

Potenciometria

Química analítica

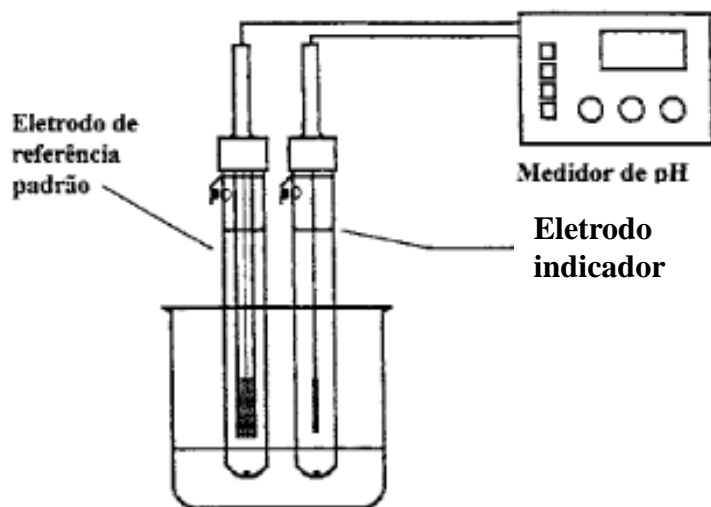
- ✓ Análise Instrumental:
 - ✓ Métodos eletroanalíticos:
 - ✓ **Potenciometria**; condutometria; eletrogravimetria; voltametria; amperometria.

Métodos eletroanalíticos

- ✓ Compreende um grupo de métodos analíticos quantitativos baseados nas propriedades elétricas das soluções de um analito em uma célula eletroquímica;
- ✓ A potenciometria é um desses métodos.

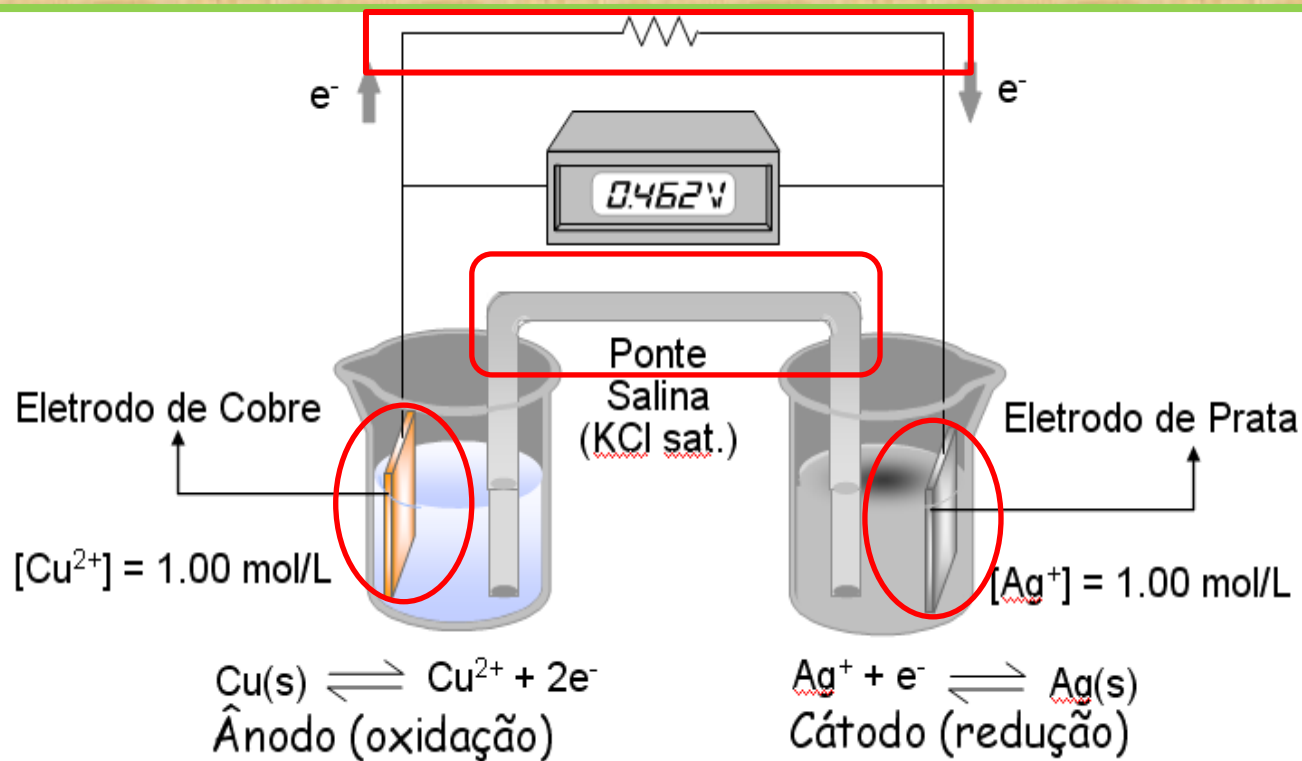
Potenciometria

- ✓ Baseia-se na medida da força eletromotriz (FEM) de uma célula galvânica constituída por dois eletrodos, um **eletrodo indicador** e outro, o de **referência**;
- ✓ Utilizada para detectar ponto final de titulações, 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 .

Célula eletroquímica

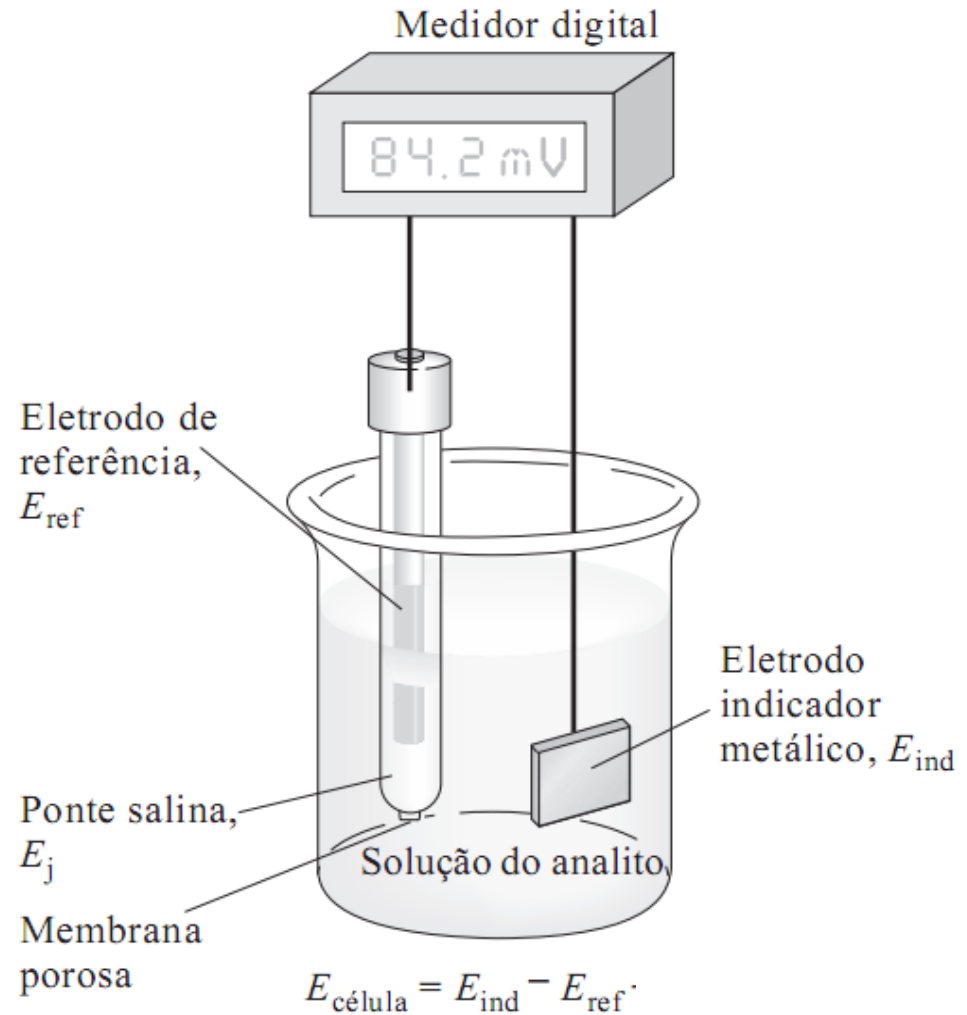


Componentes de uma Célula Eletroquímica

- 2 condutores imersos em uma solução contendo eletrólitos (eletrodos)
- 1 condutor eletrônico externo para permitir o fluxo de elétrons
- 1 condutor iônico para evitar o contato direto dos reagentes e permitir o fluxo de íons

Princípios Gerais

*Célula típica
para análise
potenciométrica:*



Equação de Nernst

- ✓ O potencial de uma célula é dado pela equação :

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

- ✓ O termo E_{ind} contém a informação que estamos procurando, a concentração do analito.

Tipos de eletrodos

✓ Eletrodos de referência:

- ✓ Eletrodo padrão de hidrogênio
- ✓ Eletrodo de prata
- ✓ Eletrodo de calomelano

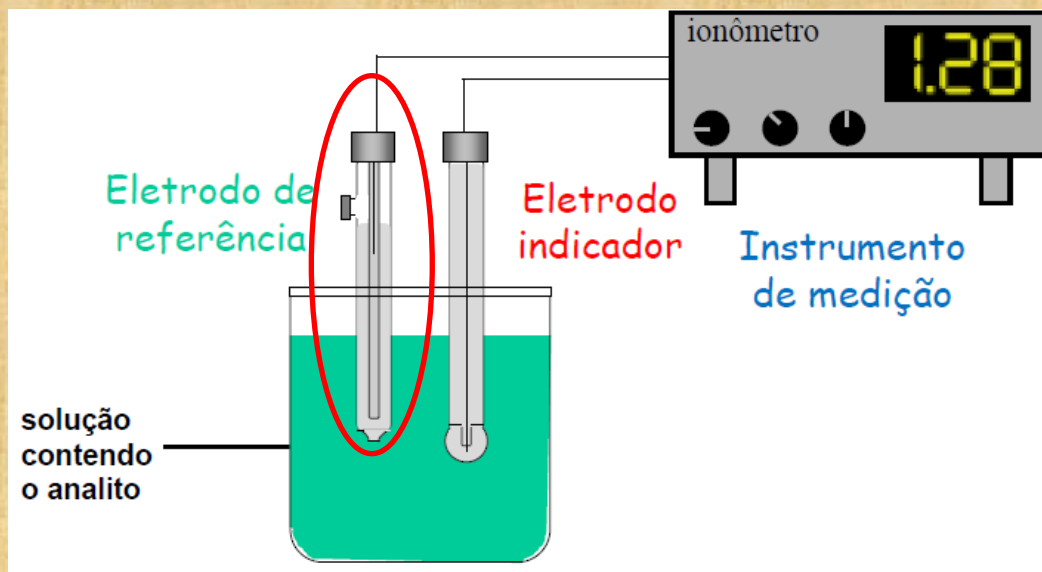
✓ Eletrodos indicadores:

- ✓ Eletrodos metálicos
- ✓ Eletrodos de membranas



Eletrodos de referência

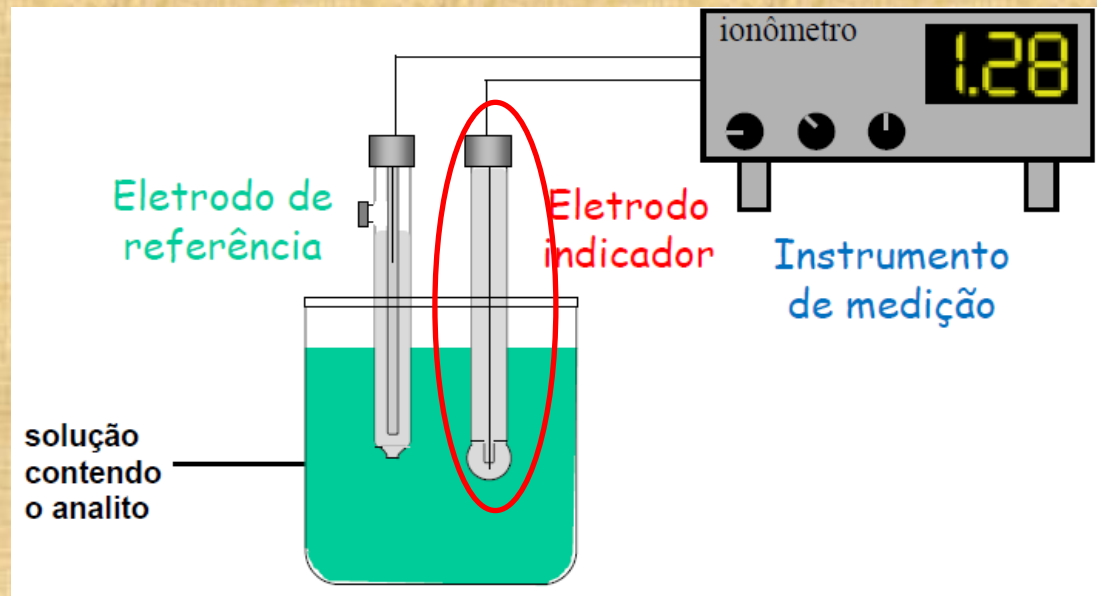
- ✓ Características de um eletrodo ideal:
 - ✓ Apresentar um potencial conhecido;
 - ✓ Manter-se constante durante a medição;
 - ✓ Ser insensível à composição da solução que está sendo estudada;
 - ✓ Sofrer baixa influência da variação de temperatura;
 - ✓ Obedecer à equação de Nernst.



Eletrodos indicadores

- ✓ Pode ser descrito como a forma oxidada e reduzida de uma espécie química, estando estas em contato direto;
- ✓ O eletrodo indicador ideal deve responder rapidamente e de maneira reprodutível;
- ✓ Deve ser sensível à espécie iônica de interesse.

O potencial que o eletrodo assume é em função da concentração do analito na solução em estudo.

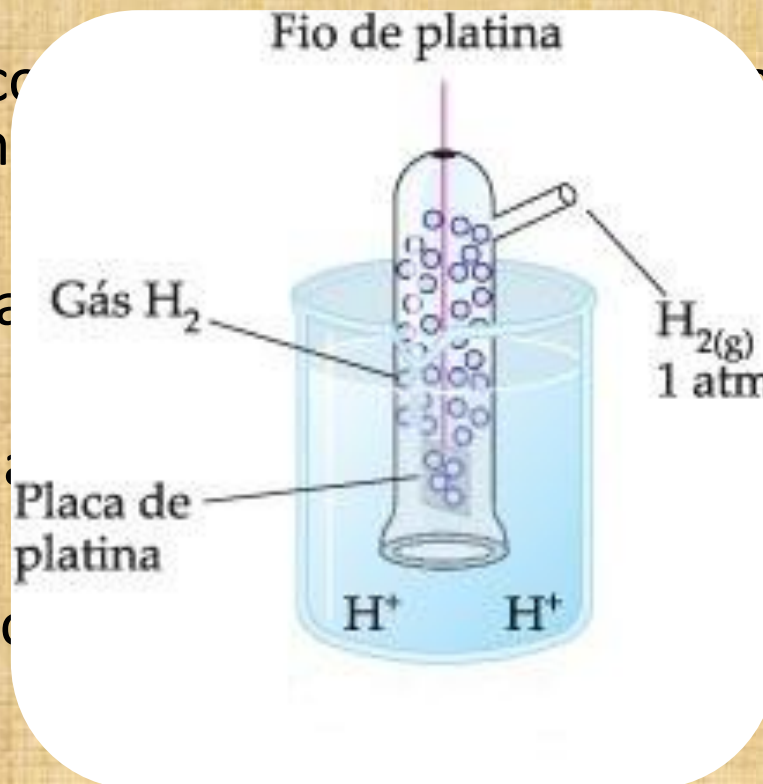


São três os eletrodos de referência :

- ✓ Eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)
- ✓ Eletrodo de Prata
- ✓ Eletrodo de Calomelano (ECS)

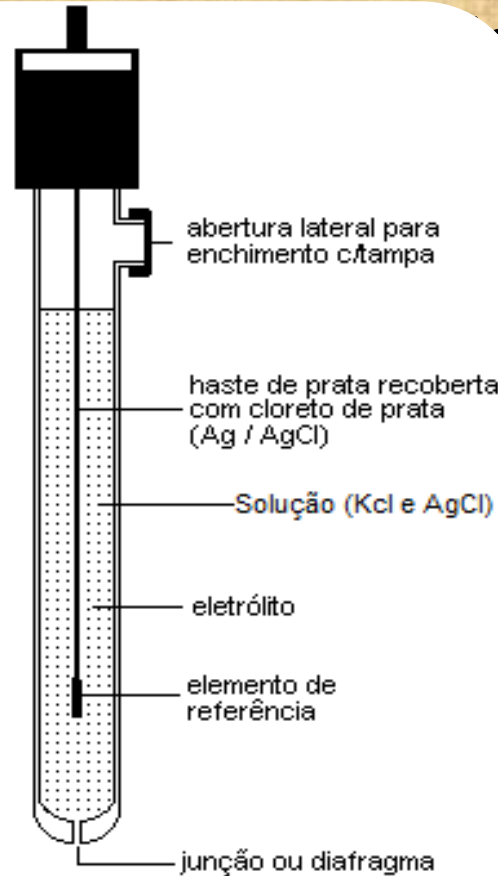
Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)

- ✓ É feito de platina recoberta com esponja de platina;
- ✓ O eletrodo contém gás hidrogênio, com pressão de 1 atm;
- ✓ Em soluções com atividade de H^+ igual a 1 mol utilizado para o eletrodo é o n
- ✓ A temperatura de referência é 25°C ;
- ✓ O seu potencial padrão é 0 V (PAC);
- ✓ **Limitação:** Não é muito prática para trabalhos de rotina.



Eletrodo de Prata (Ag/AgCl)

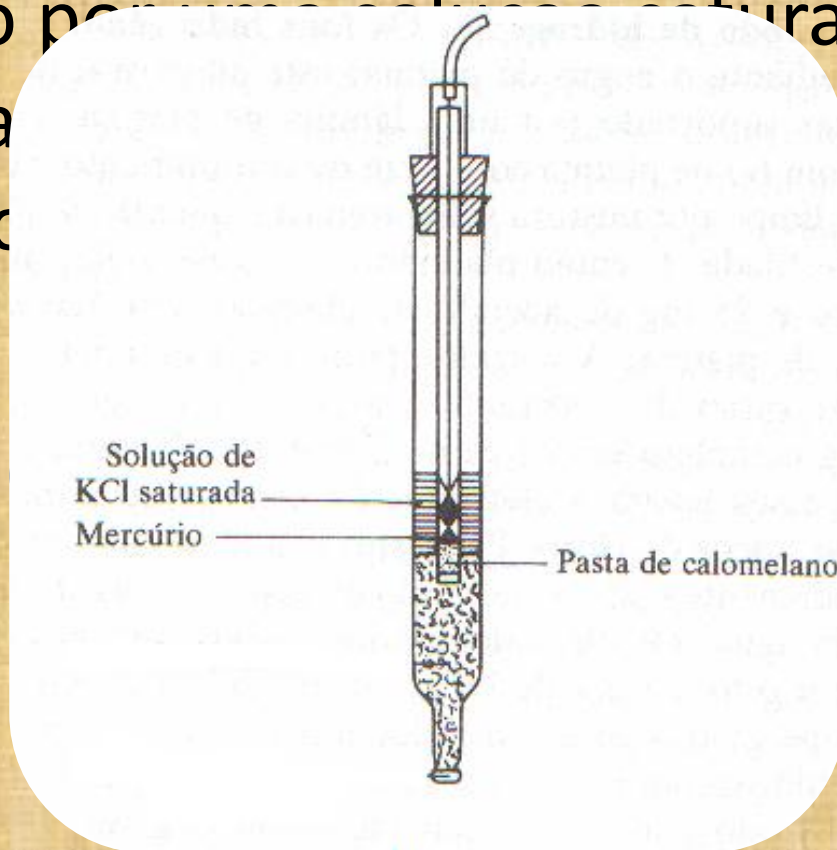
- ✓ Apresenta mais facilidade na montagem;
- ✓ Formado por um tubo de vidro coberto com uma camada de AgCl;
- ✓ Apresenta com temperaturas superiores a 100°C;
- ✓ O potencial do elemento de referência é 0,22 Volts;
- ✓ Quando a célula é utilizada em solução aquosa de cloreto de prata o potencial é 0,199 V.



Eletrodo de Calomelano (ECS)

✓ Formado por uma calomelano saturada de calomelano com mercúrio (Hg) e cloreto de potássio (KCl).

✓ O potencial padrão do eletrodo de calomelano é de 0,268 V



nelano é de

São dois os eletrodos indicadores

- ✓ Eletrodos metálicos;
- ✓ Eletrodos de membrana.

Eletrodo metálico

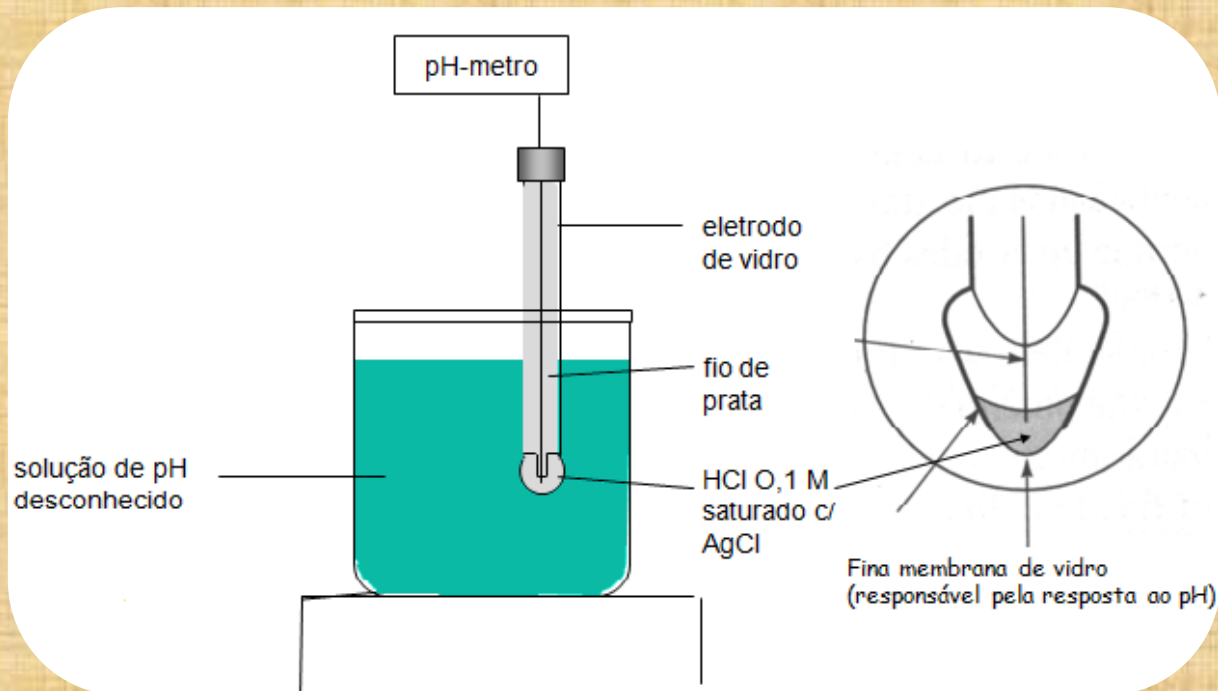
- ✓ Funciona como um receptor ou doador de elétrons;
- ✓ Quando uma barra metálica for imersa → solução ácida ou em seus próprios íons → superfície metálica retém uma carga → atrai íons de cargas opostas à solução → forma-se a dupla camada elétrica;
- ✓ Surge assim um ddp na interface metal/solução

Os eletrodos de membrana compreendem quatro categorias:

- ✓ Eletrodo de membrana líquida;
- ✓ Eletrodo de membrana sólida;
- ✓ Eletrodo de membrana sensível a gases;
- ✓ Eletrodo de membrana de vidro;

Eletrodo de membrana de vidro

- ✓ Consiste em uma membrana semi-permeável, sensível a cátions, principalmente a íons H^+ ;
- ✓ São eletrodos íons-seletivos a H^+ , Na^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ de acordo com a composição do vidro;

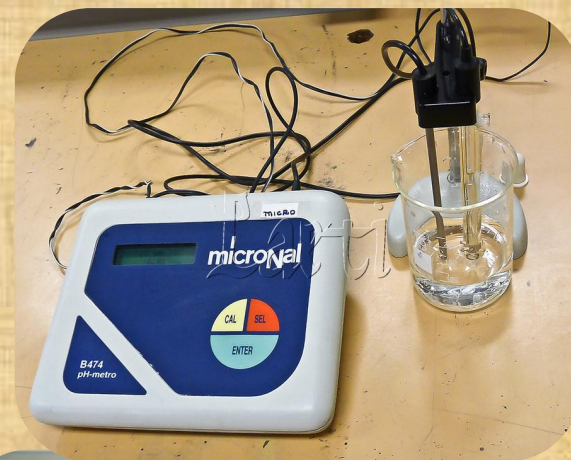


✓ pH – medida da diferença de potencial através de uma membrana de vidro que separa a solução desconhecida de uma solução de referencia cuja $[H^+]$ é conhecida

Métodos eletroanalíticos

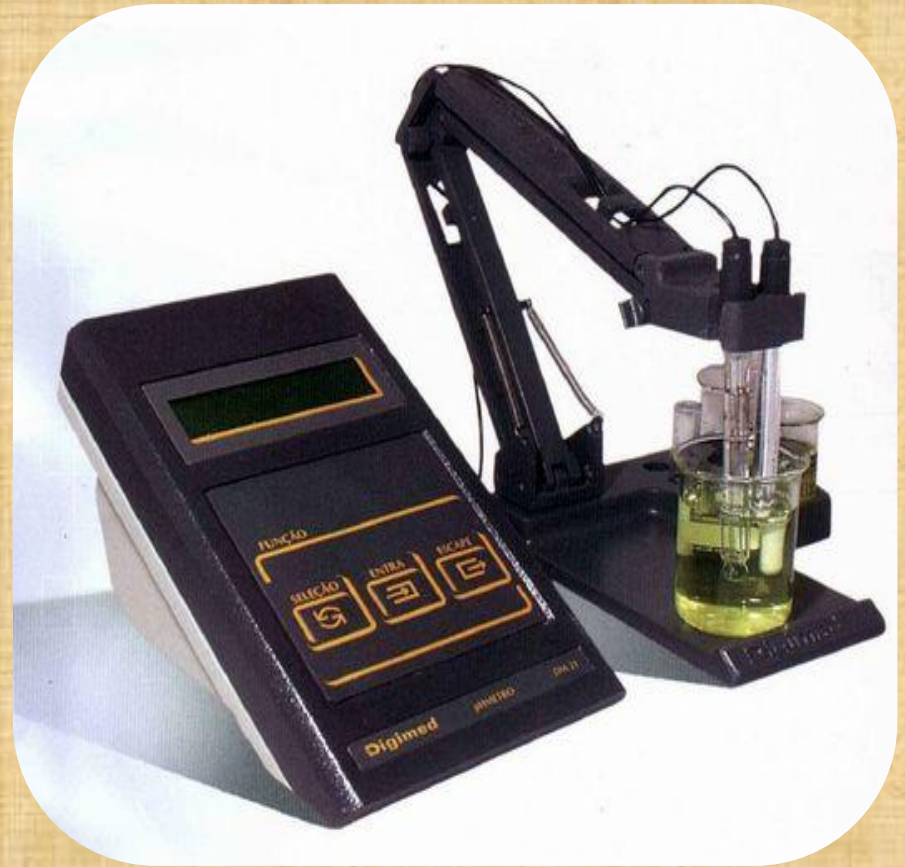
✓ Potenciometria Direta

✓ Titulação Potenciométrica



Potenciometria direta

- ✓ Medidas potenciométricas diretas fornecem um método rápido e conveniente para determinar a atividade de uma variedade de cátions e ânions.
- ✓ A potenciometria direta determina a concentração do íon ativo simplesmente medindo a força eletromotriz (f.e.m.) da célula em condições que permitam conhecer o seu valor exato.



Vantagem da Potenciometria Direta

- ✓ Uma das vantagens da potenciometria direta é que as medidas são feitas sem que as soluções sejam afetadas.

Aplicação

- A mais importante aplicação do método é a determinação potenciométrica de pH



Medidores de pH

- ✓ Um **medidor de pH** (peagômetro) é um instrumento eletrônico utilizado para medir o pH de um líquido;
- ✓ Um medidor de pH típico consiste de uma sonda de medição especial (um eletrodo de vidro) conectada a um medidor eletrônico que mede e exibe a leitura de pH.

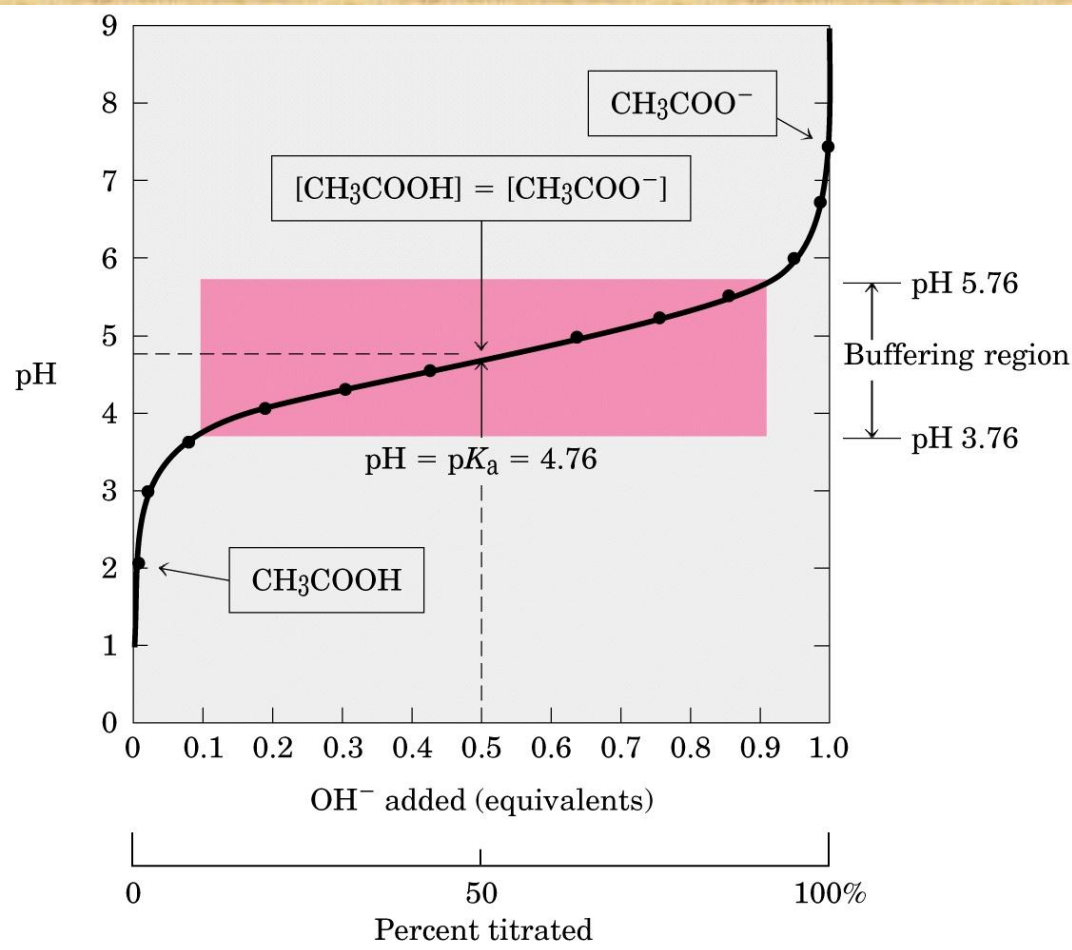


Titulação Potenciométrica

- ✓ O potencial do eletrodo indicador é medido em função do volume de titulante adicionado



Titulação Potenciométrica



✓ O ponto de equivalência da reação é reconhecido pela mudança súbita do pH observada por meio do peagômetro