



Analítica V:
Aula 13: 20-08-13

POTENCIOMETRIA

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

Notas de aula: www.ufjf.br/baccan

A TÉCNICA DE 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 de amostra



Dispositivos chamados **eletrodos** (sensores)

Ex: eletrodo seletivo ao H^+ (pH):
(ELETRODO DE VIDRO)



Para que serve ?



POTENCIOMETRIA DIRETA

Medida do potencial → atividade (ou concentração) do analito



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

ÂNIONS (NO_3^- , ClO_3^-)

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

TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

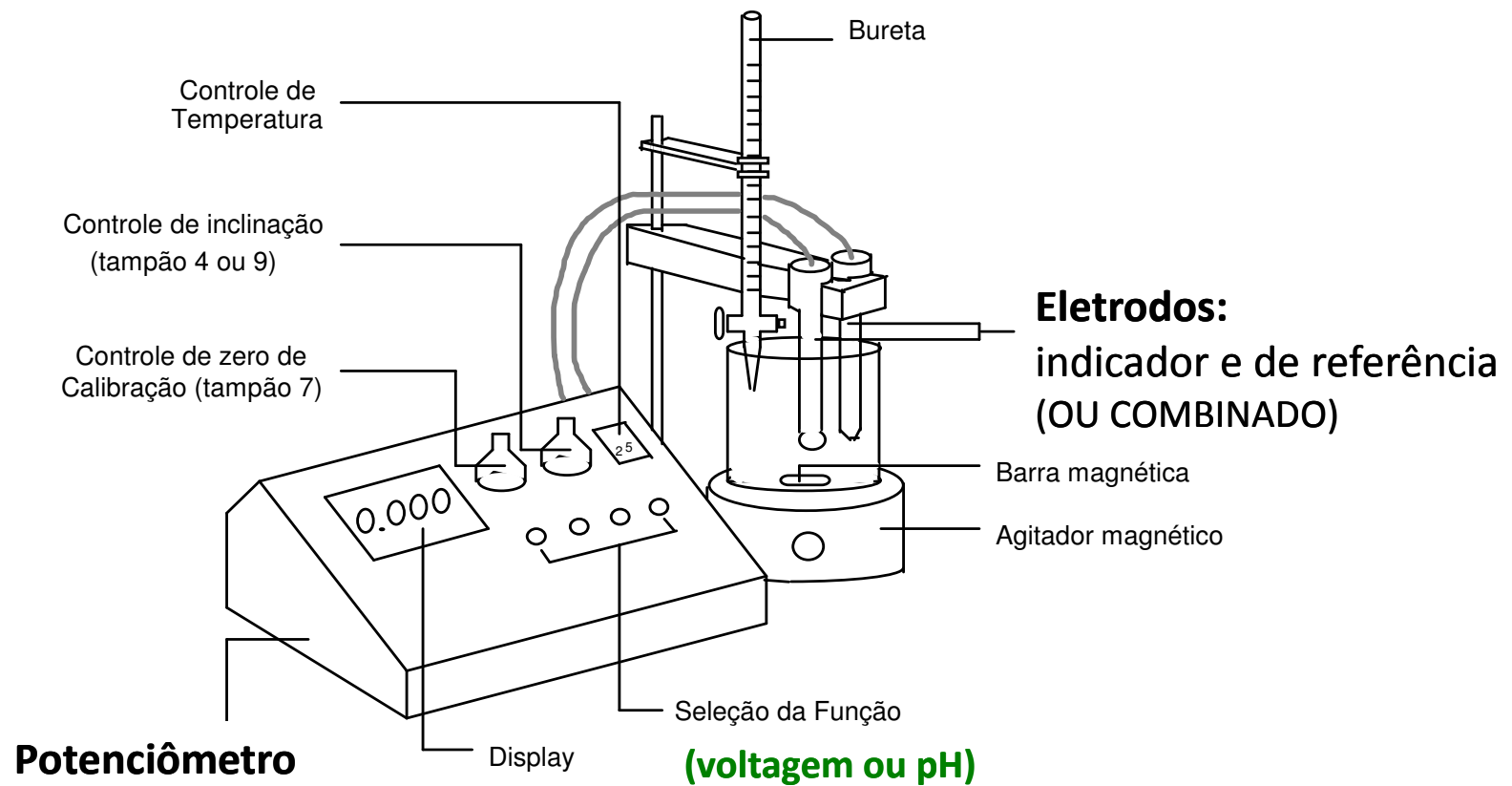
Mudança do **pH** ou do **potencial** durante uma **titulação**



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

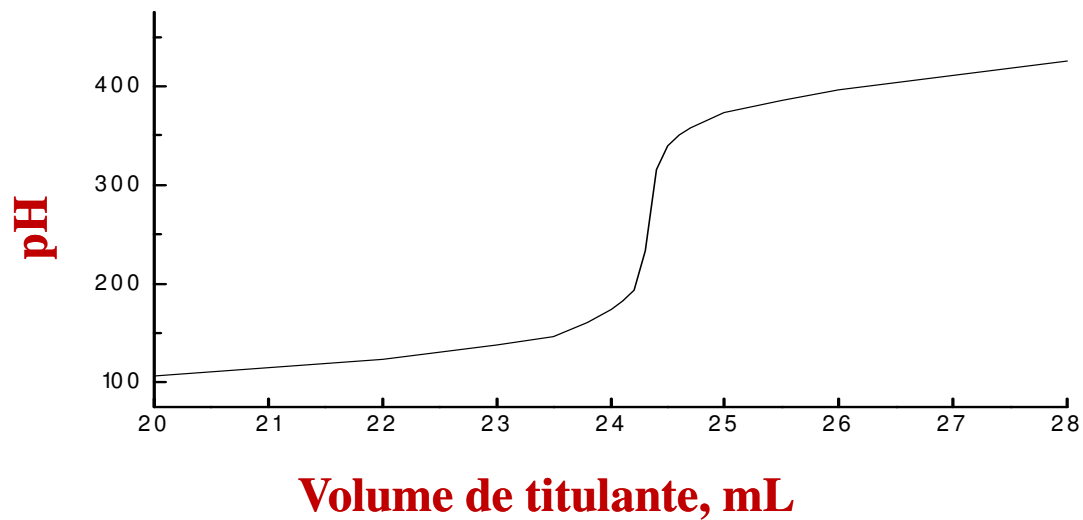
TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Instrumentação



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

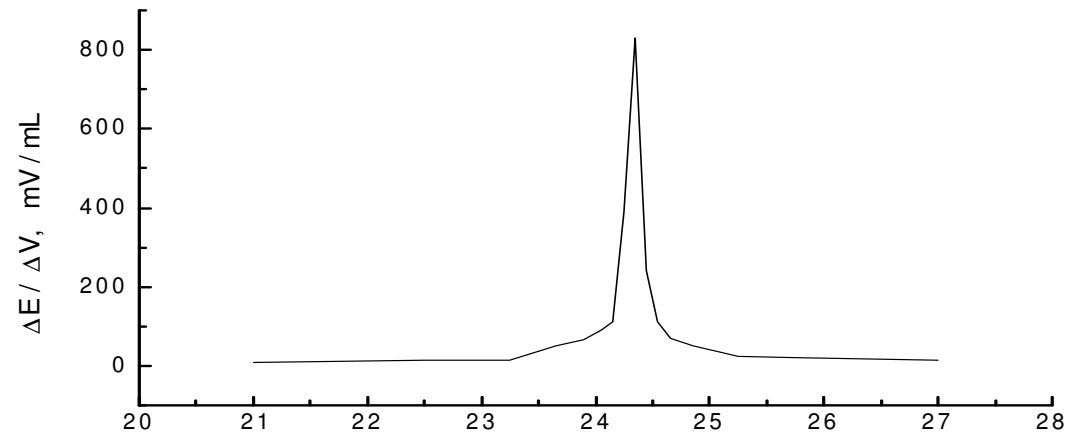
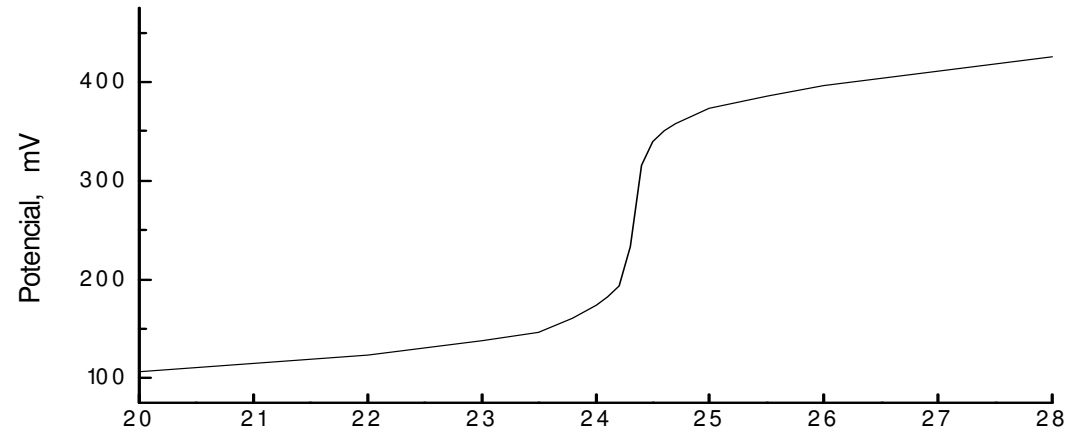
Considerar reações ...

Na prática

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

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

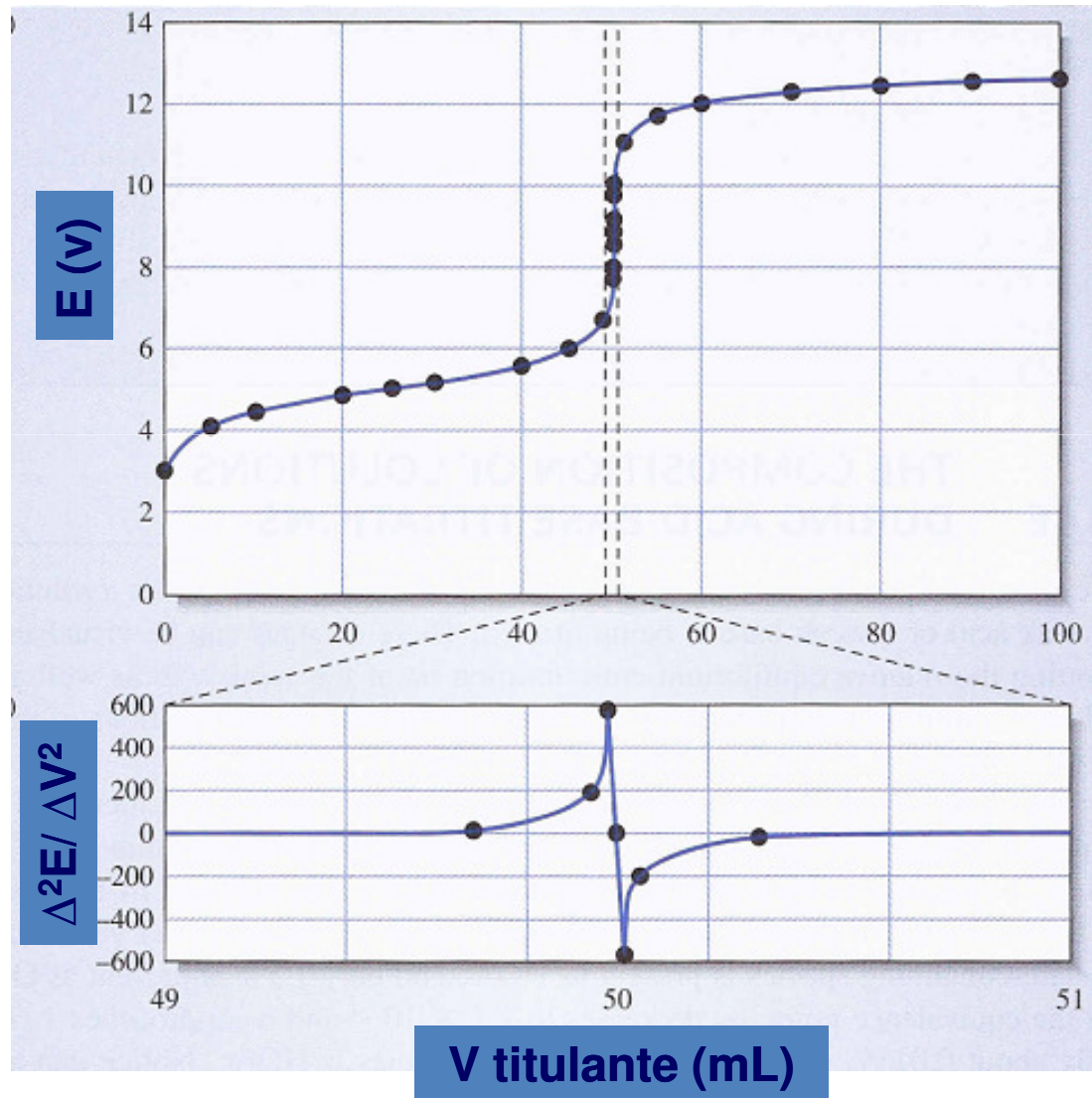
O PF corresponde ao volume em que a 1ª derivada tem o valor de máximo



Volume de titulante, mL

Exemplos da Determinação Matemática do Ponto final

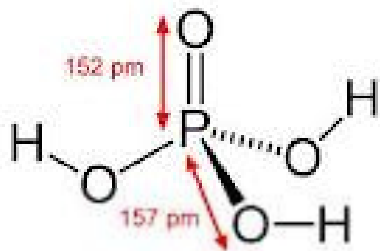
2) Cálculo da 2ª DERIVADA: o PF é o volume em que a função vale ZERO



Exemplos da Determinação Matemática do Ponto final

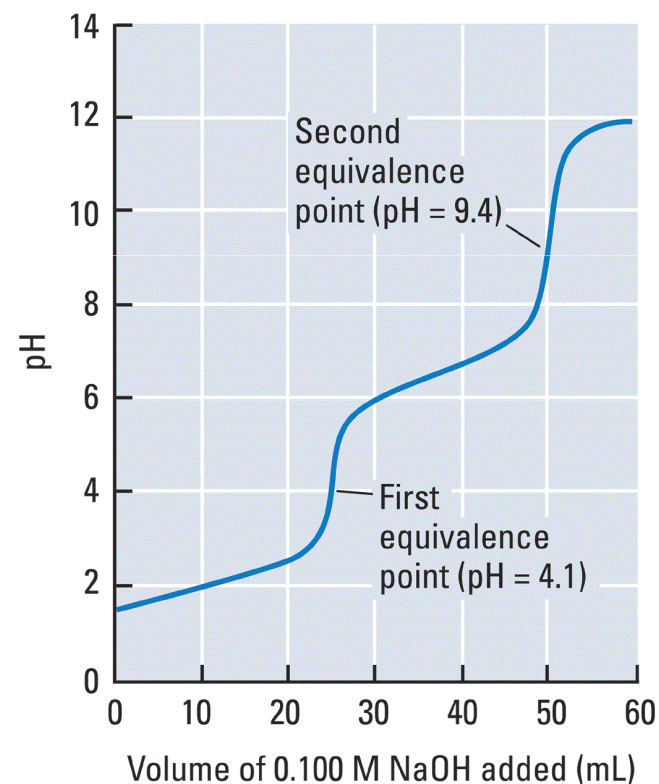
O H_3PO_4 tem “DOIS” hidrogênios ionizáveis

→ Curva com DUAS inflexões ...



→ **1ª inflexão** → $n_{\text{titulante}} = n_{\text{titulado}}$

→ **2ª inflexão** → $n_{\text{titulante}} = 2 n_{\text{titulado}}$



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

Características

TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

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

→ Possibilita a análise de amostras coloridas



→ Técnica simples e de baixo custo !

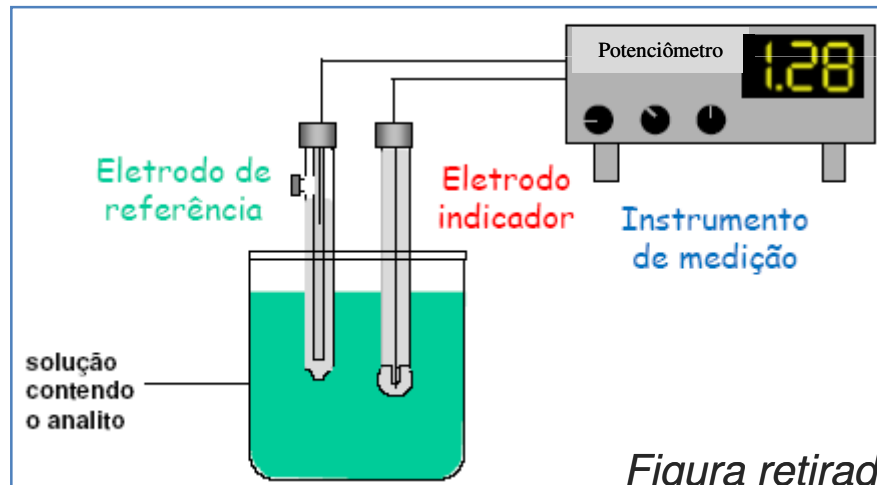
Entendendo a medida de potencial

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):

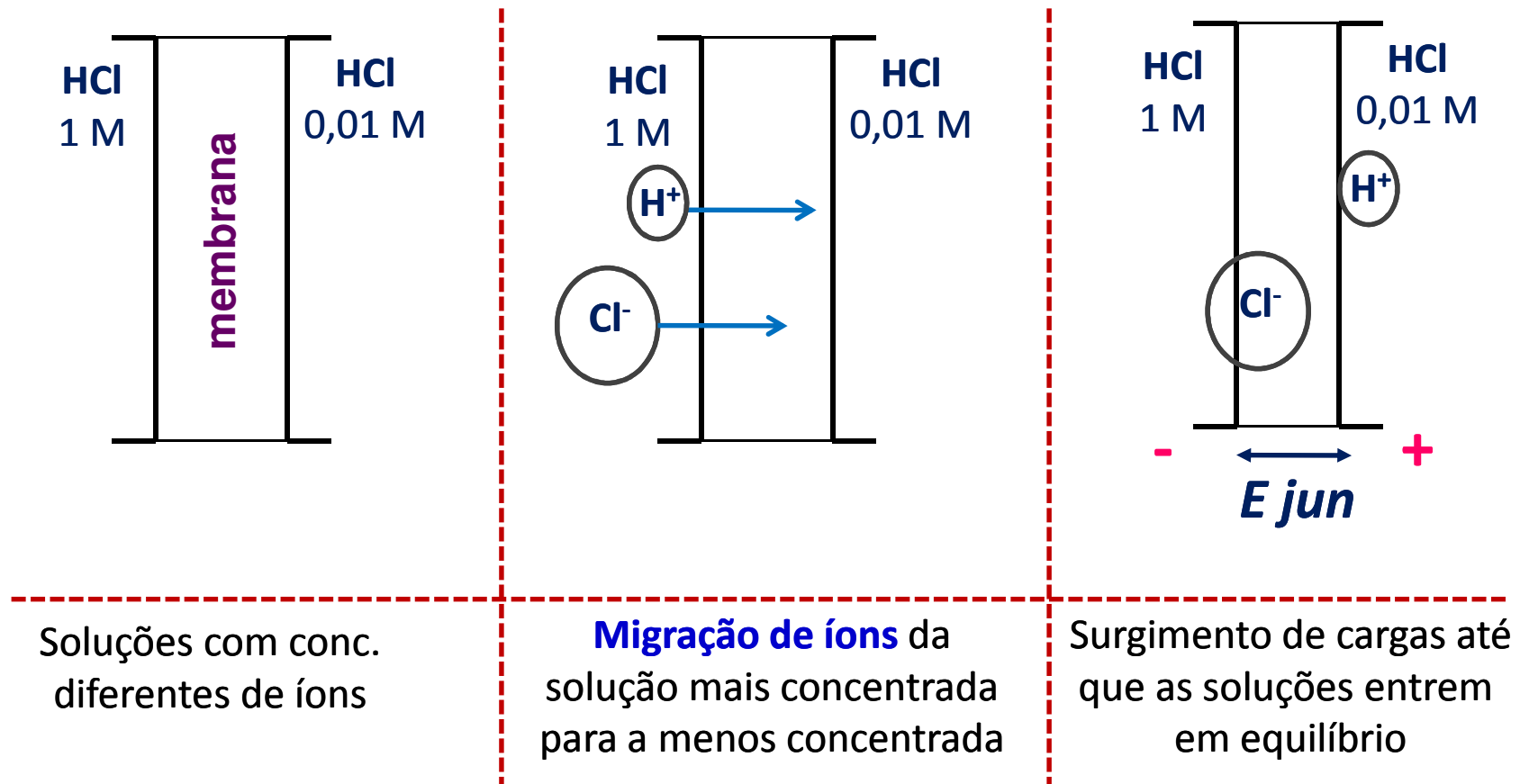
$$E_{cel} = E_{ind} - E_{ref} + E_{jun}$$

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

Entendendo a medida de potencial

O potencial de junção líquida - E_{jun}



Princípio da Análise Quantitativa

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



Equação de Nernst

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

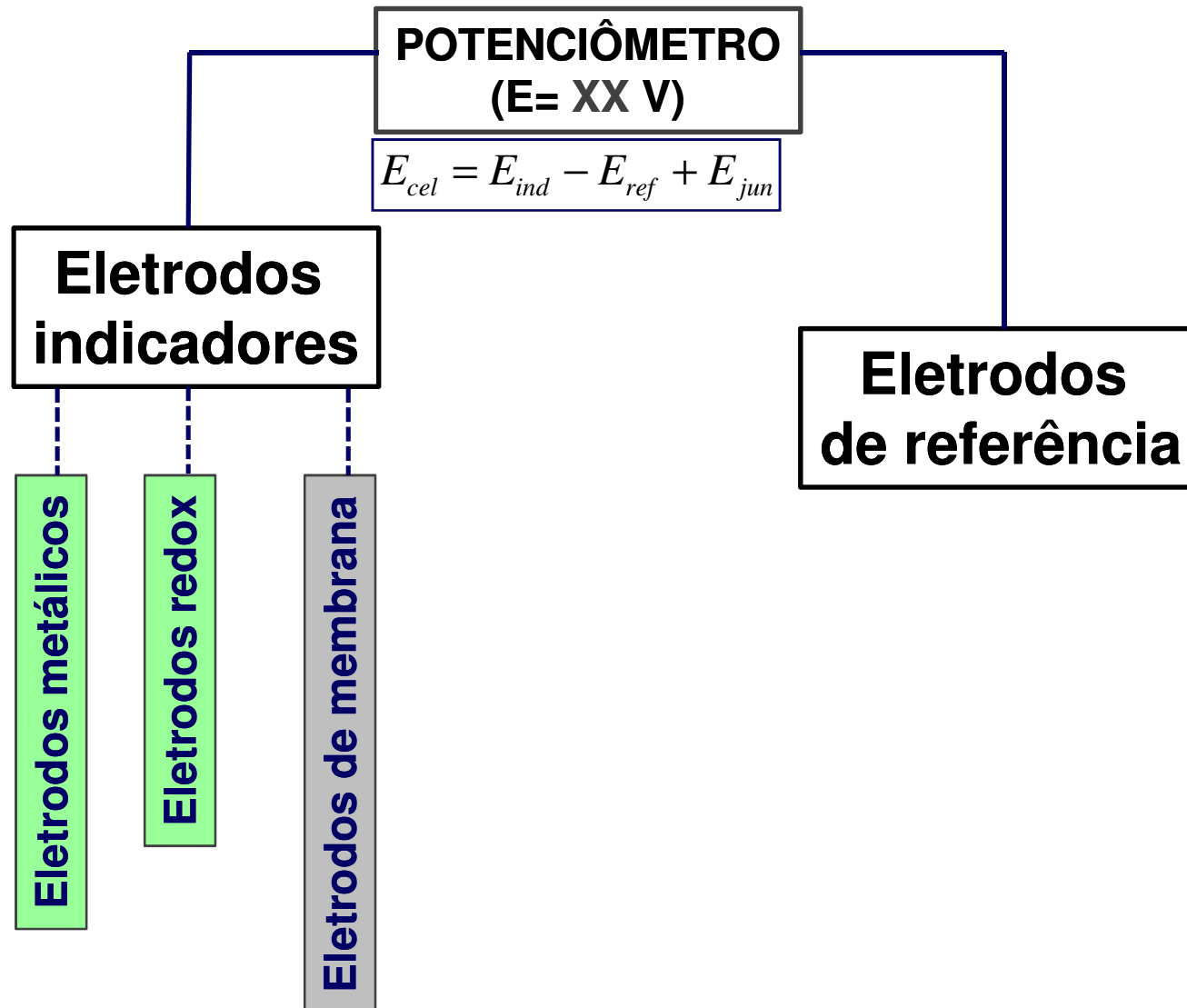
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{PRODUTO}}}{a_{\text{REAGENTE}}} \approx E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{PRODUTO}]}{[\text{REAGENTE}]}$$

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

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

Detalhes instrumentais

→ Eletrodos indicadores x Eletrodos de referência



Detalhes instrumentais

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

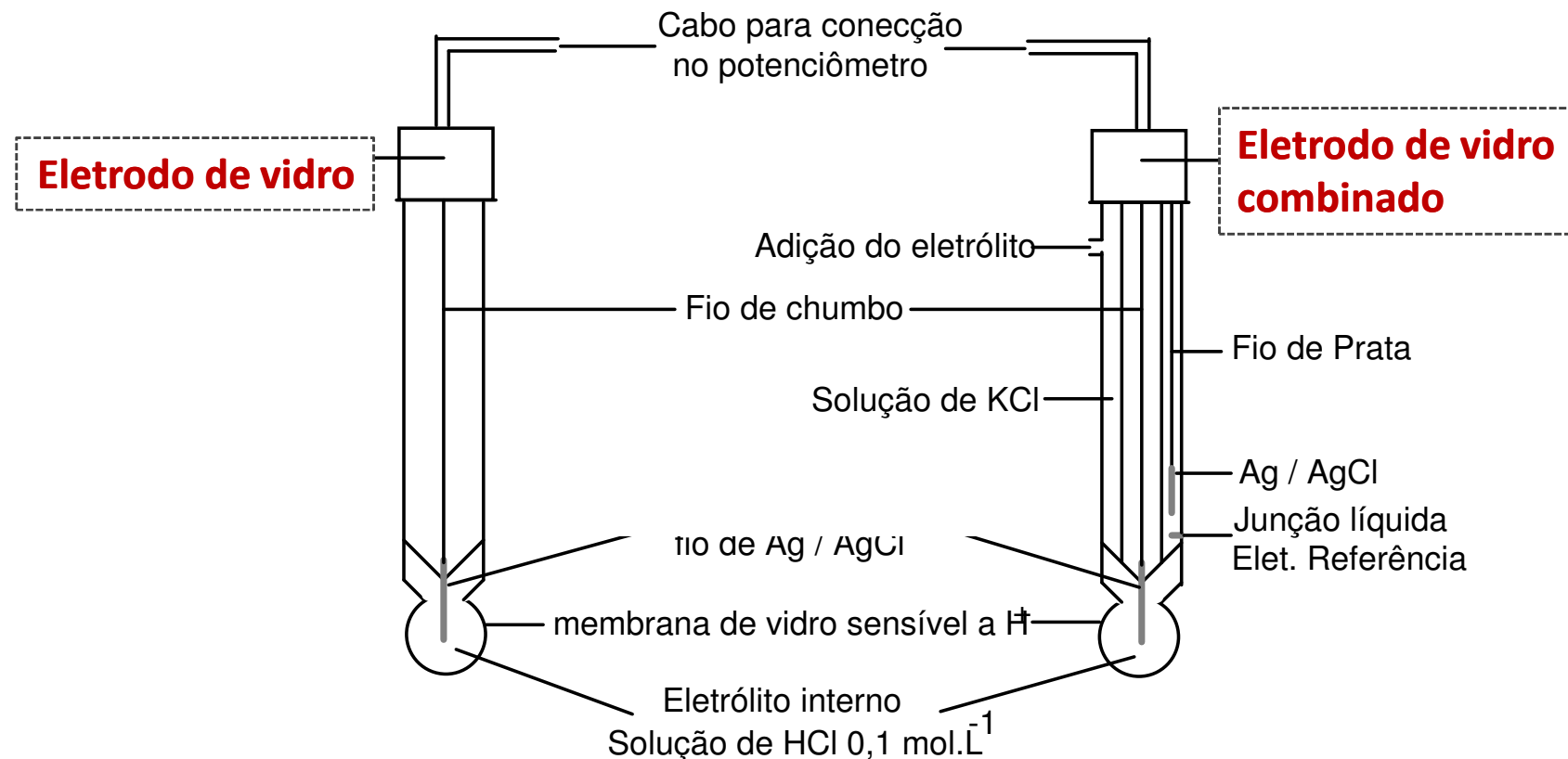
PRINCIPAL EXEMPLO: ELETRODO DE VIDRO (pH)



Detalhes instrumentais

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^+

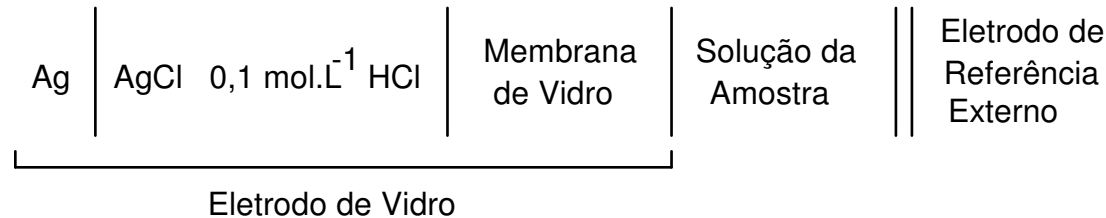


→ O potencial do eletrodo desenvolvido na membrana é função da atividade dos íons H^+ presentes nos lados interno e externo da membrana

Detalhes instrumentais

ELETRODO DE VIDRO (pH)

Representação esquemática da célula eletroquímica:



Equação de Nernst:

$$E_{cel} = E^* + 0,0592 \log [H^+] \quad E^* \text{ é um termo que corresponde a todos os parâmetros constantes: } E_{ref} \text{ e } E_{jun}$$

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

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^+

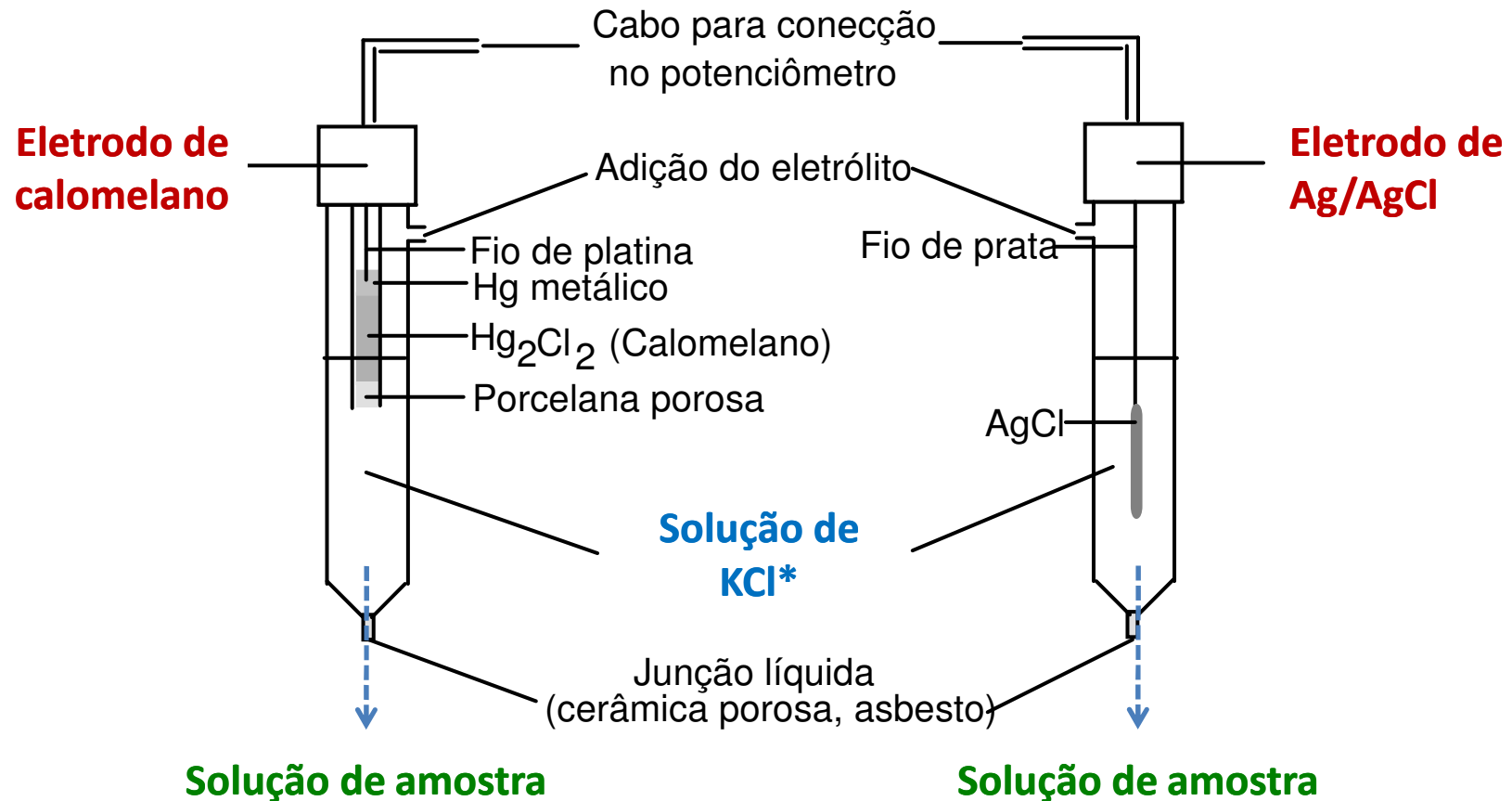
2) ERRO ÁCIDO: o pH medido é maior que o verdadeiro

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

Detalhes instrumentais

Eletrodos de referência

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

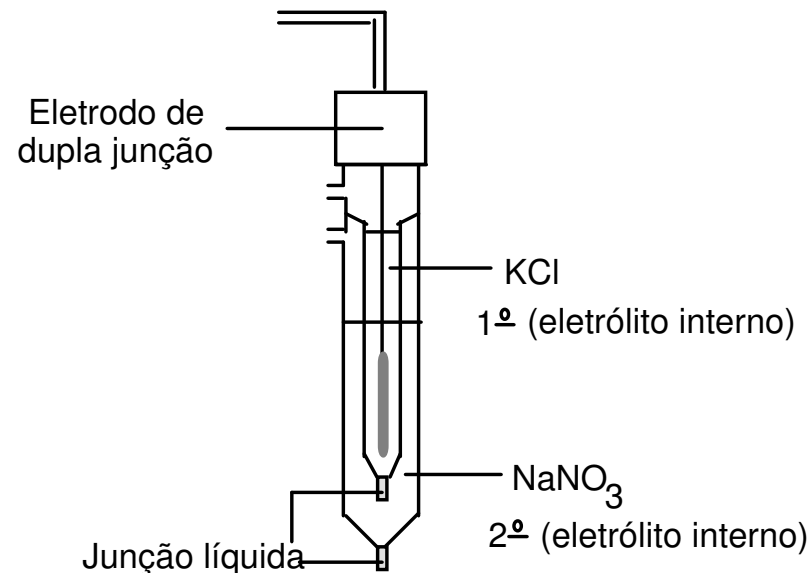


→ Os eletrodos respondem à concentração de cloreto, que é constante
(*) a solução do eletrólito pode ser saturada

Eletrodos de referência

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**

PARA CASA ...

- 1-** Quais são os eletrodos usados como eletrodos de referência? E como se chama o eletrodo usado para realizar medidas de pH ?
- 2-** Descreva a instrumentação e reagentes necessários para uma medida potenciométrica de pH, cite um fator que pode causar erro na medida experimental e sugira uma forma de minimizar (ou evitar) esse erro.
- 3-** Explique para que serve a titulação potenciométrica e se neste tipo de titulação é necessário o uso de um indicador.

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.