

ANÁLISE INSTRUMENTAL

ELETRODOS

E

POTENCIOMETRIA

- **Prof. Dr. Antônio Aarão Serra**
- **Profa. Dra. Jayne Carlos de Souza Barboza**

ELETRODOS E POTENCIOMETRIA

- **PLANO DE AULA:**
 - **INTRODUÇÃO**
 - **METODOS POTENCIOMÉTRICOS**
 - **ELETRODOS**

ELETRODOS E POTENCIOMETRIA

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

- **POTENCIÔMETRO**



INTRODUÇÃO

- **Definição de Potenciometria:**
- **É o uso de eletrodos para medir potenciais elétricos que fornecem informações químicas.**
- **É o uso de diferença de potencial elétrico na ausência de corrente elétrica significativa.**

INTRODUÇÃO

- Nos **Métodos Potenciométricos** mede-se o potencial da célula, isto é, a diferença de potencial entre dois eletrodos (**o *eletrodo indicador* e o de *referência***), mergulhados numa solução a analisar (***solução do analito***), através da qual não passa corrente (o valor da intensidade de corrente é praticamente nula).
- **O que é *eletrodo indicador* e o de *referência*?**

INTRODUÇÃO

- ***Eletrodo de referência*** – eletrodo em relação ao qual se mede o potencial do eletrodo indicador. O seu potencial é conhecido, constante e completamente independente da composição da solução de analito.
- **Eletrodo indicador** – eletrodo cujo potencial se mede, e a sua resposta depende da concentração do analito. *O seu potencial é proporcional ao logaritmo da concentração do analito.*

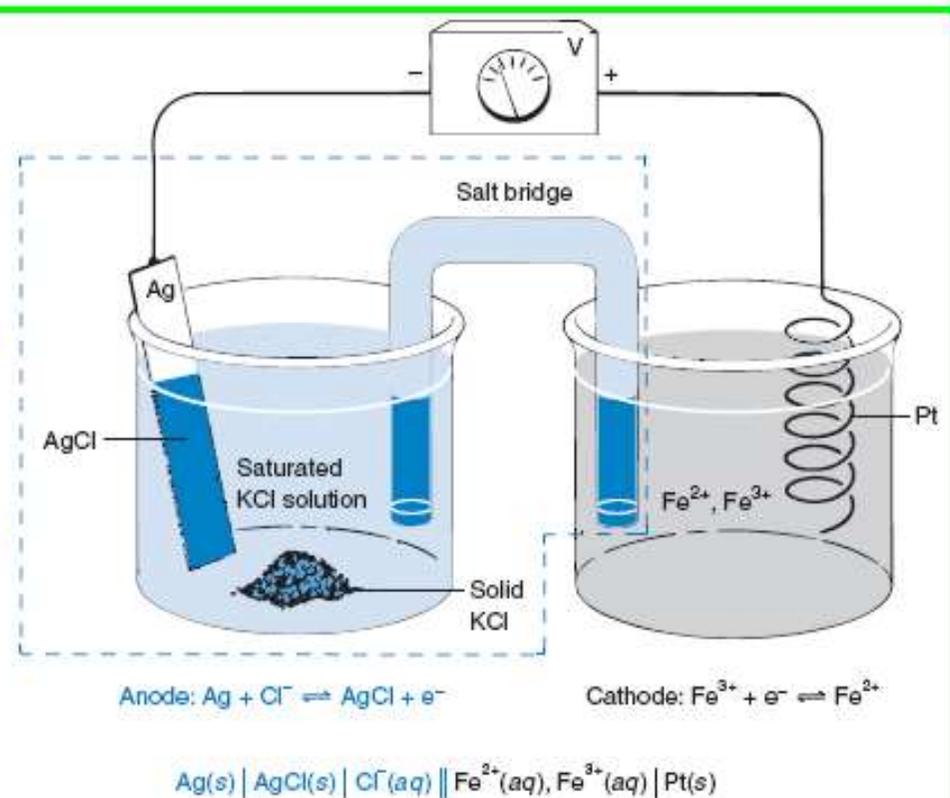
INTRODUÇÃO

- **CÉLULA POTENCIOMÉTRICA**
- O *eletrodo de referência* constitui a **semi-célula da esquerda**, enquanto que o *eletrodo indicador e a solução de analito* constituem a **semi-célula da direita**.
- O *terceiro componente* desta célula é a **ponte salina** que evita que a solução de analito se misture com a solução do eletrodo de referência.
- **Obs.:** Pela convenção IUPAC o **eletrodo de referência** é sempre tratado como **ânodo**

INTRODUÇÃO

- Evolução: Célula Galvânica

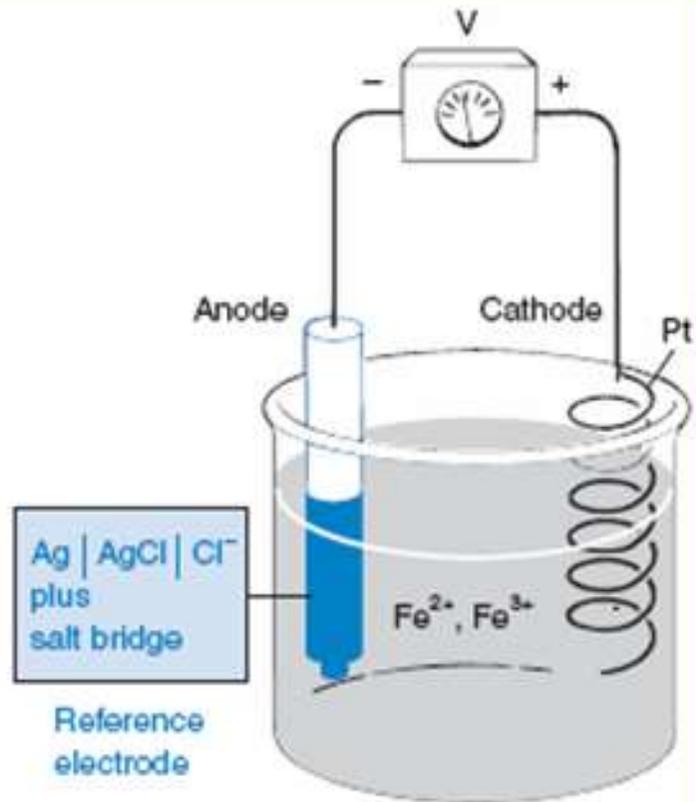
Figura.1: Célula Galvânica que pode ser usada para medir a razão $[Fe(II)/Fe(III)]$ presente na meia célula da direita. O fio de platina é o eletrodo Indicador. O conjunto com a linha pontilhada forma a meia célula da esquerda com a ponte salina é considerado um eletrodo de Referência



INTRODUÇÃO

- *Evolução: Célula potenciométrica*

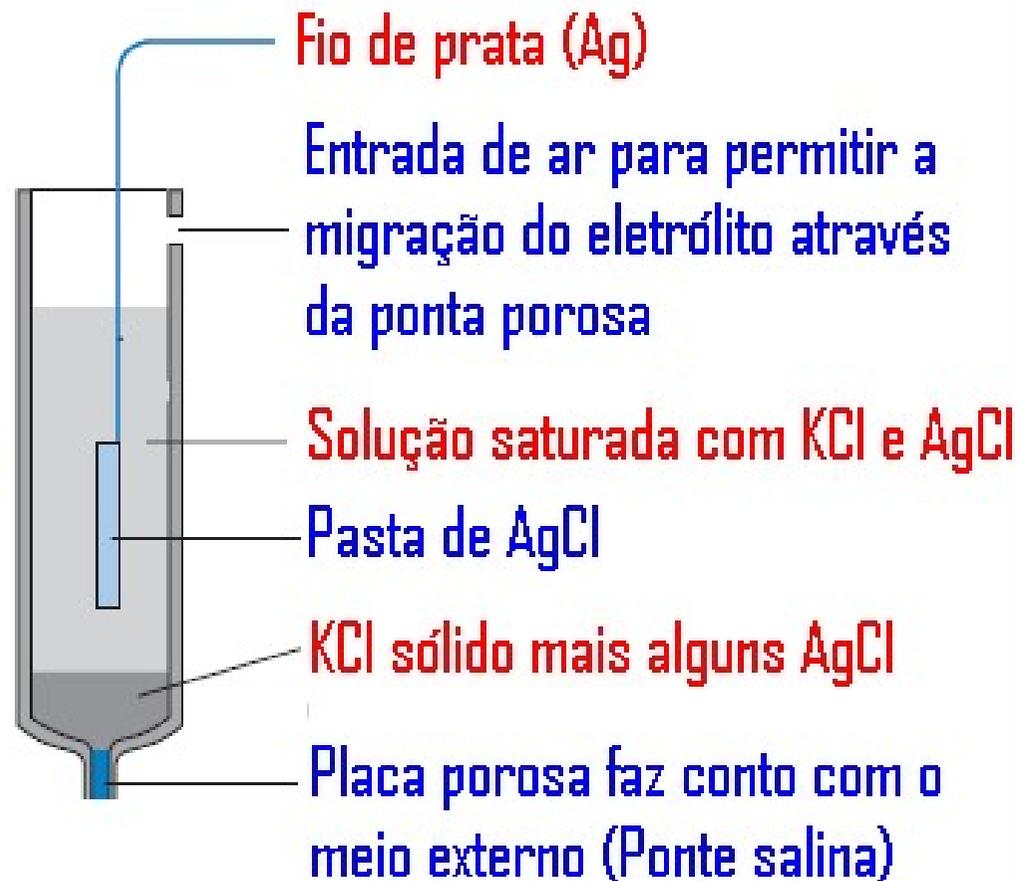
Figura.2: Outra visão da figura.1. o conjunto envolvido pela linha tracejada na figura.1 é considerado agora como um eletrodo de referência. Imerso na solução que contém o analito.



INTRODUÇÃO

- **Figura.3**
- *Evolução: Célula potenciométrica*

Figura.3: Eletrodo de referência de Ag/AgCl



CÁLCULO DO POTENCIAL DA CÉLULA

- O *potencial da célula* é dada por:
- $E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j$
- $E_{\text{dir}} \quad E_{\text{esq}}$

E_{ref} – *potencial do eletrodo de referência (dado)*;

E_j – *potencial de junção líquida (dado)*;

E_{ind} – *potencial do eletrodo indicador que é calculado através da **EQUAÇÃO DE NERNST**.*

CÁLCULO DO POTENCIAL DA CÉLULA

- Para a semi-reação de redução genérica:



- O potencial do eletrodo (E) é dado por:

Equação de Nernst

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ox/red}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b}$$

- $E^0_{\text{Oxi/Red}}$ - *Potencial Padrão de Eletrodo*, que é característica de cada semi-reação, V;

CÁLCULO DO POTENCIAL DA CÉLULA

- **T** - *temperatura absoluta, K*
- **F** - *Constante de Faraday, 96485 C mol⁻¹*
- **n** - **n° de moles de elétrons que aparecem na semi-reação para o processo.**
- **R** - **Constante**

CÁLCULO DO POTENCIAL DA CÉLULA

- **EQUAÇÃO DE NERNST**
- Substituindo os valores numéricos das constantes (R e F), convertendo o logaritmo neperiano à base 10, utilizando concentrações molares e uma temperatura de 298,15 K:

$$t = 25^\circ \text{ C } (298,15\text{K}); \ln = 2,303 \log$$

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ox/red}}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

CÁLCULO DO POTENCIAL DA CÉLULA

- **Importante:** Embora o uso das atividades na *equação de Nernst* seja indiscutivelmente correto, para a maior parte dos cálculos que envolvem **baixas concentrações**, podem ser **substituídas por concentrações molares**.

$$a_i = f_i \times c_i$$

- **a_i** – atividade do íon, que é a concentração efetiva ou disponível na solução
- **f_i** – coeficiente de atividade. É um fator corretivo empírico. Varia com a força iônica da solução.
- **$f_i = 1$** (para soluções diluídas)

ELETRODOS E POTENCIOMETRIA

MÉTODOS

POTENCIOMÉTRICOS

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

- **Célula Eletroquímica:**
- **As pontes salinas** são amplamente utilizadas em eletroquímica para prevenir a mistura dos constituintes das duas soluções eletrolíticas que formam células eletroquímicas.
- Normalmente, as duas extremidades da ponte contém discos de **vidro sinterizado** ou **outros materiais porosos** para prevenir a sifonação de líquido de um compartimento da célula para o outro.

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_q ou 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

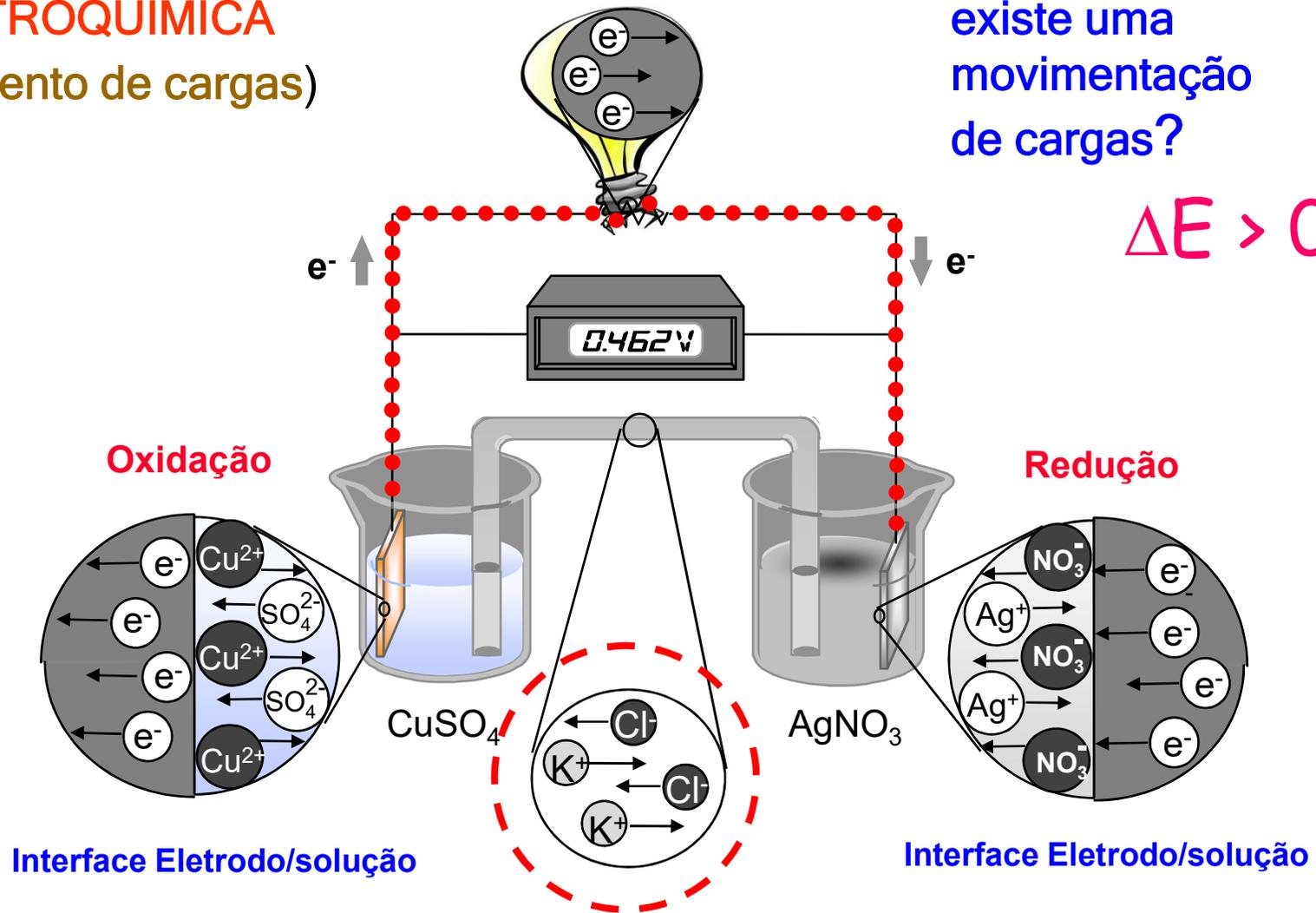
- **Desvantagens (em comparação à titulação clássica)**
- **Requer um tempo maior na análise;**
- **Requer equipamento especial (potenciômetro, eletrodos indicadores e de referência) e, conseqüentemente, energia elétrica;**
- **Maior custo da análise .**

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

**CÉLULA
ELETROQUÍMICA**
(Movimento de cargas)

Em quais condições
existe uma
movimentação
de cargas?

$$\Delta E > 0$$



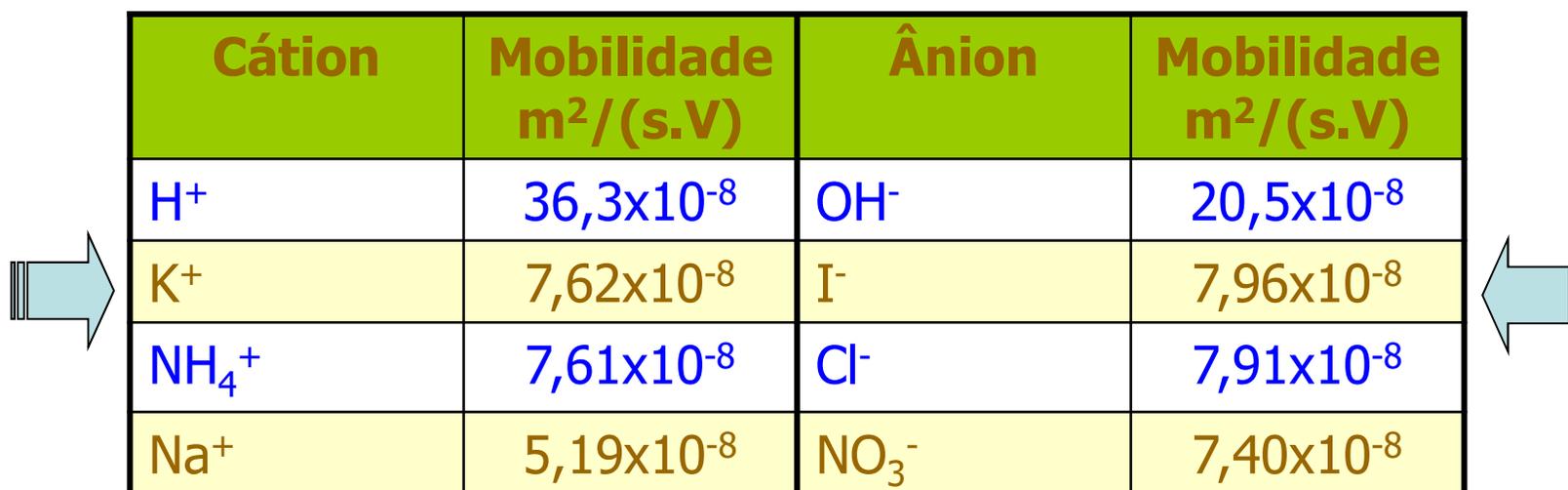
$$E_{\text{célula}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} + E_{\text{junção}}$$

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

CÉLULA ELETROQUÍMICA

JUNÇÃO LÍQUIDA: Sempre que duas soluções eletrolíticas diferentes estão em contato, surge na interface entre elas um potencial denominado Potencial de Junção líquida. *Este potencial impõe uma limitação fundamental à exatidão das medidas potenciométricas feitas diretamente.*

O aparecimento deste potencial é explicado em termos das diferentes mobilidades iônicas.

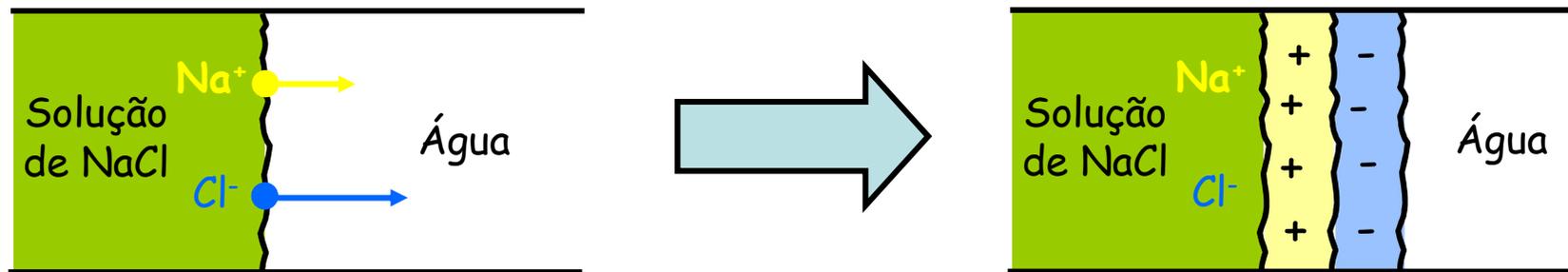
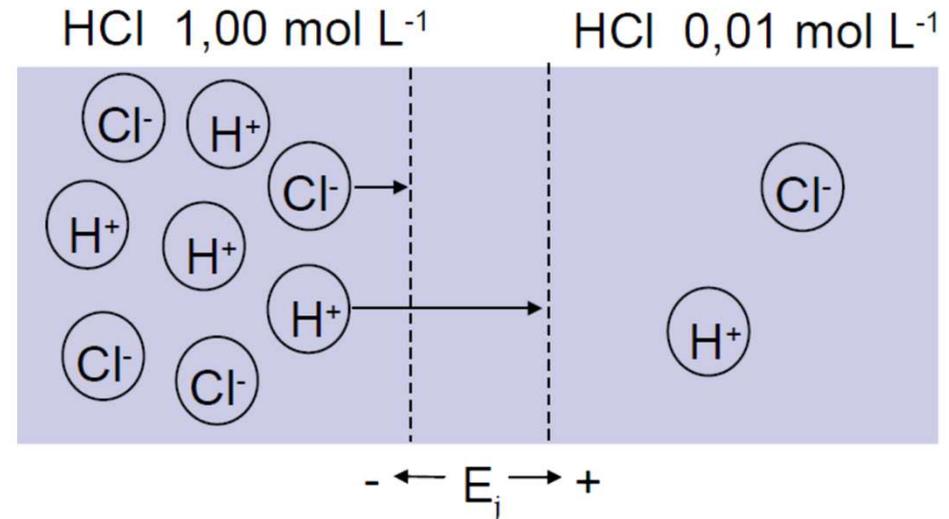


Cátion	Mobilidade $\text{m}^2/(\text{s.V})$	Ânion	Mobilidade $\text{m}^2/(\text{s.V})$
H^+	$36,3 \times 10^{-8}$	OH^-	$20,5 \times 10^{-8}$
K^+	$7,62 \times 10^{-8}$	I^-	$7,96 \times 10^{-8}$
NH_4^+	$7,61 \times 10^{-8}$	Cl^-	$7,91 \times 10^{-8}$
Na^+	$5,19 \times 10^{-8}$	NO_3^-	$7,40 \times 10^{-8}$

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Célula Eletroquímica (Junção)

Separação de dois eletrólitos por uma membrana ou uma placa porosa. Aparecimento de uma diferença de potencial.



$$E_{\text{observado}} = E_{\text{pilha}} + E_{\text{junção}}$$

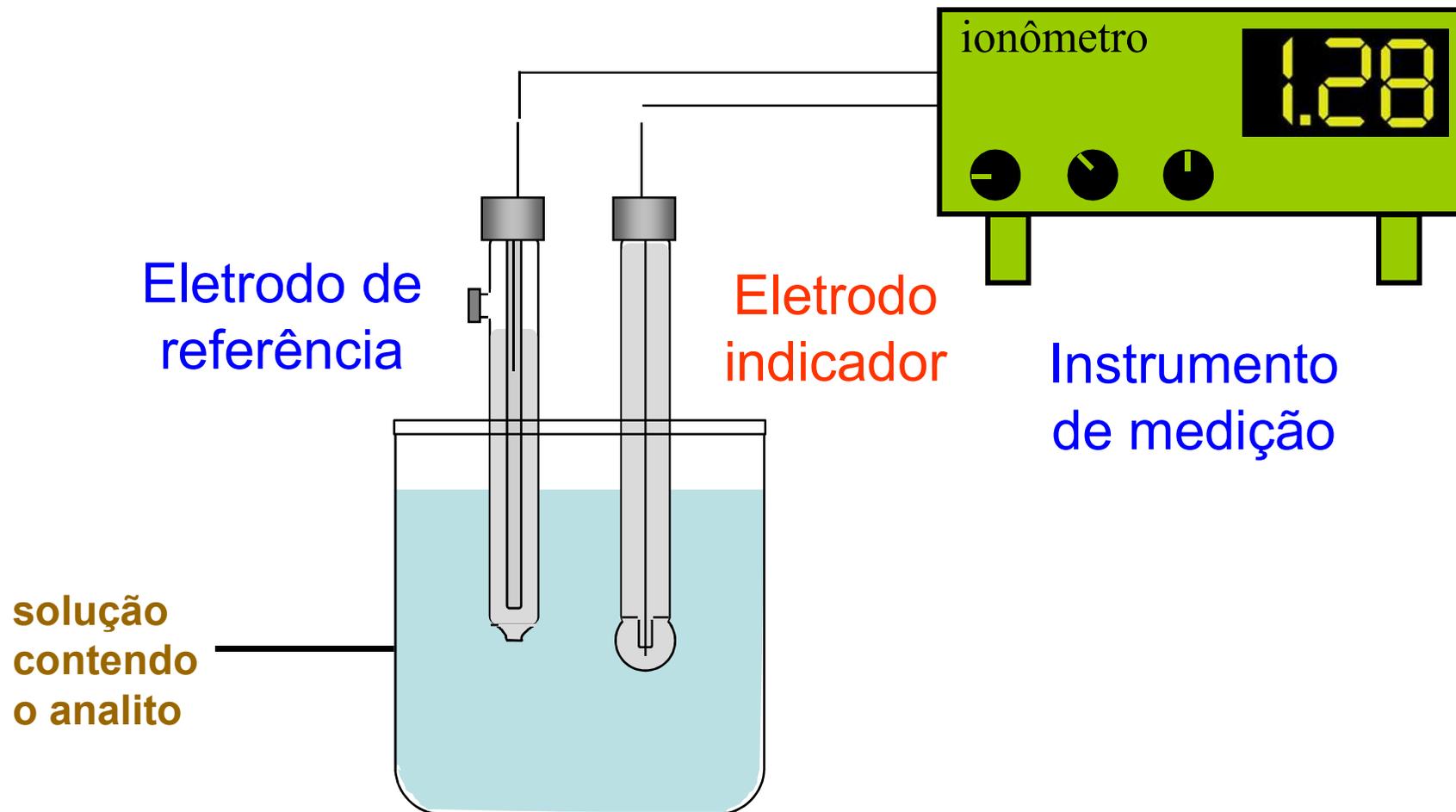
MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

- **Célula Eletroquímica:**
- **Como as soluções podem conter vários tipos de íons, o potencial de junção não é facilmente quantificado.**
- **A grandeza do potencial de junção pode ser minimizado pela utilização de uma ponte salina entre as duas soluções.**
- **A estratégia está em usar altas concentrações de eletrólitos de mobilidade similar como KCl, KNO₃ ou NH₄NO₃**

Cátion	Mobilidade m ² /(s.V)	Ânion	Mobilidade m ² /(s.V)
H ⁺	36,3x10 ⁻⁸	OH ⁻	20,5x10 ⁻⁸
K ⁺	7,62x10 ⁻⁸	I ⁻	7,96x10 ⁻⁸
NH ₄ ⁺	7,61x10 ⁻⁸	Cl ⁻	7,91x10 ⁻⁸
Na ⁺	5,19x10 ⁻⁸	NO ₃ ⁻	7,40x10 ⁻⁸

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Medição



MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} \left\{ \begin{array}{l} \text{Galvânica } (E_{\text{cell}} > 0) \\ \text{Eletrolítica } (E_{\text{cell}} < 0) \end{array} \right.$$

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

Convenção:
Cátodo = indicador
Ânodo = referência

$$E_{\text{célula}} = K \pm \frac{0,0592}{n} \text{pAnalito}$$

Célula galvânica → Espontaneidade → $E_{\text{cell}} > 0$ 26

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Métodos **potenciométricos** de análise baseiam-se na medida do potencial de uma célula eletroquímica na ausência de corrente (método estático)

Potenciometria direta: determinação de um constituinte em uma amostra, através da medida do potencial de um eletrodo íon-seletivo.

- Eletrodo indicador de pH, Ca^{2+} , F^- , NH_3 , heparina, etc.

Titulações potenciométricas: registro da curva de titulação, onde o valor absoluto do potencial (ou pH) não importa, mas sim sua variação (que é devida à reação química).

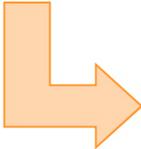
Utilizam equipamento simples e barato, constituído de um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo para leitura do potencial (potenciômetro).

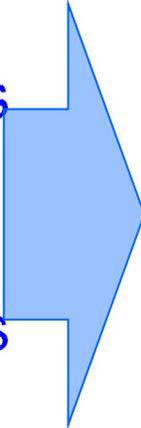
MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Como realizar medidas potenciométricas?

- **Necessário ter 2 eletrodos: indicador e de referência.**
- **Instrumento de medição**
 - **Medidas diretas ou medidas indiretas?**
 - **Curva analítica ou titulação?**

Para responder a estas duas questões é necessário saber sobre a:

- Existência de eletrodos indicadores seletivos com sensibilidade requerida.
- Inexistência de espécies interferentes.
 ou possibilidade de mascarar os interferentes.



**Medidas
diretas**

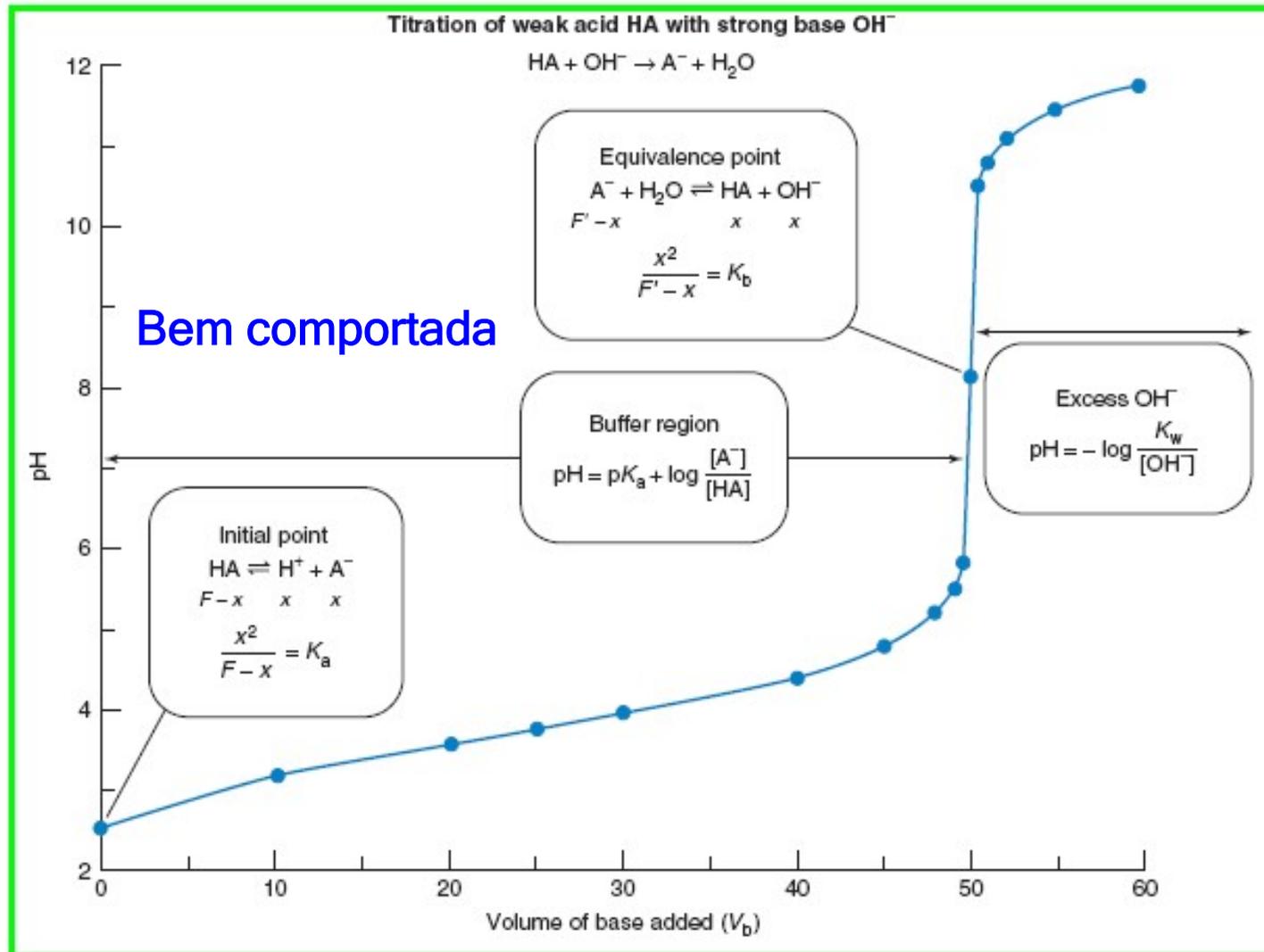
MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

- **As outras são medidas indiretas**
- **Se os dados experimentais forem “bem comportados”:**
 - sem “ruídos” operacionais
 - com grandes valores de DE ou DpH na região do PE
 - As curvas são bem comportadas

Exemplos:

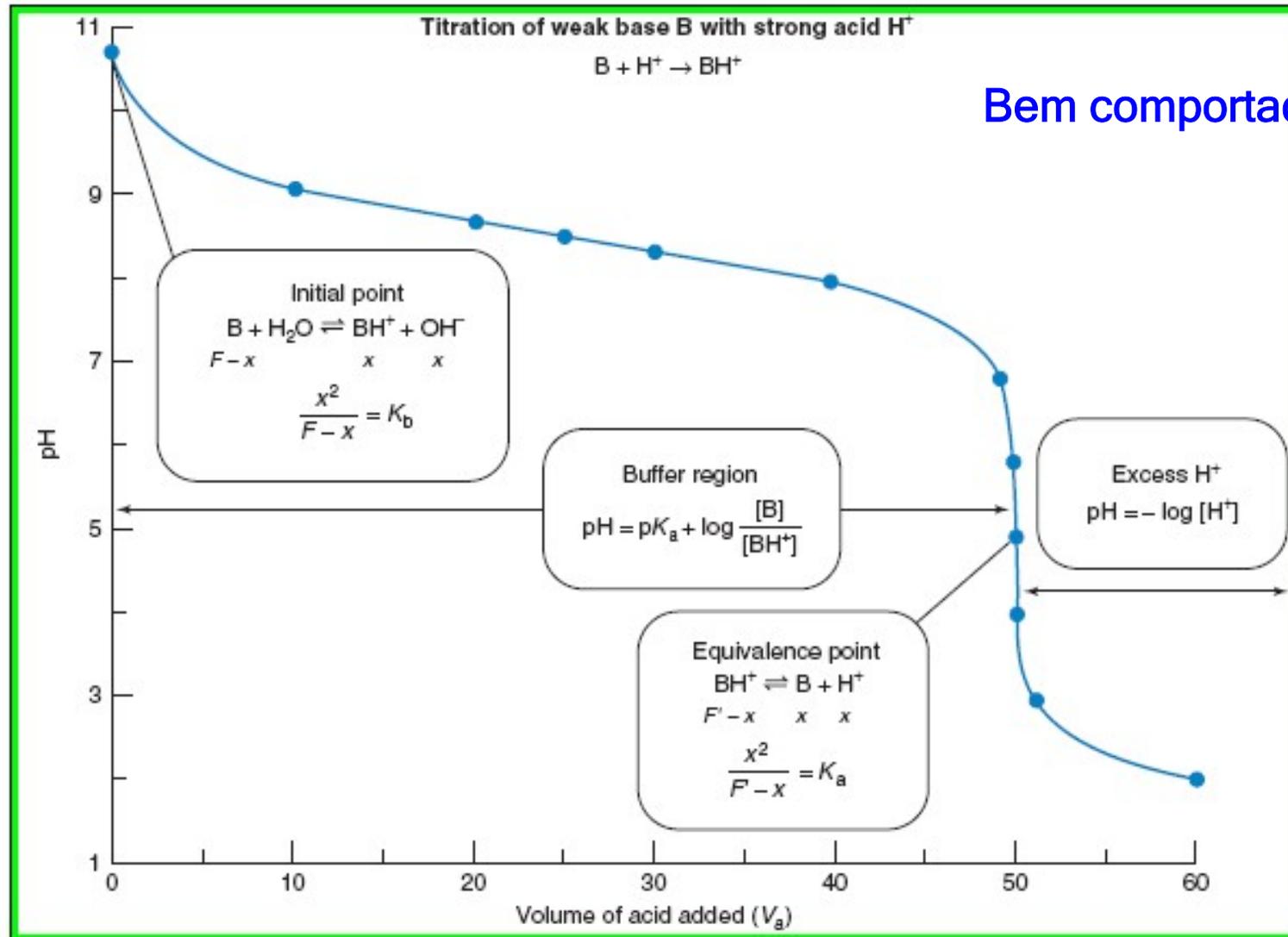
MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Titulação potenciométrica (ácido fraco com Base Forte).



MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

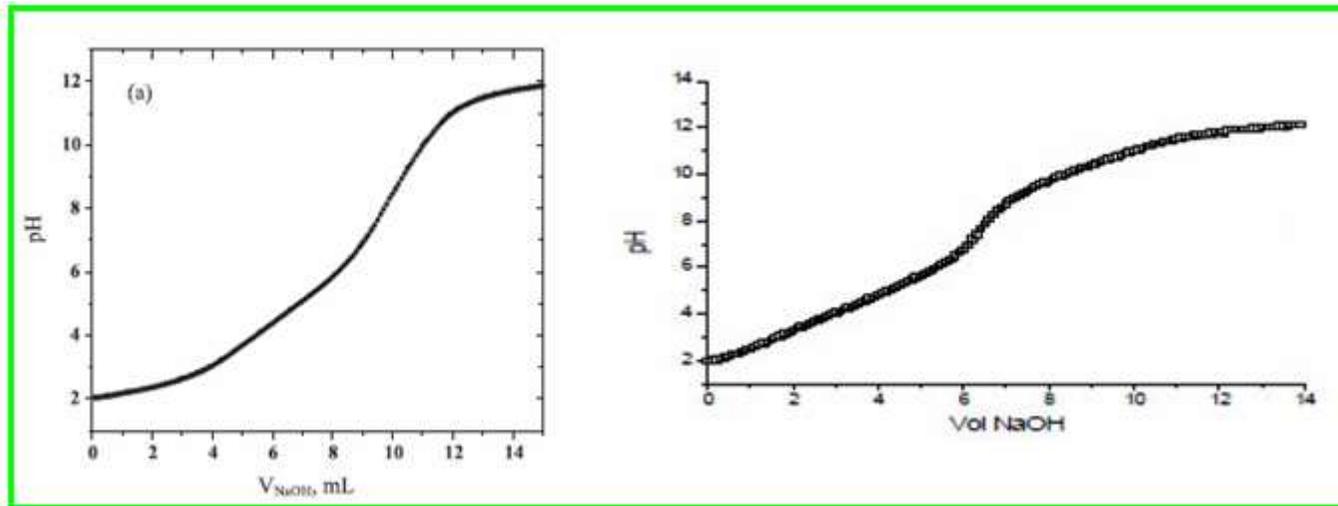
Titulação potenciométrica (base fraca com ácido Forte)



MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Titulação Potenciométrica

-Se os dados experimentais forem “mal comportados”



- Curvas “mal comportadas”
- Dificulta o traçado Geométrico

MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

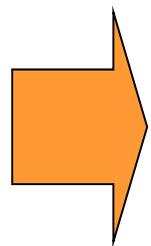
Titulação Potenciométrica

Será que estes métodos fornecem valores coincidentes?

Existe solução para esses casos?

- **Métodos numéricos**

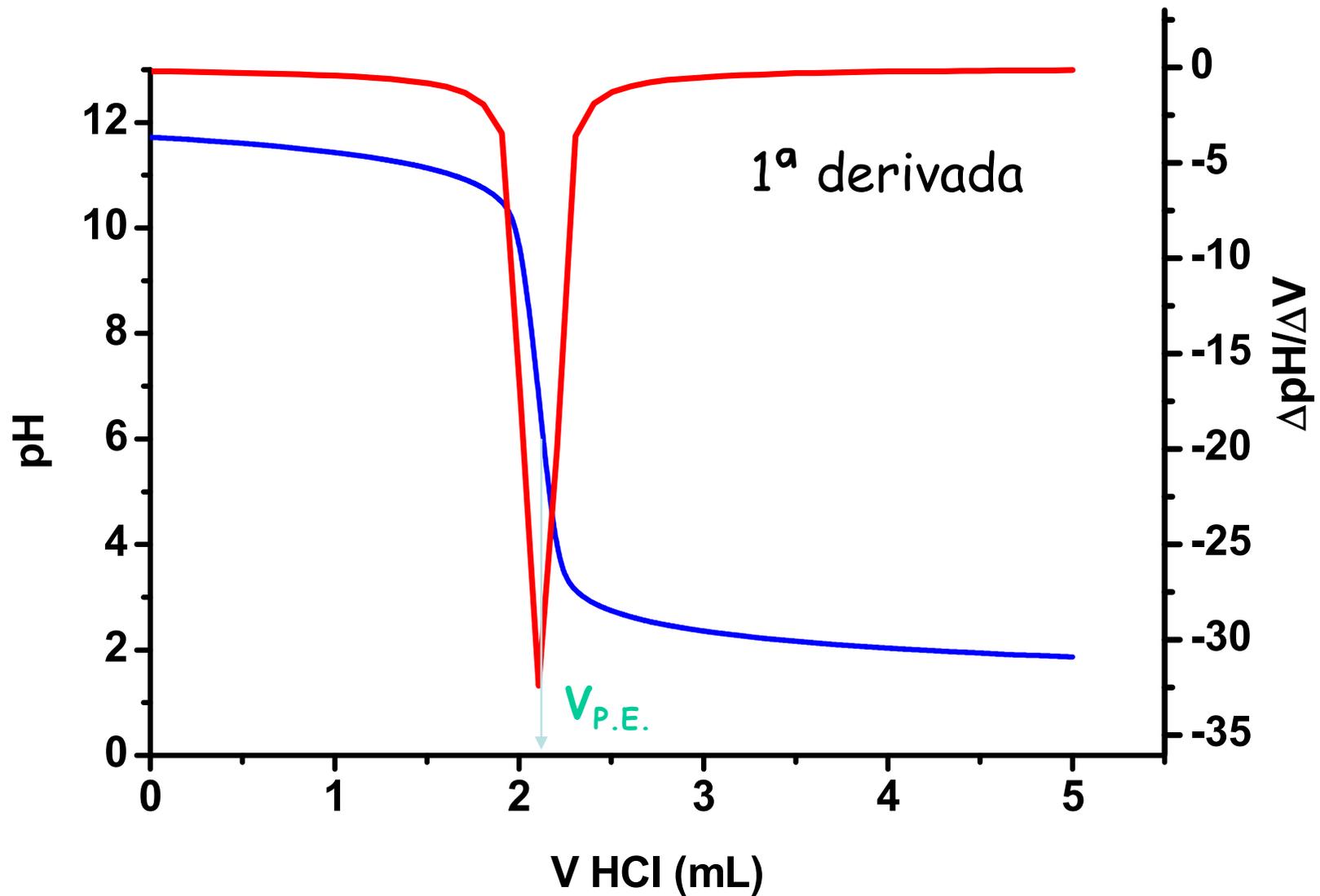
- 1ª Derivada
- 2ª Derivada



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

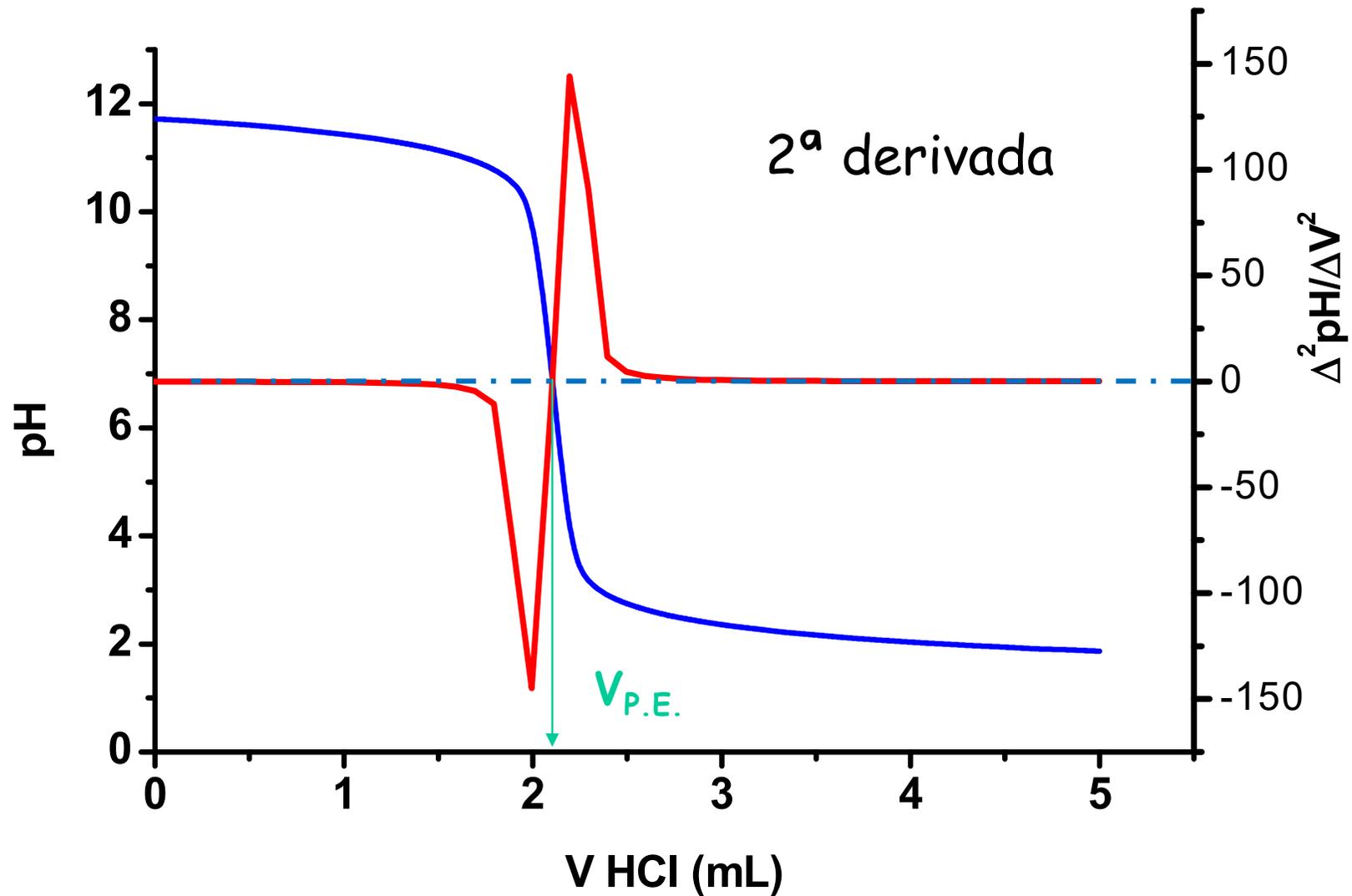
MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Titulação Potenciométrica



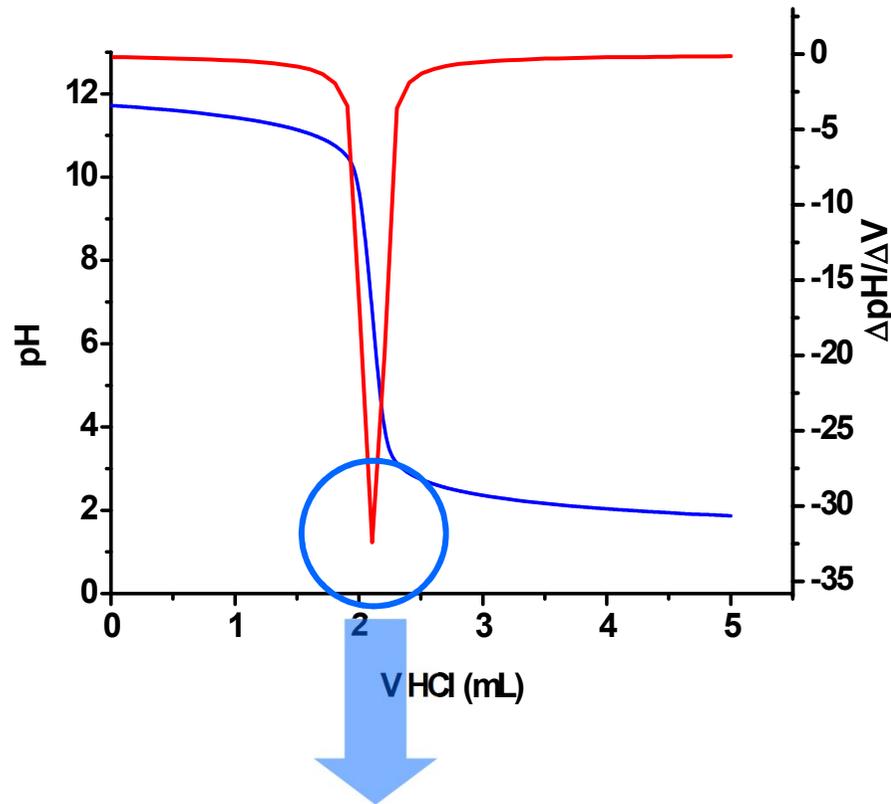
MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Titulação Potenciométrica

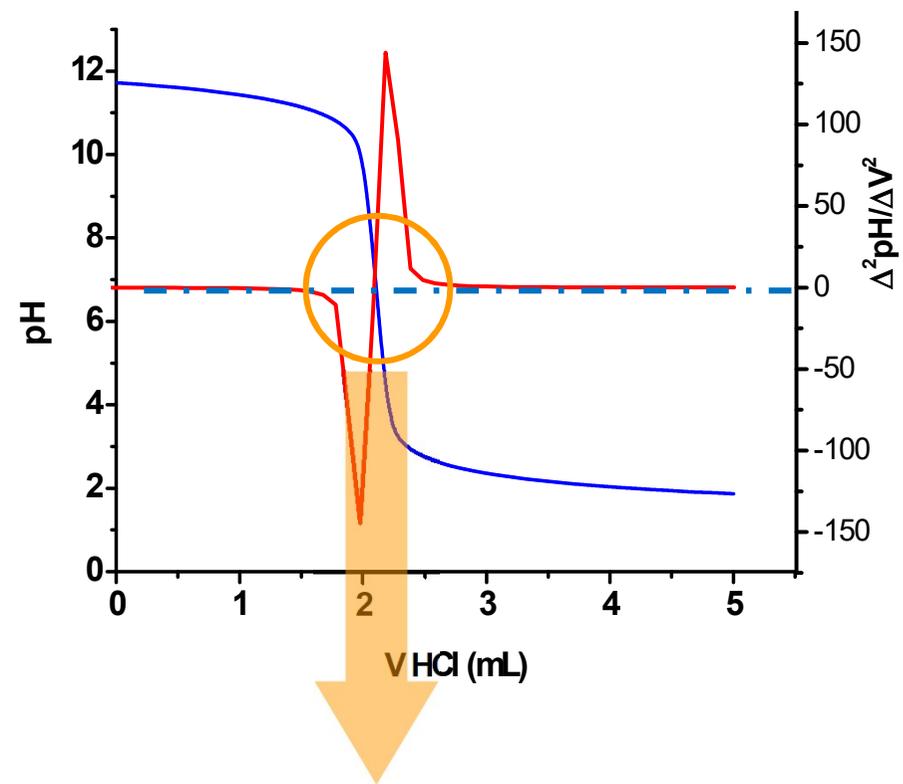


MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

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} .

ELETRODOS E POTENCIOMETRIA

ELETRODOS **(Trabalho para casa)**

ELETRODOS

- O método potenciométrico mede a f.e.m de cela galvânicas
- **f.e.m** = “Diferença de Potencial”
- **Cela galvânica** = constituída por dois eletrodos: indicador e referência
- **Eletrodo indicador** = deve ser sensível a espécie iônica de interesse
- **Eletrodo de referência** = deve manter seu potencial constante durante a medida
- Esses dois eletrodos são associados através de uma ponte salina

$$E_{\text{cela}} = E_{\text{Ind}} - E_{\text{Ref}}$$

- Onde:
- E_{ind} = depende da atividade (concentração) da espécie eletroativa
- E_{ref} = tem um valor constante e definido.

ELETRODOS

- Eletrodo de Ref./ponte salina/**solução do analito**/Eletrodo Ind.
- $E_{\text{Ref.}}$ $E_{\text{Junção}}$ $E_{\text{Ind.}}$
- A potenciometria compreende: a **POTENCIOMETRIA DIRETA** e a **TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA**
- **Potenciometria Direta:** determina a atividade de uma espécie iônica, medindo a f.e.m. de uma cela.
- **Titulação Potenciométrica:** determina a medida da f.e.m da cela, serve para localizar o ponto final da titulação.

ELETRODOS

- **Eletrodos usados na potenciometria** : Pertencem a três categorias: eletrodos de referência, eletrodos metálicos e eletrodos de membrana
- Internacionalmente, adotou-se com referência o **Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)**, que é um eletrodo com parâmetros rigorosamente controlados.
- **EPH** = parâmetros definidos: $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm} \Rightarrow E_{\text{EPH}} = 0$
- Em virtude das dificuldades na preparação e uso do EPH em trabalhos de rotina, foram introduzidos os eletrodos de referência secundários (ERS)

ELETRODOS

Eletrodos de Referência:

- **Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)**
- **Eletrodo de Referência de Ag/AgCl**
- **Eletrodo de Referência de Calomelano (ESC)**

ELETRODOS

ELETRODOS INDICADORES

- ***ELETRODOS METÁLICOS***

 - Eletrodo inerte*

 - Eletrodo de 1ª ordem*

 - Eletrodo de 2ª ordem*

- ***ELETRODOS SELETIVOS DE ÍONS (ESI)***

 - Eletrodo de membrana de vidro*

 - Eletrodo de membrana cristalina*

 - Eletrodo de membrana líquida*

ELETRODOS

ELETRODO DE REFERÊNCIA

ELETRODOS

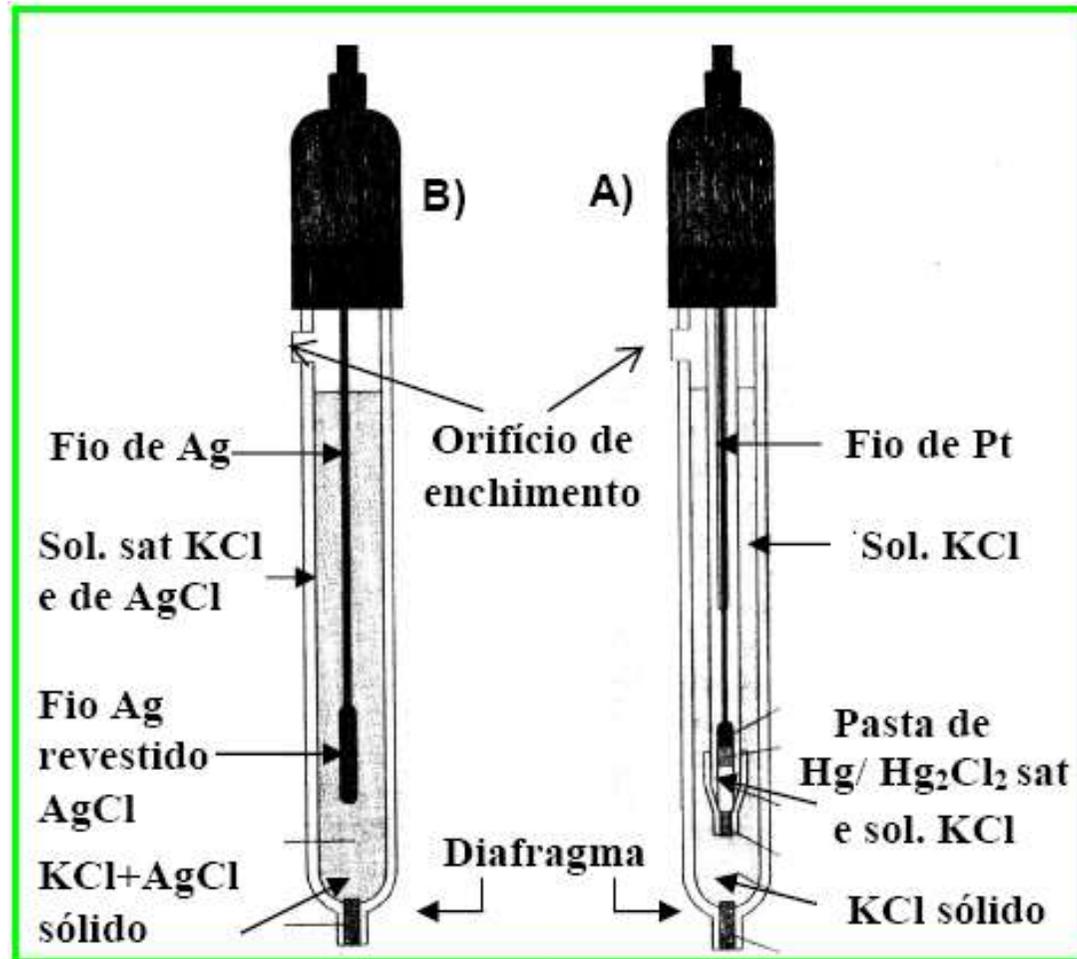
- **ELETRODOS DE REFERÊNCIA**
- Em aplicações eletroanalíticas, é desejável que um dos eletrodos tenha potencial conhecido, constante e completamente insensível à composição da solução em estudo
- **Principais tipos de Eletrodos de Referência:**
 - **Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)**
 - **Eletrodo de Referência de Ag/AgCl**
 - **Eletrodo de Referência de Calomelano (ESC)**

ELETRODOS

- 2. ELETRODOS DE REFERÊNCIA
- Características desejáveis:
- Fácil preparação e manuseamento
- Reversíveis e obedecerem à Equação de Nernst
- Adquirirem rapidamente um potencial reprodutível e que se mantenha constante por longos períodos de tempo
- Deve ser muito pouco polarizáveis
- Deve ter uma histerese desprezível (com a variação da temperatura).
- **Histerese:** é a tendência de um material ou sistema conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou.

ELETRODOS E POTENCIOMETRIA

- 2. ELETRODOS DE REFERÊNCIA
- **Figura.4: A) Eletrodo de calomelano. Figura.4: B) Eletrodo de Prata / Cloreto de Prata com KCl sat..**

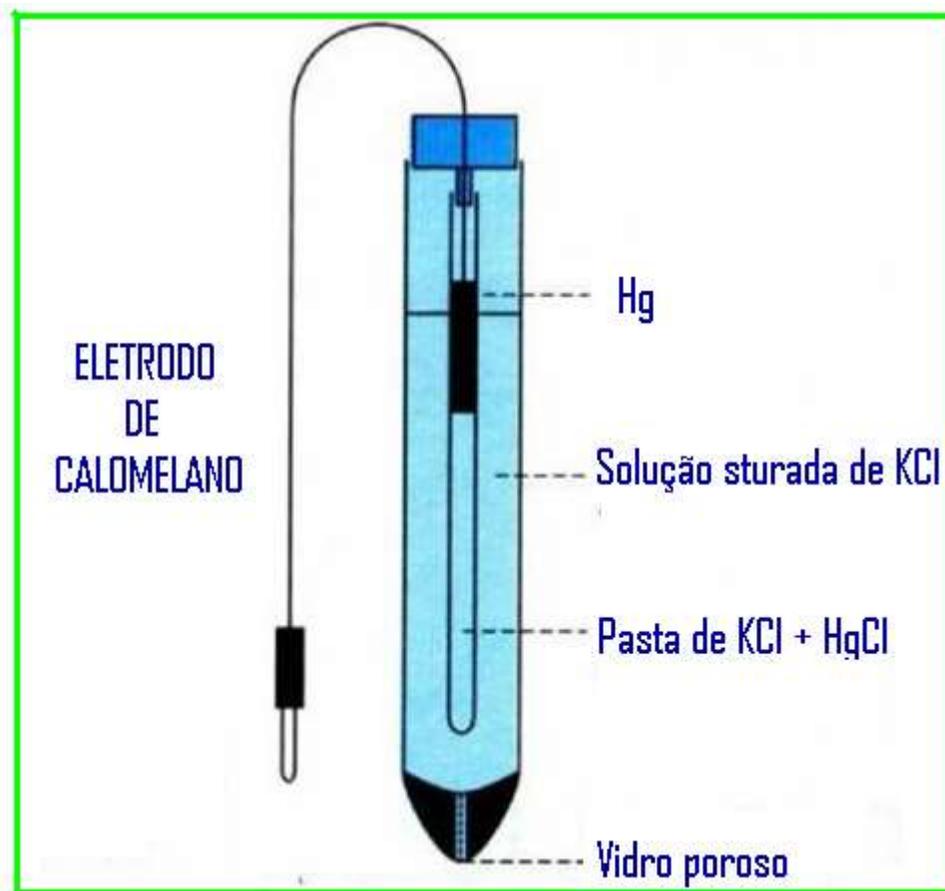


ELETRODOS

Eletrodo de Calomelano (ESC ou SCE)

ELETRODOS

- Eletrodos de Referência (Eletrodo de Calomelano)



ELETRODOS

- Eletrodos de Referência (Eletrodo de Calomelano)
- **Vantagens:**
 - Fácil preparação
 - Potencial constante
- **Desvantagens:**
 - Em mudanças de temperatura, a estabilização do E é muito lenta;
 - Coeficiente de temperatura elevado
 - Maior DIFERENÇA DE TEMPERATURA (T), maior DIFERENÇA DE POTENCIAL (E)

ELETRODOS

- **2. ELETRODOS DE REFERÊNCIA**

- **Eletrodo de Calomelano (ESC ou SCE)**

- **Eletrodo formado por mercúrio em contato com solução saturada de Hg_2Cl_2 (calomelano) e que contém uma quantidade conhecida de KCl.**



- **Potencial depende de x do cloreto**

- **Concentração de KCL empregadas:**

- **0,1 mol.L⁻¹**

- **1,0 mol.L⁻¹**

- **Saturado (4,6 mol.L⁻¹) □**

- **depende da temperatura**

ELETRODOS

- **2. ELETRODOS DE REFERÊNCIA**
- **ELÉCTRODOS DE CALOMELANOS (Fig.4A)**
- **É constituído por um fio de Pt em contacto com uma pasta de mercúrio / cloreto mercurioso (calomelanos) saturado, e solução de KCl de concentração conhecida, colocadas dentro de um tubo de vidro. Esta solução está em contacto com a solução de KCl do tubo exterior através de um pequeno orifício.**
- **Um eletrodo de calomelanos pode ser representado por:**
- **$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{sat}), \text{KCl} (x \text{ mol L}^{-1}) \parallel$**



0,1 mol L⁻¹; 1 mol L⁻¹, sat

ELETRODOS

- **2. ELETRODOS DE REFERÊNCIA**
- O *potencial do eletrodo de calomelanos* é determinado pela seguinte reação:
- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\ell) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$ $E^0 = +0,268 \text{ V}$
- **Expresso pela equação de Nernst: (para $t = 25^\circ \text{C}$)**

$$E = E^0 - 0,0592 \log \left(\text{Cl}^- \right)$$

- **ESC – é o eletrodo de calomelanos em que o KCl é saturado. É o mais utilizado.**
- **O seu potencial tem o valor de $E=+0,244 \text{ V}$ a 25°C**

ELETRODOS

- **2. ELETRODOS DE REFERÊNCIA**
- *Eletrólito da ponte salina*
- O KCl é o sal preferido, porque os seus íons têm mobilidades muito semelhantes, logo o potencial de junção que irá surgir será muito pequeno.
- **Potencial de junção líquida**
- Este potencial desenvolve-se na interface entre duas soluções eletrolíticas de composição diferente, separadas por um separador poroso ou por uma membrana. O potencial de junção líquida resulta da desigual mobilidade dos cátions e dos anions, sob a influência de um campo elétrico.

ELETRODOS

- **2. ELETRODOS DE REFERÊNCIA**
- **Desvantagem do ESC**
- **O seu potencial varia bastante com a temperatura devido às variações de solubilidade do KCl. Para trabalhos que exijam maior rigor, são preferíveis os eletrodos de calomelanos com KCl 0,1M ou 1M, porque atingem mais rapidamente o seu potencial de equilíbrio, e porque o seu potencial é menos influenciado pela temperatura do que o eletrodo saturado.**
- **Acima de 75°C os eletrodos de calomelanos não mantêm potenciais estáveis, não podendo ser utilizados.**

ELETRODOS E POTENCIOMETRIA

- Potenciais de calomelano em função da composição e temperatura

Temperatura, C°	Potencial vs.EPH, V		
	Calomelano 0,1molL ⁻¹	Calomelano 3,5molL ⁻¹	Calomelano o Saturado
12	0,3362		0,2528
15	0,3362	0,254	0,2511
20	0,3359	0,252	0,2479
25	0,3356	0,250	0,2444
30	0,3351	0,248	0,2411
35	0,334	0,246	0,2376

ELETRODOS

ELETRODO DE PRATA/CLORETO DE PRATA

ELETRODOS

- 2. ELETRODOS DE REFERÊNCIA
- ELÉCTRODOS DE PRATA/CLORETO DE PRATA (Fig.4: B)
- É constituído por um fio de prata revestido de uma camada de cloreto de prata imerso numa solução de KCl de concentração conhecida e saturada com AgCl (é para garantir que o revestimento de AgCl não se dissolve uma vez que ele é apreciavelmente solúvel em KCl concentrado):
- $\text{Ag} \mid \text{AgCl (sat), KCl (x mol L}^{-1}) \parallel$
↓
{0,1 , 1 mol L⁻¹, sat (+ vulgar)}

ELETRODOS

- 2. ELETRODOS DE REFERÊNCIA
- A resposta do eletrodo é baseada na seguinte reação:
- $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$ $E^0_{\text{AgCl/Ag}} = +0,222 \text{ V}$
- Tal como no eletrodo de calomelanos também o *potencial do eletrodo de prata/cloreto de prata*, depende da atividade do íon cloreto:

$$E = E^0_{\text{AgCl} / \text{Ag}} - 0,0592 \log \left(\text{Cl}^- \right)$$

- O eletrodo Ag/AgCl é muito resistente às variações de temperatura (até 275 °C).

Eletrodo Ag | AgCl, KCl (sat) → $E = +0,199 \text{ V}$ a 25 °C

ELETRODOS

- Potenciais do eletrodo prata-cloreto de prata em função da composição e temperatura

Temperatura, C°	Potencial vs.EPH, V	
	Ag/AgCl 3,5molL ⁻¹	Ag/AgCl Saturado
12		
15	0,212	0,209
20	0,208	0,204
25	0,205	0,199
30	0,201	0,194
35	0,197	0,189

ELETRODOS

- **2. Eletrodos de Referência (conhecido)**
- Suponhamos que desejamos saber as quantidades de Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes em uma determinada solução. Podemos fazer com que esta solução faça parte de uma CE, inserindo um fio de platina e ligando, através de uma ponte salina, esta meia-célula a outra meia-célula de potencial constante (**ver figura.1**).
- As duas meias-reações (representada com redução) são mostradas:
- Eletrodo da direita:
$$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad \Rightarrow E^0_+ = 0,771\text{V}$$
- Eletrodo da esquerda:
$$\text{AgCl(s)} + e \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^- \quad \Rightarrow E^0_- = 0,222\text{V}$$

ELETRODOS

- Os potenciais de eletrodo são:

$$E_+ = 0,771 - 0,05916 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)$$

$$E_- = 0,222 - 0,05916 \log[Cl^-]$$

E a diferença de potencial da CE é a diferença $E_+ - E_-$

$$E = \left\{0,771 - 0,05916 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)\right\} - \left\{0,222 - 0,05916 \log[Cl^-]\right\}$$

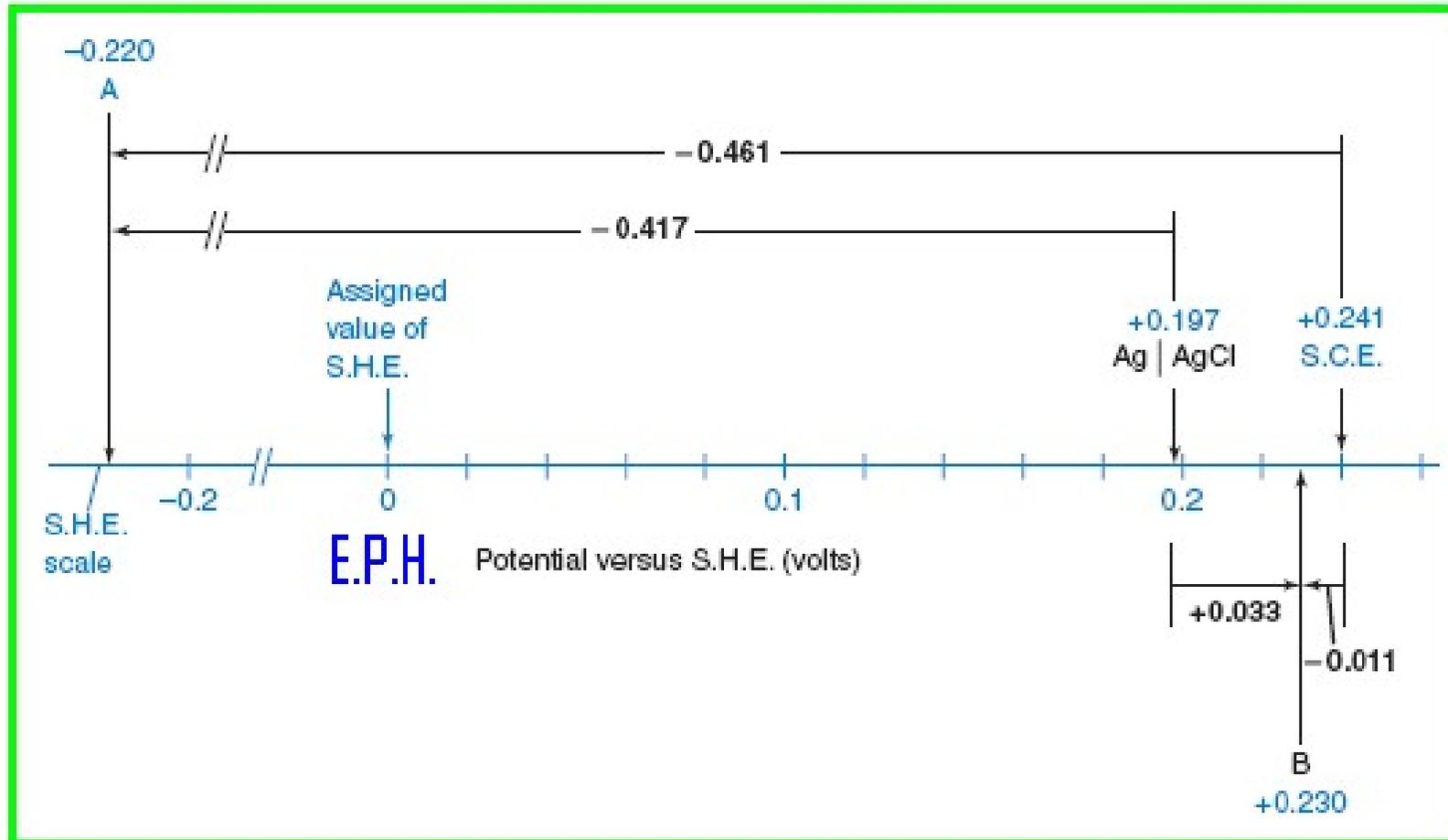
- A concentração de Cl^- da meia-célula da esquerda é constante, fixada pela solubilidade do KCl, com o qual a solução está saturada. Portanto, o valor da diferença de potencial da CE muda somente quando a razão $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ se altera.

ELETRODOS

- **Conversões de Potencial entre Diferentes escalas de Referência**
- **Exemplo:** Se um eletrodo tem potencial de **-0,461V** em relação a um eletrodo de calomelano, qual é o seu potencial em relação a um eletrodo de prata-cloreto de prata? Qual seria a potencial em relação a um eletrodo-padrão de hidrogênio?

ELETRODOS

- Resposta-Exemplo: (Cont.) Escalas Diferentes



ELETRODOS

- **Resposta-Exemplo: (Cont.)**
- Qual é o seu potencial em relação a um eletrodo de prata-cloreto de prata?
- **Resposta:** $-0,417V$
- Qual seria a potencial em relação a um eletrodo-padrão de hidrogênio?
- **Resposta:** $-0,220V$

ELETRODOS

ELETRODOS INDICADORES

ELETRODOS

- ***ELETRODOS INDICADORES***
- Um *eletrodo indicador* ideal deve responder rápida e reprodutivelmente às variações da atividade do íon a analisar (*analito*). Esta resposta é dada através da equação de Nernst ou de uma equação derivada desta.

ELETRODOS

- Há dois tipos de eletrodos indicadores: os metálicos e os de membrana (ou eletrodos seletivos de íons – *ESI*)
- ***ELETRODOS METÁLICOS***
 - Eletrodo inerte*
 - Eletrodo de 1ª ordem*
 - Eletrodo de 2ª ordem*
- ***ELETRODOS SELETIVOS DE ÍONS (ESI)***
 - Eletrodo de membrana de vidro*
 - Eletrodo de membrana cristalina*
 - Eletrodo de membrana líquida*

ELETRODOS

- ***ELETRODOS METÁLICOS***
ELETRODOS INERTES

ELETRODOS

- ***ELETRODOS INERTES***
- São constituídos por um fio de *Pt*, de *Au* ou por uma vareta de *carbono vítrio* que mergulha na solução do analito.
- **Aplicação:** São utilizados quando o objetivo da análise é o estudo de um equilíbrio reversível de oxidação - redução. O único papel deste eletrodo é aceitar ou fornecer elétrons; é através dele que se faz a troca eletrônica.

ELETRODOS

- **ELETRODOS INERTES**
- **Exemplos:**
- **Se um fio de Pt estiver imerso numa solução contendo Ce^{3+} e Ce^{4+} , o potencial do eletrodo de Pt é dado por:**

$$E_{\text{ind}} = E^0_{\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}} - 0,0592 \log \left(\frac{\text{Ce}^{3+}}{\text{Ce}^{4+}} \right)$$

- **Titulação do Fe^{2+} com o MnO_4^- em meio ácido.**

$$E^0_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = +0,771 \text{ V} \quad E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ V}$$

ELETRODOS

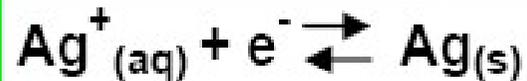
- ***ELETRODOS INERTES***
- **Limitação:** Não se podem utilizar eletrodos de Pt em soluções contendo agentes **redutores fortes**, porque a redução do íon hidrogênio, ou da água, é catalisada à superfície da Pt; assim o potencial do eletrodo deixa de traduzir a composição do meio.

ELETRODOS

- ***ELETRODOS METÁLICOS***
ELETRODOS DE 1ª ORDEM

ELETRODOS

- **ELETRODOS DE 1ª ORDEM**
- São constituídos por um metal puro que está em equilíbrio com os seus cátions em solução.
- **Exemplo:**
- **Lâmina de Ag numa solução de AgNO₃ (Ag/Ag⁺)**
- **A reação de eletrodo é:**



- **O potencial deste eletrodo é:**

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

ELETRODOS

- **ELETRODOS DE 1ª ORDEM**
- **Aplicação:** Servem para determinar a concentração do cátions em solução.
- **Eletrodos de 1ª ordem:** Só podem formar eletrodos de 1ª classe os metais que nas condições de trabalho se tornem mais eletronegativos (potenciais mais positivos) do que o hidrogênio.

ELETRODOS

- ***ELETRODOS METÁLICOS***
ELETRODOS DE 2ª ORDEM

ELETRODOS

- **ELETRODOS DE 2ª ORDEM**
- **São constituídos por um metal mergulhado numa solução contendo anions que formam um sal moderadamente solúvel com os íons metálicos, ou também pode ser um metal revestido com o referido sal.**

ELETRODOS

- ELETRODOS DE 2ª ORDEM
- Exemplo:
- Lâmina de Ag revestida com AgCl (Ag/AgCl)
- A reação de eletrodo é:



- O potencial deste eletrodo é:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 - 0,0592 \log(\text{Cl}^-)$$

ELETRODOS

- **ELETRODOS DE 2ª ORDEM**
- **Aplicação:** Servem para determinar a concentração do ânion em solução. É o caso das titulações potenciométricas de precipitação dos halogenetos.
- **OBS.:** *Os eletrodos metálicos desenvolvem uma diferença de potencial em resposta a uma reação de oxidação – redução à sua superfície.*

ELETRODOS

- **ELETRODOS SELETIVOS DE ÍONS**
ELETRODOS DE MEMBRANAS

ELETRODOS

- **ELETRODOS SELETIVOS DE ÍONS (ESI)**
- Os eletrodos de membrana são fundamentalmente diferentes dos eletrodos metálicos: *na sua forma e “design” e no modo de funcionamento.*
- Um Eletrodos Seletivos de íons (ESI) é constituído por um *eletrodo de referência interno* mergulhado numa *solução de referência* que está fisicamente separada da solução de analito por uma *membrana seletiva de íons.*

ELETRODOS

- O funcionamento de um *ESI* baseia-se na seletividade da passagem de espécies carregadas de uma fase para outra, originando uma diferença de potencial (*Potencial da membrana*). Uma das fases é a solução de analito e a outra a membrana.

ELETRODOS

- ***ELETRODOS DE ÍONS SELETIVOS***
ELETRODOS DE MEMBRANA DE VIDRO.
O ELETRODO DE pH

ELETRODOS

- **Eletrodos Indicadores de Membrana**
- **Exemplo:**
 - Determinação de cálcio
 - Determinação de H^+
 - Determinação de sódio e potássio
- **Solubilidade mínima:** deve ser próxima de zero. Formadas por moléculas grandes ou agregados moleculares (vidros ou resinas poliméricas);
- **Condutividade elétrica:** deve existir, mesmo que pequena. A condução ocorre na forma de migração dos íons de carga unitária, dentro da membrana;
- **Reatividade seletiva:** deve se ligar seletivamente ao analito. Três tipos de ligações são conhecidos: **troca iônica, cristalização e complexação.**

ELETRODOS

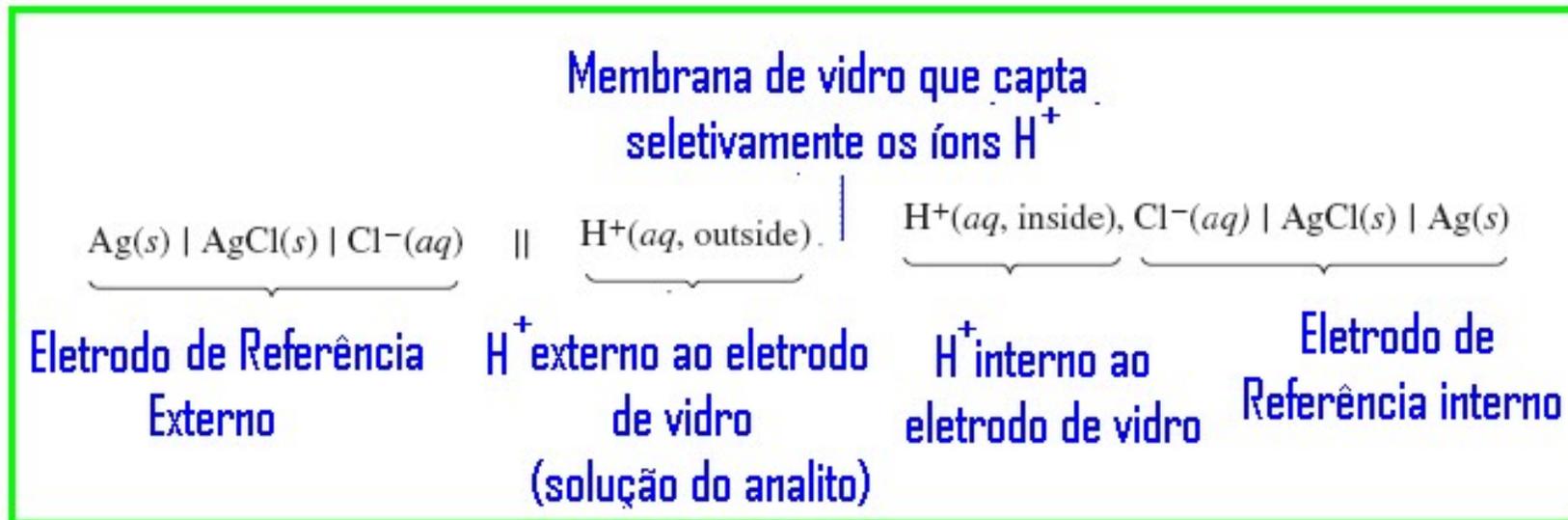
- ***ELETRODOS DE MEMBRANA DE VIDRO. O ELETRODO DE pH***
- Existem eletrodos seletivos de membrana de vidro para determinar os seguintes íons: H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ e Ag^+ . A diferença entre eles está na composição da membrana de vidro.
- Sendo o mais antigo e mais utilizado o que responde à concentração hidrogeniônica, ou seja, ao *pH*.

ELETRODOS

- **É constituído por uma fina membrana de vidro esférico, sensível ao pH da solução, fixa a uma haste de vidro de elevada resistência que não reage ao pH.**
- **No interior da membrana, mergulhado numa solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, saturada em AgCl, está um eletrodo de referência interno, Ag/AgCl (fig.5).**

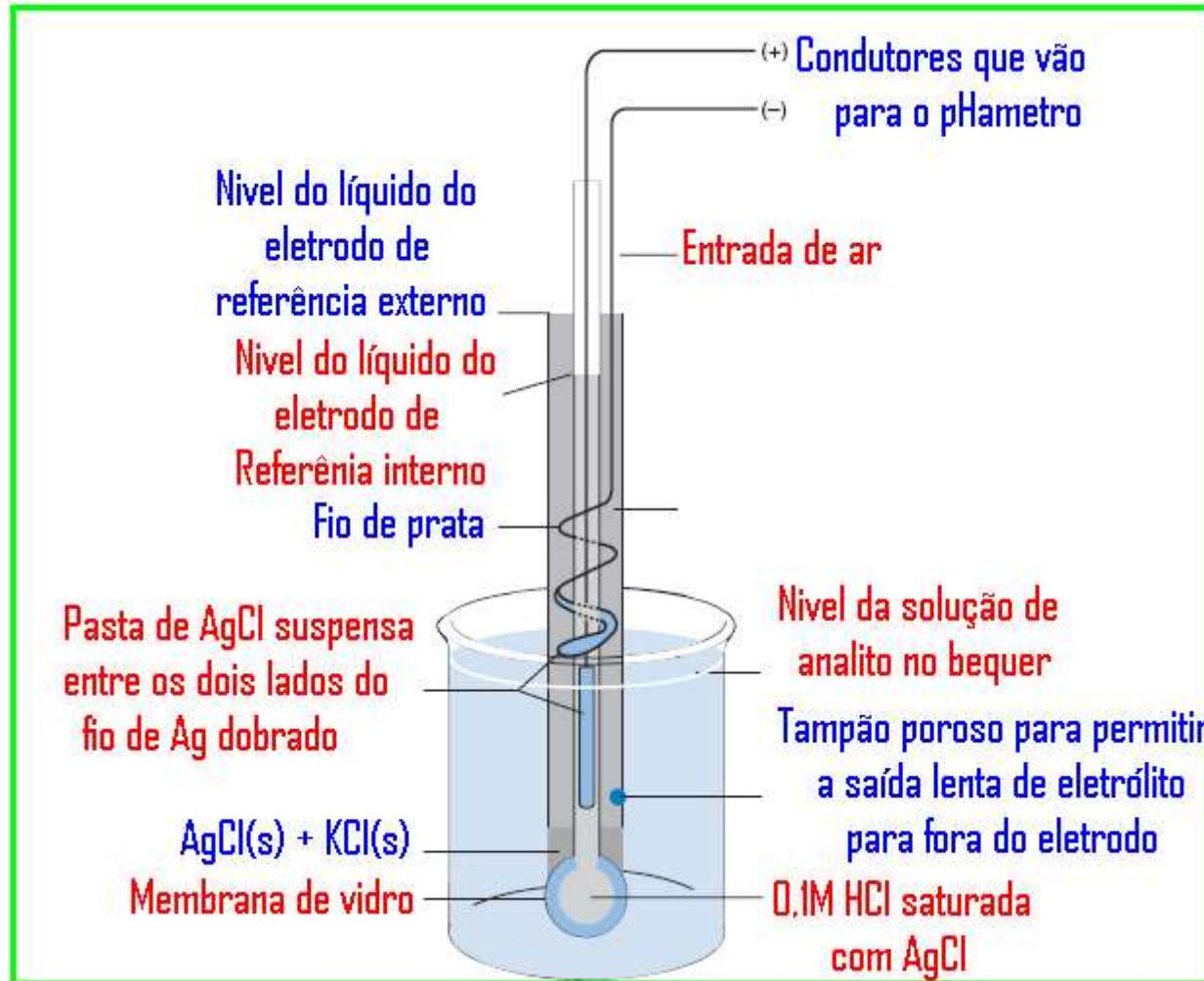
ELETRODOS

- **Eletrodo de Vidro**
- O eletrodo de vidro para medir pH é o mais comum eletrodo de íon seletivo. Incorpora no mesmo cilindro, os eletrodos de vidros e de referência.
- **Diagrama de Barras para o eletrodo de vidro:**



ELETRODOS

- Eletrodo de Vidro

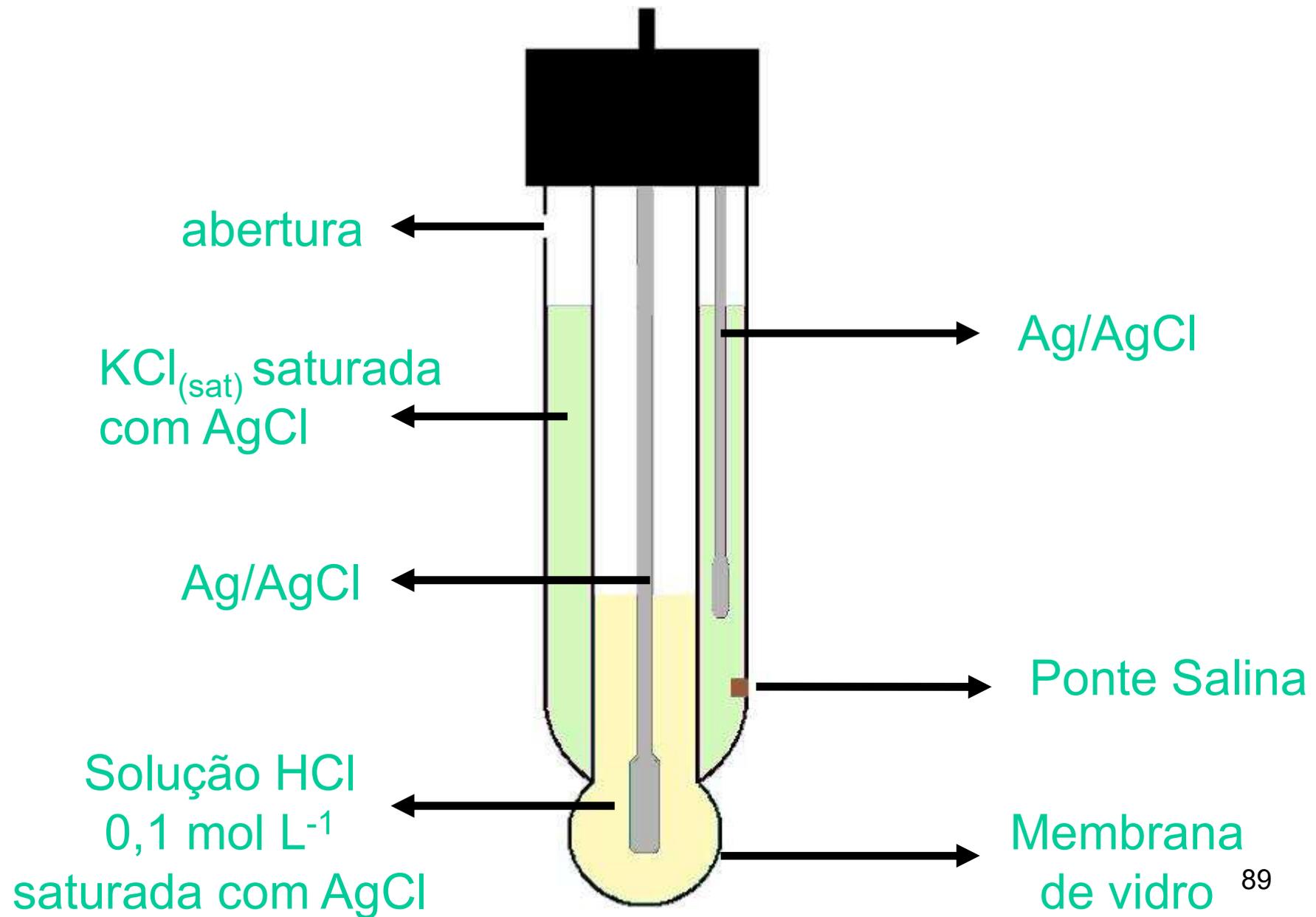


ELETRODOS

- Fig. 5 - Eletrodo de membrana de Vidro



Figura. 5 - Eletrodo combinado de vidro



ELETRODOS

- **Figura.6 – Eletrodo Combinado de pH**

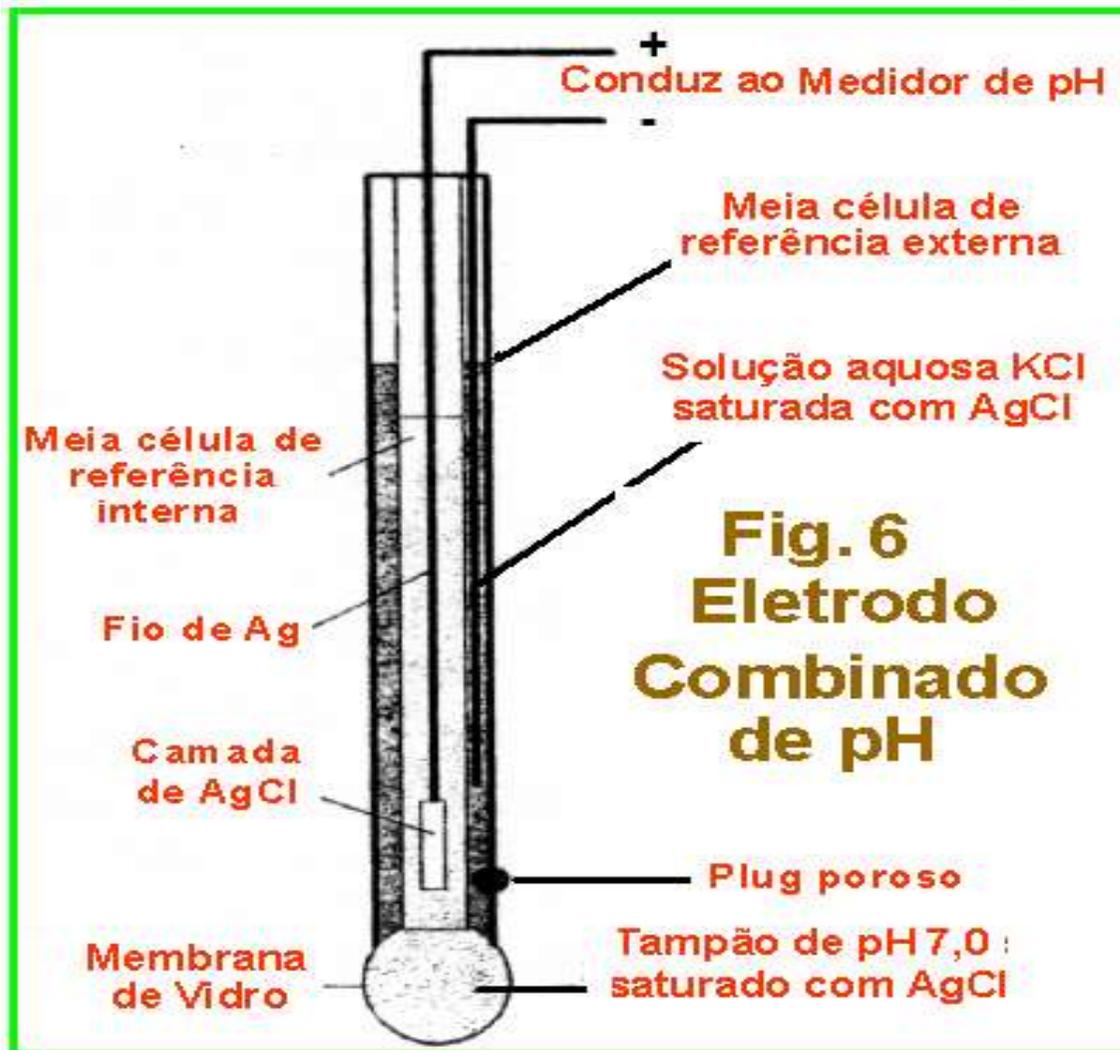
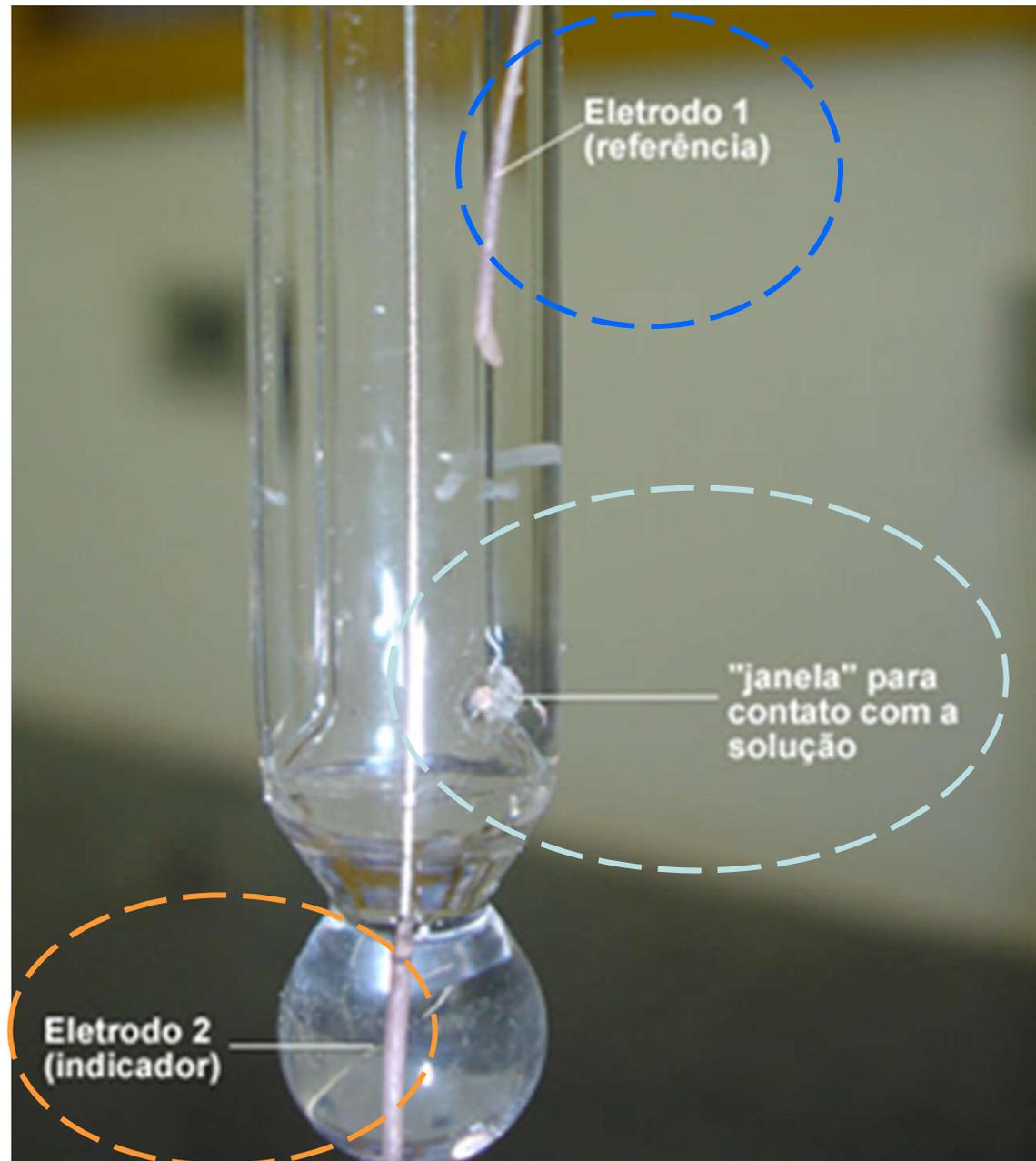


Figura.6 - Eletrodo combinado de vidro



ELETRODOS

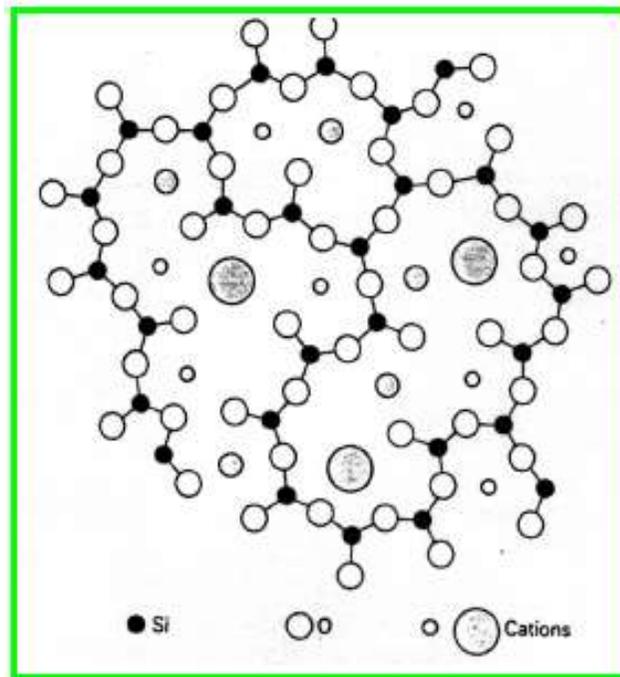
- **COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DA MEMBRANA DE VIDRO**
- A membrana de vidro para a determinação dos íons H^+ contém aproximadamente: **22% Na_2O , 6% CaO e 72% SiO_2 .**
- É constituída por uma rede infinita tri-dimensional de grupos silicatos (**SiO_4^{4-}**) nos quais cada átomo de Si está ligado a quatro átomos de **O** (3 no plano e 1 acima ou baixo deste) e cada **O** é partilhado por dois **Si** (*figura. 6*). Nos interstícios da estrutura existem cátions (**Na^+ e Ca^{2+}**) para balancear as cargas negativas dos grupos silicato.

ELETRODOS

- O que acontece quando se introduz um eletrodo de vidro seco numa solução aquosa?
- Dá-se a *hidratação da membrana* de vidro que adquire a seguinte *estrutura*:
- Durante o *processo de hidratação*, a membrana de vidro adsorve moléculas de água, *incha* e forma-se uma *camada hidratada*.

ELETRODOS

- **Figura.6 - Vista de um corte da estrutura de vidro de silicato.**
- A troca catiônica na superfície da membrana de vidro, é o que causa a diferença de potencial



- **$H^+(sol) + Na^+Vid^- \rightleftharpoons Na^+(sol) + H^+Vid^-$**

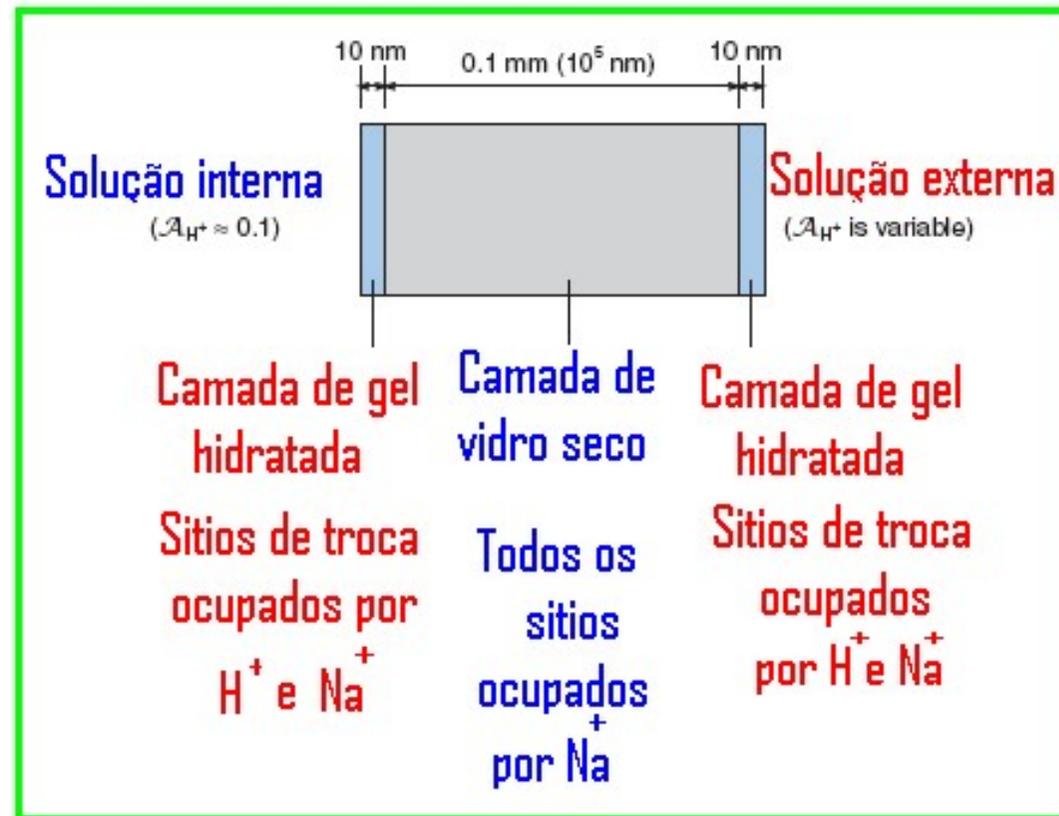
ELETRODOS

- **Eletrodos de vidro Indicadores de pH (Explicação)**
- **A troca catiônica depende:** tamanho do íon, solvatação dos cátions e intensidade das forças eletrostáticas
- **Uma membrana de vidro é permeável quase que exclusivamente a cátions univalentes** ⇒ mas sobretudo ao H^+
- **Íons H^+** podem penetrar no vidro, deslocando íons Na^+ ⇒ causando uma diferença de potencial
- **Ânions:** tem tamanho maiores que os cátions e apresentam repulsão por parte do oxigênio da rede ⇒ sua **penetração é difícil**

ELETRODOS

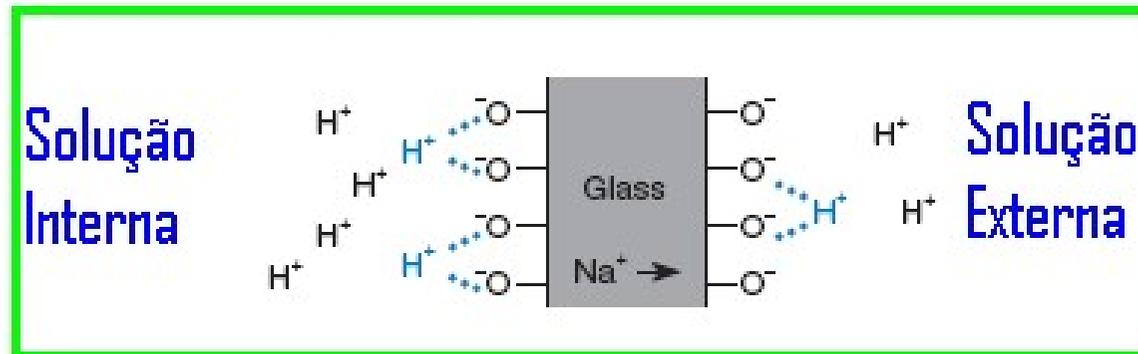
- O que acontece quando se introduz um eletrodo de vidro seco numa solução aquosa?
- **Dá-se a *hidratação da membrana de vidro* que adquire a seguinte *estrutura***

- **Figura. 7:**
Estrutura da membrana de vidro hidratada



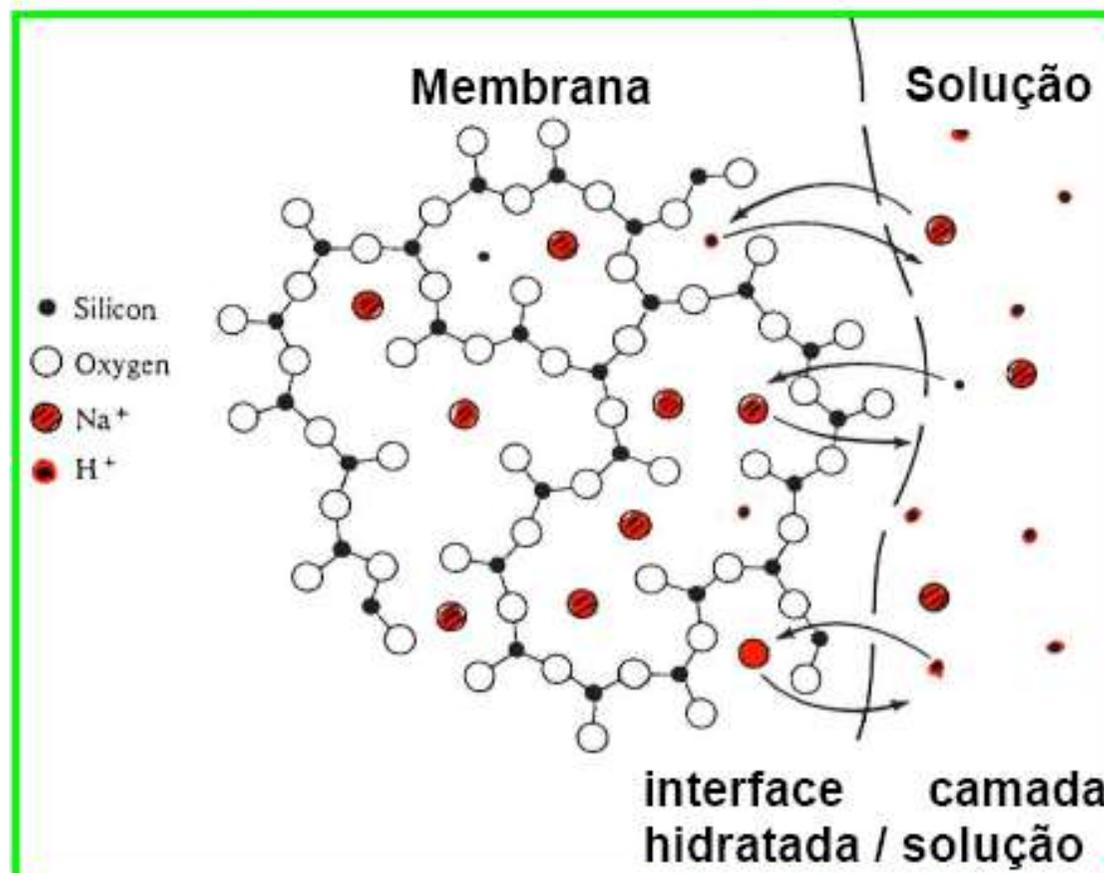
ELETRODOS

- Durante o *processo de hidratação*, a membrana de vidro adsorve moléculas de água, *incha (dilata)* e forma-se uma *camada hidratada*.
- A superfície do vidro hidratada sofre uma troca catiônica de acordo com a seguinte reação:
- $H^+(\text{sol}) + Na^+(\text{vidro}) \rightleftharpoons Na^+(\text{sol}) + H^+(\text{vidro})$



ELETRODOS

- **Figura. 8 – Troca catiônica através da interface camada hidratada/ solução**



ELETRODOS

- A TRANSFERÊNCIA de CARGA através da MEMBRANA:
- ⇒ Troca catiônica – através da interface solução / camada hidratada.
- ⇒ Difusão dos íons H^+ (dentro da camada hidratada).
- ⇒ Através da camada de vidro seco, julga-se que são os íons Na^+ os transportadores da carga.

ELETRODOS

Eletrodos indicadores – Eletrodo de vidro

Erros na Medida de pH (Erro alcalino):

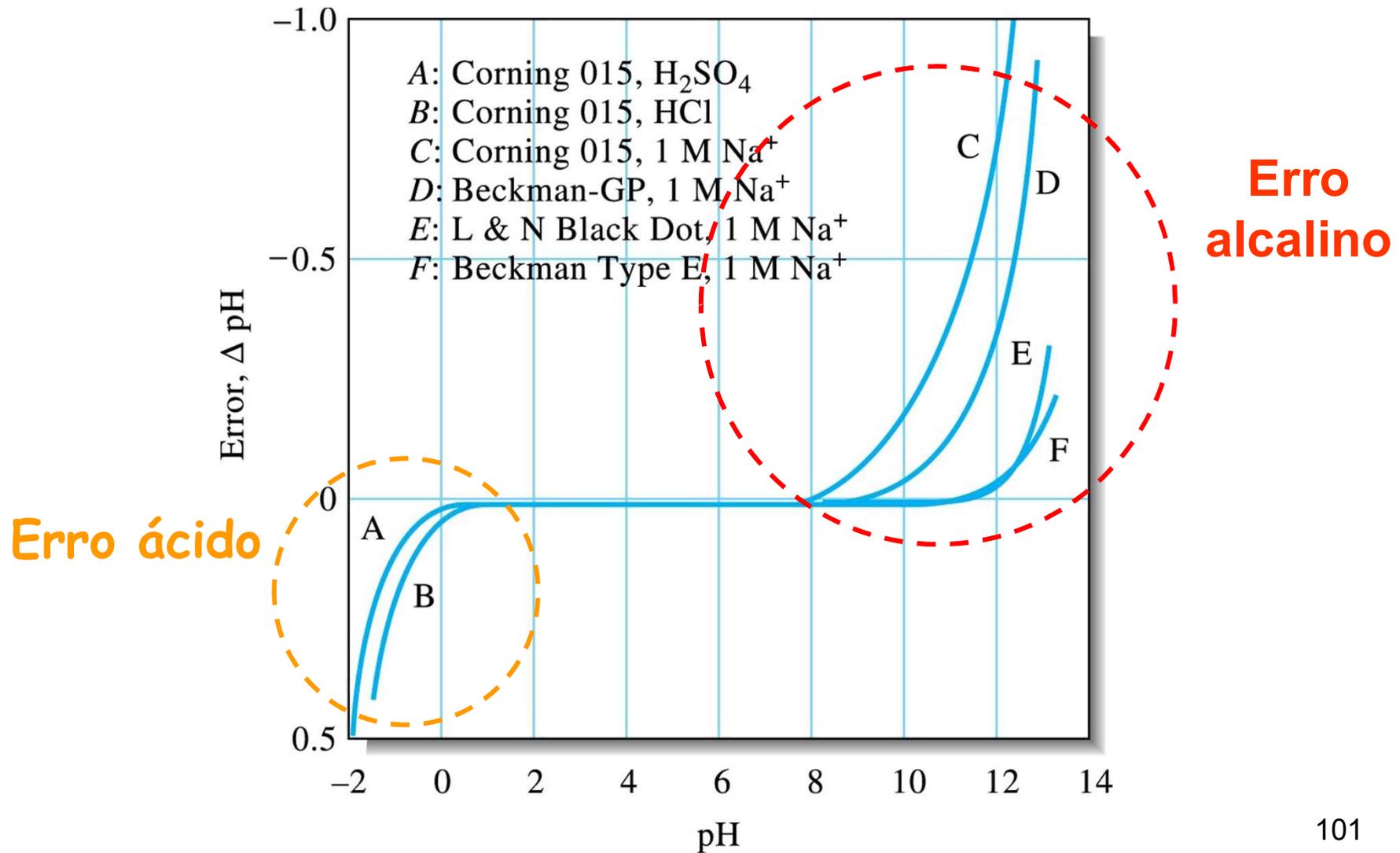
- O eletrodo de vidro responde tanto aos íons hidrogênio quanto aos íons de metais alcalinos univalentes em soluções alcalinas. A magnitude deste erro depende da constituição da membrana.
- O eletrodo de vidro comum torna-se de alguma forma sensível a íons de metais alcalinos e fornece leituras mais baixas em valores de pH superiores a 9.

Erros na Medida de pH (Erro ácido):

- Valores registrados pelo eletrodo de vidro tendem a ser mais elevados quando o pH é menor que 0,5.

ELETRODOS

Eletrodos indicadores – Eletrodo de vidro



ELETRODOS

Eletrodos indicadores – Eletrodo de vidro

Erro na Medida do pH (Hidratação do Vidro).

- A desidratação pode provocar o desempenho errático do eletrodo. Um eletrodo seco deve ser imerso por várias horas antes que ele responda corretamente ao H^+ .

Erro na Medida de pH (Padrão)

- *Erro no pH da solução padrão do tampão.* Qualquer inexatidão na preparação do tampão utilizado para a calibração ou qualquer variação em sua composição durante o armazenamento provocam erros nas medidas de pH subseqüentes. A ação de bactérias sobre os componentes orgânicos do tampão é uma causa comum de deterioração.

ELETRODOS

Eletrodos indicadores – Eletrodo de vidro

- **Erros na Medida de pH (*Erros em soluções com baixa força iônica*)**
- Tem sido observado que erros significativos (da ordem de uma ou duas unidades de pH) podem ocorrer quando o pH de amostras de baixa força iônica, como de lagos ou de riachos, é medido com um sistema de eletrodos vidro/calomelano. A principal fonte desses problemas tem mostrado ser a falta de reprodutibilidade dos potenciais de junção, que aparentemente resultam do entupimento do contato ou fibra porosa que é empregado para restringir o fluxo de líquido da ponte salina para a solução do analito. Para superar esse problema, têm sido desenvolvidas junções livres de difusão de vários tipos e uma delas está sendo produzida comercialmente.

ELETRODOS

Eletrodos indicadores – Eletrodo de vidro

Erros na Medida de pH (Potencial de Junção)

- Variações no potencial de junção: Uma fonte fundamental de incerteza para a qual uma correção não pode ser aplicada é a variação do potencial de junção que resulta de diferenças na composição de padrões e de soluções das amostras. Mesmo que o pH das duas soluções forem iguais, esse efeito produz uma incerteza de $\sim 0,01$ unidade de pH.

ELETRODOS

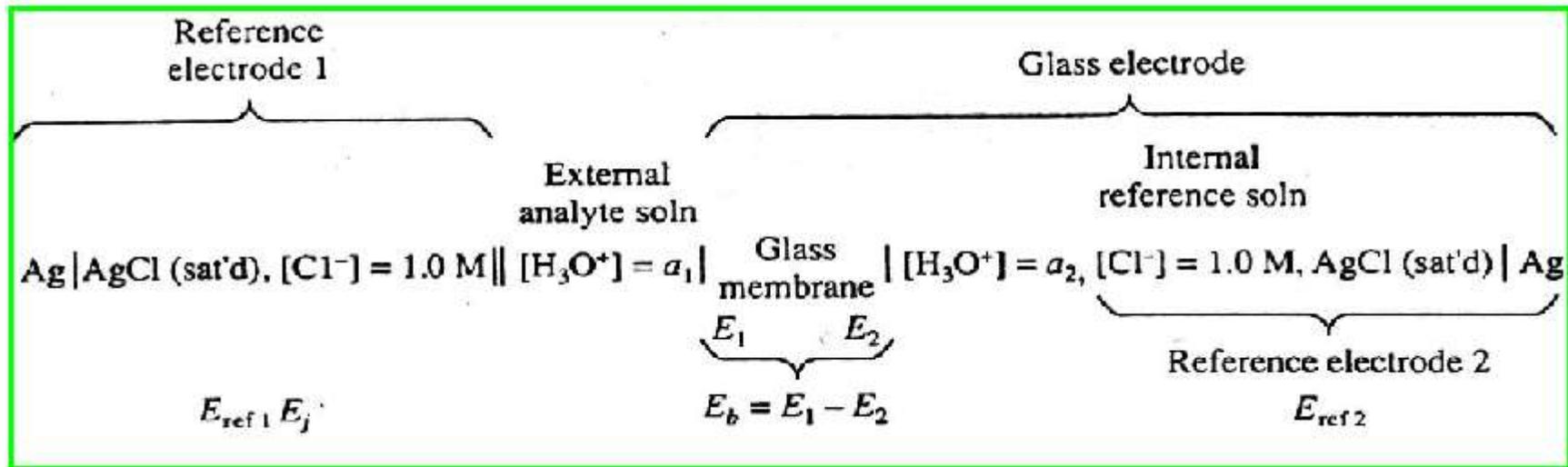
Eletrodos indicadores – Eletrodo de vidro

- **Erro na Medida de pH (Temperatura)**
- Um medidor de pH deve ser calibrado na mesma temperatura em que a medida será feita.

- **Erro na Medida de pH (Limpeza)**
- Se um eletrodo estiver exposto a um líquido de natureza hidrofóbica, tal como um óleo, deve ser lavado com solvente que dissolva esse líquido e, depois acondicionado em solução aquosa. Para depois ser novamente utilizado.

ELETRODOS

- POTENCIAL DA MEMBRANA DE VIDRO
- Uma célula para a determinação do pH pode ser representada por (Skoog; “Principles of Instrumental Analysis”):



ELETRODOS

- Nesta célula desenvolvem-se 4 potenciais, mas só o E_m , potencial da membrana, é que varia com o pH da solução de analito.
- **Vamos determiná-lo:**
- **Através de considerações termodinâmicas, demonstra-se que os potenciais E_1 e E_2 , estão relacionados com a atividade do íon H^+ nas respectivas interfaces camada hidratada / solução, através de *Equações tipo-Nernst* (a 25 °C):**

ELETRODOS

- *Equações tipo-Nernst (a 25 °C):*

$$E_1 = j_1 + 0,0592 \log \frac{(H^+)_{1}}{(H^+)_{1}'} \quad e$$

$$E_2 = j_2 + 0,0592 \log \frac{(H^+)_{2}}{(H^+)_{2}'}$$

ELETRODOS

- **em que:**
- j_1 e j_2 são constantes $j_1 = j_2$
- $(H^+)_1$ e $(H^+)_2$ - são as atividades hidrogeniônicas nas soluções em ambos os lados da membrana (**externo e interno respectivamente**).
- $(H^+)_1'$ e $(H^+)_2'$ - são as atividades hidrogeniônicas em cada uma das camadas hidratadas que contatam com as duas soluções.

ELETRODOS

- Se $(\text{H}^+)_{1'} = (\text{H}^+)_{2'}$, o que corresponde a admitir que todos os íons sódio da superfície foram substituídos por prótons, o *potencial da membrana* será:

$$E_m = E_1 - E_2 \qquad E_m = 0,0592 \log \frac{(\text{H}^+)_{1'}}{(\text{H}^+)_{2'}}$$

$$E_m = 0,0592 \log (\text{H}^+)_{1'} - 0,0592 \log (\text{H}^+)_{2'}$$

ELETRODOS

- Como a solução interna é sempre a mesma então $(\text{H}^+)_2$ é **constante**, assim a equação anterior pode-se escrever:
- **Potencial da membrana de vidro**
- em que: $K' = - 0,0592 \log (\text{H}^+)_2$

$$E_m = K' + 0,0592 \log (\text{H}^+)_1$$

ou

$$E_m = K' - 0,0592 \text{ pH}$$

ELETRODOS

- O *potencial da membrana de vidro* é uma medida da atividade do íon H^+ na solução externa (analito).
- **POTENCIAL DO ELÉCTRODO DE VIDRO**

$$E_{ind} = E_m + E_{ref2} + E_a$$

$$E_{ind} = K' + 0,0592 \log (H^+)_1 + E_{ref2} + E_a$$

$$\text{Se } K = K' + E_{ref2} + E_a$$

$$\text{então: } E_{ind} = K + 0,0592 \log (H^+)_1$$

OU

$$E_{ind} = K - 0,0592 \text{ pH}$$

ELETRODOS

- **E_a** – *potencial de assimetria*, depende da composição e possíveis irregularidades do vidro, adquiridas durante o seu fabrico e de outras condições tais como: a desidratação do vidro (devido à imersão prolongada em solventes orgânicos ou a ter sido guardado seco) e possíveis ataques mecânicos e químicos (ex: ataque em soluções muito alcalinas).
- **K'** – constante que depende da atividade da solução interna e da mobilidade desta espécie

ELETRODOS

- **VANTAGENS DO ELETRODO DE VIDRO**
- **Fácil manuseamento**
- **Não é afetado por agentes oxidantes e redutores.**
- **Pode ser utilizado para uma grande gama de pH.**

- **LIMITAÇÕES DO ELETRODO DE VIDRO**
- **Tem uma duração limitada**
- **Tem uma resposta lenta**
- **“erro alcalino”** – em soluções que contenham concentrações hidrogeniônicas muito baixas ($\text{pH} > 9$), o eletrodo de pH responde não só ao íon H^+ mas também aos íons alcalinos que possam existir em solução. Estes íons com carga unitária competem com os hidrogênios.

ELETRODOS

Silêncio!!!!

Você pode
acordar seu
colega aí do
seu lado....



ELETRODOS

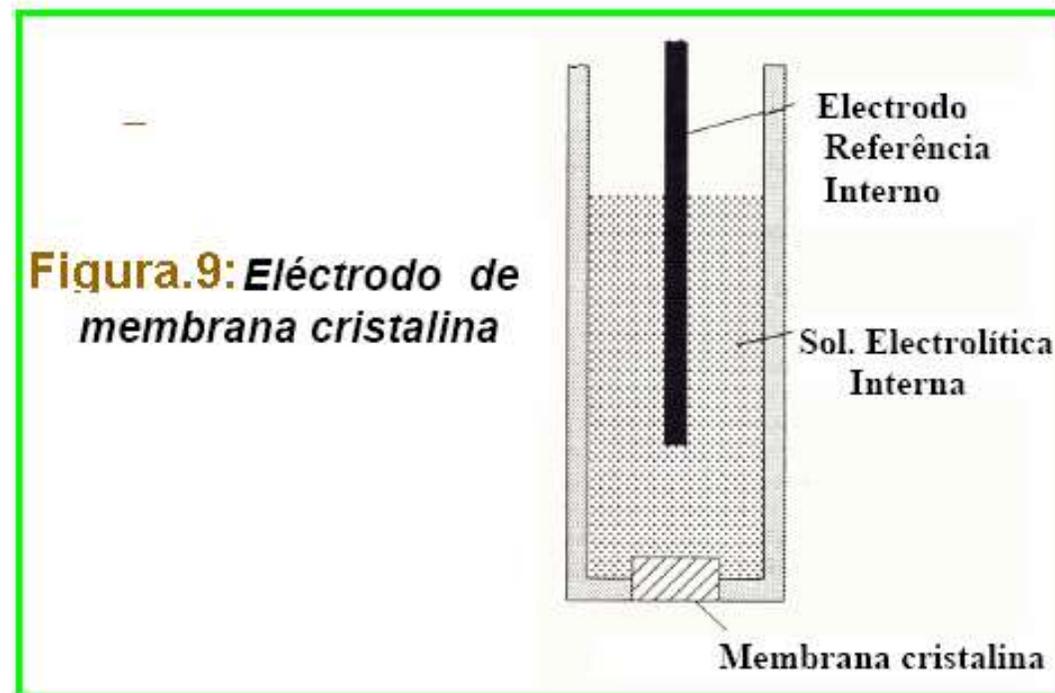
- ***ELETRODOS DE ÍONS SELETIVOS***
ELETRODOS DE MEMBRANA
CRISTALINA OU DE ESTADO SÓLIDO

ELETRODOS

- ***ELETRODOS DE MEMBRANA CRISTALINA OU DE ESTADO SÓLIDO***
- **CONSTITUIÇÃO DO ELETRODO**
- Neste tipo de eletrodos, a *membrana* é um sólido iônico que deve ter um produto de solubilidade pequeno, de modo a evitar a dissolução da membrana e assegurar uma resposta estável com o tempo. As *membranas cristalinas* mais importantes são preparadas ou a partir de um único cristal iônico , ou de sais pouco solúveis que são prensados num disco de forma apropriada (membranas policristalinas).

ELETRODOS

- **A membrana** (d = 10 mm; espessura = 1-2 mm) está selada num tubo de plástico inerte (ex: Teflon) no interior do qual está um *eletrodo de referência interno* de Ag/AgCl, imerso numa *solução eletrolítica*.
(figura. 9) **Figura.9:**



ELETRODOS

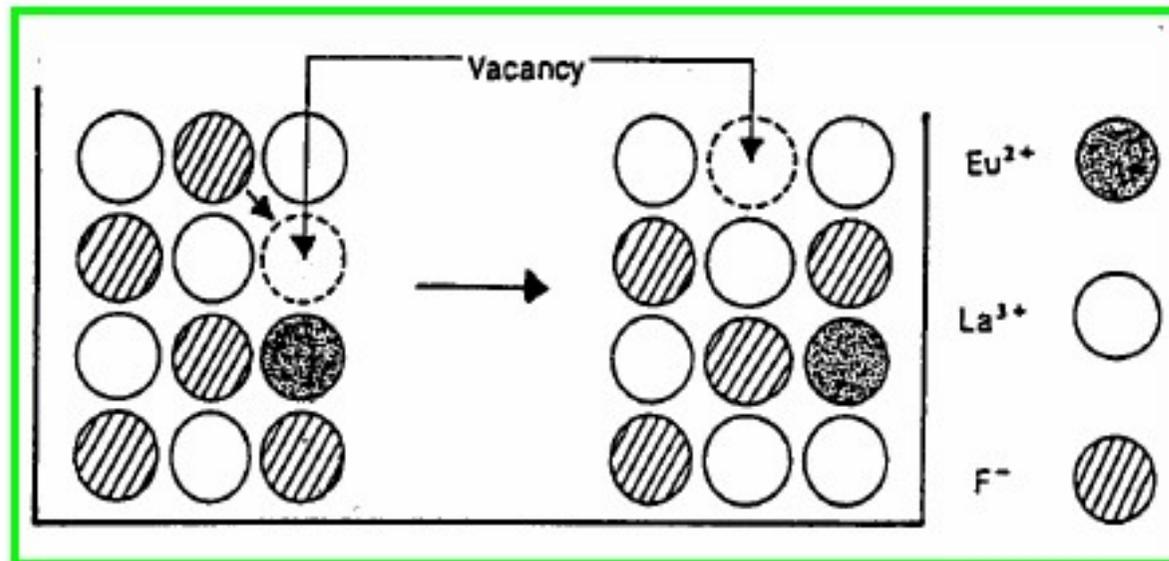
- **A CONDUÇÃO ELÉCTRICA NA MEMBRANA CRISTALINA**
- ***A condução através da membrana é principalmente iônica e é uma consequência da existência de defeitos pontuais (lacunas) na rede cristalina: um íon móvel adjacente a uma lacuna move-se para esta, que é apropriada em tamanho, forma e distribuição de carga, para admitir somente o íon móvel da rede.***

ELETRODOS

- ***ELETRODO DE FLUORETOS***
- ***A membrana é um disco dum cristal de fluoreto de lantânio (LaF₃), dopado com európio(II), para aumentar a condutividade da membrana. A dopagem cria lacunas aniônicas, melhorando a condução iônica do íon fluoreto.***
- ***(Dopagem aqui significa substituir no cristal um pequeno número de íons La³⁺ por íons Eu²⁺).***
- ***No interior está um eletrodo de referência de Ag/AgCl, imerso numa solução contendo íons fluoreto e íons cloreto.***

ELETRODOS

- Fig. 3.9 – Migração do íon fluoreto através da rede de LaF_3 (dopado com EuF_2).



ELETRODOS

- **POTENCIAL DO ELÉCTRODO DE FLUORETOS**
- O funcionamento deste eletrodo baseia-se na *adsorção seletiva do íon fluoreto* à superfície da membrana do eletrodo. A condução elétrica através da membrana é devida exclusivamente à mobilidade do íon fluoreto. Este move-se dentro da rede cristalina por migração, saltando de uma lacuna para outra: quando um íon F^- abandona uma posição na rede cristalina, deixa para trás um vazio para o qual outro íon F^- pode migrar.

ELETRODOS

- O mecanismo do potencial através da membrana de fluoreto de lantânio é análogo ao que foi descrito anteriormente para o eletrodo de membrana de vidro
- *Potencial do eletrodo de fluoretos*

$$E_m = K' - 0,0592 \log (F^-)_1$$

$$E_{ind} = E_m + E_{AgCl/Ag} + E_a$$

$$E_{ind} = K' - 0,0592 \log (F^-)_1 + E_{AgCl/Ag} + E_a$$

Se $K = K' + E_{AgCl/Ag} + E_a$ então:

$$E_{ind} = K - 0,0592 \log (F^-)$$

ELETRODOS

- **em que:**
- **K' – constante que depende da atividade da solução interna de fluoreto e da mobilidade desta espécie**
- **$E_{\text{AgCl/Ag}}$ – é o potencial do eletrodo de referência interno**
- **E_a – potencial de assimetria, que é devido a irregularidades na estrutura da membrana cristalina durante a sua preparação, ataques mecânicos e químicos da superfície externa devido a uso e contaminações da superfície, por películas de gordura e outras substâncias adsorvidas.**

ELETRODOS

- O único íon que *interfere* diretamente com o *eletrodo de fluoretos* é o OH^- , devido à semelhança entre a carga e o raio dos íons hidroxilo e fluoreto. O mecanismo da interferência ainda não é bem conhecido mas pensa-se que este íon toma o lugar do íon F^- no cristal de LaF_3 .
- *No dosagem de íons F^- numa solução, esta não deve conter íons Al^{3+} e Fe^{3+} , porque estes formam complexos com os íons F^- diminuindo a sua concentração em solução. O que se faz é adicionar um agente complexante L^{3-} que forme complexos com estes íons; complexos esses mais estáveis do que aqueles que estes cations formam com o íon F^- .*

ELETRODOS

- ***ELETRODOS DE ÍONS SELETIVOS***
- ***ELETRODOS DE MEMBRANA LÍQUIDA***

ELETRODOS

- ***ELETRODOS DE MEMBRANA LÍQUIDA***
- **CONSTITUIÇÃO do ELÉCTRODO**
- **Nestes eletrodos a membrana tem uma matriz polimérica de PVC, de borracha de silicone, etc., que está impregnada com um permutador iônico (este é um composto orgânico dissolvido num solvente).**
- **O composto orgânico em causa que contém grupos funcionais ácidos ou básicos, deve ser imiscível com a água e não volátil. Este composto liga-se seletivamente ao íon a determinar por um mecanismo de troca iônica.**

ELETRODOS

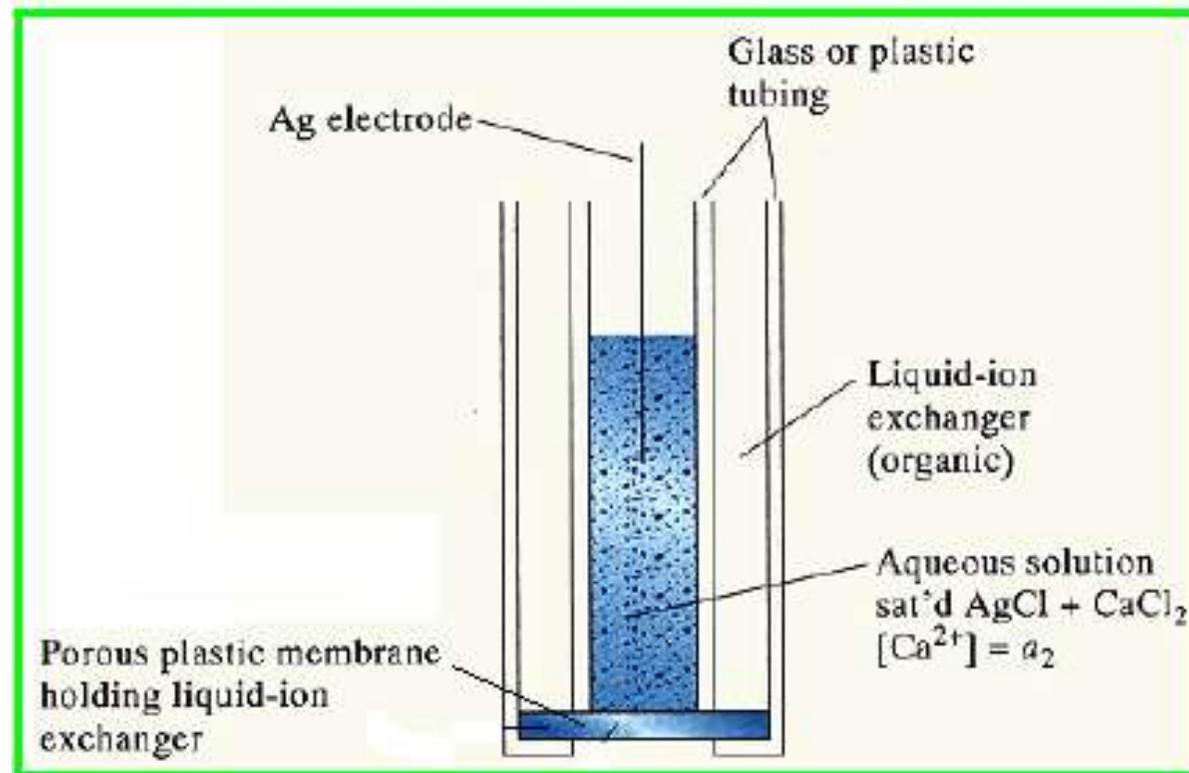
ELÉCTRODO DE CÁLCIO

ELETRODOS

- ***ELÉCTRODO DE CÁLCIO***
- **A membrana contém o diéster alifático do ácido fosfórico dissolvido num solvente polar, que atua como permutador catiônico. A solução aquosa interna de referência, em contacto com a membrana, tem uma concentração determinada de CaCl_2 e um eletrodo de Ag/AgCl imerso nela.**

ELETRODOS

Figura.10: *Eletrodo de membrana líquida para o Ca^{2+}*



ELETRODOS

- Tal como no eletrodo de vidro, desenvolve-se um potencial através da membrana que é o resultado da diferença de atividades do íon Ca^{2+} nas duas soluções.
- A relação entre o potencial da membrana e a atividade do Ca^{2+} é dada por:

$$E_m = E_1 - E_2 = \frac{0,0592}{2} \log \frac{(\text{Ca}^{2+})_1}{(\text{Ca}^{2+})_2}$$

ELETRODOS

- onde $(Ca^{2+})_1$ e $(Ca^{2+})_2$ são as atividades do íon cálcio na solução externa (analito) e interna (referência) respectivamente.
- Como $(Ca^{2+})_2 = \text{constante}$ então o potencial do eletrodo de cálcio será:

$$E_m = K' + \frac{0,0592}{2} \log (Ca^{2+})_1$$

$$\text{em que } K' = - \frac{0,0592}{2} \log (Ca^{2+})_2$$

$$E_{ind} = K + \frac{0,0592}{2} \log (Ca^{2+})$$

$$\text{em que } K = K' + E_{AgCl/Ag} + E_a$$

ELETRODOS

- **Tab.2 – Características dos Eletrodos de membrana líquida**

Characteristics of Liquid-Membrane Electrodes		
Analyte Ion	Concentration Range, M	Major Interferences
Ca ²⁺	10 ⁰ to 5 × 10 ⁻⁷	Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺ , Sr ²⁺
Cl ⁻	10 ⁰ to 5 × 10 ⁻⁶	I ⁻ , OH ⁻ , SO ₄ ²⁻
NO ₃ ⁻	10 ⁰ to 7 × 10 ⁻⁶	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , ClO ₃ ⁻ , CN ⁻ , Br ⁻
ClO ₄ ⁻	10 ⁰ to 7 × 10 ⁻⁶	I ⁻ , ClO ₃ ⁻ , CN ⁻ , Br ⁻
K ⁺	10 ⁰ to 1 × 10 ⁻⁶	Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺
Water hardness (Ca ²⁺ + Mg ²⁺)	10 ⁰ to 6 × 10 ⁻⁶	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺

Source: *Orion Guide to Ion Analysis* (Boston, MA: Orion Research, 1992). With permission.

- **CONCLUSÃO:**

$$E_{\text{ind}} = K \pm \frac{0,0592}{n} \log a_i$$

sendo $\begin{cases} + & \text{para os catiões} \\ - & \text{para os aniões} \end{cases}$

ELETRODOS E POTENCIOMETRIA

Bibliografía

HARRIS, D. C. . *Análise Química Quantitativa*,
Sétima Edição, Itc (Livros Técnicos e
Científicos Editora Ltda), Rio de Janeiro,
(Tradução de 7th ed Quantitative Chemical
Analysis), 2008.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J. ; NIEMAN, T. A. .
Fundamentos de Química Analítica. (Tradução
da 8th ed. Norte Americana), Editora
Cengage Learning, 2008.

VOGEL. . *Análise Inorgânica Quantitativa.* Ed.
Guanabara dois S.A., Rio de Janeiro, 1981.

ELETRODOS E POTENCIOMETRIA

**ATÉ AS AULAS PRÁTICAS
(LABORATÓRIO)**

**NÃO ESQUECER DO
NOTEBOOK**

E

PLANILHA EXEL