

POTENCIOMETRIA

Fundamentos da eletroquímica

- Conceitos básicos
- Equação de Nernst
- Métodos eletroanalíticos

Potenciometria

- Conceitos e fundamentos
- Eletrodos de referências
 - Eletrodo padrão de hidrogênio
 - * Potencial do eletrodo
 - Eletrodo de calomelano saturado
 - Eletrodo de prata – cloreto de prata
- Eletrodos indicadores
 - Eletrodos de primeira, segunda e terceira classe (tipo)
 - Eletrodos inertes
 - Eletrodos de membrana
- Medidas potenciométricas diretas
- Titulações potenciométricas

Fundamentos da eletroquímica

1- Conceitos básicos

Uma reação redox envolve a transferência de elétrons de uma espécie para a outra:

espécie oxidada \Rightarrow doa elétrons \Rightarrow agente redutor \Rightarrow redutor

espécie reduzida \Rightarrow recebe elétrons \Rightarrow agente oxidante \Rightarrow oxidante



\Rightarrow Quando os elétrons de uma reação redox fluem através de um circuito elétrico, podemos entender alguns aspectos dessa reação fazendo medidas de corrente elétrica e de diferença de potencial elétrico.

\Rightarrow Em uma pilha eletroquímica, a corrente elétrica é proporcional a velocidade da reação, e a diferença de potencial da pilha é proporcional à variação da energia livre da reação eletroquímica

1.2- Carga elétrica

Relação entre a carga e o número de moles

$$q \text{ (Coulombs)} = n \text{ (n}^\circ \text{ de mols)} \times F \text{ (Coulombs/mol)} \quad (2)$$

$$\text{Constante de Faraday: } 1,602 \times 10^{-19} \text{ (C)} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)} = 9,649 \times 10^4 \text{ (C/mol)}$$

1.3- Corrente elétrica

A quantidade de carga que flui a cada segundo através de um circuito é chamada de corrente elétrica

$$I \text{ (Ampère)} = q \text{ (Coulombs)} / t \text{ (segundos)} \quad (3)$$

1.4- Potencial elétrico, trabalho e energia livre

⇒ A diferença de potencial elétrico (E) entre dois pontos é o trabalho necessário (ou que pode ser realizado) para que uma carga se movimente de um ponto ao outro.

⇒ A diferença de potencial é medida em volts (V). O trabalho tem dimensões de energia, e a sua unidade é o Joule (J)

Relação entre trabalho e potencial elétrico

$$\text{Trabalho (Joules)} = E \text{ (Volts)} \times q \text{ (Coulombs)} \quad (4)$$

$$\text{Trabalho realizado sobre as vizinhanças} = - \Delta G \quad (5)$$

Combinando as equações 2,4 e 5

$$\Delta G = -\text{trabalho} = -E \times q$$

Relação entre diferença de energia livre e diferença de potencial elétrico:

$$\Delta G = -n F E \quad (6)$$

⇒ A equação 6 relaciona a variação da energia livre de uma reação química com a diferença de potencial elétrico (voltagem) que pode ser produzida por uma reação.

1.5- Lei de Ohm

$$I = E / R$$

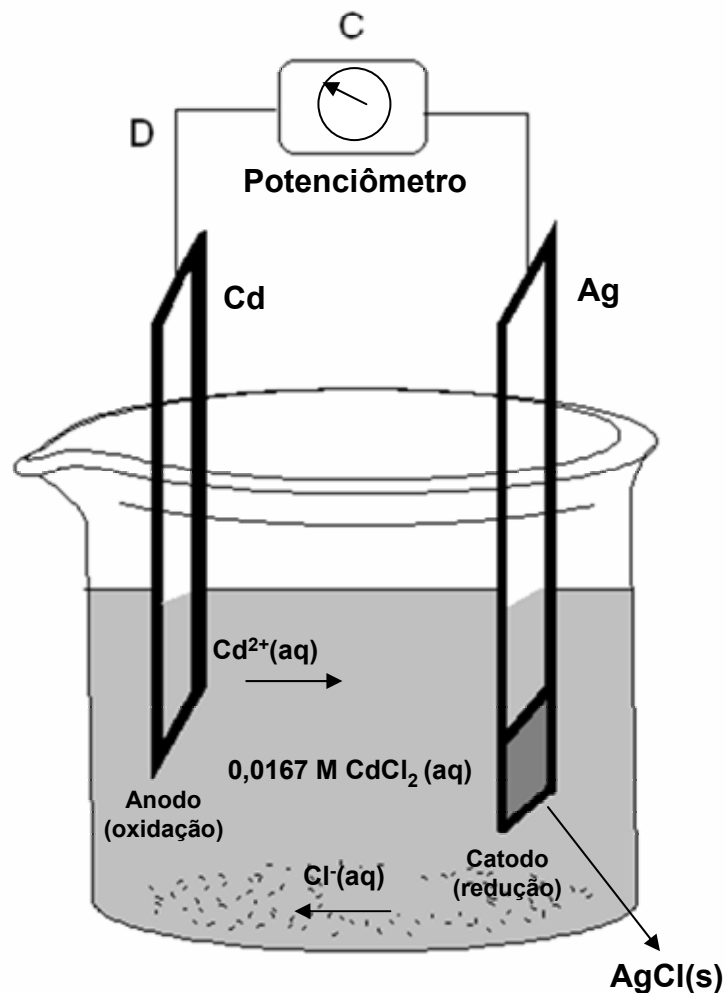
1.6- Potência

A potência P é o trabalho realizado por unidade de tempo. A unidade SI de potência é J/s, mais conhecida como Watt (W).

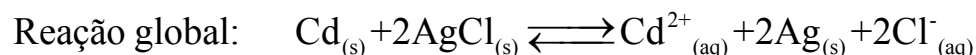
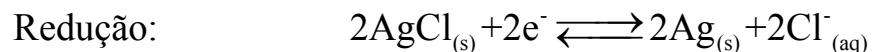
$$P = \frac{\text{Trabalho}}{s} = \frac{E \cdot q}{s} = E \cdot \frac{q}{s} = E \cdot I = RI^2$$

2- Pilhas galvânicas ou voltaicas

⇒ Usa uma reação química espontânea para gerar eletricidade;



As reações ocorrendo nesta pilha são

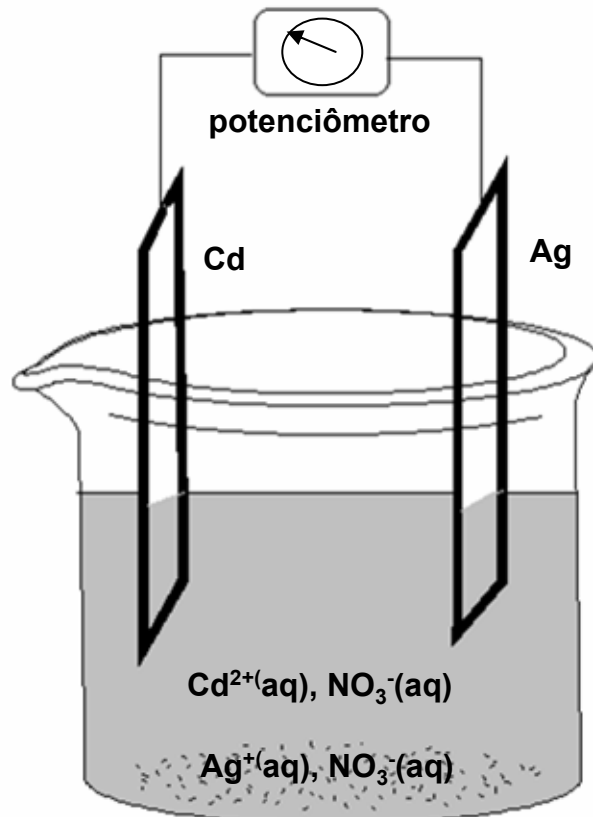
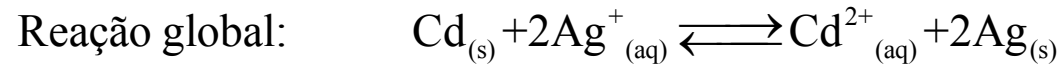
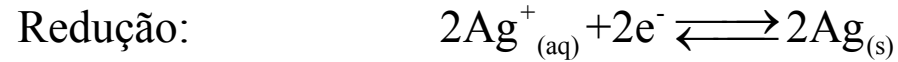


⇒ A reação global é a soma de uma reação de redução e de uma reação de oxidação, cada uma delas chamadas de **meia reação** ou **semi-reação**

⇒ Os agentes oxidantes e redutores estão fisicamente separados e os elétrons são forçados a fluir através de um circuito externo para passarem de um reagente para outro.

3- Ponte salina

Considere a pilha abaixo, onde as reações são:

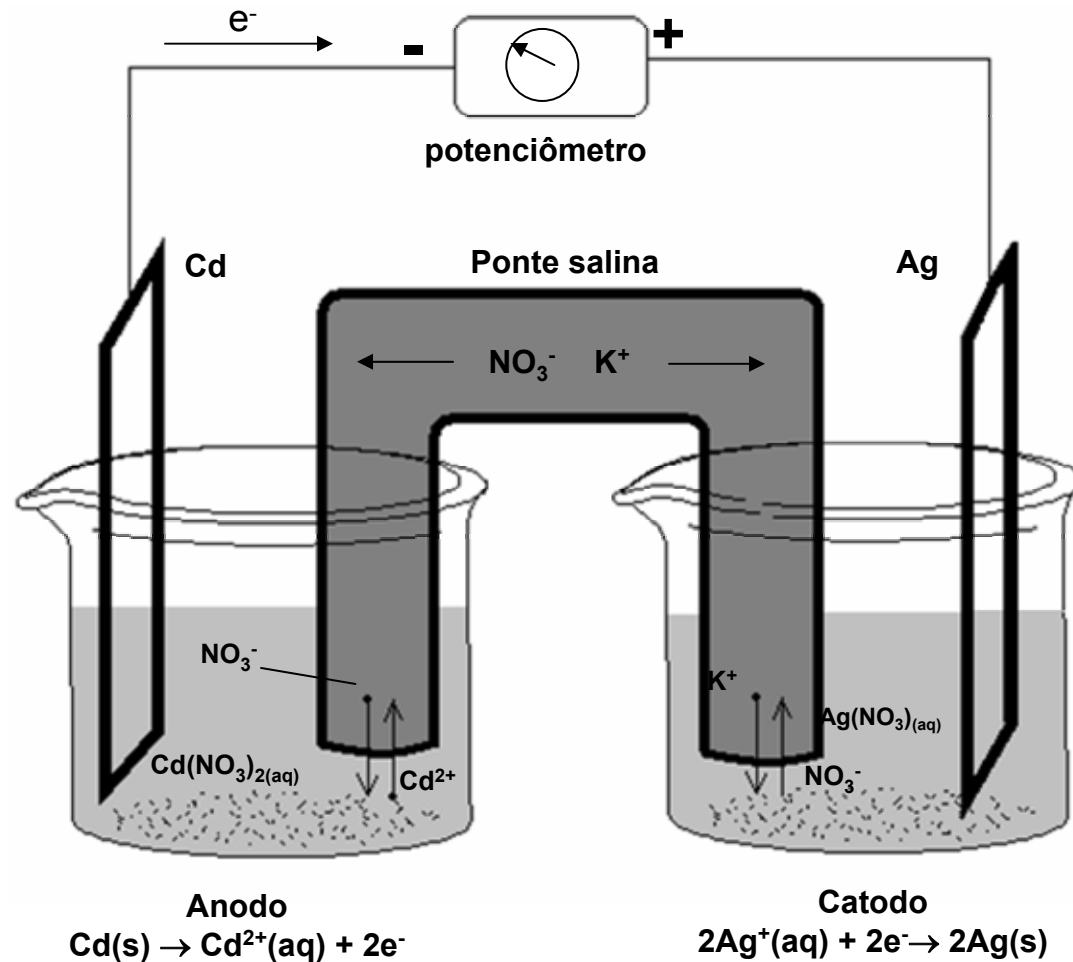


Potenciômetro $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq}) | \text{Ag}^+(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq}) | \text{Cd} | \text{Ag}$

⇒ A reação global é espontânea, porém uma corrente muito pequena passa pelo circuito, pois os íons Ag^+ não são forçados a se reduzirem no eletrodo de Ag. Os íons Ag^+ , presentes em solução, podem reagir diretamente na superfície do $\text{Cd}(\text{s})$, produzindo a mesma reação global sem que um fluxo de elétrons passe através do circuito.

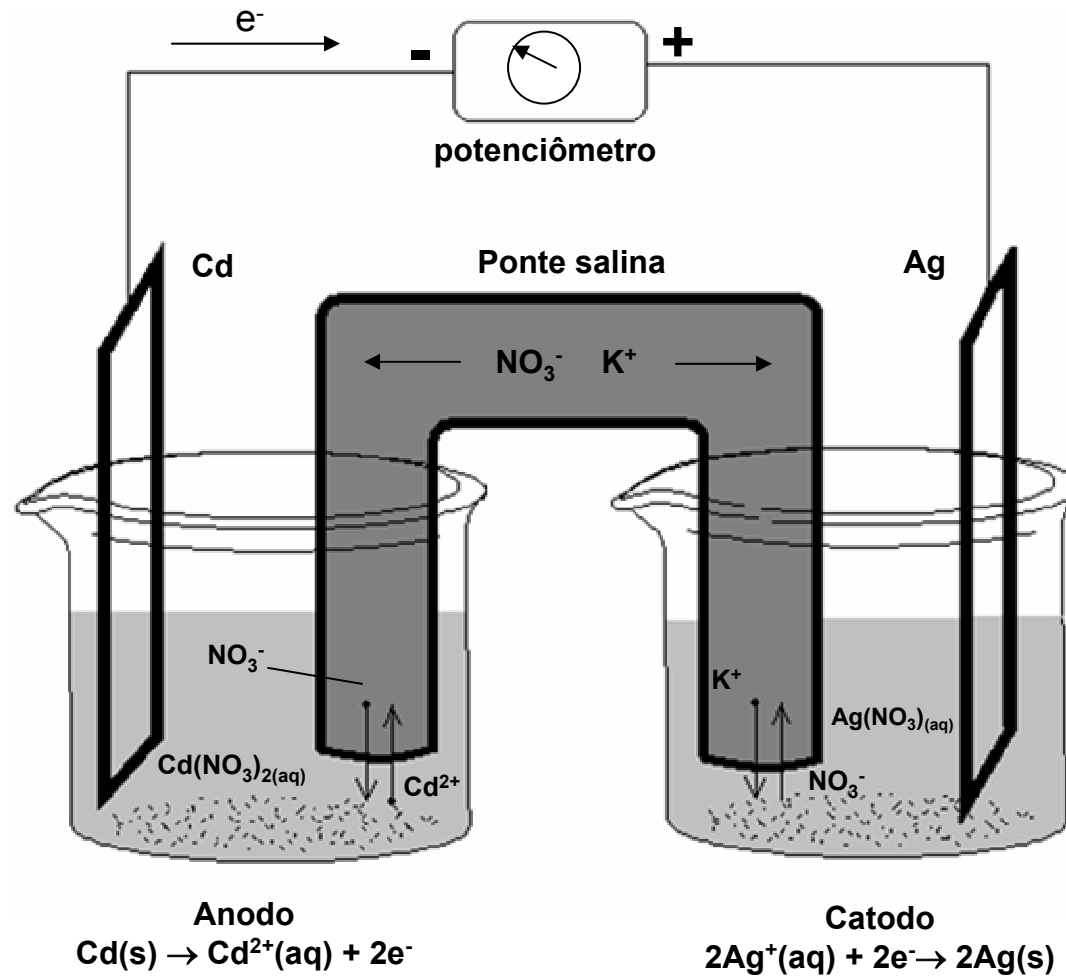
⇒ Portanto, os dois reagentes não devem estar em contato entre si, senão os elétrons iriam se transferir diretamente do agente redutor para o agente oxidante. Logo, a pilha não iria funcionar (curto-circuito)

⇒ Pode-se separar os reagentes em duas meias-pilhas ao se conectar as duas metades por meio de uma ponte salina

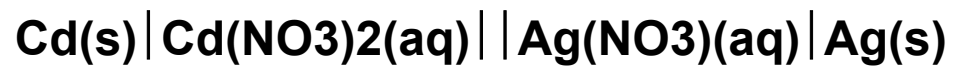


⇒ O objetivo da ponte salina é manter a eletroneutralidade (fazer com que não exista nenhum excesso de carga elétrica de um determinado sinal) em qualquer região da pilha.

⇒ Manter as soluções das semi-células separadas fisicamente



A pilha representada pelo diagrama de barras:



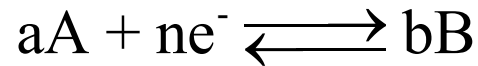
6- A equação de Nernst

⇒ A força motriz líquida para uma reação química é expressa pela equação de NERNST, cujos dois termos incluem a força motriz sob as condições padrões (E° , que se aplica quando todas as atividades são unitárias) e um termo mostrando a dependência em relação às concentrações dos reagentes.

⇒ Através da equação de Nernst obtemos a diferença de potencial de uma pilha, onde os reagentes não possuem atividade unitária.

⇒ Uma reação é espontânea se: **ΔG é negativa e E é positivo**

A equação de NERNST para uma **meia reação**



O potencial da meia-pilha, E , dado pela equação de Nernst, é

$$\textit{Equação de Nernst} : E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_B^b}{A_A^a}$$

onde:

E^0 = potencial padrão de redução ($A_A = A_B = 1$)

R = constante dos gases [8,314472 J/K.mol] = 8,314472(V.C)/(K.mol)

T = temperatura absoluta (K)

n = número de elétrons na meia reação

F = constante de Faraday

A_i = atividade das espécies

⇒ O termo logarítmico na equação de Nernst é o quociente reacional, Q.

$$Q = \frac{A_B^b}{A_A^a}$$

⇒ Como estamos considerando apenas meias-reações, Q aplica-se apenas a meia-reação e não a reação da pilha.

⇒ Q possui a mesma forma de uma constante de equilíbrio, mas as atividades não precisam corresponder aos valores de equilíbrio.

⇒ Sólidos puros, líquidos puros e solventes são omitidos em Q, pois suas atividades são unitárias (ou próximas da unidade).

⇒ As concentrações dos solutos são expressas em moles por litro, e as concentrações dos gases são expressas como pressões em bar.

Convertendo o logaritmo natural em logaritmo na base 10 e inserindo $T = 298,15 \text{ K}$ na equação de Nernst para uma meia reação apresentada anteriormente, tem-se uma forma da equação de Nernst que é mais prática de usar:

$$\textit{Equação de Nernst a } 25^{\circ} \text{C} : E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{A_B^b}{A_A^a}$$

A equação de NERNST para uma **reação completa**

⇒ A diferença de potencial elétrico, E, é a diferença entre os potenciais dos dois eletrodos.

Equação de Nernst para a pilha completa: $E = E^+ - E^-$ ou $E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$

⇒ **A FORÇA ELETROMOTRIZ DA PILHA É A DIFERENÇA ENTRE O MAIOR E O MENOR POTENCIAL (SEJA DE OXIDAÇÃO, SEJA DE REDUÇÃO)**

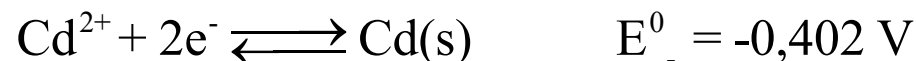
⇒ **POR CONVENÇÃO, O ÂNODO E A INFORMAÇÃO SOBRE A SOLUÇÃO QUE ESTÁ EM CONTATO COM ELE SEMPRE SÃO ESCRITOS À ESQUERDA.**

Exemplo da equação de NERNST para uma reação completa

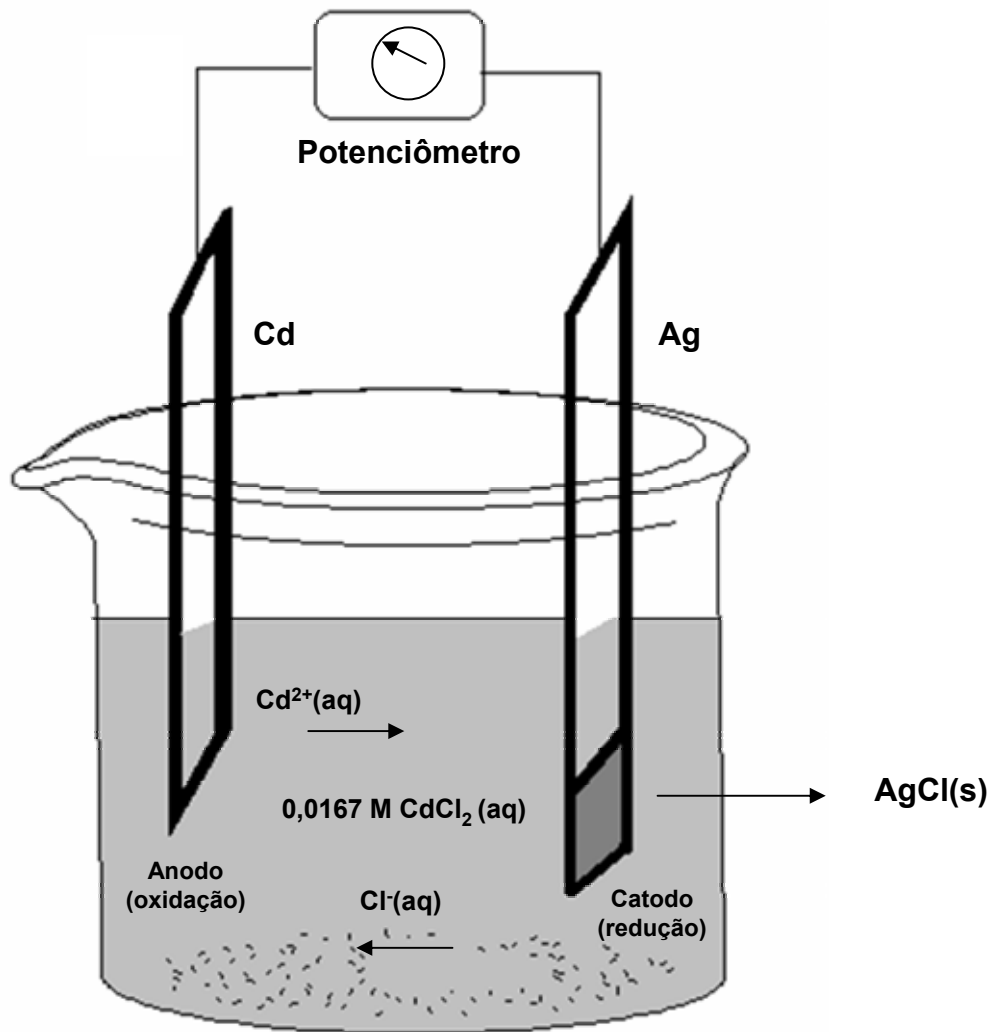
1- Calcule a diferença de potencial elétrico da pilha:



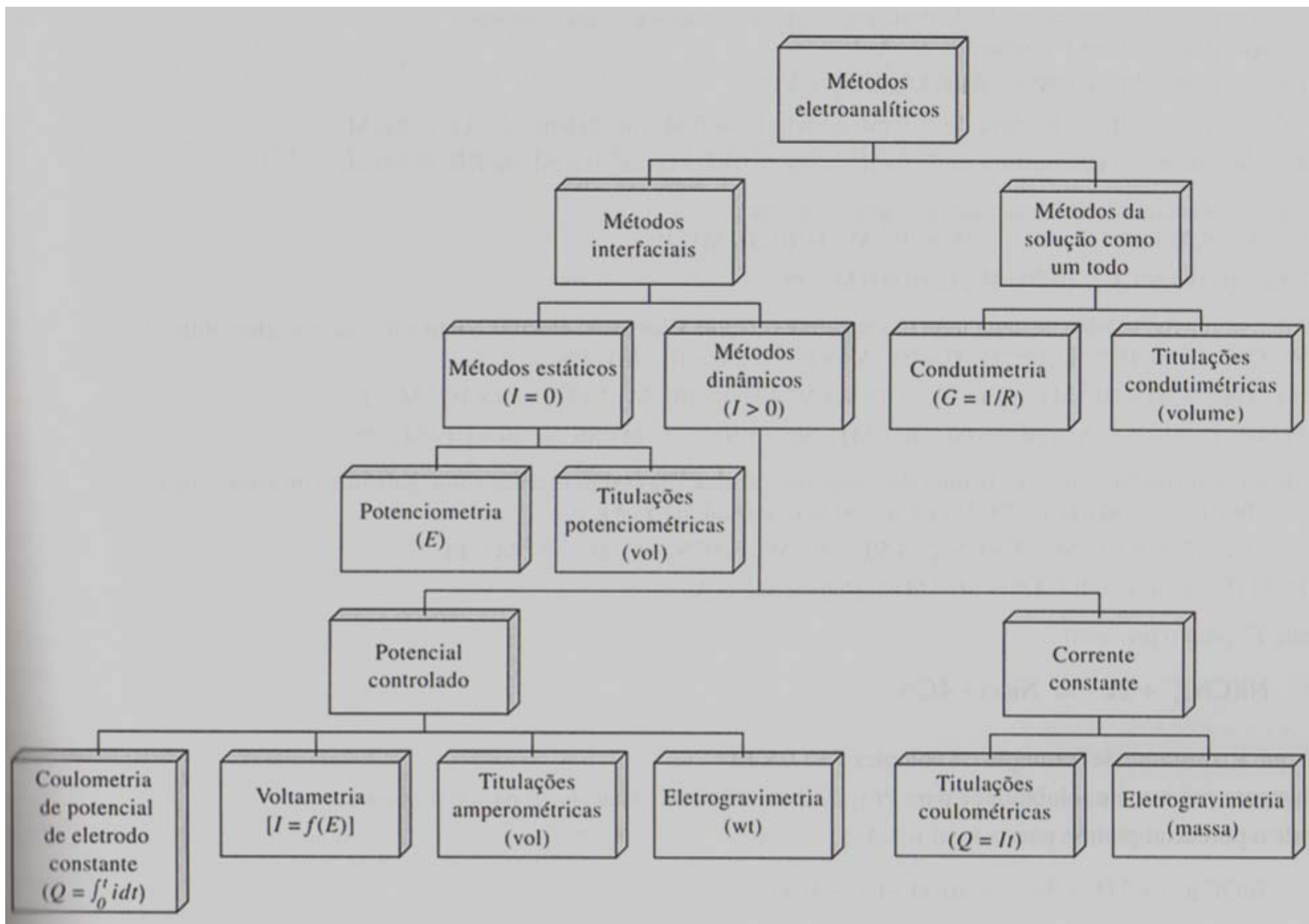
2- A) Escreva a reação global da pilha para um processo espontâneo e não-espontâneo (eletrólise)



B) Calcule o potencial das meias reações da figura abaixo.



RESUMO DOS MÉTODOS ELETROANALÍTICOS COMUNS



POTENCIOMETRIA

Métodos analíticos baseados em medidas de potencial (mV) de uma célula eletroquímica ou célula potenciométrica. Esta célula é formada pela associação de dois eletrodos: um indicador, sensíveis a variações da atividade (concentração) da espécie que está sendo analisada, e um eletrodo de referência cujo potencial se mantém constante independente da composição da solução.

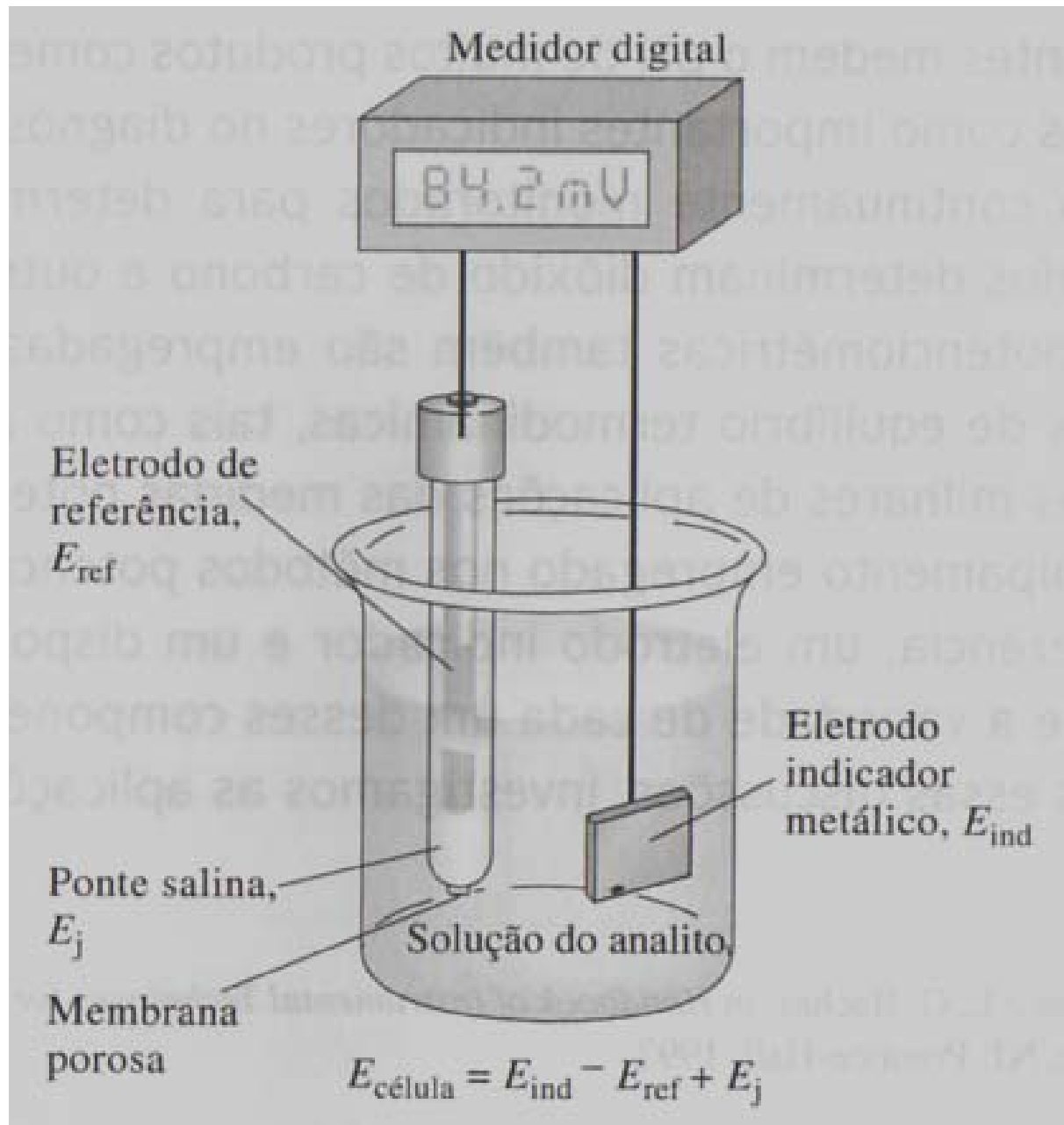
Eletrodo de referência | ponte salina | analito | eletrodo indicador

E_R

E_J

E_{IND}

$$E_{Cel} = E_{Ind} - E_{Ref} + E_J$$

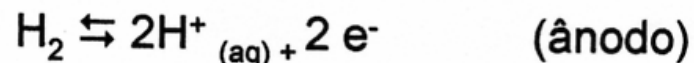
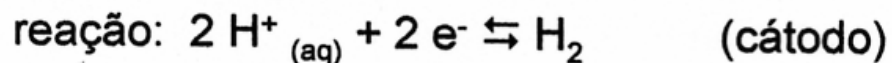


ELETRODOS DE REFERÊNCIA

Potencial exatamente conhecido, constante e completamente insensível a composição do analito. Além disto deve ser robusto, de fácil construção e deve manter o potencial constante enquanto passam pequenas correntes

Eletrodo de hidrogênio

Representado por : $\text{Pt, H}_2 (p = 1 \text{ atm}) \mid [\text{H}^+] = x \text{ mol/L} \parallel$

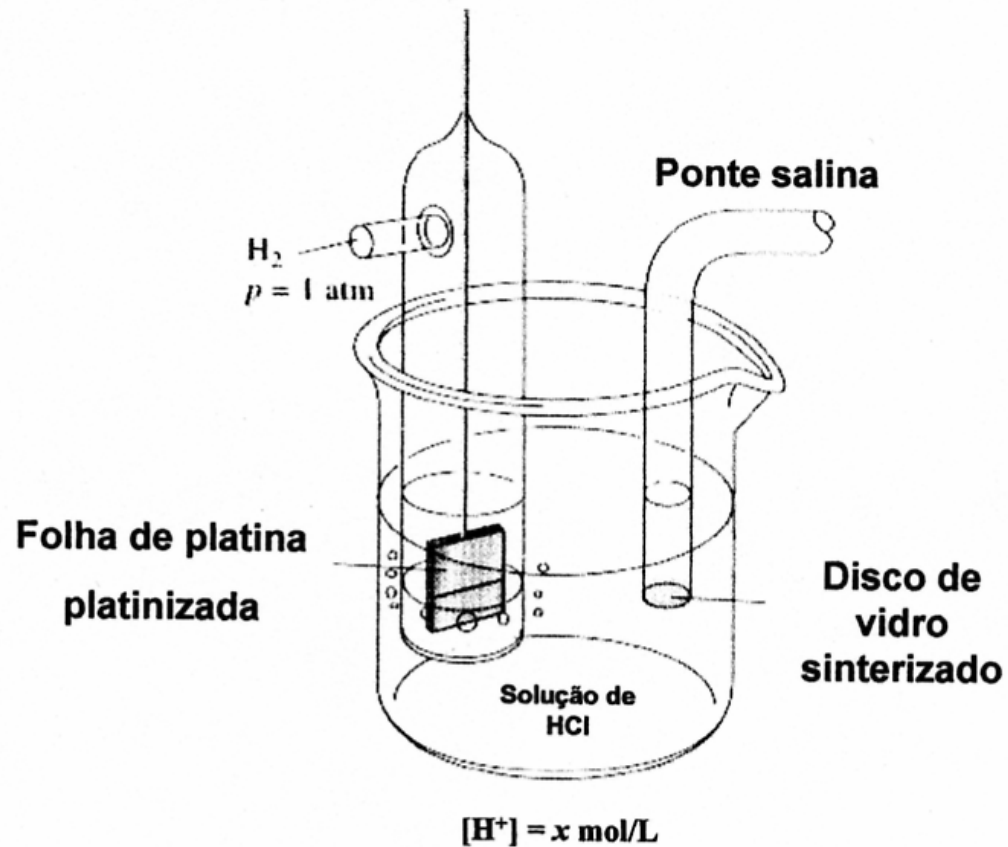


O eletrodo de hidrogênio é reversível e atua como cátodo ou ânodo dependendo da meia célula com qual está acoplado.

Apesar do EPH ser o eletrodo fundamental em todo trabalho eletroquímico (todos os E^0 são obtidos em relação a ele) e ter excelentes características de reprodutibilidade, por razões práticas, ou seja, dificuldade na preparação e de operações satisfatórias, costuma-se substituí-lo por outros eletrodos de referência.

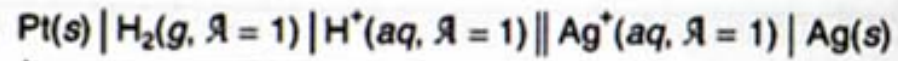
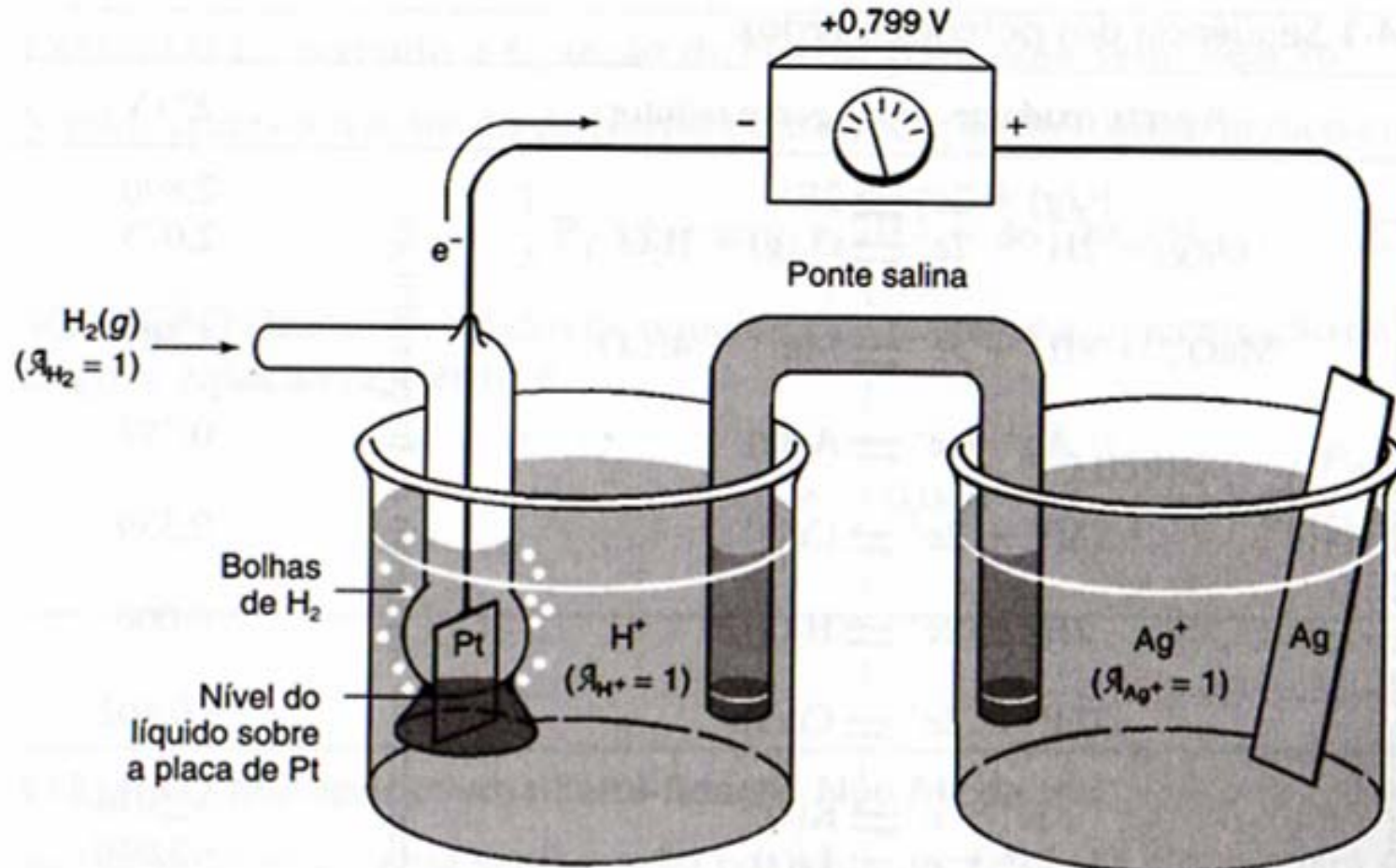
Vantagens – pode ser usado em soluções muito alcalinas ou muito ácidas

Desvantagens – não pode ser usado em soluções que contenham oxidantes e redutores fortes, risco de incêndio



4

POTENCIAL DO ELETRODO



Eletrodo padrão de hidrogênio
(EPH)

Tabela 14-1 Seqüência dos potenciais redox

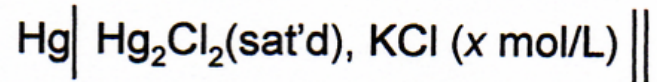
	Agente oxidante	Agente redutor	E° (V)
	$F_2(g) + 2e^-$	$\rightleftharpoons 2F^-$	2,890
	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	2,075
	
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
	
	$Ag^+ + e^-$	$\rightleftharpoons Ag(s)$	0,799
	
	$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Cu(s)$	0,339
	
	$2H^+ + 2e^-$	$\rightleftharpoons H_2(g)$	0,000
	
	$Cd^{2+} + 2e^-$	$\rightleftharpoons Cd(s)$	-0,402
	
	$K^+ + e^-$	$\rightleftharpoons K(s)$	-2,936
	$Li^+ + e^-$	$\rightleftharpoons Li(s)$	-3,040

Aumento da força oxidante \uparrow

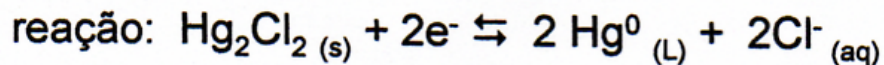
\downarrow Aumento da força redutora

Eletrodo de calomelano (ECS)

O eletrodo de calomelano pode ser representado como:



Onde x representa a concentração molar do cloreto de potássio na solução.



$$E = E^0 + (0,0592/2) \log (1/a_{\text{Cl}^-})^2 \text{ (equação de Nernst)}$$

Três concentrações são comumente encontradas: 0,1 mol/L, 1 mol/L e saturada ($\approx 4,6$ mol/L)

Vantagens – fácil preparação e efeito supressor do potencial de junção (solução saturada de KCl)

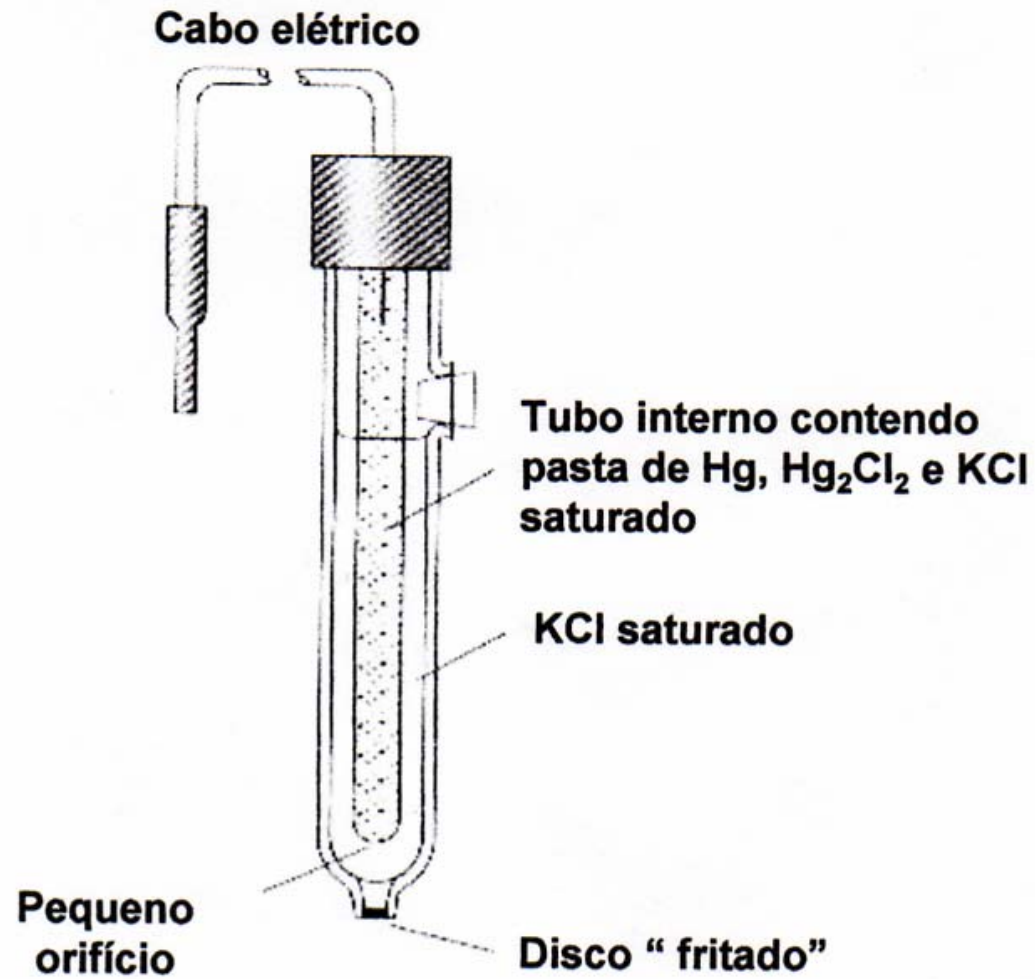
Desvantagem – coeficiente de temperatura maior que os demais, ou seja, sofre alteração do seu potencial com a alteração da temperatura durante a análise.

$$E^0 (25^\circ\text{C})$$

$$\text{ECS} (\approx 4,6\text{mol/L}) - 0,244 \text{ volts}$$

$$\text{KCl } 0,1 \text{ mol/L} - 0,288 \text{ volts}$$

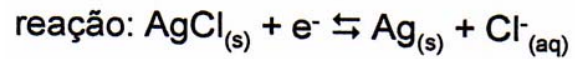
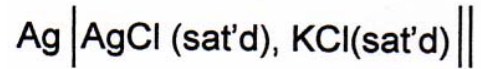
$$\text{KCl } 1,0 \text{ mol/L} - 0,222 \text{ volts}$$



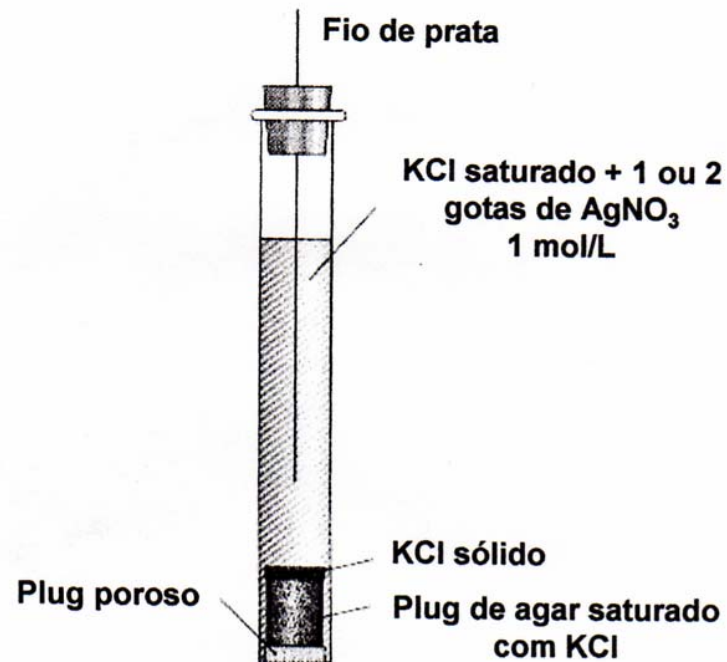
Eletrodo de prata - cloreto de prata

Um sistema análogo ao ECS consiste de um eletrodo de prata, imerso numa solução saturada em KCl e AgCl.

Representado por:



$$E = E^0 - 0,0592 \log a_{\text{Cl}^-} \text{ (equação de Nernst)}$$



5- Eletrodos Indicadores

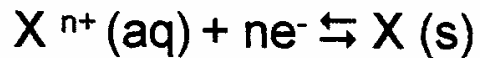
Um eletrodo indicador ideal responde rapidamente e reprodutivelmente a mudanças na concentração do íon analito (ou grupo de íons analitos). Eletrodos indicadores são de três tipos: metálicos, membrana e transistores com efeito de campo.

Eletrodos metálicos

Os eletrodos metálicos podem ser classificados como: eletrodos de primeira, segunda e terceira classe ou tipo e inertes.

Eletrodos de primeira classe

Um eletrodo de primeiro tipo é um eletrodo de metal puro em equilíbrio com seus cátions em solução. Por exemplo o equilíbrio entre o metal X e o cátion X^{n+} é



Para o qual

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{xn}^{+}}^0 - (0,0592 / n) \log (1/a_{\text{xn}^{+}}) = E_{\text{xn}^{+}}^0 + (0,0592 / n) \log a_{\text{xn}^{+}}$$

onde E_{ind} é o potencial do eletrodo do eletrodo metálico e $a_{\text{xn}^{+}}$ é a atividade do íon (ou aproximadamente a concentração molar, $[X^{n+}]$).

O potencial do eletrodo indicador é expresso em termos da função p do cátion. Desta maneira, substituindo a definição de pX na equação anterior obtém-se

$$E_{\text{ind}} = E_{X^{n+}}^0 + (0,0592 / n) \log a_{X^{n+}} = E_{X^{n+}}^0 - (0,0592 / n) \text{pX}$$

Este tipo de eletrodo não é muito utilizado para análises potenciométricas por várias razões:

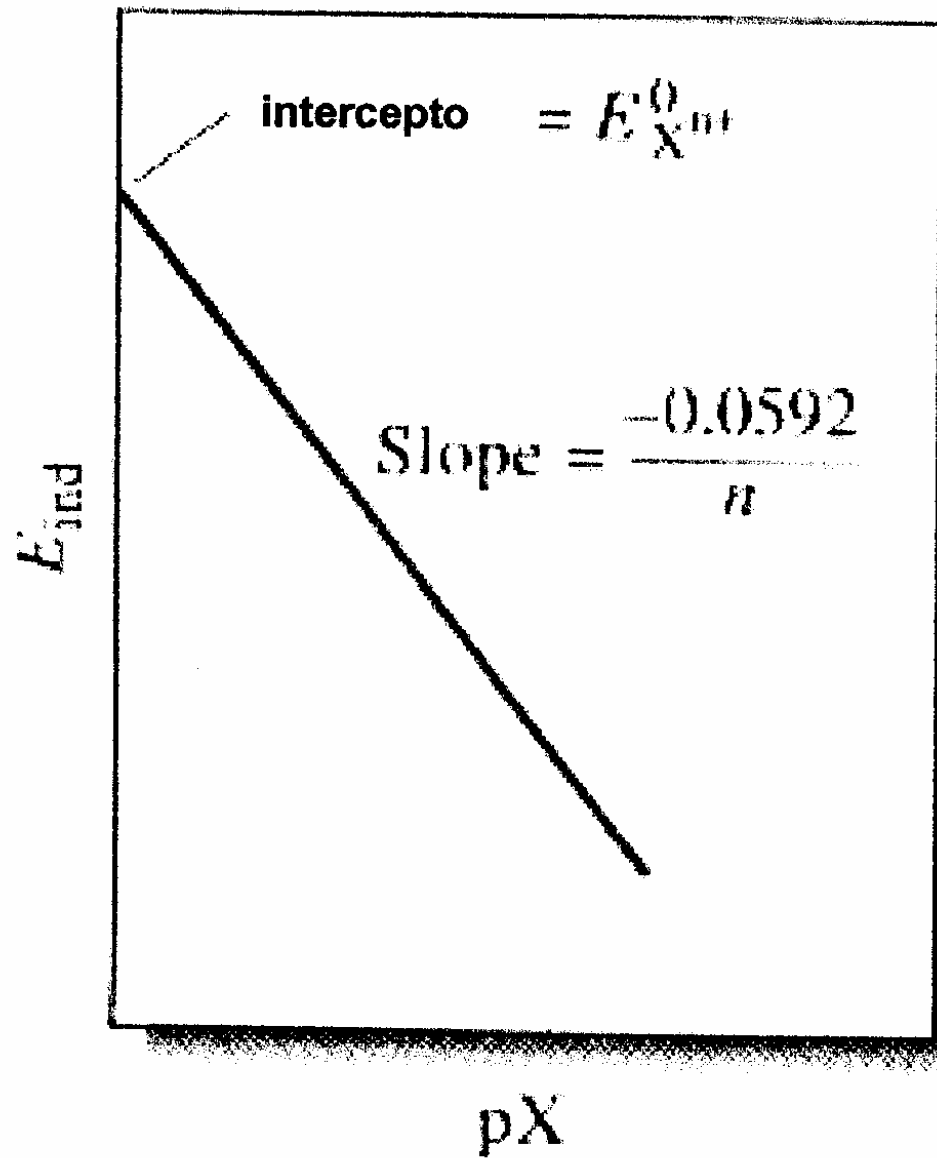
- não são seletivos – respondem aos seus cátions em solução, mas também para outros cátions mais facilmente reduzidos

por exemplo: eletrodo de Cu^0 não pode ser usado na determinação de Cu^{2+} Sse íons Ag^+ estiverem presentes, os quais se reduzem na superfície do cobre.

- vários eletrodo metálicos, tais como o Zn e Cd, só podem ser usados em soluções neutras ou básicas, pois são solúveis em meio ácido

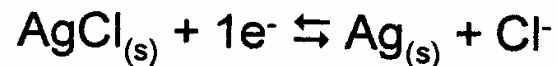
- vários destes metais são facilmente oxidados, e portanto as soluções devem ser deaeradas.

- certos metais, Fe, Cr, Co, Ni não possuem potenciais reprodutíveis, ou seja, não obedecem a equação de Nersnt.



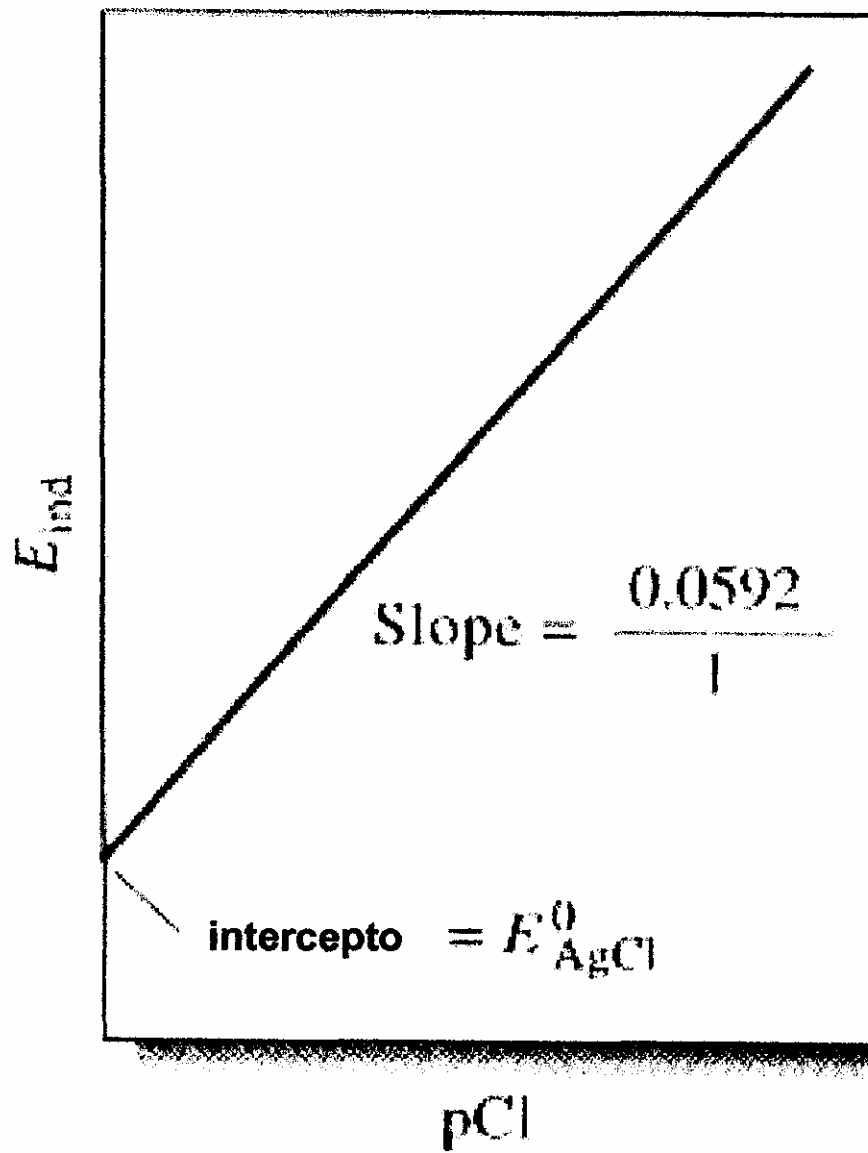
Eletrodos de segunda classe ou tipo

Metais não servem apenas como indicador de seus cátions, mas também respondem a atividade de ânions pouco solúveis (precipitados) ou complexos estáveis com seus cátions. O potencial do eletrodo de prata, por exemplo, correlaciona reprodutibilidade com atividade de íons cloreto em solução saturada de AgCl.



$$E = E^0_{\text{AgCl}} - 0,0592 \text{ Log } a_{\text{Cl}^-} = E^0_{\text{AgCl}} + 0,0592 \text{ pCl}$$

Uma solução saturada com cloreto de prata, o eletrodo de prata pode servir como um eletrodo indicador de segunda classe para o ânion cloreto. O gráfico abaixo mostra o comportamento da reta para um eletrodo de segunda classe.



Mercúrio serve como eletrodo indicador de segunda classe para o ânion Y^{4-} do EDTA. Por exemplo, quando uma pequena quantidade de HgY^{2-} é adicionada na solução contendo Y^{4-} , a meia reação do mercúrio no cátodo é



Para o qual

$$E_{ind} = 0,21 - (0,0592 / 2) \text{ Log } (a_{Y^{4-}} / a_{HgY^{2-}})$$

A constante de formação para HgY^{2-} é muito grande $6,3 \times 10^{21}$ tanto que a concentração do complexo permanece essencialmente constante além de uma larga faixa de concentração de Y^{4-} . A equação de Nernst para o processo é escrita como:

$$E = K - (0,0592 / 2) \text{ Log } a_{Y^{4-}} = K + (0,0592 / 2) \text{ pY}$$

Onde

$$K = 0,21 - (0,0592 / 2) \text{ Log } (1 / a_{HgY^{2-}})$$

Mercúrio serve como eletrodo indicador de segunda classe para o ânion Y^{4-} do EDTA. Por exemplo, quando uma pequena quantidade de HgY^{2-} é adicionada na solução contendo Y^{4-} , a meia reação do mercúrio no cátodo é



Para o qual

$$E_{ind} = 0,21 - (0,0592 / 2) \text{ Log } (a_{Y^{4-}} / a_{HgY^{2-}})$$

A constante de formação para HgY^{2-} é muito grande $6,3 \times 10^{21}$ tanto que a concentração do complexo permanece essencialmente constante além de uma larga faixa de concentração de Y^{4-} . A equação de Nernst para o processo é escrita como:

$$E = K - (0,0592 / 2) \text{ Log } a_{Y^{4-}} = K + (0,0592 / 2) \text{ pY}$$

Onde

$$K = 0,21 - (0,0592 / 2) \text{ Log } (1 / a_{HgY^{2-}})$$

***O eletrodo de Hg é útil
p/ o estabelecimento de
pontos finais em titulações
Com EDTA.***

Eletrodo de terceira classe ou tipo

Se um pequeno volume de solução contendo complexo $[\text{CaY}]^{-2}$ é adicionada um novo equilíbrio é estabelecido



$$K_f = (a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Y}^{4-}}) / a_{\text{CaY}^{2-}}$$

$$E_{\text{ind}} = K - (0,0592 / 2) \log a_{\text{Y}^{4-}}$$

Combinado a K_f para CaY^{2-} com o potencial:

$$E_{\text{ind}} = K - (0,0592 / 2) \log (K_f \cdot a_{\text{CaY}^{2-}}) / a_{\text{Ca}^{2+}}$$

$$E_{\text{ind}} = K - (0,0592 / 2) \log K_f \cdot a_{\text{CaY}^{2-}} - 0,0592/2 \log 1 / a_{\text{Ca}^{2+}}$$

Se uma quantidade de CaY^{2-} é usada na solução pode-se escrever:

$$E_{\text{ind}} = K' - (0,0592 / 2) \text{pCa}^{2+}$$

Eletrodo de terceira classe para o Ca^{2+}

Eletrodo metálico inerte para sistemas redox

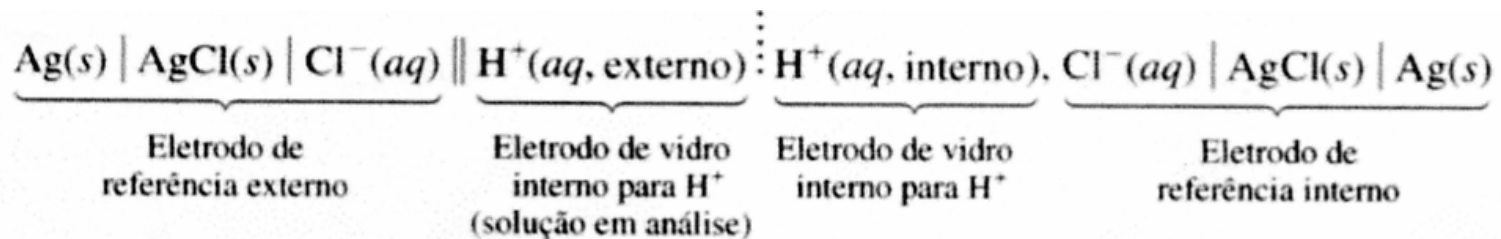
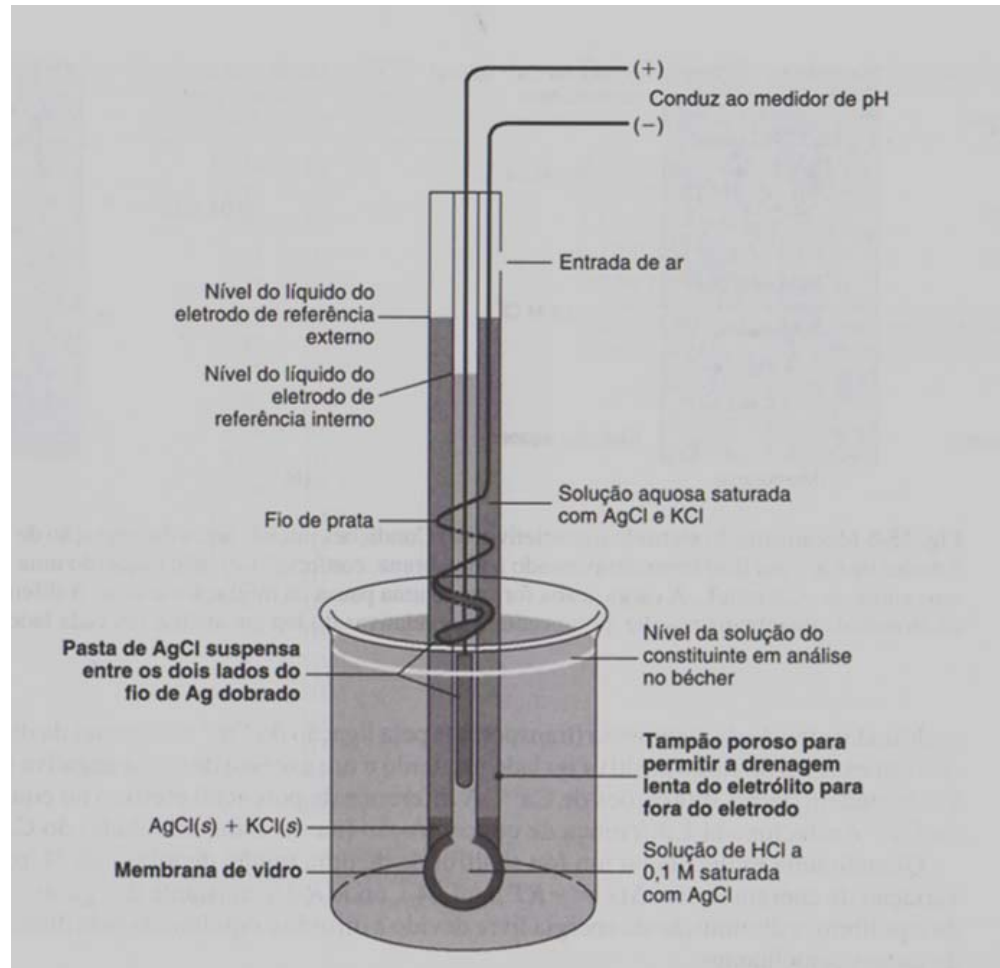
Um condutor inerte, tal como, Pt, Au, Pd ou carbono responde ao potencial de um sistema redox com o qual está em contato.

Por exemplo: eletrodo de Pt numa solução com Ce^{3+} e Ce^{4+}

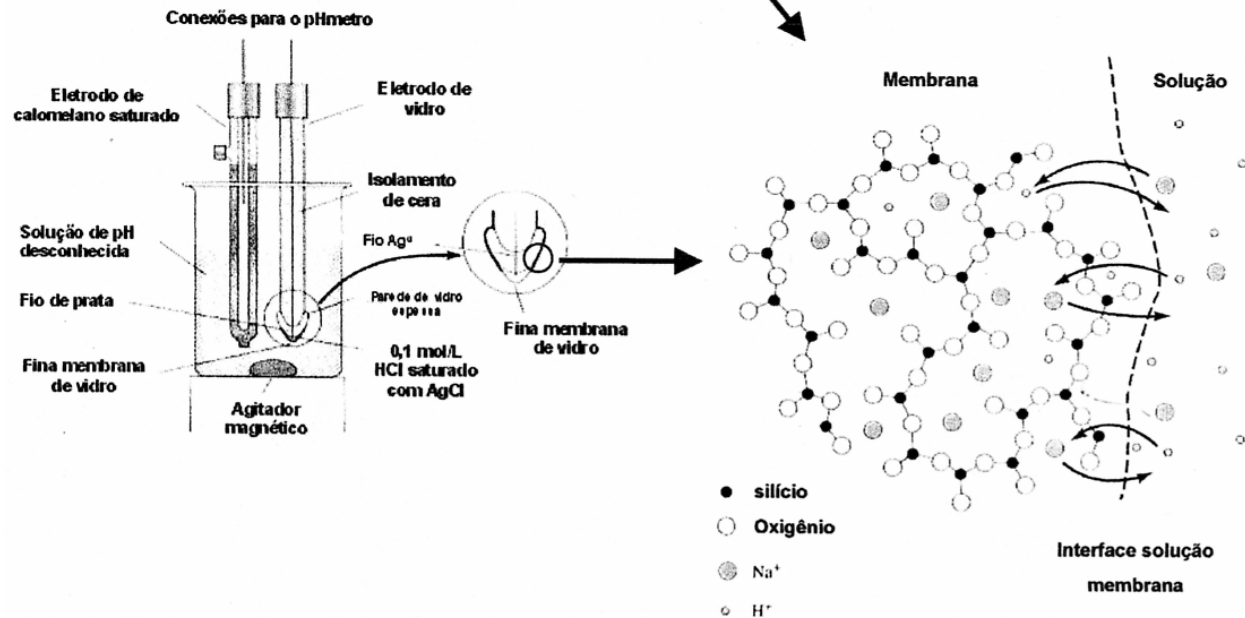
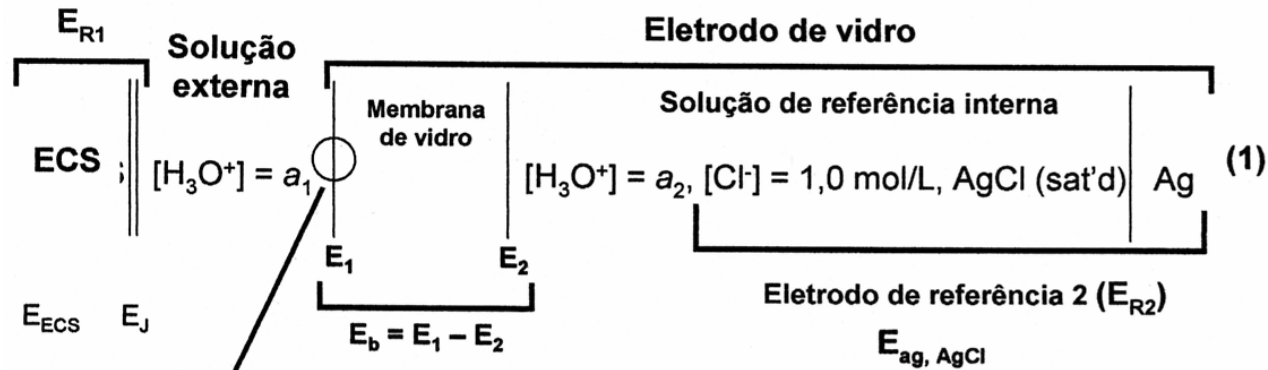
$$E_{\text{ind}} = E^0_{\text{Ce}^{4+}} - 0,0592 \text{ Log } (a_{\text{Ce}^{3+}} / a_{\text{Ce}^{4+}})$$

Eletrodo de Pt é um eletrodo indicador conveniente para titulações envolvendo soluções padrão de cério(IV)

ELETRODO DE MEMBRANA



Quando o eletrodo de vidro é posto em contato com uma solução aquosa, desenvolve-se uma diferença de potencial (ddp) através da fina membrana de vidro condutora.



Erros nas medidas de pH

- erro alcalino - $\text{pH} > 9$
- erro ácido - $\text{pH} < 0,5$
- desidratação da membrana (não há troca)
- solução com baixa força iônica - provoca variação do potencial de junção
- variação do potencial de junção
- erro no pH do tampão - erro no preparo da solução tampão que calibra o equipamento.

Potenciometria Direta - A técnica requer somente uma comparação do potencial desenvolvido na célula contendo o eletrodo indicador na solução a ser analisada, com o potencial quando imerso em uma ou mais soluções padrão com concentração conhecida do soluto. Se a resposta do eletrodo é específica para o soluto, e frequentemente é, etapas preliminares de separação não são necessárias.

Atividade X Concentração

A resposta do eletrodo é relacionada com a atividade do soluto e não com a concentração. Nós geralmente estamos interessados na concentração, contudo, a determinação desta quantidade em medidas potenciométricas requer dados de coeficiente de atividade (γ).

Coeficientes de atividade são calculados à partir da força iônica (I), que é dada pela metade da somatória da concentração e da carga de cada íon em solução. Os coeficientes de atividade são uma medida de como os outros íons em solução afetam o comportamento do soluto que queremos analisar.

$$a = \gamma C \quad -\log \gamma = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad A = \text{cte} = 0,505 \quad I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

Quando a força iônica da amostra não é conhecida, faz-se uma curva de calibração. Para obter-se bons resultados é adequado que tanto padrões quanto amostra estejam numa solução com a mesma força iônica.

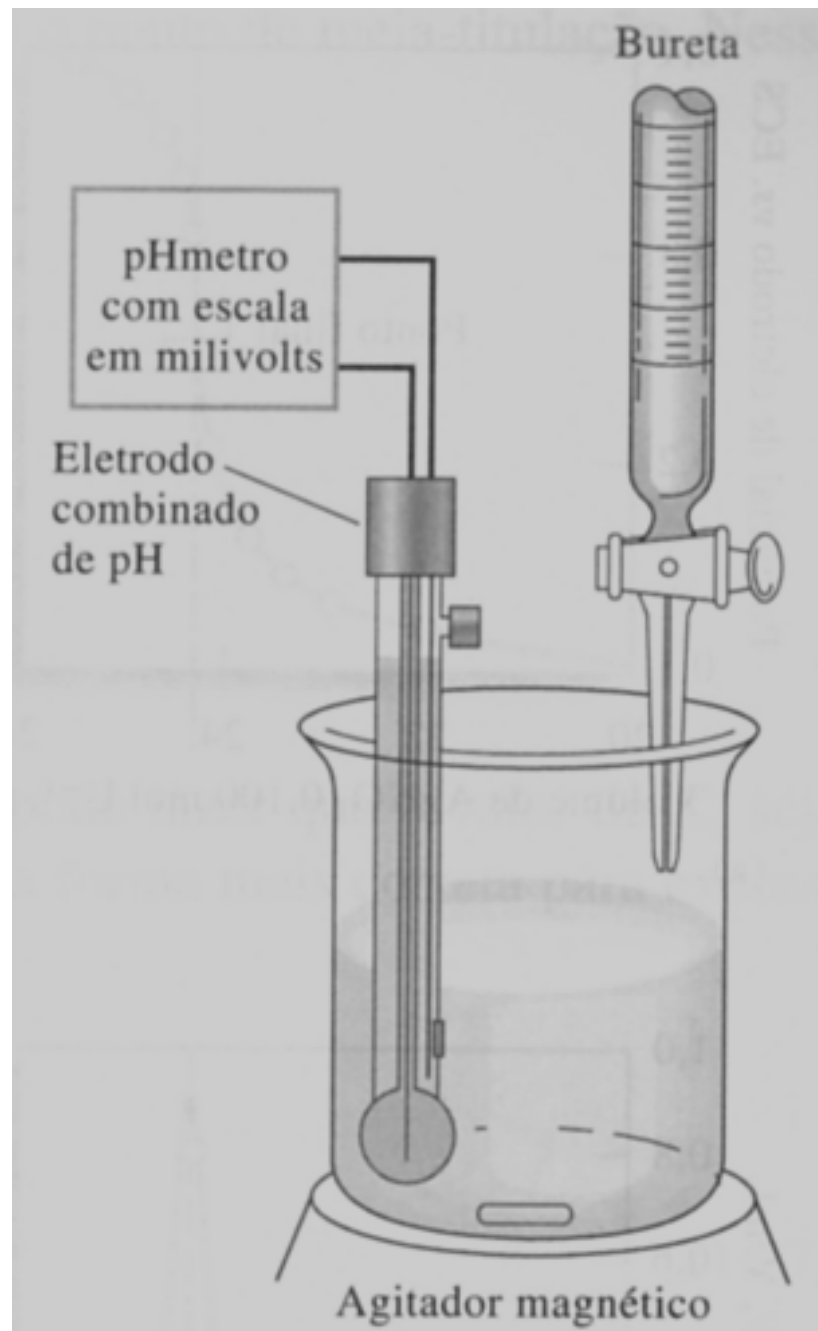
Outra forma de contornar o problema é usar o método da adição de padrão, que envolve a determinação do potencial de um sistema de eletrodo antes e depois da adição de um volume de padrão com concentração conhecida.

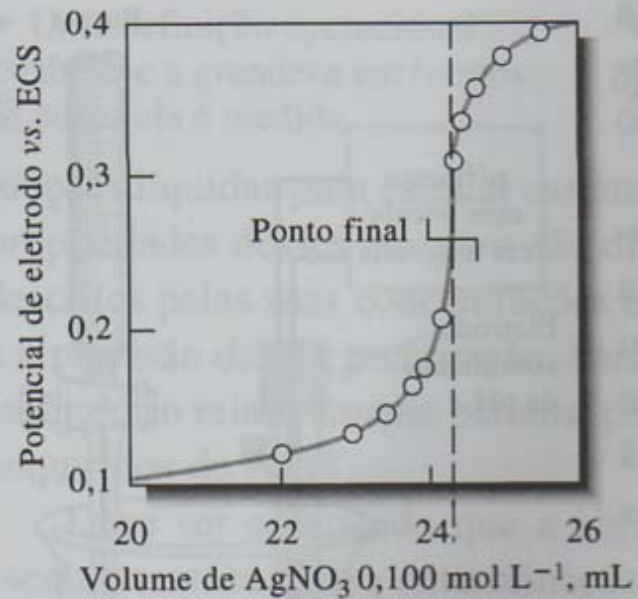
Titulações Potenciométricas - Envolve medidas do potencial de um eletrodo indicador apropriado em função do volume de titulante.

A informação fornecida pela titulação potenciométrica não é a mesma que as obtidas das medidas diretas.

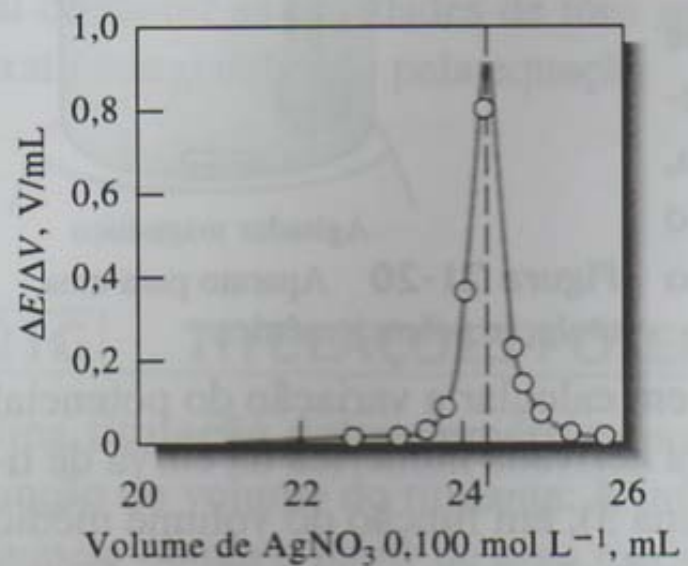
Por exemplo: Medidas diretas de soluções 0,100 mols/L de HCl e HAc mostrariam diferenças substanciais na concentração de íons H^+ , porque o grau de dissociação destes ácidos é bastante diferente.

Enquanto que nas titulações potenciométricas de volumes iguais destes ácidos mostraria que os volumes necessários de base são iguais, porque os ácidos possuem o mesmo número de hidrogênios ionizáveis.

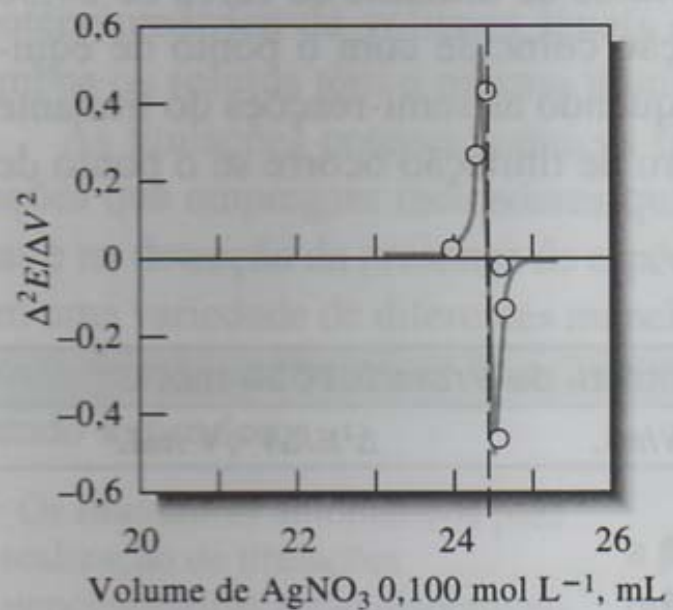




(a)



(b)



(c)

Sistemas de Eletrodos Usados para Titulações

Titulações com reações de precipitação - O eletrodo indicador para este tipo de titulação é frequentemente um metal do qual o cátion reagente é derivado. Uma membrana sensível ao cátion ou ânion também pode ser usada.

O nitrato de prata é sem dúvida o reagente mais versátil para titulações de precipitação.

Titulações com reações de formação de complexos - Eletrodos metálicos e eletrodos de membrana tem sido usados para localização do p.e. , deste tipo de titulação.

Titulação com reações de neutralização - as curvas para as titulações deste tipo de reação são muito próximas das estudadas em volumetria de neutralização. Este método é particularmente adequado para misturas de ácidos ou ácidos polipróticos, e as mesmas considerações podem ser feitas para as bases.

Pensem nisto !

Perguntaram ao Dalai Lama...

“ O que mais te surpreende na humanidade?”

E ele respondeu:

“Os homens ...

Porque perdem a saúde para juntar dinheiro, depois perdem dinheiro para recuperar a saúde.

E por pensarem ansiosamente no futuro, esquecem do presente de tal forma que acabam por não viver nem o presente nem o futuro.

E vivem como se nunca fossem morrer... e morrem como se nunca tivessem vivido”.