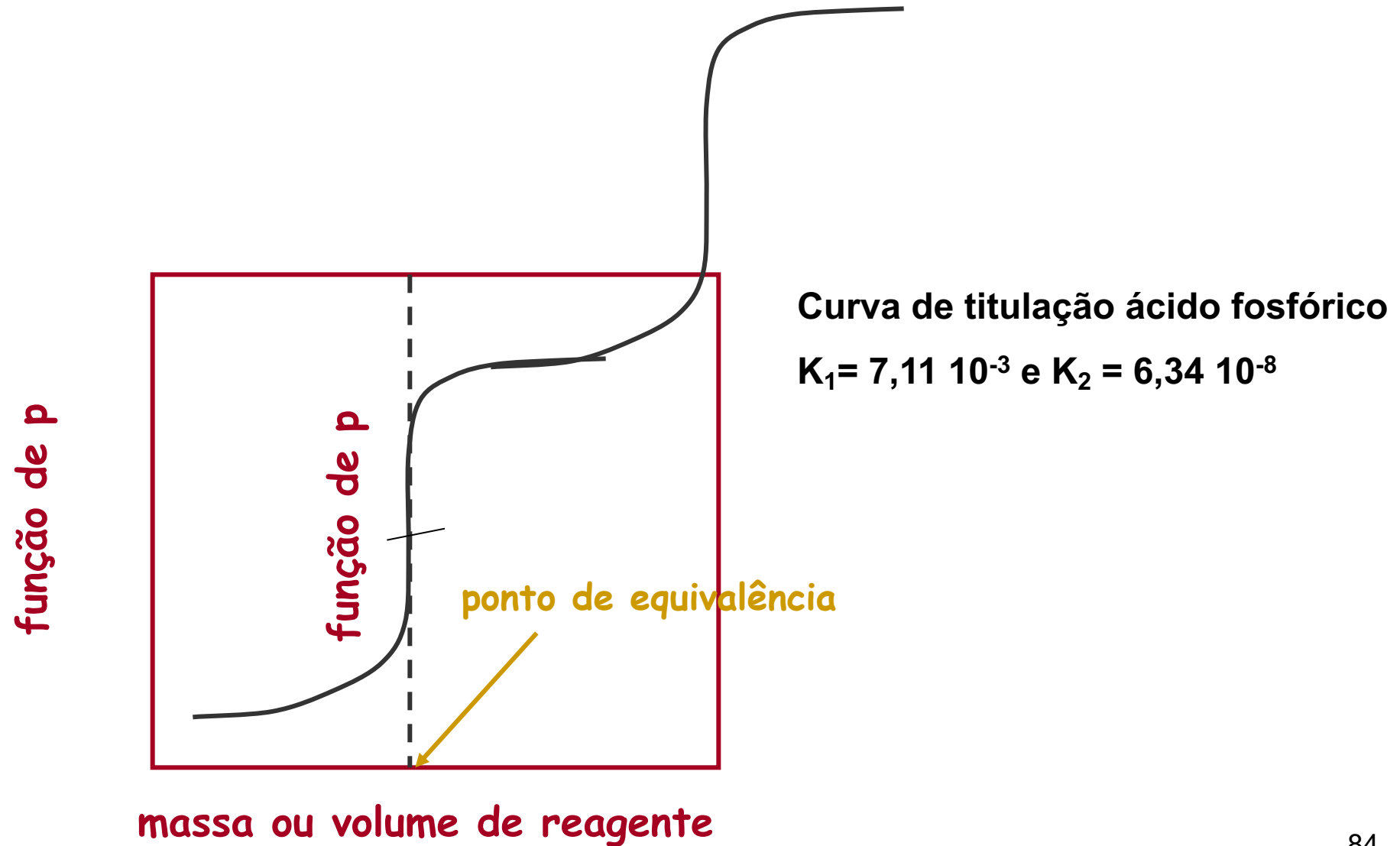
# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica

### Desvantagens (em comparação à titulação clássica)

- Requer um tempo maior na análise (questionável);
- Requer equipamento especial (potenciômetro, eletrodos indicadores e de referência) e, conseqüentemente, energia elétrica;
- Maior custo da análise (questionável).

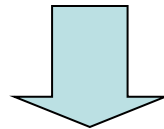
# Titulação do ácido fosfórico/ $\text{H}_3\text{PO}_4$





# Cálculo da concentração do ácido

- Registrar curva experimental
- Traçar gráficos de pH vs.  $V_{\text{base}}$  (primeira e segunda derivada)
- Determinar ponto de equivalência



$K_1/K_2$  e  $K_2/K_3 = 10^5 \rightarrow$  O ácido se comportará como uma mistura de três ácidos monopróticos. A titulação avança até completar o primeiro estágio, antes do segundo estágio ser afetado.

## Exemplo: **ácido fosfórico**

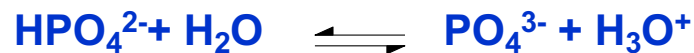
Em solução aquosa tem-se as seguintes dissociações:



$$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4] = 7,11 \times 10^{-3}$$



$$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6,32 \times 10^{-8}$$



$$K_{a3} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 4,5 \times 10^{-13}$$

# Determinação da constante de um ácido

→ utilizar o valor da metade do primeiro ponto de equivalência

O pH na metade da neutralização será:

$$[HA] = [A^-]$$
$$K_a = [H_3O^+] [A^-] / [HA] = [H_3O^+]$$

Na 1/2 do primeiro ponto de equivalência:

$$[HA] = [A^-]$$
$$pH = pK_{a1}$$

Erro devido ao uso de concentração e não da atividade:

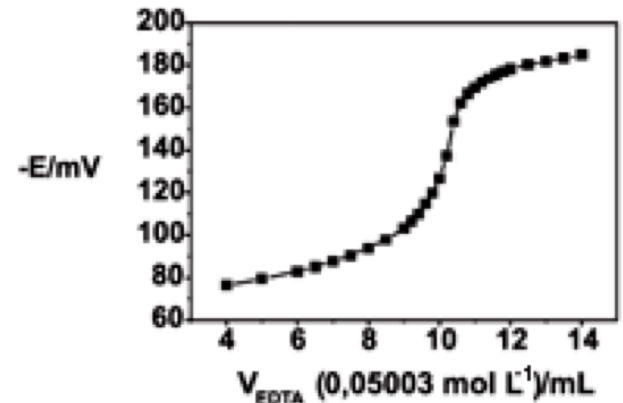
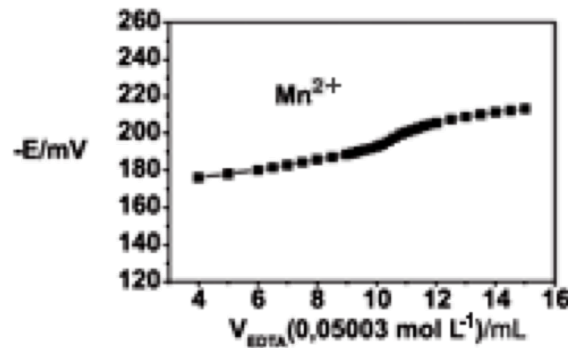
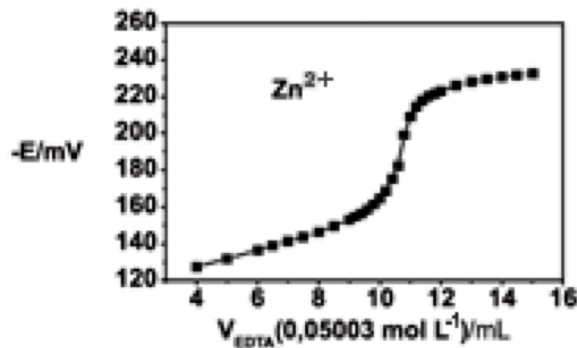
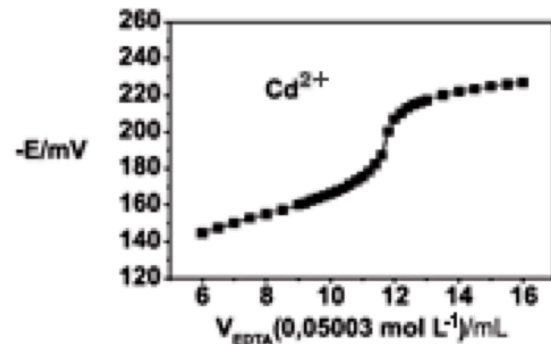
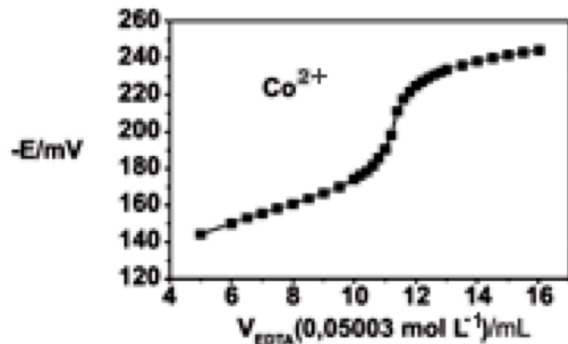
$$K_a = a_{H_3O^+} a_{A^-} / a_{HA}$$
$$K_a = a_{H_3O^+} \gamma_{A^-} [A^-] / \gamma_{HA} [HA]$$

Eletrodo de vidro fornece uma boa aproximação do valor da atividade do próton. A atividade do íon hidrogeniônica é numericamente superior à constante de dissociação termodinâmica.

# Métodos Potenciométricos

## Titulação Potenciométrica

### Titulação complexométrica com EDTA



Por que os saltos de potencial na região do PE são diferentes?

# Tipos de titulação aplicáveis para potenciometria

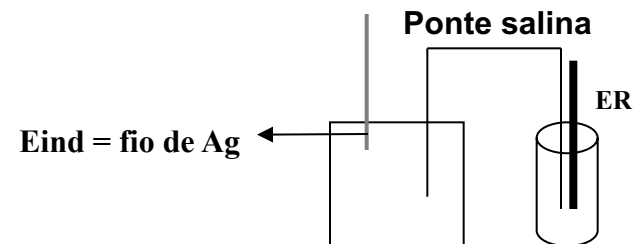
## 1- precipitação: Ag

- O eletrodo mais comum para este tipo de titulação é um fio de prata.

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



**Fio de prata**



# Derivar uma curva teórica para a titulação argentométrica

Antes do ponto de equivalência temos:  $\text{Ag}^+$

$$E_{\text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+} - 0,0592/n \log 1/[\text{Ag}^+]$$

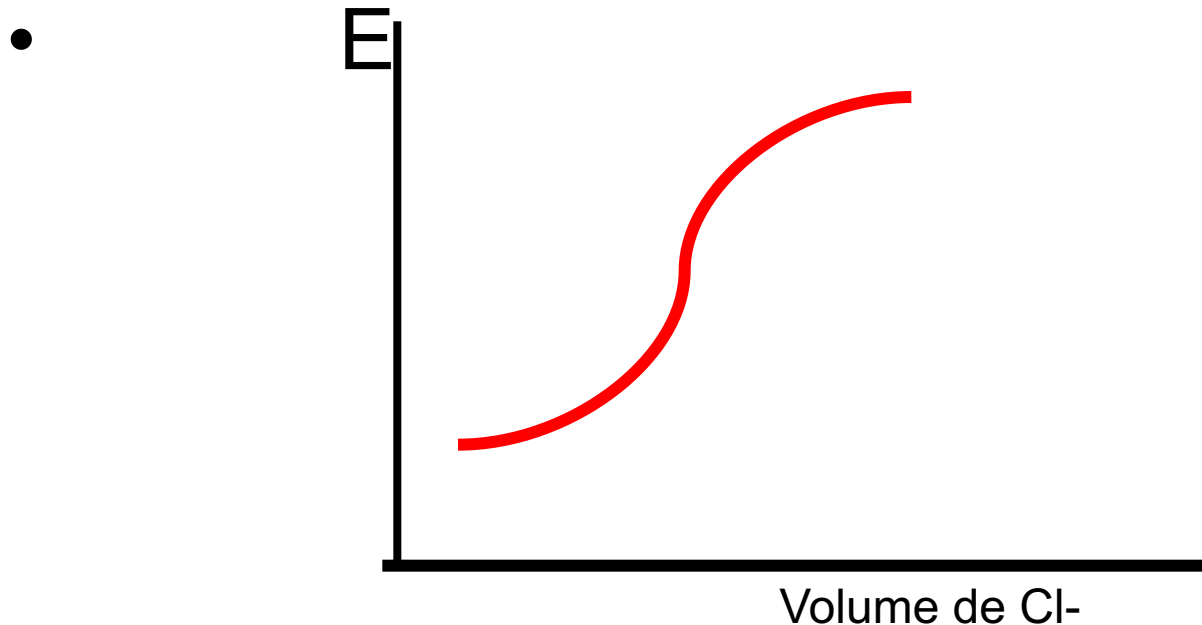
$$E_{\text{Ag}} = 0,799 - 0,0592 \log 1/[\text{Ag}^+]$$

- Supor prata 0,01 M
- $E_{\text{Ag}^+} = 0,799 - 0,118 = 0,681 \text{ V}$
- Qual será o potencial da célula?????
- $E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$  ( $E_{\text{cel}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{ânodo}}$ )
- $E_{\text{ref}} = \text{ECS} = 0,244 \text{ V} \rightarrow E_{\text{cel}} = 0,681 - 0,244$
- $= 0,437 \text{ V vs ECS}$

# Após o PE o cálculo do potencial é dado por:

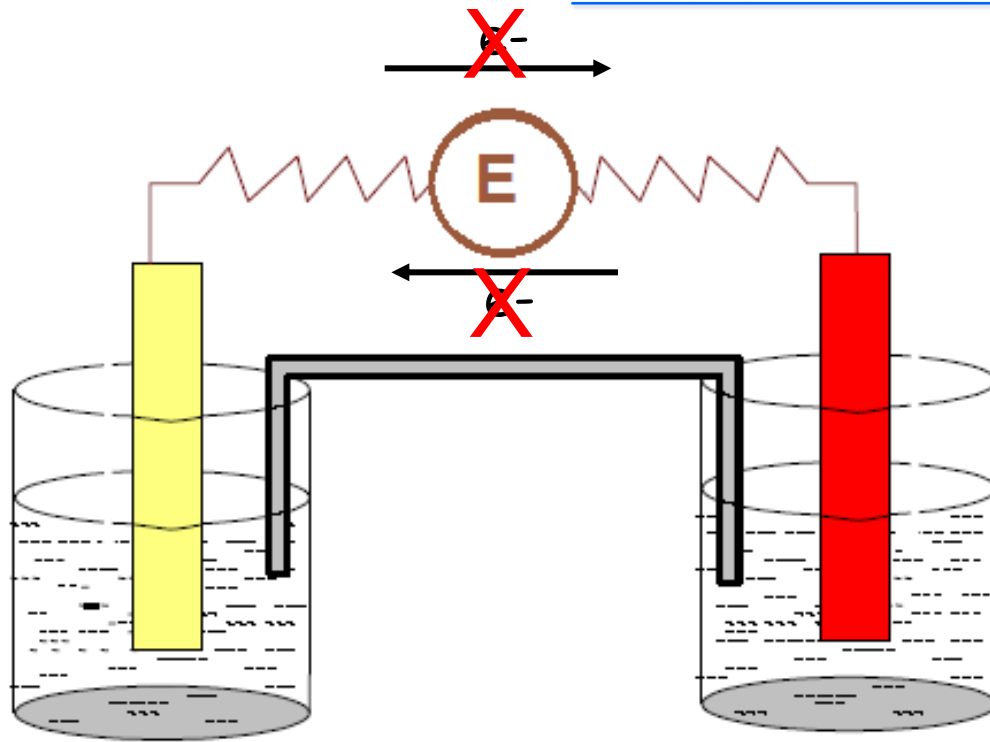
- $E_{\text{Ag}} = E^{\circ}_{\text{AgCl}} - 0,0592 \log [\text{Cl}^-]$

- $\gg 0,222 - 0,0592 \log [\text{Cl}^-]$



# Métodos Potenciométricos

## Célula eletroquímica



O que se deve fazer para evitar um fluxo de elétrons, ou seja, a condução de corrente elétrica?

O instrumento de medida precisa ter uma resistência interna muito grande!

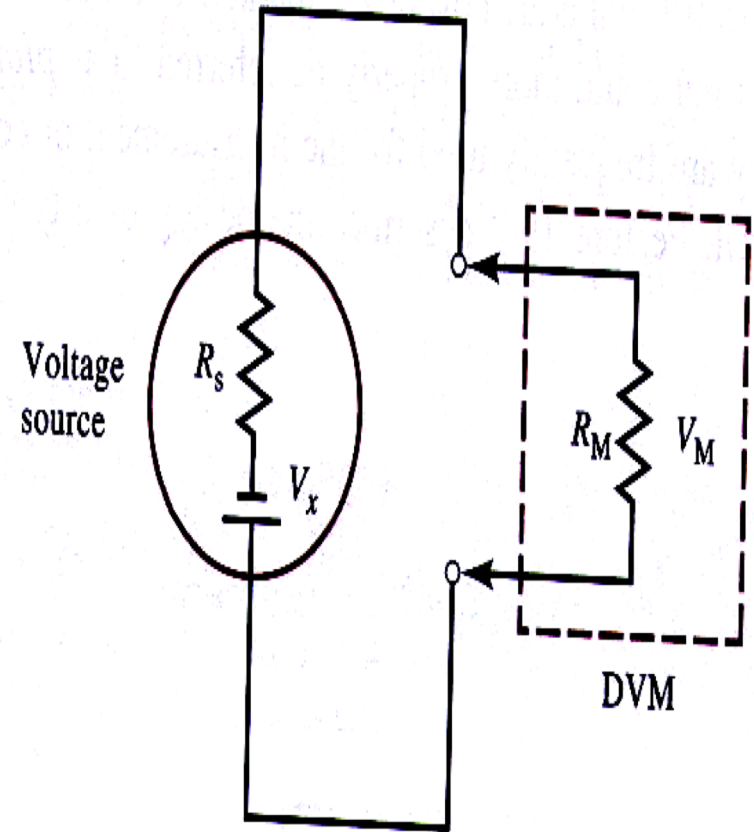
### Analogia:

Um objeto pendurado no alto de um edifício tem uma certa energia potencial gravitacional. Se ele for solto, cairá até o solo. Enquanto permanecer amarrado manterá sua energia.



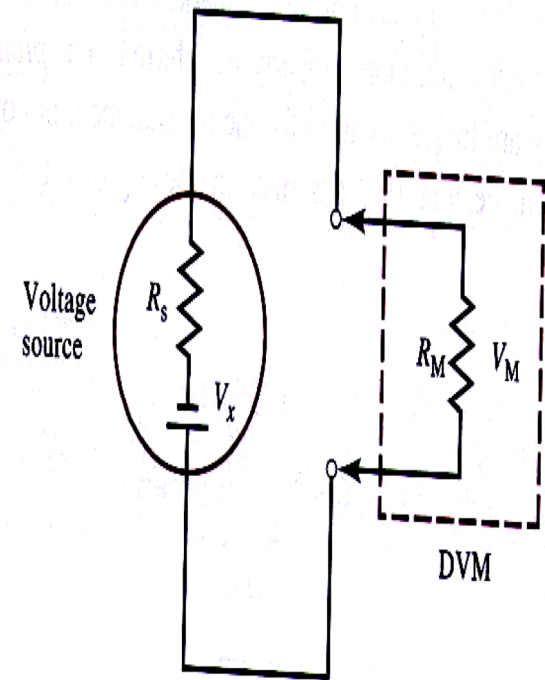
- **Potenciometria  $i = 0$**
- **Aparelho para medir o potencial da célula deve ter algumas características.**

# Aparelhagem = Medidor de voltage com $i = 0$



# Potenciômetros

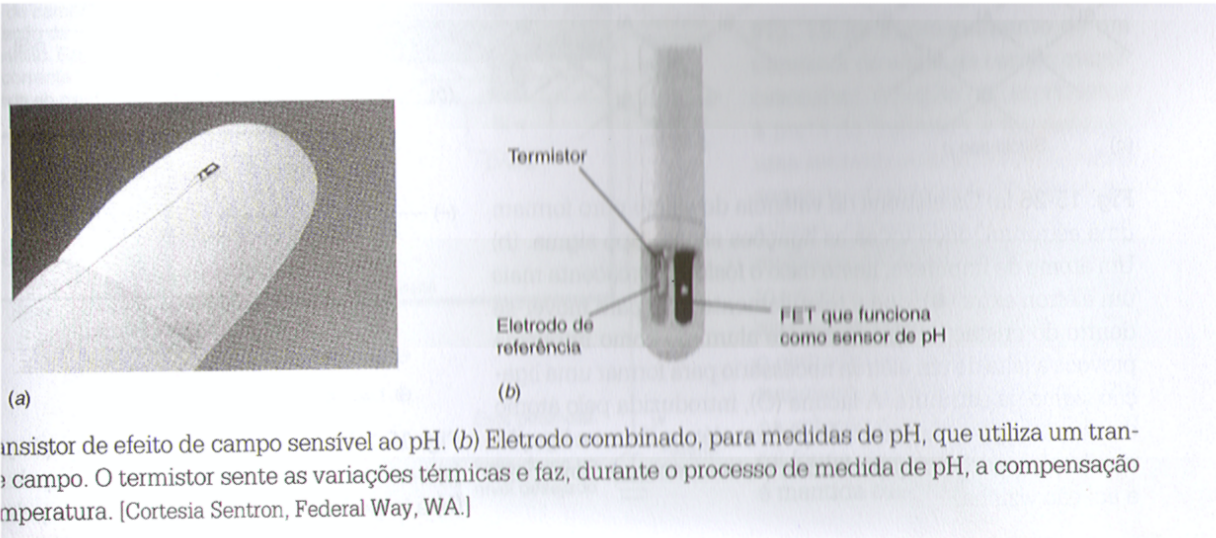
- A medição da diferença de potencial de uma célula depende da resistência interna do potenciômetro
- Para evitar erros de medida os potenciômetros devem ter resistências internas muito superiores à resistência da célula onde se efectua a medição



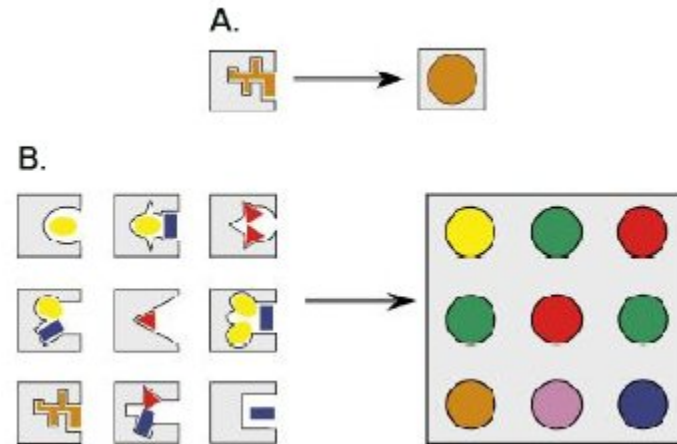
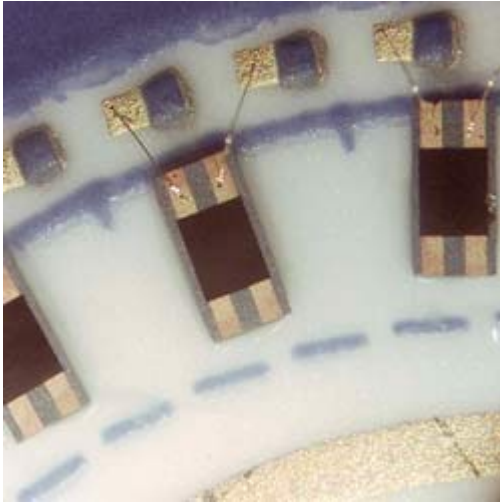
**Não alterar medida de atividade  
Portanto não deve ocorrer passagem de  
corrente apreciável no sistema.  
Voltímetros com alta impedância.**

$$\text{Erro} = \frac{R_s}{R_M + R_s} \times 100$$

$R_M, \Omega$	Erro relativo
1	-67 %
50	-29 %
$10^4$	-0,2 %
$10^{10-12}$	-----



# Nariz/lingua eletrônico(a)



# Métodos Potenciométricos



## Eletrodos íon-seletivos em análises clínicas:

- Faça uma pesquisa para descobrir qual é o teste conhecido como “Chem 7” nos Estados Unidos.
- Encontre quais são os analitos incluídos no “Chem 7”
- qual deles são medidos por potenciometria?

# CHEM 7

The following are normal ranges for the blood chemicals tested:

BUN: (Blood Urea/nitrogênio) 7 to 20 mg/dL (2.50 to 7.14 mmol/L)

CO<sub>2</sub> (carbon dioxide): 20 to 29 mmol/L

Creatinine: 0.8 to 1.2 mg/dL (70.72 to 106.08 micromol/L)

Glucose: 64 to 100 mg/dL (3.55 to 5.55 mmol/L)

Serum chloride: 101 to 111 mmol/L

Serum potassium: 3.7 to 5.2 mEq/L (3.7 to 5.2 mmol/L)

Serum sodium: 136 to 144 mEq/L (136 to 144 mmol/L)

Disponível em Quatro Modelos

EasyLyte Na<sup>+</sup> / K<sup>+</sup>

EasyLyte PLUS Na<sup>+</sup> / K<sup>+</sup> / Cl<sup>-</sup>

EasyLyte Lithium Na<sup>+</sup> / K<sup>+</sup> / Li<sup>+</sup>

EasyLyte Calcium Na<sup>+</sup> / K<sup>+</sup> / Ca<sup>++</sup> / pH





# Bibliografia

- **1- Skoog, D.A.; Holler, F.J. & Nieman, T.A. – Princípios (Fundamentos) de Análise Instrumental,**
- **2- Harris, D.C. - "Análise Química Quantitativa"**
- **3 - Sawyer, D.T.; Heineman, W.R. & Beebe, J.M. - "Chemistry Experiments for Instrumental Methods", New York, John Wiley (1984), 427 p;**  
**a**
- - **Ohlweiler, O.A.** - "Fundamentos de Análise Instrumental", Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos (LTC) (1981), 486 p.
- - **Wang, J.** Stripping "Analysis. Principles, Instrumentation, and Applications" VCH, 1985, Florida, ISBN 0-89573-143-6
- - **Willard, H.H.;** et al. - "Instrumental Methods of Analysis", 7a.edition, Belmont, Wadsworth (1988), 895 p.
- \*\*\* Slides Baseado Prof. Valmir F. Luciano- UFMG-  
[zeus.qui.ufmg.br/~valmir/livros/condutimetria.pps](http://zeus.qui.ufmg.br/~valmir/livros/condutimetria.pps)