

Eletrodo redox

- Para sistemas de óxido-redução.
- Eletrodos construídos com metais inertes: **platina, ouro, paládio**
- Atuam como fontes ou depósito de elétrons transferidos a partir do sistema de óxido-redução presente na solução.
- Ex: o potencial de um eletrodo de platina em uma solução contendo íons Ce(III) e Ce(IV) é dado por:

$$E_{ind} = E^0 - 0,0592 \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$

Eletrodo indicador de membrana

- determinação rápida e seletiva de vários cátions e ânions através de medida potenciométrica direta
- conhecidos como eletrodos íon-seletivo → alta seletividade
- algumas vezes → *eletrodos p_{ion}* → sinal analítico na saída é registrado como função p, tal como pH, pCa ou pNO₃

Eletrodo metálico: potencial no eletrodo metálico deriva da tendência de uma reação redox ocorrer na superfície do metal.

Eletrodo de membrana: potencial se deve a um potencial de junção entre a membrana que separa a solução do eletrodo da solução da espécie a ser analisada.

Propriedades das membranas

- ✓ Solubilidade mínima → muitas membranas são preparadas a partir de moléculas grande ou de agregados moleculares tais como sílica (vidro) ou resinas poliméricas.
- ✓ Condutividade elétrica → deve exibir alguma mesmo que pequena. Condução é realizada através da migração de íons de carga unitária dentro da membrana.
- ✓ Reatividade seletiva ao analito → deve ser capaz de ligar-se de forma seletiva com o analito (troca iônica, cristalização e complexação).

Ponte salina

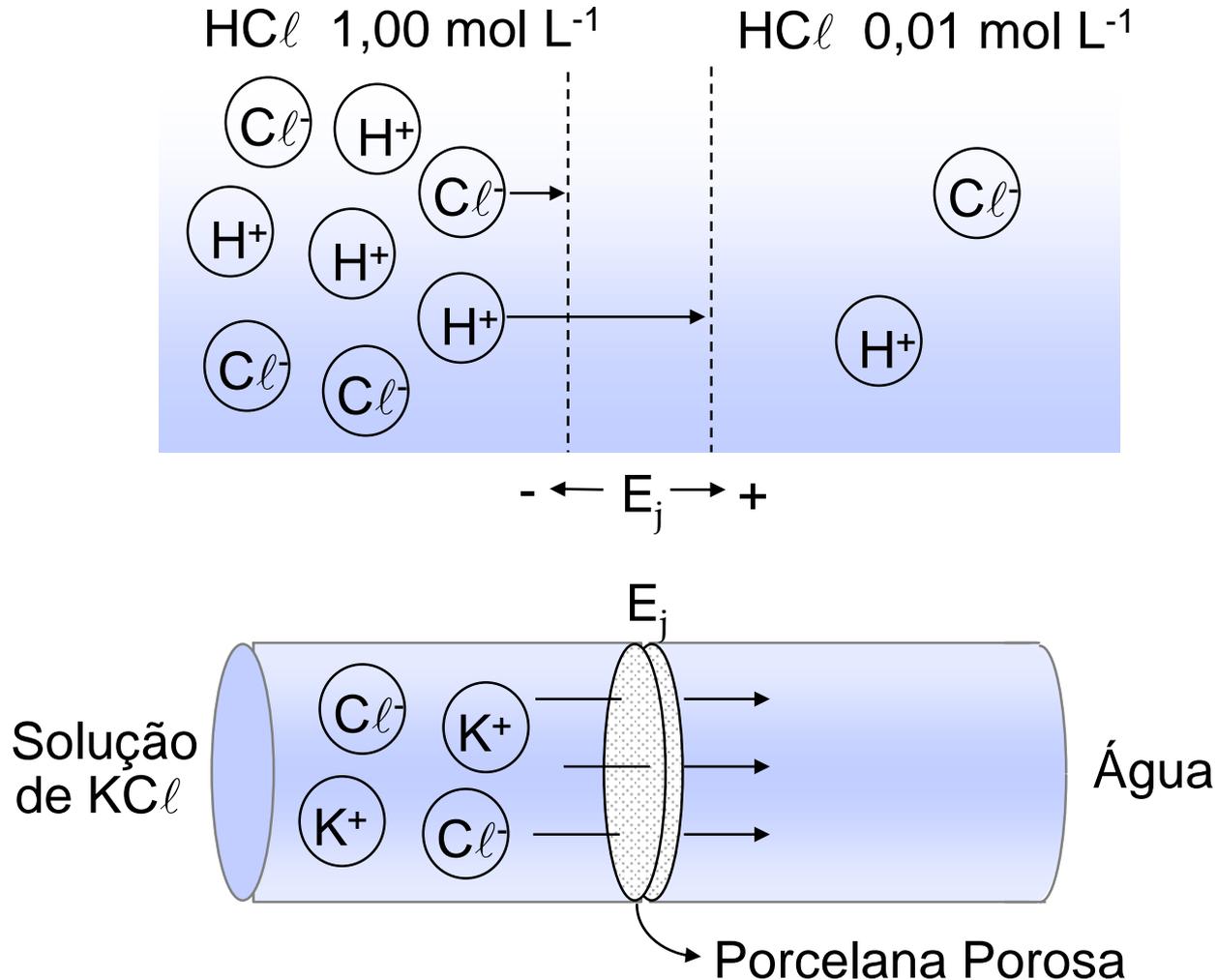
Principal função é prevenir que os constituintes da amostra possam misturar-se com a solução do eletrodo de referência.

Um potencial é desenvolvido em cada extremidade da ponte salina → POTENCIAL DE JUNÇÃO LÍQUIDA.

Mobilidade dos cátions e ânions presentes na solução da ponte salina for semelhante → PODE ASSUMIR POTENCIAL DE JUNÇÃO LÍQUIDA SENDO DESPREZÍVEL

Potencial de junção líquida

Formado na interface entre duas soluções de diferentes eletrólitos



Potencial de junção líquida

Para muitos métodos eletroanalíticos, o potencial de junção é suficientemente pequeno que pode ser desprezado.

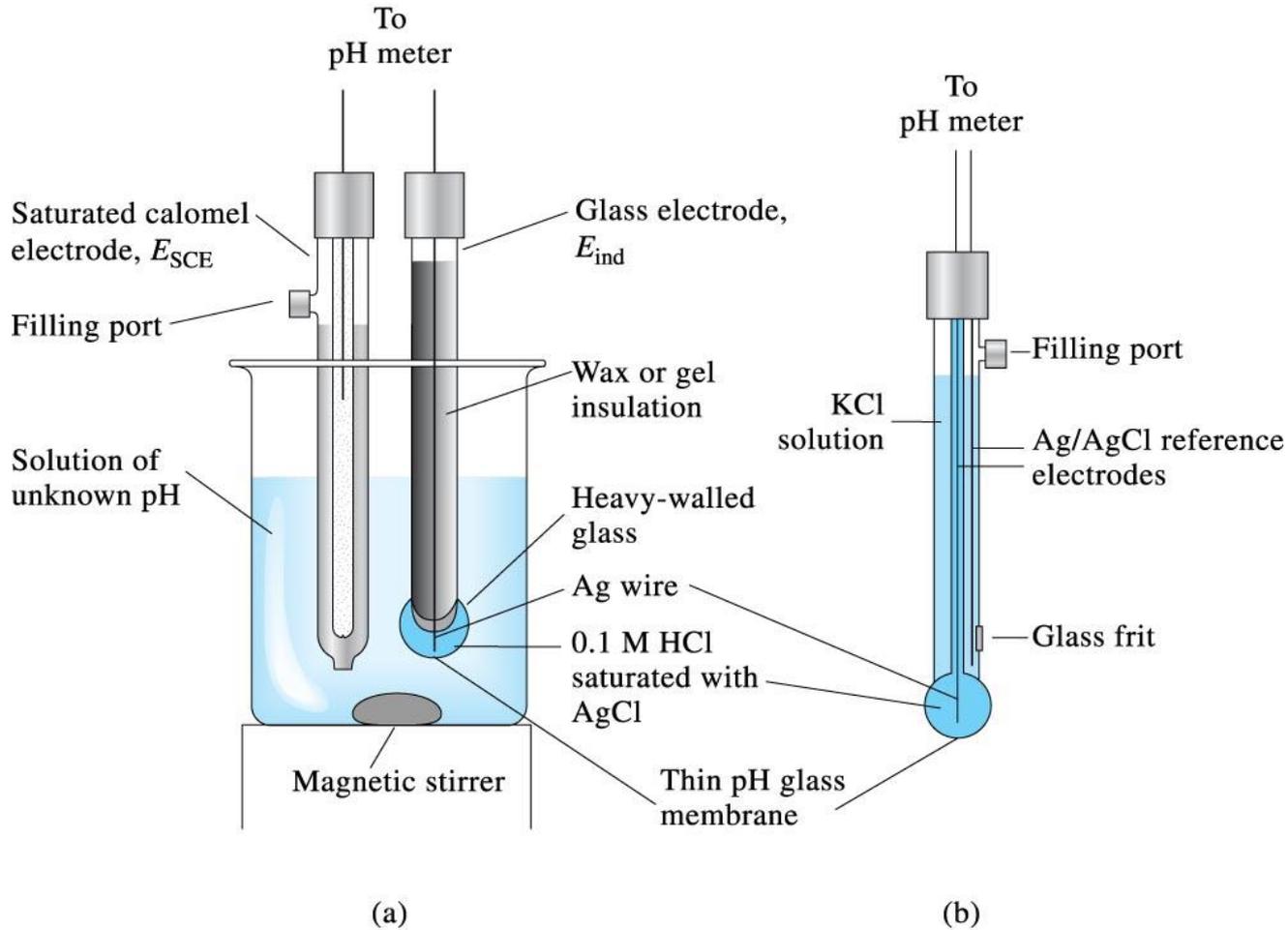
Para métodos potenciométricos, o potencial de junção e suas incertezas podem ser os fatores que limitam a precisão e a exatidão das medidas.

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

Eletrodo de vidro para medidas de pH

- O eletrodo de vidro é o eletrodo sensível a íons hidrogênio mais utilizado.
- Seu funcionamento baseia-se no fato de que quando a membrana de vidro está imersa em uma solução, o **potencial da membrana é função linear da concentração de íons hidrogênio na solução.**
- É uma ferramenta muito **versátil** para medidas de pH sob muitas condições.
- Pode ser utilizado **sem interferência** em soluções contendo oxidantes e redutores fortes, gases e proteínas.
- pH de **fluidos viscosos** ou mesmo **semi-sólidos** também pode ser determinado.

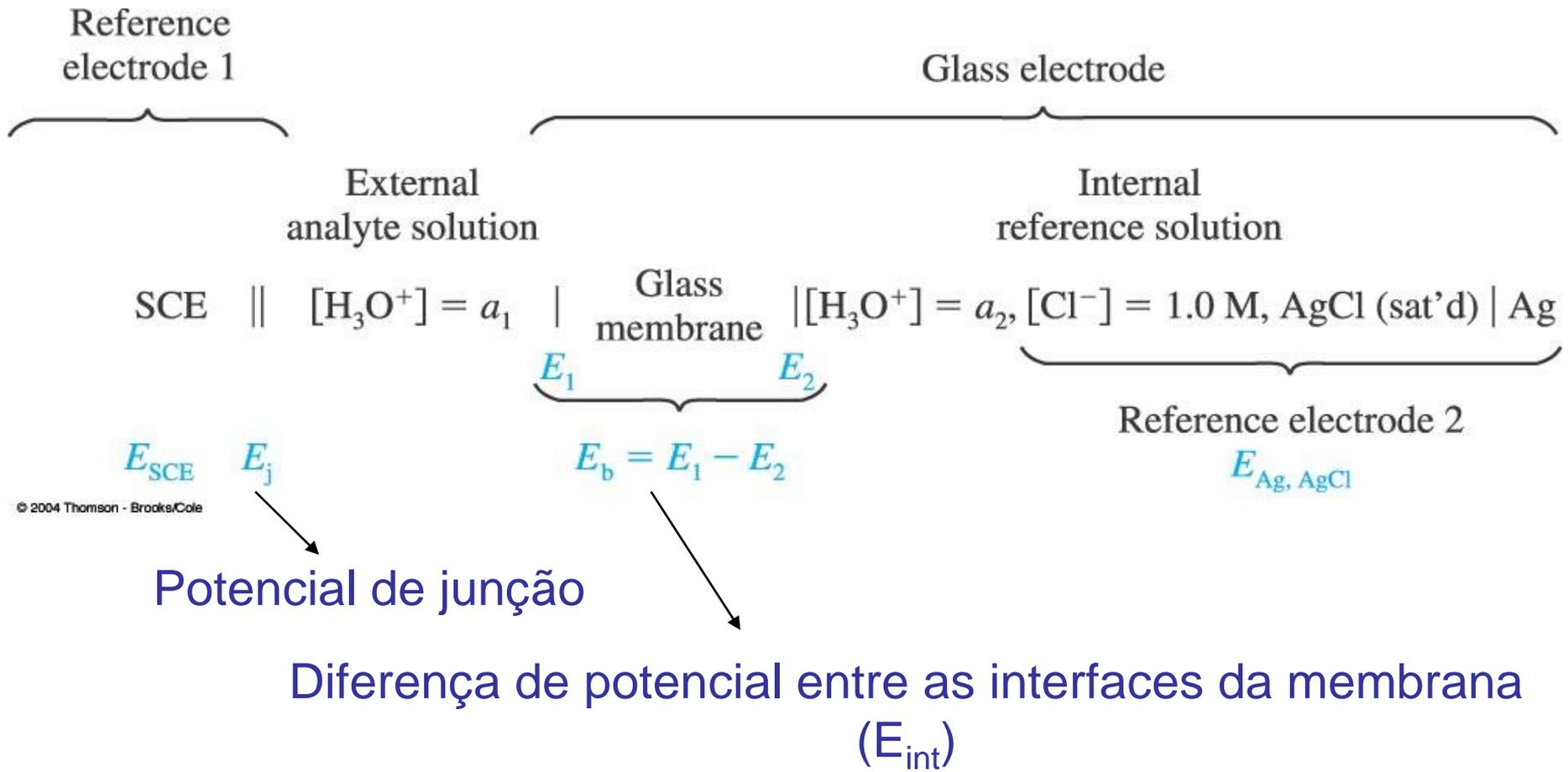
Célula típica para medição de pH



(a) Básico

(b) Combinado

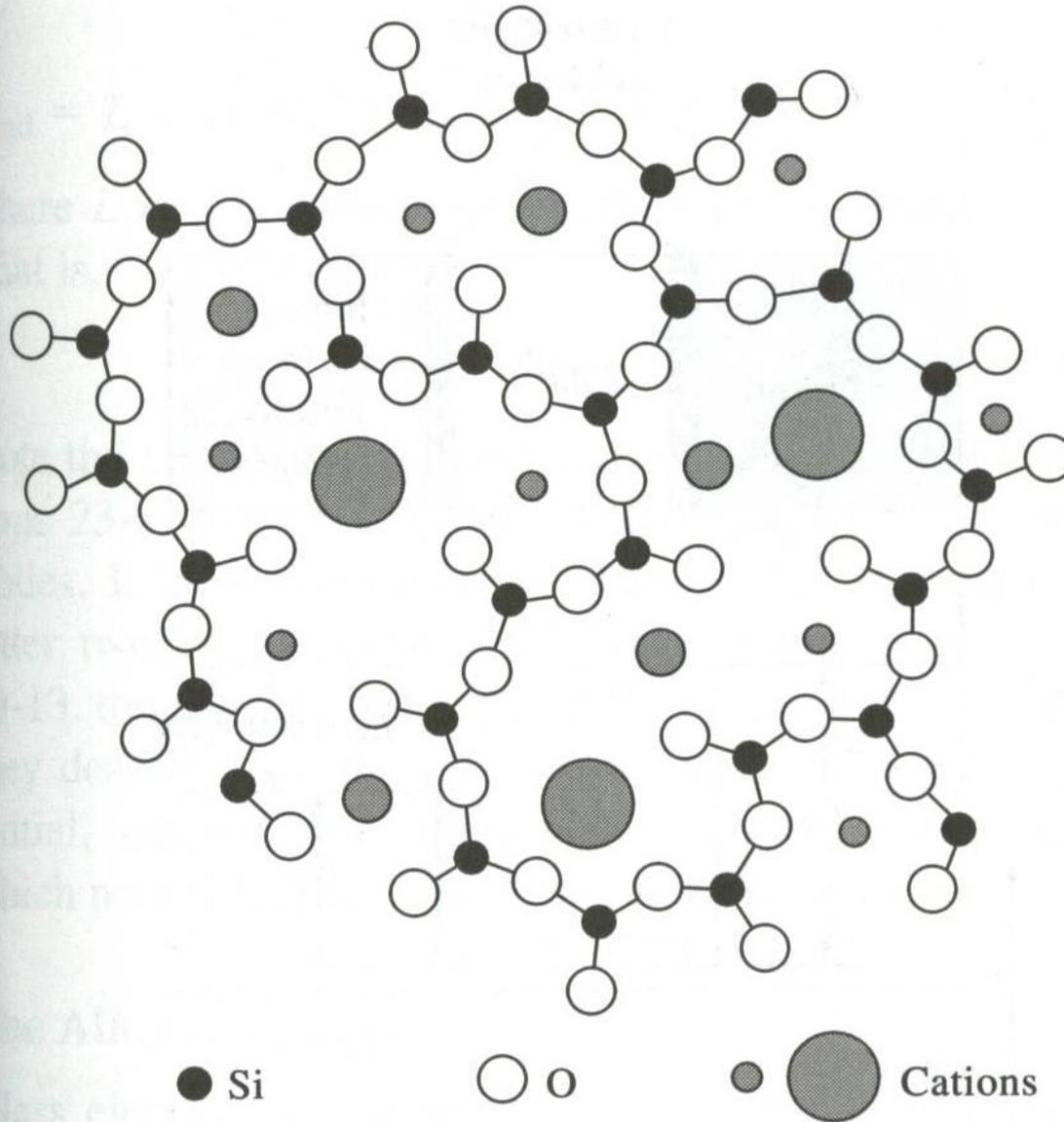
Representação esquemática



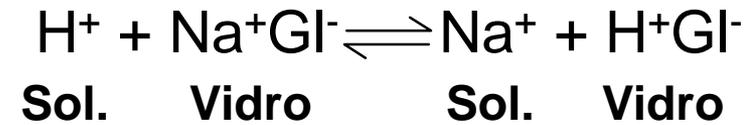
Composição da membrana de vidro

- ✓ A natureza do vidro usado para a construção do eletrodo de vidro é muito importante.
- ✓ Vidro de cal-soda → resposta específica para H^+ no intervalo de pH de 1 a 9, porém em soluções mais alcalinas apresentam **erro de alcalinidade** com tendência a dar **valores baixos para o pH**.
- ✓ Valores de pH altos → substituição da maior parte do sódio, ou de todo ele, por lítio na composição do vidro.

Estrutura de um vidro silicato



Troca iônica

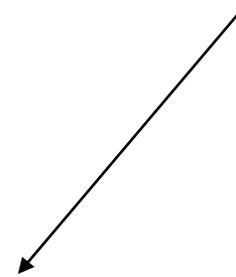


Hidratação da membrana de vidro

- ✓ A superfície da membrana de vidro deve ser hidratada para funcionar como um eletrodo de pH.
- ✓ Vidros não-higroscópicos não apresentam respostas para pH.
- ✓ Membranas higroscópicas perdem sua sensibilidade ao pH quando são desidratadas com algum agente dessecante.
- ✓ Efeito reversível → restabelecer a resposta do eletrodo → mergulhar em água.

Potencial do eletrodo de vidro

$$E_{ind} = E_{int} + E_{ref2} + E_{ass}$$



Potencial de assimetria → diferenças no preparo da superfície da membrana durante a sua fabricação

Potencial do eletrodo de vidro

$$E_{ind} = K - 0,0592pH = K + 0,0592\log[H^+]$$

K é uma constante que depende, em parte, da natureza do vidro usado na construção da membrana e também do caráter particular de cada eletrodo

Erro alcalino e erro ácido

Erro alcalino: eletrodos de vidro respondem à concentração do íon hidrogênio e também de íons metais alcalinos em soluções básicas.

Erro ácido: em soluções com valores de pH abaixo de 0,5, o eletrodo de vidro típico exibe um erro de sinal oposto ao do erro alcalino. A leitura do valor de pH tende a ser muito alta nesta região (efeito de saturação que ocorre quando os sítios da superfície do vidro são ocupados por íons H^+).

Eletrodo de vidro para outros cátions

Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ e Ag^+ → cátions monovalentes

Eletrodo de membrana cristalina

Construído a partir de um composto iônico ou mistura homogênea de compostos iônicos. Ex: LaF_3 para determinação de F^- , haletos de prata seletivos aos íons prata e íons haletos.

Eletrodo de membrana líquida

Membranas líquidas são formadas por líquidos imiscíveis que se ligam de forma seletiva a certos íons.

Eletrodo íon-seletivo baseados em **ionóforos**

Formação de complexo entre **compostos neutros lipofílicos** e o íon de interesse. Os ionóforos são sintetizados de modo a ser altamente seletivo. Ex: antibiótico valinomicina altamente seletivo para K^+ .

Uma cela composta por um eletrodo de vidro e um eletrodo de calomelano saturado foi calibrado à 25°C com uma solução tampão padrão com pH 4,01, que resultou um potencial de 0,814 V. Que potencial será obtido se uma solução de HAc $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi colocada na cela? $K_a \text{HAc} = 1,85 \times 10^{-5}$

Uma cela composta por um eletrodo de vidro e um eletrodo de calomelano saturado foi calibrado à 25°C com uma solução tampão padrão com pH 4,01, que resultou um potencial de 0,814 V. Que potencial será obtido se uma solução de HAc $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi colocada na cela? $K_a\text{HAc} = 1,85 \times 10^{-5}$

$$0,814 = K + 0,0592 \log[H^+] = K - 0,0592 \text{pH}$$

$$0,814 = K - 0,0592 \cdot 4,01$$

$$K = 1,05$$

Uma cela composta por um eletrodo de vidro e um eletrodo de calomelano saturado foi calibrado à 25°C com uma solução tampão padrão com pH 4,01, que resultou um potencial de 0,814 V. Que potencial será obtido se uma solução de HAc $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi colocada na cela? $K_a \text{HAc} = 1,85 \times 10^{-5}$

$$0,814 = K + 0,0592 \log[H^+] = K - 0,0592 \text{pH}$$

$$0,814 = K - 0,0592 \cdot 4,01$$

$$K = 1,05$$

Se $C_A / K_a \geq 10^4 \rightarrow$ aproximação

Uma cela composta por um eletrodo de vidro e um eletrodo de calomelano saturado foi calibrado à 25°C com uma solução tampão padrão com pH 4,01, que resultou um potencial de 0,814 V. Que potencial será obtido se uma solução de HAc $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi colocada na cela? $K_a \text{HAc} = 1,85 \times 10^{-5}$

$$0,814 = K + 0,0592 \log[H^+] = K - 0,0592 \text{pH}$$

$$0,814 = K - 0,0592 \cdot 4,01$$

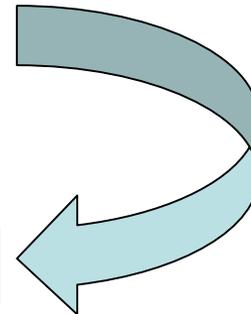
$$K = 1,05$$

Se $C_A / K_a \geq 10^4 \rightarrow$ aproximação

$$K_a = 1,85 \times 10^{-5} = \frac{[H^+]^2}{1 \times 10^{-3} - [H^+]}$$

$$[H^+] = 1,27 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$E = 1,05 + 0,0592 \log[H^+] = 0,819 \text{V}$$

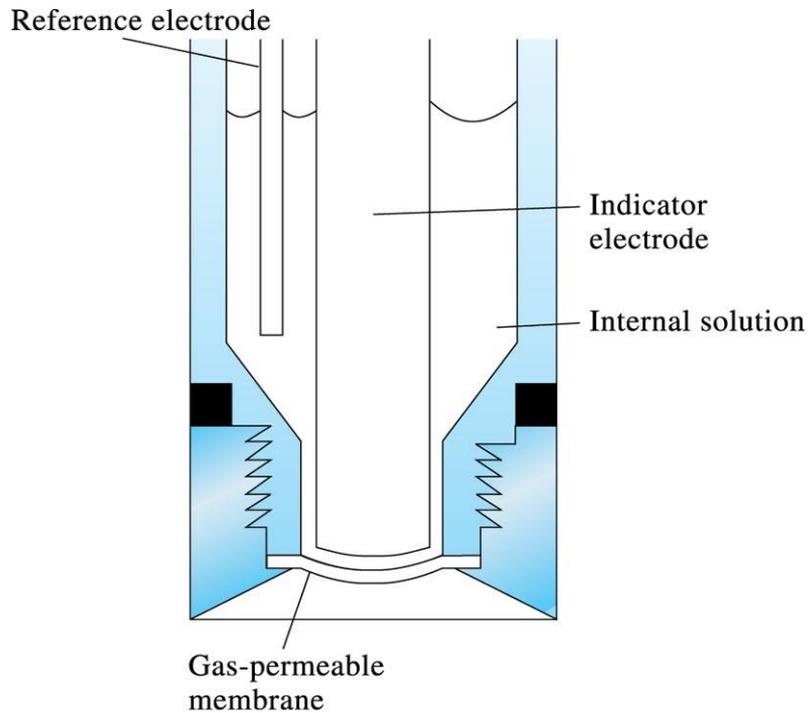


Potencial do eletrodo de íon seletivo

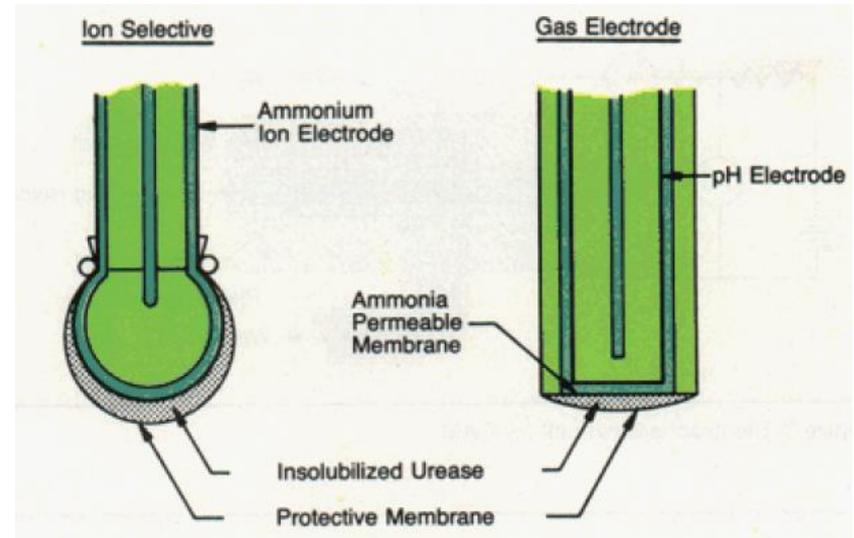
$$E_{ind} = K \ominus \frac{0,0592}{n} pX \quad \Rightarrow \quad \text{CÁTIONS}$$

$$E_{ind} = K \oplus \frac{0,0592}{n} pA \quad \Rightarrow \quad \text{ÂNIONS}$$

Sistemas de eletrodo seletivo a espécies moleculares



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



Eletrodo enzimático
para medida de uréia

Sonda sensível a gás (CO_2)

Resumo – erros que afetam as medidas de pH com um eletrodo de vidro

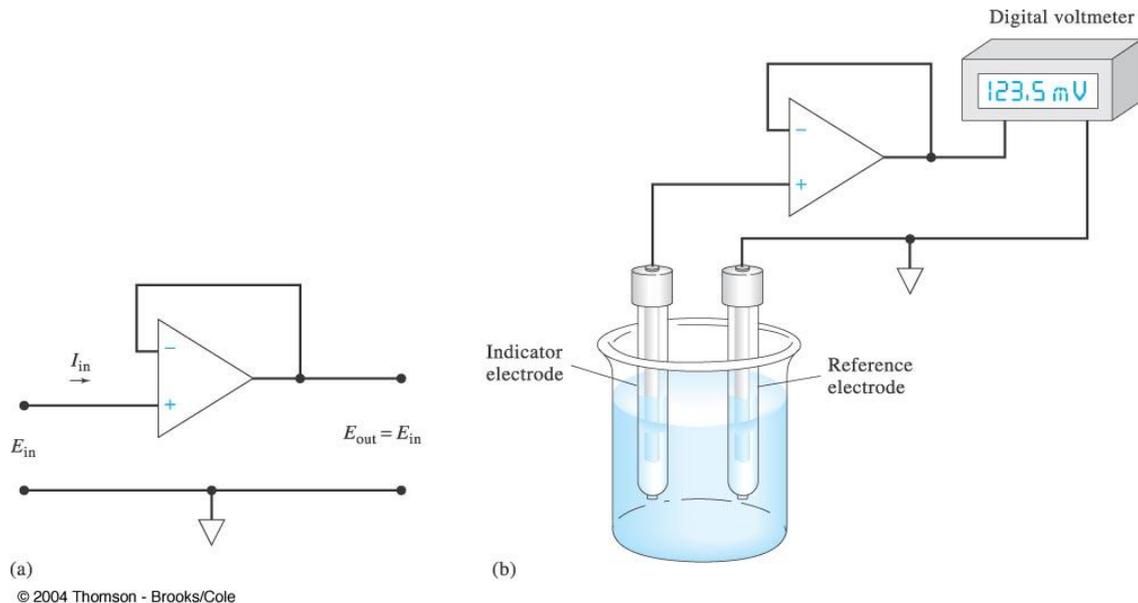
- ✓ Erro alcalino
- ✓ Erro ácido
- ✓ Desidratação
- ✓ Erros em solução de baixa força iônica
- ✓ Variação do potencial de junção
- ✓ Erro no valor do pH das soluções tampões padrão
- ✓ Erros resultantes da variação de temperatura

Instrumentação

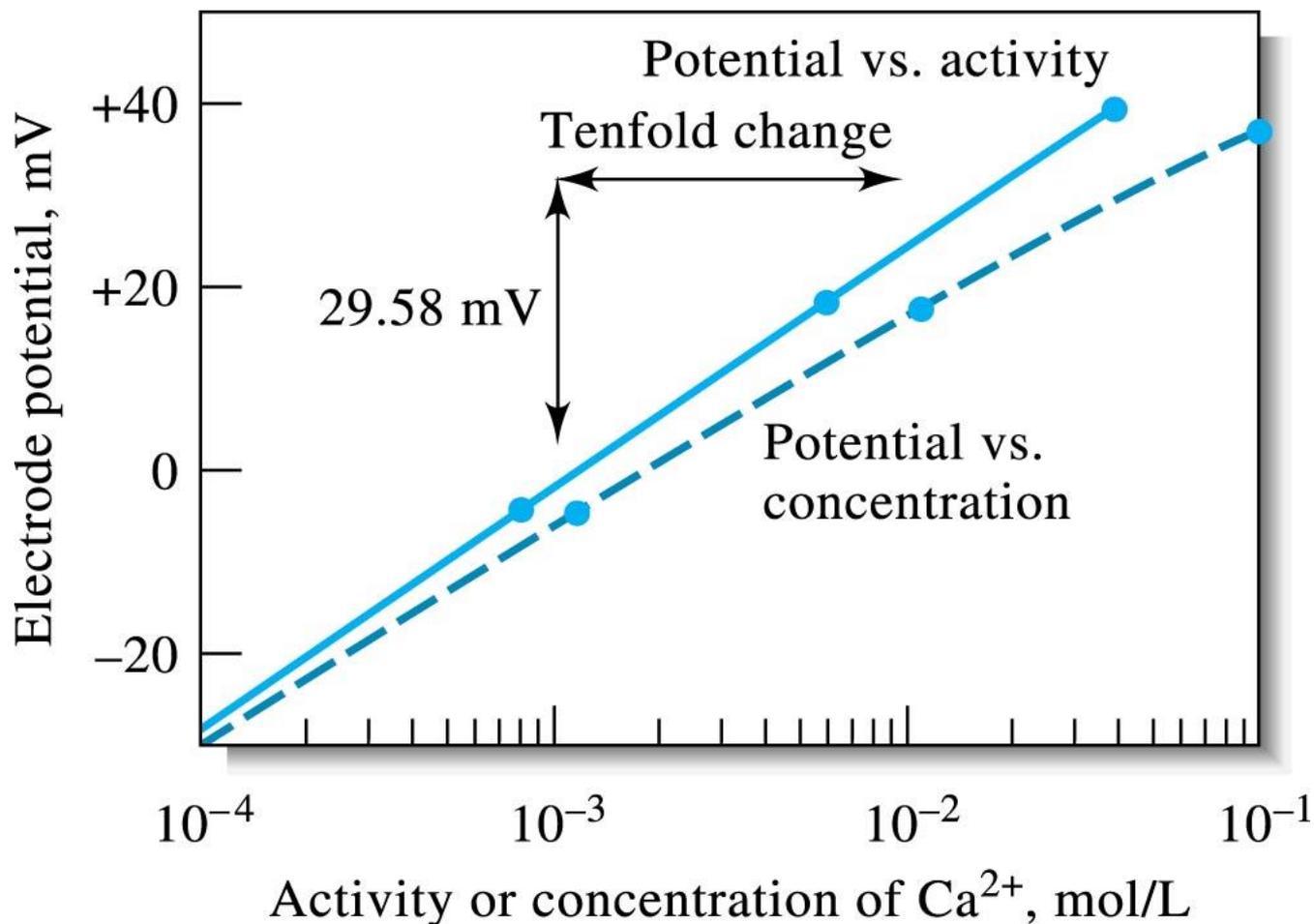
Potenciômetro

Voltímetro de leitura direta

São normalmente portáteis e operam com baterias



Atividade vs concentração



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

FALTA DE LINEARIDADE → AUMENTO DA FORÇA IÔNICA

Métodos de calibração

Curva de calibração:

-Corrigir para concentração (composição iônica das soluções padrão seja aproximadamente igual à da amostra)

-Condição difícil para amostras complexas

-Quando as concentrações dos eletrólitos não são muito elevadas, é possível adicionar nas soluções padrão e na amostra um excesso de um eletrólito inerte (efeito do eletrólito inicialmente presente torna-se desprezível → curva em função da concentração)

Métodos de calibração

Método da adição de padrão:

-O potencial é medido antes e depois da adição de um pequeno volume (ou volumes) de uma solução padrão sobre um volume conhecido de amostra.

-É assumido que a adição de padrão não altera a força iônica e, portanto, o coeficiente de atividade do analito.

-É ainda considerado que a adição do padrão não altera de forma significativa o potencial de junção.

Pontual

A concentração de Na^+ de uma solução foi determinada por medidas realizadas com um eletrodo seletivo ao íon sódio. O sistema de eletrodos desenvolveu um potencial de $-0,1846 \text{ V}$ em 10 mL de uma solução padrão de NaCl $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Quando imerso em 10 mL de uma solução de concentração desconhecida o potencial variou para $-0,2331 \text{ V}$. Calcule a concentração de Na^+ na solução desconhecida.

A concentração de Na^+ de uma solução foi determinada por medidas realizadas com um eletrodo seletivo ao íon sódio. O sistema de eletrodos desenvolveu um potencial de $-0,2331 \text{ V}$ quando imerso em $10,00 \text{ mL}$ da solução de concentração desconhecida. Após a adição de $1,00 \text{ mL}$ de NaCl $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, o potencial variou para $-0,1846 \text{ V}$. Calcule a concentração de Na^+ na solução original.

Curva

Uma amostra de 2,05 g de um sal foi diluída a 50,00 mL. A medição com um eletrodo seletivo de iodeto forneceu +62,5 mV. A resposta do eletrodo foi medida com padrões com nivelador de força iônica:

[I⁻] (mol L⁻¹)	Leitura (mV)
2,5 x 10 ⁻⁵	+95,5
2,5 x 10 ⁻⁴	+39,9
2,5 x 10 ⁻³	-17,0
2,5 x 10 ⁻²	-73,3

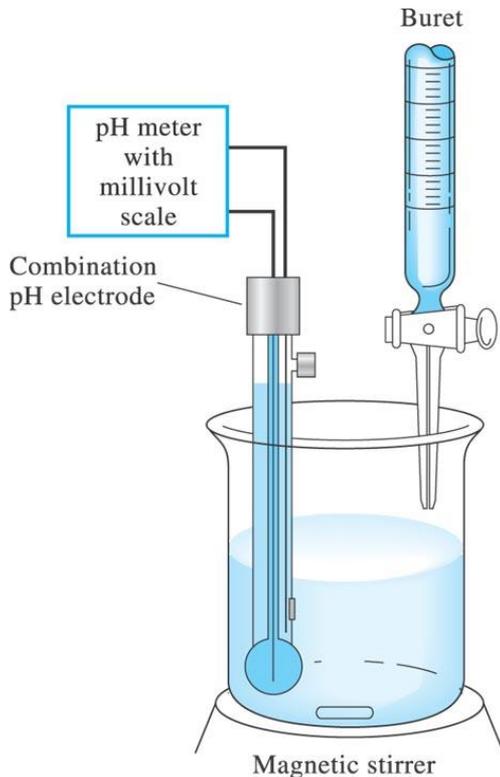
Calcule a porcentagem de iodeto na amostra.

P.A. (iodeto) = 126,9 g mol⁻¹

Titulação potenciométrica

Princípios

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



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Características

- ✓ Fornece dados mais exatos do que os valores correspondentes encontrados por titulações que empregam indicadores visuais.
- ✓ Útil em titulações de soluções coloridas ou turvas e para a detecção da presença de espécies as quais não se suspeitava estarem presentes.
- ✓ Consome mais tempo do que aquela realizada com auxílio de indicadores, a menos que um titulador automático seja empregado.

Exemplo

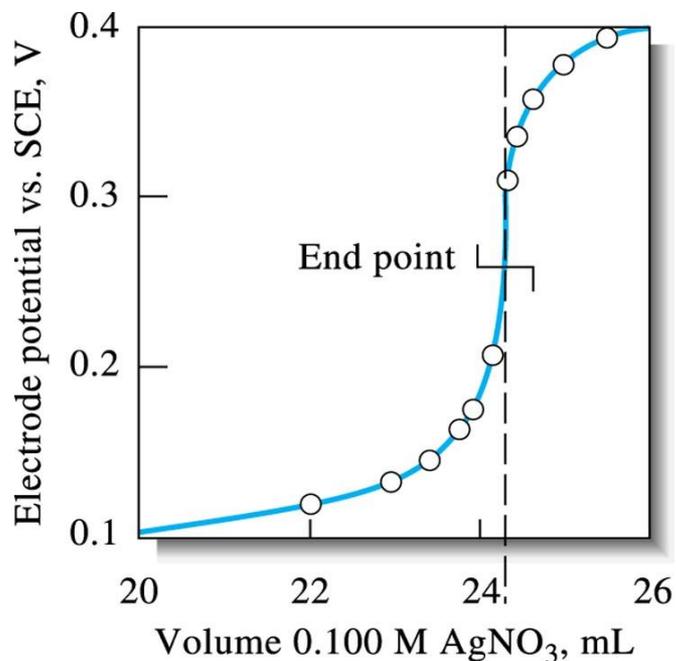
TABLE 21-4

Potentiometric Titration Data for 2.433 mmol of Chloride with 0.1000 M Silver Nitrate

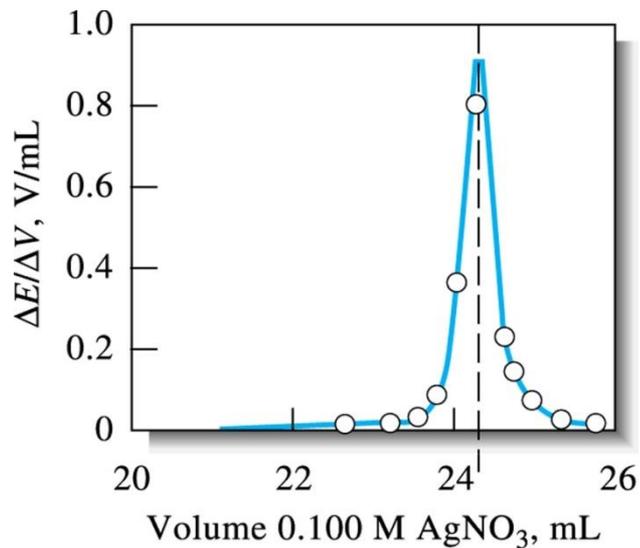
Volume AgNO ₃ , mL	<i>E</i> vs. SCE, V	$\Delta E/\Delta V$, V/mL	$\Delta^2 E/\Delta V^2$, V ² /mL ²
5.00	0.062		
15.00	0.085	0.002	
20.00	0.107	0.004	
22.00	0.123	0.008	
23.00	0.138	0.015	
23.50	0.146	0.016	
23.80	0.161	0.050	
24.00	0.174	0.065	
24.10	0.183	0.09	
24.20	0.194	0.11	2.8
24.30	0.233	0.39	4.4
24.40	0.316	0.83	-5.9
24.50	0.340	0.24	-1.3
24.60	0.351	0.11	-0.4
24.70	0.358	0.07	
25.00	0.373	0.050	
25.50	0.385	0.024	
26.00	0.396	0.022	
28.00	0.426	0.015	

V / mL	E / V	V' / mL (V1+V2)/2	$\Delta E/\Delta V$ (E2-E1)/(V2-V1)	V'' / mL (V3+V4)/2	$\Delta^2 E/\Delta V^2$ (E4-E3)/(V4-V3)
5,00	0,062	-	-	-	-
15,00	0,085	10,00	0,002	-	-
20,00	0,107	17,50	0,004	18,75	0,0
22,00	0,123	21,00	0,008	28,00	0,0
23,00	0,138	22,50	0,015	32,25	0,0
23,50	0,146	23,25	0,016	34,13	0,0
23,80	0,161	23,65	0,050	35,08	0,1
24,00	0,174	23,90	0,065	35,60	0,1
24,10	0,183	24,05	0,090	35,93	0,2
24,20	0,194	24,15	0,110	36,13	0,2
24,30	0,233	24,25	0,390	36,28	2,8
24,40	0,316	24,35	0,830	36,43	4,4
24,50	0,34	24,45	0,240	36,58	-5,9
24,60	0,351	24,55	0,110	36,73	-1,3
24,70	0,358	24,65	0,070	36,88	-0,4
25,00	0,373	24,85	0,050	37,08	-0,1
25,50	0,385	25,25	0,024	37,48	-0,1
26,00	0,396	25,75	0,022	38,13	0,0
28,00	0,426	27,00	0,015	39,25	0,0

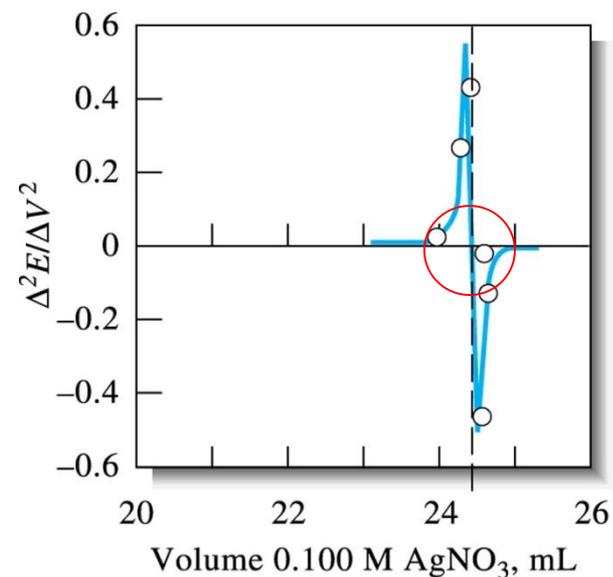
Ponto final



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Interpretação

Antes do ponto de equivalência o potencial do eletrodo é determinado pela reação:



$$E_{ind} = 0,222 - 0,0592 \log a_{\text{Cl}^-}$$

No ponto de equivalência, todos os íons cloreto precipitaram na forma de AgCl e a atividade de Cl^- é dada pela solubilidade do

AgCl : $a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{Ag}^+} = \sqrt{K_{ps}}$

Depois do ponto de equivalência, o potencial do eletrodo é governado pela atividade de íons Ag^+ :

$$E_{ind} = 0,222 - 0,0592 \log K_{ps} + 0,0592 \log a_{\text{Ag}^+}$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{ps}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Para casa

Em uma titulação potenciométrica de 50,00 mL de uma solução de íons Fe(II) com solução padrão de dicromato de potássio 0,02 mol L⁻¹ foram obtidas as seguintes medidas nas imediações do ponto de equivalência:

Volume de K ₂ Cr ₂ O ₇ (mL)	Potencial (mV)
47,60	372
47,70	384
47,80	401
47,90	512
48,00	732
48,10	748
48,20	756

Usando o método da 2ª derivada, calcule a concentração de Fe(II) em mol L⁻¹ na solução titulada sabendo que as semi-reações envolvidas são:

