

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE**  
**QUÍMICA-RJ**

**ANÁLISE INSTRUMENTAL**

**POTENCIOMETRIA**

# SUMÁRIO

INTRODUÇÃO

1º TÓPICO: A EQUAÇÃO DE NERNST E A POTENCIOMETRIA

2º TÓPICO: A MEDIÇÃO DE  $\Delta E$

3º TÓPICO: ELETRODOS DE REFERÊNCIA - CALOMELANO E Ag/AgCl

4º TÓPICO: ELETRODOS INDICADORES

5º TÓPICO: A CURVA DE CALIBRAÇÃO EM POTENCIOMETRIA

6º TÓPICO: A TÉCNICA DA ADIÇÃO-PADRÃO

7º TÓPICO: A TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

GABARITO DOS EXERCÍCIOS

BIBLIOGRAFIA

## INTRODUÇÃO

Hoje em dia, praticamente não se encontra na indústria, ensino ou pesquisa, um só laboratório que prescindia do medidor de pH. Isto se deve à excepcional importância do controle da atividade do íon  $H^+$  em soluções. O processo comumente usado é a medida com o eletrodo de membrana de vidro, que é altamente seletivo e tem boa sensibilidade na detecção desse íon.

Existem também outros tipos de eletrodos, que podem detectar outras espécies iônicas, e que também são utilizados. Como se verá adiante, há também os eletrodos de referência, que não se destinam a detectar espécies iônicas, mas são imprescindíveis em qualquer medida potenciométrica que se queira fazer.

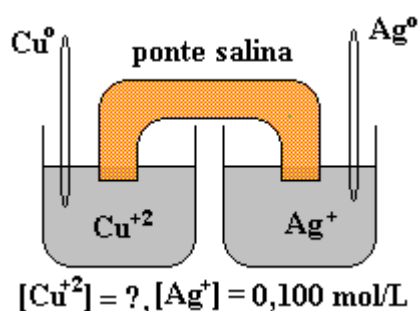
O estudo dos eletrodos seletivos (para  $H^+$  e outras espécies iônicas) e dos eletrodos de referência, bem como das suas aplicações em Química Analítica são os objetivos desse texto.

## 1º TÓPICO

### A EQUACÃO DE NERNST E A POTENCIOMETRIA

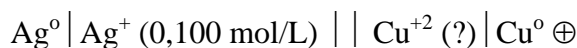
O problema essencial da potenciometria é a determinação da concentração de uma espécie iônica através da medida do potencial. A base teórica para a relação entre potencial e concentração é a equação de Nernst. Através dessa equação, com algumas modificações, calcula-se a concentração.

O exemplo clássico é a montagem de uma pilha, onde um eletrodo está imerso numa solução de concentração conhecida e o outro está imerso numa solução de concentração desconhecida. Ex:



Para um bom contato elétrico, o fio de prata e o de cobre têm que estar bem polidos.

Ligando os eletrodos de Ag e Cu a um voltímetro, pode-se ler a diferença de potencial entre os dois conjuntos solução/eletrodo. Se o eletrodo de cobre foi conectado ao polo positivo e o de prata ao negativo, o potencial lido pode ser, por exemplo, -505 mV. De acordo com as recomendações da IUPAC, deve-se descrever esquematicamente a pilha do seguinte modo:



$$E^0 (Ag) = 799 \text{ mV} \quad E^0 (Cu) = 337 \text{ mV}$$

Ligar o eletrodo de cobre ao polo positivo indica que se espera a redução do  $Cu^{+2}$ . Entretanto, o potencial lido negativo indica que a reação é ao contrário, ou seja, o cobre se oxida e a prata se reduz. Como o interesse **não** é no sentido da reação, e sim na concentração, o sistema permanece o mesmo e pode-se calcular a concentração do cobre em  $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , utilizando a equação de Nernst<sup>1</sup>:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{59,15}{n} \log \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]}$$

<sup>1</sup> A equação está em milivolts, e não em volts.

Recomenda-se como o melhor método de cálculo, nesse caso, resolver a equação de cada eletrodo separadamente e utilizar o potencial calculado do eletrodo de concentração conhecida (ver apêndice desse tópico).

O eletrodo que está em contato com a solução de concentração desconhecida que se quer medir, é chamado de **eletrodo indicador**. O eletrodo que está em contato com a solução de concentração conhecida é chamado de **eletrodo de referência**.

O **eletrodo indicador** usualmente é colocado no polo positivo do voltímetro. O **eletrodo de referência**, que terá que ter sempre um potencial conhecido para que a equação tenha solução, é usualmente colocado no polo negativo do voltímetro. Todas as medições potenciométricas podem ser resumidas então na equação abaixo:

$$\Delta E_{\text{lido}} = E_{\text{indicador}} - E_{\text{referência}}$$

Nesse ponto, pode-se dizer que o problema da determinação da concentração está resolvido. Certo? Errado. O sistema que utilizamos acima não se presta a realizar medidas potenciométricas, pois existem diversos problemas que são originados pela precariedade do sistema e também pela inadequação da equação de Nernst ao sistema utilizado. Vejamos alguns dos problemas (*não todos*):

- Quando o circuito elétrico é fechado, o potencial é gerado pela ocorrência de uma reação de oxirredução. Isso implica que as concentrações do redutor e do oxidante estão mudando durante a medida!
- Os potenciais padrão só são válidos em 25°C e 1 atm, o que nem sempre é o caso.
- O fator de Nernst (59,15/n) é teórico, só vale também para 25°C, e não é seguido por todos os eletrodos.
- Os eletrodos utilizados (metálicos) sofrem interferência do oxigênio dissolvido na água, pois ele é um bom agente oxidante.

Deve-se deixar bem claro que a equação de Nernst é um modelo teórico e, como todo modelo, tem suas limitações. Necessita de alguns ajustes para ser utilizada corriqueiramente. Além disso, o sistema utilizado também está longe de ser o melhor.

O eletrodo indicador ideal seria aquele que, para uma pequena variação de concentração daquele analito, tivesse uma grande variação na diferença de potencial. Isto é, diferentes concentrações forneceriam diferentes potenciais e quanto maior a diferença entre essas medidas, mais facilmente o técnico distinguiria entre concentrações muito próximas. Ou seja, o eletrodo indicador teria uma grande sensibilidade. Esse eletrodo também teria que responder somente à concentração daquele analito, ou seja, ele teria uma grande seletividade.

O eletrodo de referência ideal seria aquele absolutamente indiferente às variações de concentração do analito e que tivesse um potencial invariável e estável durante toda a medição.

O voltímetro ideal seria aquele que, ao medir o potencial, não deixasse passar corrente alguma, de forma a não modificar as concentrações das espécies presentes na amostra.

Tendo consciência de todos esses problemas, pede-se ao estudante que resolva os exercícios a seguir ainda utilizando a equação de Nernst. Nesses exercícios não se quer determinar a espontaneidade da reação e sim a concentração dos reagentes naquele potencial, que pode ser negativo. Nos tópicos seguintes são mostradas as alterações necessárias ao sistema teórico e prático para que ele seja mais confiável.

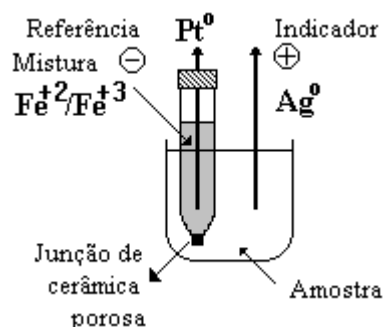
## EXERCÍCIOS

OS EXERCÍCIOS DEVEM SER RESOLVIDOS POR EQUAÇÕES SEPARADAS (VER APÊNDICE)

1) A partir do  $\Delta E_{\text{lido}}$  determine a concentração do analito nos casos a seguir:

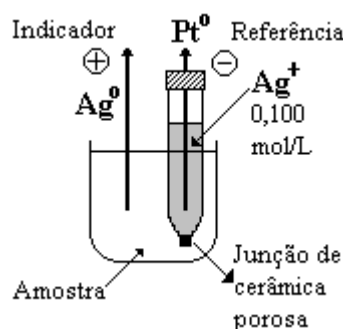
a) Eletrodo indicador: fio de prata polido e imerso na solução-problema. Eletrodo de referência: fio de platina imerso em uma mistura  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  (0,0200 mol/L de  $\text{Fe}^{+2}$  e 0,0800 mol/L de  $\text{Fe}^{+3}$ )<sup>2</sup>.  $\Delta E_{\text{lido}} = -126 \text{ mV}$ .

Analito:  $\text{Ag}^+$ .

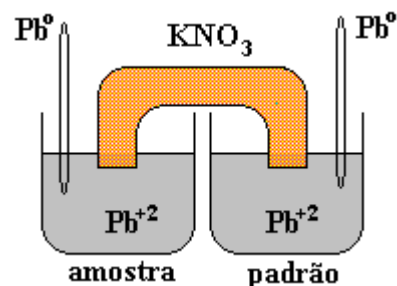


b) Eletrodo indicador: fio de prata polido e imerso na solução-problema. Eletrodo de referência: fio de prata imerso em solução de  $\text{Ag}^+$  (0,100 mol/L).  $\Delta E_{\text{lido}} = 2,5 \text{ mV}$ .

Analito:  $\text{Ag}^+$ .



2) Para calcular a concentração de chumbo de uma amostra, um analista preparou uma solução-padrão de chumbo através da pesagem de 0,0140 g de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , diluídos em b.v. de 50,00 mL. Utilizou barras de chumbo como eletrodos e utilizou uma dispersão de  $\text{KNO}_3$  em gelatina recheando um tubo em **U**. Montou um sistema como o esquema ao lado e teve um  $\Delta E_{\text{lido}}$  de 86,0 mV.



a) Qual a concentração da solução de chumbo na amostra e qual a finalidade do tubo em **U**?

3) Dada a pilha  $\text{Ag}^0 | \text{Ag}^+ || \text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}^0$ , o que aconteceria com a voltagem quando:

<sup>2</sup> Este seria um bom eletrodo de referência?

a) aumentássemos a pressão de  $\text{Cl}_2$ ?

b) adicionássemos íons cloreto à semi-pilha  $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}^0$ ,?

c) adicionássemos íons cloreto à semi-pilha  $\text{Ag}^0 | \text{Ag}^+$ ?

d) adicionássemos íons  $\text{Ag}^+$  à semi-pilha  $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}^0$ ,?

4) A pilha  $\text{Pb}^0 | \text{Pb}^{+2} (0,080 \text{ mol/L}) || \text{KI} (0,100 \text{ mol/L}) | \text{PbI}_2 (\text{s}), \text{Pb}^0$  tem a voltagem de  $-180 \text{ mV}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Calcule o  $K_{ps}$  do  $\text{PbI}_2$ .

## APÊNDICE

### RESOLUÇÃO POR EQUAÇÕES SEPARADAS

A resolução por equações separadas facilita muito o cálculo e previne erros causados por trocas de sinais. O primeiro exemplo dado é resolvido abaixo:

$$\begin{array}{l} \text{Ag}^0 | \text{Ag}^+ (0,100 \text{ mol/L}) || \text{Cu}^{+2} (?) | \text{Cu}^0 \oplus \\ E^\circ_{(\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0)} = 799 \text{ mV} ; E^\circ_{(\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0)} = 337 \\ \text{mV} \end{array} \quad \begin{array}{l} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{+2}]} = 3,45 \\ [\text{Cu}^{+2}] = 3,52 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \end{array}$$

Sabemos que o  $\Delta E_{\text{lido}}$  foi de  $-505 \text{ mV}$  e que:

$$\Delta E_{\text{lido}} = \Delta E_{\text{indicador}} - \Delta E_{\text{referência}} \Rightarrow$$

$$-505 = \Delta E_{\text{Cu}} - \Delta E_{\text{Ag}}$$

$$\Delta E_{\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}} - \frac{59,15}{1} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{+2}]}$$

$$\Delta E_{\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}} - 59,15 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$\Delta E_{\text{Ag}} = 799 - 59,15 \log \frac{1}{0,100}$$

$\Delta E_{\text{Ag}} = 739,85$ , substituindo na equação original:

$$-505 = \Delta E_{\text{Cu}} - 739,85$$

$\Delta E_{\text{Cu}} = 234,85$ , substituindo na equação do eletrodo de cobre:

$$234,85 = E^\circ_{\text{Cu}} - \frac{59,15}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{+2}]}$$

$$234,85 = 337 - \frac{59,15}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{+2}]}$$

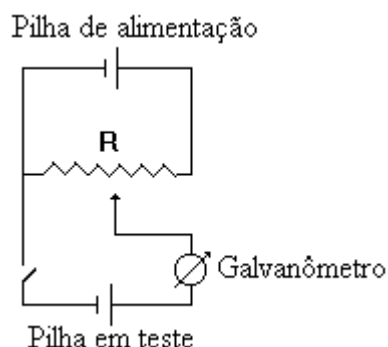
## 2º TÓPICO

### A MEDICÃO DE ΔE

Voltímetros comuns não se prestam para a medida potenciométrica porque requerem uma corrente pequena, porém não desprezível, para moverem seus ponteiros. Essa energia só pode vir do sistema sob medição, o que acarreta mudança nas concentrações e potenciais. Dessa forma, para medições precisas de diferenças de potencial (e não voltagem), aonde não haja mudança de concentração, o Voltímetro comum não é satisfatório.

Há duas alternativas: O potenciômetro clássico e o milivoltímetro eletrônico.

No potenciômetro clássico o princípio de funcionamento é entendido pela análise do esquema ao lado. A pilha de alimentação fornece um potencial (não precisa ser conhecido) que, atenuado pelo resistor R vai opor-se à pilha desconhecida, para o galvanômetro indicar corrente nula.



Pela medida do Resistor R e calibrando-se a escala do potenciômetro por meio de uma pilha padrão<sup>3</sup>, pode-se então determinar o potencial da pilha desconhecida. Desse modo, na hora da medição não há passagem de corrente.

Todavia, o potenciômetro clássico, embora simples e preciso, sofre limitações:

1. Até localizar o ponto de equilíbrio, passará corrente suficiente para afetar a exatidão da medida e, mesmo quando o galvanômetro marca zero, há alguma passagem de corrente.
2. Ele não se presta para medidas com os modernos eletrodos de membrana, pois esses tem resistência de membrana muito alta. Como a resistência do próprio potenciômetro não é tão alta, aparece o erro devido ao efeito da divisão de voltagem.<sup>4</sup>
3. O potenciômetro clássico é de manuseio incômodo.

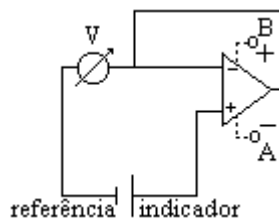
É por esse motivo que os modernos medidores, os milivoltímetros eletrônicos, têm impedância de entrada<sup>5</sup> sempre maior que  $10^5 \text{ M}\Omega$  enquanto que os eletrodos têm resistência de membrana de 40 a  $1000 \text{ M}\Omega$ . Eles retiram uma minúscula corrente do sistema e amplificam-na

<sup>3</sup> Usualmente a pilha padrão de Weston, cuja ddp é 1018 mV. Esse valor permanece fixo durante anos, se a pilha não for ligada em curto. O gasto médio é de 0,1 mV/ano, dependendo dos cuidados e da frequência do uso.

<sup>4</sup> Quanto maior a corrente que passa dentro do medidor, menor a corrente que passa pelo ponto que queremos medir. Isto faz com que a voltagem medida caia, pois uma parte dela é consumida dentro do próprio medidor. Para isto não ocorrer, a resistência interna do medidor tem que ser 100 vezes maior que a do ponto que queremos medir, para que o erro seja menor que 1%.

<sup>5</sup> impedância é o análogo da resistência para corrente alternada.

medindo diretamente a voltagem da célula. A maneira usual de ligação atribui o terminal negativo ao eletrodo de referência:



A e B → Alimentação elétrica do amplificador operacional (representado pelo triângulo).

Os medidores diferem muito em qualidade, versatilidade, automatização e preço. Eles podem ser portáteis, de bolso ou de bancada, analógicos e digitais. Podem ler até 1 mV ou 0,1 mV (abaixo de 0,1 mV o problema de ruído é muito grande). Podem ter compensação automática para temperatura no fator de Nernst e saída para registradores, computadores e tituladores automáticos<sup>6</sup>. Com tampões de precisão, alguns lêem até 0,001 pH. Os de última geração são microprocessados, fazendo com rapidez os gráficos (nas titulações) e o método da adição padrão (na potenciometria direta). Ambos os casos serão estudados mais adiante.

Fundamentalmente, esses aparelhos possuem um ou dois botões para calibração com soluções-padrão (há modelos que aceitam, na memória, até 8 padrões). Há o botão de ajuste de temperatura e há as teclas que selecionam a função : pH, mV, "Stand-by". Todos os aparelhos permitem medir pH lendo-o diretamente no "display". Há também alguns que medem diretamente pF (menos o logaritmo da atividade do íon fluoreto)<sup>7</sup> e até mesmo (nos de última geração) aqueles que permitem leitura em mg/L do analito.

Não se entrará com mais detalhes sobre os aparelhos, pois toda potenciometria gira em torno dos eletrodos, principalmente os eletrodos indicadores seletivos e, para a realização de análises de boa qualidade, podem ser usados aparelhos pouco sofisticados. Custo dos medidores: entre 150 e 2500 dólares.

---

<sup>6</sup>também alguns têm saída para a titulação de Karl Fischer que não é potenciométrica e sim amperométrica.

<sup>7</sup>Este conceito será explicado mais tarde. Por ora, substitua-o por concentração.

## EXERCÍCIOS

1) Se um medidor de pH realiza leituras com incertezas de 2 mV com um eletrodo de vidro e outro de referência, qual será a incerteza na medida de pH? Que conclusão se pode chegar sobre a capacidade de leitura dos aparelhos e a precisão na medida do pH?

2) Um aparelho que lê com incerteza de 1mV foi usado para medir a concentração de cobre com um eletrodo indicador confeccionado com uma lâmina do metal ( $\text{Cu}^0$ ). A leitura contra o eletrodo normal de hidrogênio foi de 300 mV. Qual é a incerteza percentual na concentração de  $\text{Cu}^{+2}$ ? Que conclusão se pode tirar sobre a capacidade de leitura do aparelho e a precisão na medida da concentração do íon? E se fosse para um íon monovalente, daria no mesmo?

3) Compare as características de 2 aparelhos para medida de pH:

CARACTERÍSTICAS	Aparelho A	Aparelho B
Faixa de operação	2 -12 pH	0 - 13,99 pH
Incerteza no pH	$\pm 0,2$	$\pm 0,01$
Termocompensão	manual	automática
Impedância de entrada	$10^{10} \Omega$	$10^{13} \Omega$
Leitura	analógica	digital
Alimentação	2 baterias de 9 V	115 V AC
Peso	1,4 Kg	6,8 Kg
Saída para registrador	não	sim
Custo	US\$ 140	US\$ 950

Supondo que cada um dos argumentos a seguir predomine sobre todos os demais, diga qual dos aparelhos seria o mais indicado em cada caso, justificando:

- medida de pH de águas de rios
- medida com eletrodos seletivos
- para equipar um laboratório de uma microempresa em formação
- medidas de sistemas de temperatura variável.
- monitoramento contínuo de um íon em uma unidade industrial
- leitura do instrumento por pessoal não especializado.
- Utilização do aparelho em aulas práticas.

### 3º TÓPICO

#### ELETRODOS DE REFERÊNCIA: CALOMELANO E Ag/AgCl

Os eletrodos de referência têm a característica fundamental de manterem o potencial constante durante a medição. Mas, até agora foram apresentados tipos de eletrodos que, na prática, não são bons como referência. Isto se dá porque:

1. Eletrodos do tipo metal\íon sofrem a influência do  $O_2$  dissolvido na solução.
2. Qualquer alteração das espécies em solução altera próprio potencial fornecido pelo eletrodo.
3. Não são práticos.

Mesmo o eletrodo padrão, o eletrodo normal de hidrogênio (ENH) não passa pelo crivo da praticidade:

1. É difícil de construir e manusear.
2. Requer uma fonte de  $H_2$  de alta pureza e com pressão parcial bem controlada.
3. A platina precisa ser platinizada<sup>8</sup> para aumentar a adsorção de hidrogênio e catalisar a reação.
4. Traços de impurezas na solução ou no gás podem gerar transformações irreversíveis, normalmente conhecidas como envenenamento de eletrodo.

Assim, seu uso é limitado à calibração de outros eletrodos de referência, ou então como eletrodo indicador de  $H^+$  (também esse uso muito restrito).

Dois tipos são usados em quase toda medição em potenciometria: o eletrodo de calomelano e o de prata-cloreto de prata. Abaixo vê-se a versão mais simples do calomelano:

---

<sup>8</sup>revestida de platina coloidal, negra

## ELETRODO DE CALOMELANO COM JUNÇÃO CERÂMICA (“FRIT”)

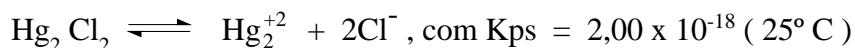


Esse eletrodo consiste numa pasta de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e Hg<sup>0</sup> em contato com solução de KCl.

Partindo do valor do produto de solubilidade para o cloreto mercurioso<sup>9</sup> e do E<sup>0</sup> para a reação é possível prever o potencial E<sub>referência</sub> para o calomelano no sistema:



Mas, como há íons cloreto, é preciso levar em conta a disponibilidade de íons Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup>, que depende do equilíbrio de solubilidade:



$$K_{ps} = [\text{Hg}_2^{+2}] \times [\text{Cl}^-]^2 = 2,00 \times 10^{-18}, \text{ logo, } [\text{Hg}_2^{+2}] = \frac{2,00 \times 10^{-18}}{[\text{Cl}^-]^2}$$

O potencial do eletrodo de calomelano, pela equação de Nernst, será:

$$\Delta E_{\text{referencia}} = E^0_{\text{calomelano}} - \frac{59,16}{2} \log \frac{[\text{Hg}^0]}{[\text{Hg}_2^{+2}]}$$

Como considera-se que a concentração dos metais é 1, teremos:

$$\Delta E_{\text{referencia}} = 790 - \frac{59,16}{2} \log \frac{1}{[\text{Hg}_2^{+2}]}$$

Substituindo a expressão do K<sub>ps</sub>:

$$\Delta E = 790 - \frac{59,16}{2} \log \frac{1}{\frac{1 \times 2,00 \times 10^{-18}}{[\text{Cl}^-]^2}} = 790 - \frac{59,16}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2}{2,00 \times 10^{-18}}$$

$$\Delta E = 790 - 59,16 \log [\text{Cl}^-] + \frac{59,16}{2} \log 2,00 \times 10^{-18}$$

$$\Delta E = 265 - 59,2 \log [\text{Cl}^-], [\text{I}]$$

Admitindo-se tratar-se do eletrodo de calomelano saturado (ECS) em KCl, e que a solubilidade do KCl a 25° C é cerca de 4 mol/L:

<sup>9</sup>calomelano é o nome antigo desse sal.

$$\Delta E = 265 - 59,2 \log 4 = 230 \text{ mV}$$

Esse valor (230 mV) não corresponde ao efetivamente medido contra o eletrodo normal de hidrogênio<sup>10</sup>, 244 mV. Isto acontece porque:

1. Há a irreparável contribuição do potencial de junção que aparece na ponte salina.
2. Há que se considerar os coeficientes de atividade, que em soluções muito concentradas (como a de KCl no eletrodo de calomelano) se afastam muito da unidade.

## O POTENCIAL DE JUNÇÃO

Como dito anteriormente, existe um potencial de junção num sistema potenciométrico. Mas o que é o potencial de junção?

Sempre que duas soluções com concentrações iônicas diferentes são postas em contato, para que elas não se misturem imediatamente, há que se ter ao menos uma membrana de separação, que permita a migração dos íon, mas não a passagem do solvente. No caso dos eletrodos de referência, a cerâmica porosa faz esse papel.

Infelizmente, os íons não tem a mesma mobilidade dentro de uma solução. O íon H<sup>+</sup>, por exemplo, é muito mais rápido em meio aquoso do que qualquer outro íon. A diferença de velocidade de difusão entre cátions e ânions através da membrana faz com que haja uma separação de cargas, isto é, num dado momento haverá mais cargas positivas de um lado e mais cargas negativas do outro.

A diferença de carga provoca o aparecimento de um potencial (E<sub>j</sub>) que se soma ao potencial desenvolvido pela própria pilha formada. Esse tipo de potencial também pode ser ocasionado pela diferença de concentração da mesma espécie iônica de um lado e do outro da membrana, como veremos adiante.

$$\Delta E_{\text{lido}} = E_{\text{indicador}} - E_{\text{referência}} + E_j$$

### POTENCIAIS DE JUNÇÃO ENTRE PARES DE SOLUÇÕES<sup>11</sup>

PAR	E <sub>j</sub> (mV)	PAR	E <sub>j</sub> (mV)
LiCl(0,1 mol/L)    KCl(0,1 mol/L)	-8,9	KCl(0,1 mol/L)    KCl(3,5 mol/L)	0,6
NaCl(0,1 mol/L)    KCl(0,1 mol/L)	-6,4	NaCl(0,1 mol/L)    KCl(3,5 mol/L)	-0,2
NH <sub>4</sub> Cl(0,1 mol/L)    KCl(0,1 mol/L)	2,2	NaCl(1 mol/L)    KCl(3,5 mol/L)	-1,9
NaOH(0,1 mol/L)    KCl(0,1 mol/L)	-18,9	NaOH(0,1 mol/L)    KCl(3,5 mol/L)	-2,1
NaOH(1 mol/L)    KCl(0,1 mol/L)	-45	NaOH(1 mol/L)    KCl(3,5 mol/L)	-10,5
KOH(1 mol/L)    KCl(0,1 mol/L)	-34	KOH(1 mol/L)    KCl(3,5 mol/L)	-8,6
HCl(0,1 mol/L)    KCl(0,1 mol/L)	27	HCl(0,1 mol/L)    KCl(3,5 mol/L)	3,1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,05 mol/L)    KCl(0,1 mol/L)	25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,05 mol/L)    KCl(3,5 mol/L)	4,0

<sup>10</sup>Referência 26, página 658

<sup>11</sup>Referência 34.

## O COEFICIENTE DE ATIVIDADE DE UM ÍON EM SOLUÇÃO<sup>12</sup>

$$a = \gamma C$$

$a \rightarrow$  atividade;  $\gamma \rightarrow$  coeficiente de atividade;  $C \rightarrow$  concentração

A atividade de um íon em solução é determinada pela natureza do meio em que ele se insere. Numa solução concentrada (ou que tenha alta concentração salina total), a "atmosfera" que circunda o íon é muito diferente de uma solução em que ele esteja em baixa concentração e não haja a presença de íons de outras espécies. A presença de íons, próximos ao íon cuja concentração se quer medir, faz com que seu comportamento, como carga elétrica, seja completamente diferente de quando a concentração é baixa e não existem outros íons na solução. Nesse último caso, ele pode se comportar como uma carga isolada.

O coeficiente de atividade de um íon depende da força iônica do meio, parâmetro relacionado com a concentração de íons totais. **Quanto maior a força iônica do meio, menor o coeficiente de atividade do íon.**

Usando o valor experimental do ECS (244 mV) na equação [I], vem<sup>13</sup>:

$$244 = 265 - 59,2 \log a_{\text{Cl}^-} \therefore a_{\text{Cl}^-} = 2,44, \quad \gamma_{\text{Cl}^-} = \frac{a}{C} = \frac{2,44}{4} \approx 0,6$$

**A potenciometria mede atividade e não concentração. A equação de Nernst é calculada pela atividade e não pela concentração do íon.** Quanto mais concentrada a solução, mais afastada a atividade da concentração. No eletrodo de calomelano o  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (insolúvel) e o  $\text{Hg}^\circ$  puro possuem atividades unitárias. A atividade do  $\text{Cl}^-$ , embora não seja unitária, permanece fixa devido à solução estar saturada ou próxima da saturação. Desse modo, o potencial é constante para uma atividade constante.

### A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO POTENCIAL

A solubilidade do KCl varia com a temperatura de modo bastante rápido. Como conseqüência, no eletrodo de calomelano saturado o potencial pode variar com a temperatura. Aliás, como já foi visto no tópico 1, o valor  $59,15/n$  muda com a temperatura, só tendo validade para 25°C. Além disto, qualquer variação no valor do potencial do eletrodo normal de hidrogênio será considerada como variação do outro eletrodo, pois o ENH é considerado, arbitrariamente, como zero volt a qualquer temperatura.

---

<sup>12</sup> Referências 21 e 25.

Por todos esses argumentos, conclui-se que é muito difícil prever potenciais em função da temperatura, e o que se faz é recorrer a valores tabelados e cuidar para que a temperatura não varie durante as medições. Não só do ponto de vista do eletrodo de referência, mas também do eletrodo indicador, variações de temperatura diminuem a qualidade da medida potenciométrica, motivo pelo qual, em medições de grande precisão, torna-se imprescindível termostatar o frasco que contém a amostra a ser medida (referências 1, 14 e 16).

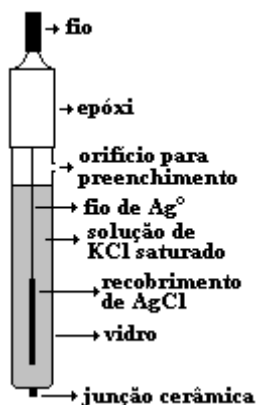
Um outro ataque a esse problema consiste em evitar o uso do eletrodo de calomelano saturado escolhendo-se outro com concentração de KCl inferior. O calomelano não-saturado varia muito pouco seu potencial com a temperatura. Todavia fica mais crítico, para menores atividades, o problema original: modificação das atividades (concentrações) com as correntes que circulam, ainda que pequenas. Parece que o eletrodo de calomelano 1 mol/L dá uma resposta satisfatória aos problemas entre a temperatura e a corrente, embora alguns fabricantes recomendem 3 mol/L. Outro inconveniente do eletrodo saturado é que ele cristaliza KCl com muita facilidade, o que pode provocar obstrução da junção.

---

<sup>13</sup> Neste caso pode-se desprezar  $E_j$ , já que o potássio e o cloreto têm velocidades de migração muito próximas.

## O ELETRODO DE Ag/AgCl

Esse eletrodo tem potencial de 186 mV.



Comparando o eletrodo de prata-cloroeto de prata com o eletrodo de calomelano pode-se ver que a solubilidade do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  em KCl saturado (4 mol/L, com atividade = 2,44) é:

$$K_{ps} = 10^{-18} = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \times (a_{\text{Cl}^-})^2 \Rightarrow a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{10^{-18}}{5,95} = 1,68 \times 10^{-19} \text{ mol/L}$$

Por outro lado a solubilidade do AgCl em solução concentrada de cloreto é bem mais alta que a do  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ( $a_{\text{Ag}^+} \approx 10^{-10}$  mol/L). A diferença brutal na solubilidade dos dois sais evidencia as principais limitações do eletrodo de Ag/AgCl frente ao calomelano.

Pela junção do eletrodo há quase sempre o escoamento do líquido interno que, no caso do Ag/AgCl significa uma quantidade razoável de prata. Esse íon pode interferir no sistema em estudo. Em análises bioquímicas, por exemplo, não se usa esse eletrodo, pois o íon  $\text{Ag}^+$  pode precipitar proteínas. Por outro lado, o eletrodo seria envenenado com tampões comumente usados nesses meios. Por exemplo, o tampão tris complexa fortemente  $\text{Ag}^+$ . O usual em tais situações é recorrer ao calomelano ou ao eletrodo de junção dupla<sup>14</sup>.

Mas o prata-cloroeto de prata tem suas vantagens:

---

<sup>14</sup>Ver apêndice.

	<b>Calomelano</b>	<b>Ag/AgCl</b>
<b>Temperatura máxima</b>	70° C	105 ° C
<b>Simplicidade de construção</b>	menos simples	mais simples
<b>Possibilidade de miniaturização</b>	difícil	fácil
<b>Entupimento da junção porosa</b>	difícil	fácil
<b>Custo</b>	mais caro	mais barato
<b>Venenos principais</b>	S <sup>=</sup> ; oxidantes e redutores fortes; agentes que comple- xam o Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup> .	S <sup>=</sup> ; Br <sup>-</sup> ; I <sup>-</sup> ; oxidantes e redutores fortes; agentes que complexam o Ag <sup>+</sup> .

O entupimento aludido na tabela é mais freqüente no eletrodo de prata-cloreto de prata porque, ao escoar pela junção e entrar em contato com o meio da medição, ocorre quase sempre diluição da solução interna, o que no caso do cloreto de prata significa quebra dos complexos e precipitação de AgCl.

#### CUSTO DOS ELETRODOS DE REFERÊNCIA

Calomelano	US\$ 40
Ag/AgCl	US\$ 35
Com junção dupla	US\$ 80

A miniaturização geralmente dobra ou triplica o preço.

Tempe- ratura	Prata-Cloreto de prata (Ag/AgCl) - E (mV).				Mercúrio-Calomelano (Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) - E (mV).		
	KCl 1 mol/L	KCl 3 mol/L	KCl 3,5 mol/L	KCl saturado	KCl 0,1mol/L	KCl 1 mol/L	KCl saturado
15	241,8	214,0	211,5	206,8	-	-	250,9
20	239,6	210,5	207,6	201,9	334,0	281,5	247,7
<b>25</b>	<b>236,3</b>	<b>207,0</b>	<b>203,7</b>	<b>197,0</b>	<b>333,7</b>	<b>280,1</b>	<b>244,4</b>
30	233,4	203,4	199,6	191,9	333,2	278,6	241,1
35	230,4	199,8	195,4	186,7	-	-	237,7

## EXERCÍCIOS<sup>15</sup>

1) Uma célula foi montada sendo usado como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e como indicador para íons  $\text{Pb}^{+2}$  foi usada uma barra de chumbo puro. Determine a concentração de chumbo, considerando que a leitura do medidor foi - 385 mV.

2) Dada as duas montagens abaixo determine a concentração de cobre para cada uma delas:

a)  $\ominus$  ECS ||  $\text{Cu}^{+2}$  (?) |  $\text{Cu}^{\circ}$   $\oplus$   $\Delta E$  lido = - 160 mV

b)  $\ominus$  Ag/AgCl sat. ||  $\text{Cu}^{+2}$  (?) |  $\text{Cu}^{\circ}$   $\oplus$   $\Delta E$  lido = 15,0 mV

3) Um bolsista de An. Instrumental preparou uma solução de  $\text{FeSO}_4$  em água e deixou-a, após faturação, sem cuidados contra a oxidação pelo ar. Dias depois, o professor declarou que não poderia mais considerar a mesma concentração de  $\text{Fe}^{+2}$  para a solução, porque parte do  $\text{Fe}^{+2}$  havia se convertido para  $\text{Fe}^{+3}$  por oxidação.

O aluno bolsista, tendo necessidade da nova concentração de ferro II na solução com pequeno rigor, mergulhou ali um fio de platina e um eletrodo de prata-cloreto de prata a 1,00 mol/L. Conectou-os ao pHmetro de forma que o eletrodo de prata-cloreto de prata fosse o terminal negativo e leu 540 mV no aparelho. Realizou algumas contas e determinou a nova concentração de  $\text{Fe}^{+2}$  em solução.

Refaça os cálculos do bolsista, determinando o percentual de ferro II que se converteu em ferro III.

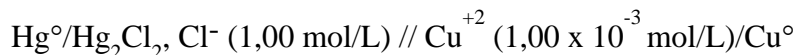
4) Prediga o valor de  $\Delta E$  quando se usa um milivoltímetro para medir:

a) Um ECS contra um outro ECS.

b) Um ECS contra um eletrodo de Ag/AgCl.

c) Um ECS contra um eletrodo de Ag/AgCl com solução de KCl 1,0 mol/L.

5) Observe a seguinte pilha, cujo E lido foi de +58 mV, e considere que o volume de todas as soluções é de 50,00 mL e a temperatura da medida é de 25°C:



Calcule, se possível, o novo  $\Delta E$  quando:

a) Adiciona-se 100 mg de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  no eletrodo de calomelano.

<sup>15</sup>Faça as mesmas simplificações de antes:  $\gamma = 1$  ;  $T = 298 \text{ K}$ , etc.

b) Adiciona-se 20,00 mL de um solução padrão de cobre II a  $5,00 \times 10^{-2}$  mol/L no compartimento do eletrodo de cobre.

c) Troca-se a solução de cloreto contida no compartimento interno do eletrodo de calomelano por uma solução de cloreto a 0,100 mol/L.

obs: se não for possível calcular, prediga se o novo valor aumentaria, diminuiria ou permaneceria constante, justificando.

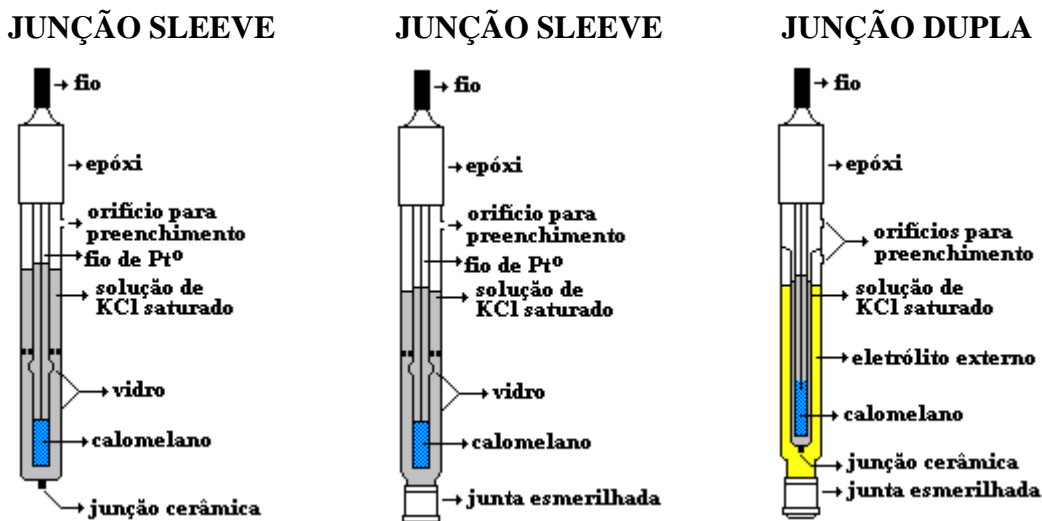
6) Calcule a concentração de  $\text{Cl}^-$  numa solução em que o eletrodo de prata-cloreto de prata, submerso na solução, tem, com relação ao eletrodo de calomelano saturado, diferença de potencial lida igual a 208 mV. Considere o  $E^\circ$  do eletrodo de prata-cloreto de prata igual a 222 mV e o potencial do eletrodo de calomelano saturado igual a 244 mV.

7) Que tipo de problema específico um eletrodo de dupla junção ajuda a evitar?

## APÊNDICE

### DIFERENTES VERSÕES DOS ELETRODOS DE REFERÊNCIA

A primeira versão apresentada difere das duas abaixo no tipo de junção: a 1ª versão é a junção mais comum, em cerâmica porosa ou "frit" de vidro (vidro sinterizado), a 2ª é uma junção de vidro esmerilhado chamada "sleeve" (que deixa escoar a solução interna) e a 3ª é uma dupla junção, sendo normalmente a interna de "frit" de vidro ou cerâmica e a externa "sleeve".



A sleeve tem menor resistência elétrica que a junção comum, por permitir o escoamento da solução. A junção dupla, com uma segunda câmara com outro eletrólito, permite mergulhar o eletrodo onde o KCl poderia apresentar problemas.

A tabela a seguir, tirada do catálogo de um fabricante, resume as principais características, além de apresentar outros materiais usados para junção. O princípio é que em soluções de baixa condutividade (diluídas ou em meio não-aquoso) é preciso uma junção de menor resistência elétrica (com menor  $E_j$ ), o que, todavia, acarreta maior escoamento do líquido interno.

TIPO DE JUNÇÃO	Resistência a 25°C em solução de KCl sat. (em kΩ)	Fluxo de perda de solução de KCl no eletrodo	APLICAÇÕES
Junção de cerâmica simples ( $\varnothing = 0,5$ mm)	0,2 a 0,5	2,5 a 5 $\mu\text{L/h}$	Trabalhos gerais em soluções aquosas com condutividade elétrica maior que 10 $\mu\text{S/cm}$ . Não adequada para uso contínuo em soluções fortemente alcalinas.
Junção dupla ou tripla de cerâmica ( $\varnothing = 0,5$ mm)	0,2 a 0,5	10 a 20 $\mu\text{L/h}$	Como acima, mas para eletrodos de uso industrial.
Junção de amianto ( $\varnothing \approx$ 0,7 mm)	5 a 10	30 a 70 $\mu\text{L/h}$	Uma junção robusta para trabalhos gerais. Quanto mais alto o fluxo de perda de solução interna, menor a possibilidade de danos ao eletrodo. Adequada para uso contínuo em soluções fortemente alcalinas.
Junção de amianto ( $\varnothing \approx$ 1 mm)	4 a 8	40 a 100 $\mu\text{L/h}$	Como acima, mas para eletrodos de uso industrial.
Junção de vidro sinterizado ( $\varnothing = 4,5$ mm)	0,2 a 0,5	1,5 a 4 mL/h	Titulações potenciométricas em solventes não-aquosos.
Junção ground-joint	0,5 a 1,0	0,5 a 2 mL/h de ajuste	Para soluções fracamente ionizadas, com uma condutividade elétrica $< 10 \mu\text{S/cm}$ . Também adequada para uso em soluções muito concentradas ou turvas (fácil de limpar).

Soluções adequadas para a dupla junção, e que não são problemáticas do ponto de vista de  $E_j$ , são os nitratos e sulfatos de sódio e de amônio. Se não houver disponibilidade do eletrodo de dupla junção, pode-se usar uma ponte salina preparada com um gel de AGAR a 1-2 % em solução de  $\text{NaNO}_3$  a 1 mol/L (ou outra concentração apropriada).

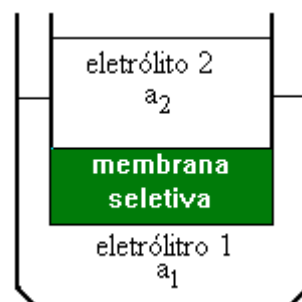
As tabelas registram também os potenciais para o eletrodo de prata-cloreto de prata. Os problemas de atividade, temperatura e  $E_j$  também são válidos para esse tipo de eletrodo.

## 4º TÓPICO

### ELETRODOS INDICADORES

Os eletrodos indicadores, ou seletivos, têm a capacidade de desenvolver um potencial elétrico proporcional ao logaritmo da atividade de uma espécie iônica, mesmo na presença de outros íons<sup>16</sup>. Esse é o caso ideal e a seletividade de um eletrodo vai depender de sua própria estrutura e constituição. Nesse tópico discute-se a estrutura dos eletrodos mais comuns e descrevem-se com mais detalhes os eletrodos de fluoreto e o de vidro (para pH).

O eletrodo seletivo desenvolve potencial através de uma membrana que se interpõe entre a sua solução interna e a solução que se quer medir. Essa membrana é seletiva ao íon que se quer medir e idealmente possui a capacidade de ter uma interação físico-química com a espécie iônica de interesse e com nenhuma outra. Ao lado pode-se ver o esquema de um eletrodo indicador, onde  $a_1$  é a atividade do analito no eletrólito 1 e  $a_2$  é a atividade do analito no eletrólito 2:



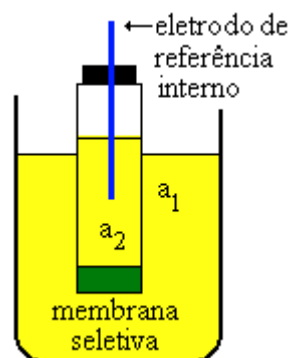
Podemos comparar esse sistema ao caso clássico de uma pilha de concentração, onde o potencial gerado é dado pela expressão<sup>17</sup>:  $E = \frac{59,15}{n} \log \frac{a_1}{a_2}$

Esse potencial é desenvolvido na região de interface entre as duas soluções, isto é, na membrana, e é um potencial de junção. Se a solução interna está lacrada e não admite mudança de atividade, o potencial gerado dependerá única e exclusivamente da concentração da solução externa:

$$E_j = \frac{59,15}{n} \log \frac{a_1}{a_2} \Rightarrow E_j = \frac{59,15}{n} \log a_1 - \frac{59,15}{n} \log a_2$$

O 2º termo da equação  $\left(\frac{59,15}{n} \log a_2\right)$  é

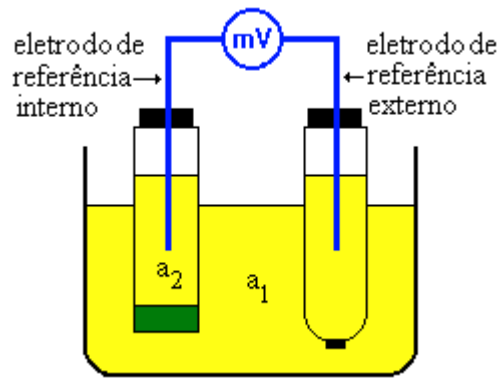
uma constante, mas resta o problema de medir o potencial, pois não se pode ligar o voltímetro diretamente à membrana. Para isso, o compartimento interno do eletrodo indicador conterá um eletrodo de referência:



O fio externo do eletrodo de referência é conectado a outro eletrodo de referência, através de um milivoltímetro apropriado, os dois eletrodos imersos na mesma solução para fechar o circuito:

<sup>16</sup> Referências 15 e 21.

<sup>17</sup> Compare com o exercício 2 do primeiro tópico. Veja também o apêndice deste tópico.



O potencial lido deverá seguir a expressão:

$$\Delta E = E_{\text{ref. interno}} - E_{\text{ref. externo}} + E_j$$

Pois a membrana está no meio do caminho, faz parte do circuito elétrico e o seu potencial se somará ao dos eletrodos. Substituindo a expressão anterior para  $E_j$ :

$$\Delta E = E_{\text{ref. interno}} - E_{\text{ref. externo}} + \frac{59,15}{n} \log a_1 - \frac{59,15}{n} \log a_2$$

O único termo dessa equação que pode variar é  $a_1$ , pois pode-se trocar a solução externa. Reagrupando-se então a equação:

$$\Delta E = \frac{59,15}{n} \log a_1 - \frac{59,15}{n} \log a_2 + E_{\text{ref. interno}} - E_{\text{ref. externo}}$$

O somatório de três constantes é outra constante e a expressão pode ser simplificada para:

$$\Delta E = \frac{59,15}{n} \log a_1 + K, \text{ equação para cátions}$$

Essa é a equação do eletrodo seletivo, que depende do logaritmo da atividade do íon a se medir, desde que a membrana responda a esse íon. A constante  $K$ , como se verá adiante, pode ser determinada empiricamente. Para cátions, a equação terá a forma acima. **Para ânions**, que são a forma reduzida na reação redox, em vez de  $\log a_1$ , tem-se  $\log \frac{1}{a_1}$  e a equação toma a forma:

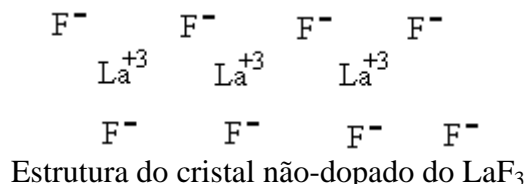
$$\Delta E = -\frac{59,15}{n} \log a_1 + K, \text{ equação para ânions}$$

**O termo  $59,15/n$  é dito o fator de resposta do eletrodo** e é expresso em mV. Como se verá no próximo tópico, quanto maior o fator de resposta de um eletrodo, maior a sensibilidade que ele possui, pois o potencial varia mais fortemente com mudança da atividade.

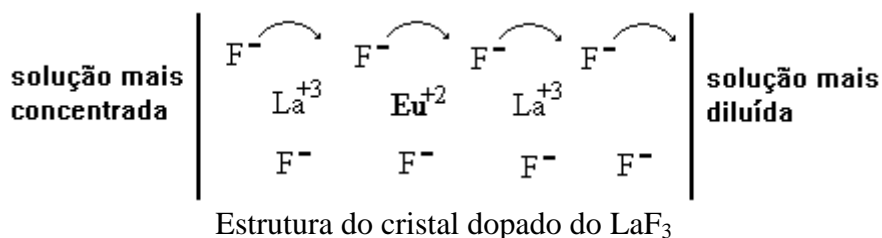
Todos os eletrodos seletivos partem desse princípio, com algumas variações. A “membrana” pode ser um cristal, um sólido amorfo, um sólido cristalino agregado, uma membrana líquida insolúvel em água e imobilizada num suporte, ou ainda membranas contendo enzimas imobilizadas e que terão a seletividade da própria enzima. A seletividade dos eletrodos se baseia no equilíbrio iônico dos íons da solução com os íons que constituem a membrana (referências 20 e 21).

## O ELETRODO DE FLUORETO

O eletrodo de fluoreto é um dos eletrodos que tem maior seletividade. A “membrana seletiva” é na verdade um cristal único de fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ ), “dopado” com o cátion európio ( $\text{Eu}^{+2}$ ). A estrutura do cristal<sup>18</sup> pode ser descrita simplificadamente como cada lantânio rodeado por três íons fluoreto:



A introdução do  $\text{Eu}^{+2}$  na estrutura provoca um desequilíbrio de carga, que permite a migração do íon fluoreto, da solução mais concentrada para a mais diluída, impulsionada pela diferença de potencial entre as soluções:



Os únicos íons que podem migrar através da membrana, além do fluoreto e, por conseguinte, interferir, são o  $\text{La}^{+3}$ , o  $\text{Eu}^{+2}$  (muito raros e difíceis de estarem presentes numa amostra) e o  $\text{OH}^-$ , que tem mais o menos o mesmo tamanho do íon fluoreto e a mesma carga, o que faz com que também possa migrar ao longo da membrana. As análises de fluoreto com esse eletrodo devem ser feitas em solução neutra ou levemente ácida para evitar essa interferência.

A equação para um eletrodo de fluoreto acoplado a um eletrodo de referência será da forma:

$$\Delta E = K + S \text{ pF}$$

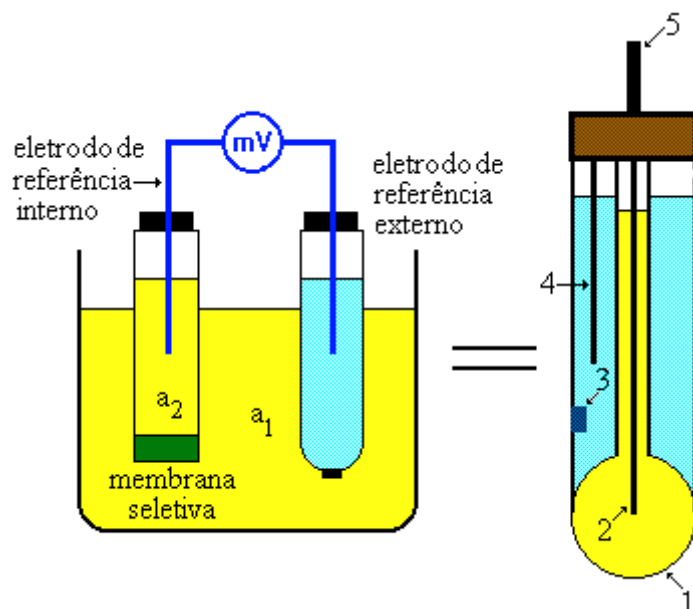
Onde  $\text{pF}$  é  $-\log a_{\text{F}^-}$ . A constante  $K$  depende do eletrodo de referência utilizado e da concentração da solução interna. O fator de resposta do eletrodo de fluoreto é razoavelmente nernstiano, isto é, próximo a 59,15 mV/pF. O potencial gerado ( $\Delta E$ ) dependerá desses fatores e do logaritmo da atividade da solução externa (pF).

<sup>18</sup> Referência 33.

## O ELETRODO DE VIDRO COMBINADO

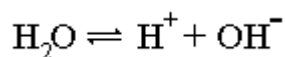
Os eletrodos desse tipo são, na realidade, dois eletrodos num só corpo de vidro. Têm uso tão amplo e são tão imprescindíveis, que serão descritos com detalhe<sup>19</sup>.

A membrana seletiva é o bulbo que fica na extremidade inferior do eletrodo, pois algumas espécies de vidro estabelecem forte interação com o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  (por simplicidade, falaremos doravante em  $\text{H}^+$ ). O eletrodo combinado pode ser entendido de acordo com o esquema abaixo:



1. Membrana seletiva de vidro: contém uma solução de íons  $\text{H}^+$  de atividade fixa.
2. Eletrodo de referência interno.
3. Cerâmica porosa que permite a passagem de íons para o eletrodo “externo”.
4. Eletrodo de referência “externo”.
5. Cabo coaxial: contém 2 fios elétricos, um interno e outro externo que o envolve, mas com uma camada de isolante elétrico entre eles. Desse modo, a leitura do sinal dos dois eletrodos pode vir num único cabo ligado ao milivoltímetro.

O silicato de sódio, maior constituinte do vidro, pode ser hidratado, formando um gel na superfície do vidro e a água tem o equilíbrio iônico:



Dessa forma, com o vidro apropriado, se forma uma membrana que interage com os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ . Um esquema simplificado da membrana é mostrado a seguir:

<sup>19</sup> Referência 29.

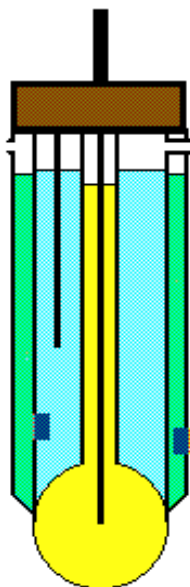
<b>Solução Externa</b>	<b>Gel Hidratado</b>	<b>Camada Seca</b>	<b>Gel Hidratado</b>	<b>Solução Interna</b>
Sítios de superfície ocupados por $H^+$	Sítios ocupados por uma mistura de $H^+$ e $Na^+$	Todos os sítios ocupados por $Na^+$	Sítios ocupados por uma mistura de $H^+$ e $Na^+$	Sítios de superfície ocupados por $H^+$
$a_{H^+} = a_1$	$\leftarrow 10^{-4} \text{ mm} \rightarrow$	$\leftarrow 0,1 \text{ mm} \rightarrow$	$\leftarrow 10^{-4} \text{ mm} \rightarrow$	$a_{H^+} = a_2$

A expressão do potencial lido com esse eletrodo é análoga à descrita para o íon fluoreto (embora o S tenha sinal contrário, pois é um cátion) e dependerá da atividade de  $H^+$  na solução externa ao bulbo de vidro:

$$\Delta E = K + S \text{ pH}$$

Nesse caso não há migração de íons, mas a diferença de carga em  $H^+$  de cada lado da membrana é suficiente para provocar um potencial. Esse potencial tem uma alta impedância e necessita de bons milivoltímetros para a sua leitura.

Esse eletrodo raramente é encontrado na forma separada. Existem eletrodos com dupla junção (com uma outra parede de vidro), onde pode ser colocado um eletrólito que não afete o meio, se for o caso:



## EXERCÍCIOS

1) 10 mL de água do mar foram diluídos a 100,00 mL e o potencial foi medido usando um eletrodo indicador de Ca contra um ECS. A leitura foi de 32 mV. Uma solução padrão de Ca contendo  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L de  $\text{Ca}^{+2}$  forneceu uma leitura de 12 mV. Determine a atividade de cálcio na água do mar. Considere o fator de resposta nernstiano, isto é - 29,59 mV/pCa.

2) Como se poderia determinar o fator de resposta de um eletrodo se supuséssemos que sua resposta não fosse nernstiana?

3) Correlacione a coluna da esquerda com a direita, marcando com um  $\times$  quando não houver correlação, **tanto no parênteses, como sobre o(s) número(s) não utilizado(s).**



1-Serve para isolar o corpo do eletrodo da solução externa.

2-Parte do eletrodo que gera o potencial por meio de reações de oxirredução.

3- Por ele se adiciona a solução interna do eletrodo.

4- Permite o contato da solução interna do eletrodo com a solução a se medir.

5- Conduz o sinal elétrico gerado pelo eletrodo até o medidor.

6- Mantém constante o potencial do eletrodo.

O eletrodo acima é um indicador ou de referência? Ele poderia ser usado como indicador? De que modo?

4) O sódio pode ser um interferente no eletrodo de vidro. Pesquise a respeito e descreva como isso acontece e como se pode diminuir esse efeito.

5) Numere a coluna da direita de acordo com a da esquerda:

- |                              |   |
|------------------------------|---|
| 1- Eletrodo indicador        | ( ) Eletrodo seletivo a $\text{H}^+$  |
| 2- Potencial de junção       | ( ) Visa assegurar o equilíbrio de cargas                                       |
| 3- Eletrodo de referência    | ( ) O valor ideal é zero  |
| 4- Resposta do eletrodo      | ( ) Fornece um potencial fixo, permitindo a medida de $\Delta E$                |
| 5- Eletrodo de vidro         | ( ) Fornece um potencial na dependência da concentração da espécie de interesse |
| 6- Pilha Padrão de Weston    | ( ) Fornece um potencial para calibração de milivoltímetros.                    |
| 7- Milivoltímetro eletrônico |   |
| 8- Junção cerâmica           |   |

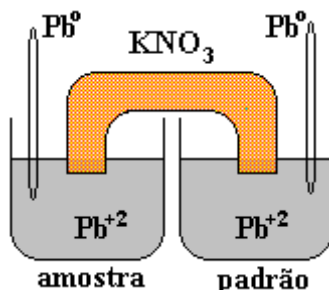
6) Todas as afirmativas abaixo são falsas. Reescreva-as de modo a que se tornem corretas em potenciometria:

- Para determinar o pH de uma solução com um eletrodo de vidro nunca há a necessidade de utilizar qualquer tipo de junção ou ponte salina.
- O sistema de detecção do método potenciométrico é composto de fonte, monocromador, detetor e registrador.
- Pode-se determinar **qualitativamente** a presença de um cátion em solução em potenciometria, desde que se disponha do eletrodo seletivo adequado.
- O potencial dos eletrodos indicadores não deve variar durante as medições e deve ser indiferente à variação de concentração do analito.
- A principal função da junção nos eletrodos é permitir a saturação da solução interna pelo contato com a solução externa.
- A necessidade do eletrodo de dupla junção aparece quando temos que medir uma solução que contém íons cloreto. A dupla junção deve conter íons  $\text{Ag}^+$  de forma a evitar os problemas de precipitação que poderiam ocorrer.
- A equação de Nernst estabelece uma relação linear entre a diferença de potencial de uma pilha e a razão entre as atividades de produtos e reagentes envolvidos num processo de oxirredução.

## APÊNDICE

### A PILHA DE CONCENTRAÇÃO

O exercício 2 do primeiro tópico é resolvido aqui, para tornar mais clara a equação do eletrodo seletivo:



Fazendo o cálculo por equações separadas:

$$\Delta E_{\text{lido}} = \Delta E_{\text{indicador}} - \Delta E_{\text{referência}} \Rightarrow \Delta E_{\text{lido}} = \Delta E_a - \Delta E_p$$

Onde  $\Delta E_a$  é o  $\Delta E$  da amostra (eletrodo indicador) e  $\Delta E_p$  é o  $\Delta E$  do padrão (eletrodo de referência). Desenvolvendo-se a expressão:

$$\Delta E_a = E_{\text{Pb}}^{\circ} - \frac{59,15}{2} \log \frac{1}{a_a} \quad \text{e} \quad \Delta E_p = E_{\text{Pb}}^{\circ} - \frac{59,15}{2} \log \frac{1}{a_p}$$

$$\Delta E_a - \Delta E_p = -29,58 \log \frac{1}{a_a} - \left( -29,58 \log \frac{1}{a_p} \right)$$

O 2º termo é uma constante, logo:

$$\Delta E_{\text{lido}} = -29,58 \log \frac{1}{a_a} + K$$

Sabendo que  $\log (1/a_a) = p\text{Pb}$ , tem-se que:

$$\Delta E_{\text{lido}} = K - 29,58 p\text{Pb}$$

Pode-se observar que o potencial existe porque existe a diferença de atividade entre as duas soluções e esse potencial vai ser sentido na fronteira entre as duas soluções, que é a ponte salina. O ideal é que, em vez de uma membrana tão pouco seletiva como a ponte salina, exista uma membrana que só seja capaz de interagir com os íons  $\text{Pb}^{+2}$ . Por exemplo, poderia ser uma membrana de um sal insolúvel como o  $\text{PbS}$ , que teria um equilíbrio de solubilidade com o  $\text{Pb}^{+2}$ .

## 5º TÓPICO A CURVA DE CALIBRAÇÃO EM POTENCIOMETRIA

Com os milivoltímetros, eletrodos de referência e indicadores estudados, agora tem-se um sistema adequado de medida. É hora de um modelo matemático mais conveniente que a equação de Nernst, que tem os seguintes problemas:

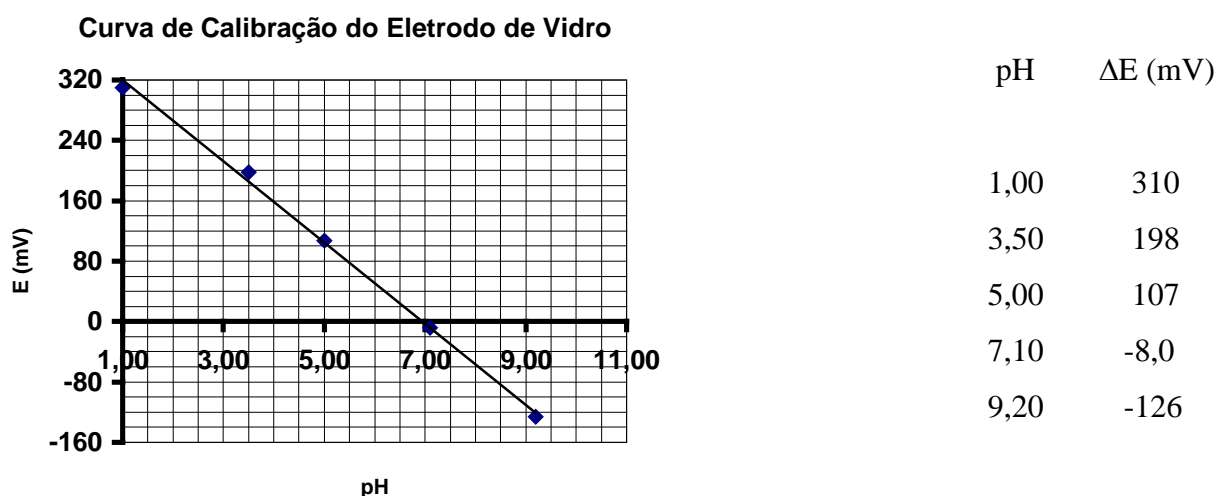
- O fator de resposta do eletrodo e o  $E^0$  não são confiáveis.
- O potencial de junção ( $E_j$ ) e os coeficientes de atividade não são levados em conta.
- Pequenas incertezas no potencial são incertezas na potência da concentração.
- Não se deve tirar resultados de uma única medida.

### A MEDIDA DE pH

Se o sistema de medida obedece à uma equação similar à equação de Nernst:

$$\Delta E = K + S \text{ pX}$$

onde  $\Delta E$  é o potencial lido, K e S são os coeficientes linear e angular e  $\text{pX}$  é  $-\log a_x$  ( $a_x$  é a atividade do analito X). Se é mudada a atividade da solução em estudo, há novo valor de potencial. Com padrões de atividade conhecida, os valores de K e S podem ser determinados empiricamente. Com o eletrodo combinado de vidro e tampões de pH conhecido, obtém-se o gráfico:



O gráfico foi obtido experimentalmente.

Pode-se afirmar com razoável certeza que o sistema obedece à equação proposta. Os valores de K e S podem ser obtidos a partir do traçado da melhor reta para aquele conjunto de dados.

Para obter o pH de uma amostra desconhecida, basta interpolar a leitura em milivolts da amostra no gráfico e obter o pH da amostra. Ou então calcular os valores de K e S pelo gráfico<sup>20</sup>, ou por regressão linear, e obter a reta, que no caso é:  $\Delta E = 374 - 53,8 \text{ pH}$

<sup>20</sup> Faça o cálculo.

Substituindo o valor de  $\Delta E$  na equação, pode-se achar facilmente<sup>21</sup> o pH. Pode-se ver que as constantes da equação foram obtidas empiricamente, isto é, a partir de dados experimentais. Isto significa que, enquanto o sistema estiver nas mesmas condições, essa equação é válida.

A maioria dos milivoltímetros (também chamados de potenciômetros) pode ser calibrado com dois tampões e fornecer a leitura diretamente em pH. A técnica descrita acima, por utilizar vários pontos, é a que oferece maior precisão.

Uma restrição, já conhecida, é que os padrões (tampões) e a amostra têm que estar na mesma temperatura nas medições. O pH é definido como o logaritmo da atividade do íon  $H^+$  e o sistema não precisa de maiores ajustes. **Como é usado o mesmo eletrodo, o potencial padrão (seja qual for) e o potencial de junção (seja qual for) permanecem constantes durante a medição, o potencial do eletrodo de referência também é constante, e esses valores estão englobados na constante K**, de valor 387 mV. O fator de resposta, (-53,8), é menor que o nernstiano (-59,15), mas, se é constante durante as medidas (o alinhamento dos pontos sugere isso), pode ser usado assim mesmo.

Toda vez que se quiser medir a atividade de íons, e não sua concentração, a técnica descrita acima é suficiente, desde que se tenha os padrões adequados. O problema é: e quando o objetivo for medir concentração e não atividade?

## A MEDIDA DA CONCENTRAÇÃO

O principal problema para medir concentração é a variação do coeficiente de atividade do meio de padrão para padrão e na amostra. Se as forças iônicas em cada solução são diferentes, é diferente o coeficiente de atividade em cada uma delas. Por isso o potencial descrito não pode ser equacionado com o logaritmo da concentração, pois  $\gamma$  varia. Pode-se reescrever a equação anterior:

$$\Delta E = K + S (-\log \gamma[X]) \Rightarrow$$

$$\Delta E = K + S (-\log \gamma) + S(-\log [X])$$

$$\Delta E = K - S \log \gamma + S p'X$$

**Ressaltamos que  $p'X$  passa a ser  $-\log$  [concentração do íon X] nessa última versão da equação, e não  $-\log$  [atividade do íon X].**

Se o coeficiente de atividade é constante, o termo  $S \log \gamma$  passa a ser constante e pode-se obter uma nova constante:  $K' = K - S \log \gamma$ .

Para que  $\gamma$  possa ser constante, podemos utilizar um nivelador de força iônica no preparo dos padrões e da amostra. **O nivelador de força iônica é uma solução de alta concentração salina, que não contém o íon de interesse. É adicionado num volume significativo e em**

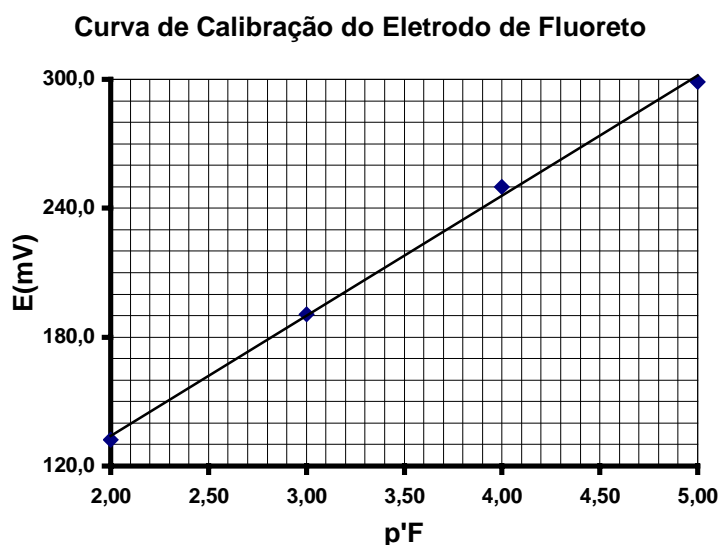
---

<sup>21</sup> Suponha uma amostra que tivesse leitura de 150 mV e resolva pelos dois métodos.

**quantidades iguais nos padrões e na amostra, que também são avolumados ao mesmo volume final. Desse modo, a variação da força iônica devida ao íon de interesse é desprezível em relação à força iônica total.** Podemos considerar então a força iônica e o coeficiente de atividade como constantes durante todas as medições e a equação toma a forma:

$$\Delta E = K' + S p'X$$

Essa nova equação pode também ser obtida empiricamente (experimentalmente) para a determinação do íon de interesse, desde que todos os padrões e a amostra tenham sido preparados nas mesmas condições. No caso do eletrodo de fluoreto, utilizando um eletrodo de referência de calomelano e as soluções-padrão convenientemente niveladas, podemos obter o gráfico:



C (mol/L)	p'F	ΔE
$1,00 \times 10^{-2}$	2,00	132,1
$1,00 \times 10^{-3}$	3,00	190,5
$1,00 \times 10^{-4}$	4,00	250,0
$1,00 \times 10^{-5}$	5,00	298,7

O gráfico acima foi obtido experimentalmente.

Pode-se afirmar com razoável certeza que o sistema obedece à equação proposta. Os valores de  $K'$  e  $S$  podem ser obtidos a partir do traçado da melhor reta para aquele conjunto de dados.

Para obter o  $p'F$  de uma amostra desconhecida, basta interpolar a leitura em milivolts da amostra no gráfico e obter o  $p'F$  da amostra. Ou então, calcular os valores de  $K'$  e  $S$  pelo gráfico<sup>22</sup>, ou por regressão linear, e obter a reta, que no caso é:

$$\Delta E = 22,1 + 55,9 p'F$$

Substituindo o valor de  $\Delta E$  na equação, pode-se achar facilmente o  $p'F$ <sup>23</sup>. As constantes da equação foram obtidas empiricamente, a partir de dados experimentais, do mesmo modo que na medida do pH. Enquanto o sistema estiver nas mesmas condições, essa equação é válida.

Deve-se ressaltar que, em ambos os casos estudados,  $pX$  ou  $p'X$  da amostra foram obtidos a partir de um conjunto de dados e não de um único resultado, o que evita erros grosseiros, aumentando a precisão e a exatidão dos resultados.

## O FATOR DE RESPOSTA DO ELETRODO

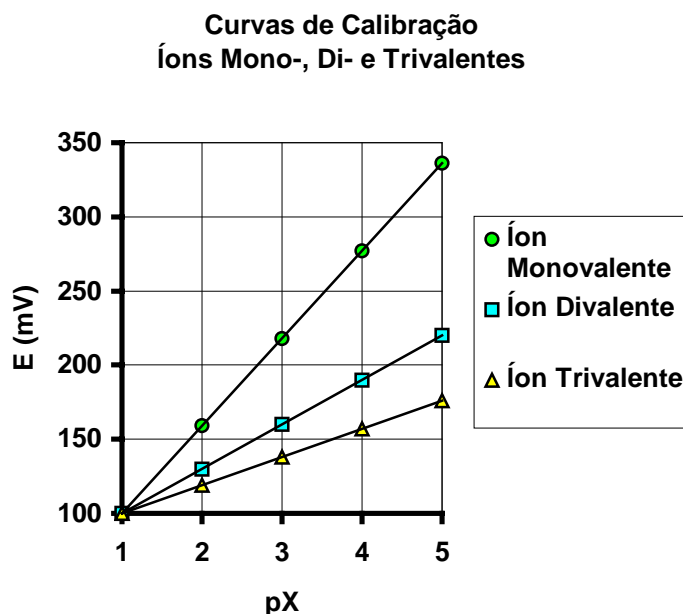
<sup>22</sup> Faça o cálculo.

<sup>23</sup> Suponha uma amostra que tivesse leitura de 150 mV e resolva pelos dois métodos.

Para íons monovalentes, o valor do fator de resposta do eletrodo deverá estar sempre próximo de 59,15 mV/pX (em módulo), caso contrário o eletrodo poderá estar com problemas. Para íons divalentes o valor de S deverá estar sempre próximo de 29,6 mV/pX (em módulo), caso contrário o eletrodo também estará com problemas. Para íons trivalentes, não existem eletrodos comerciais.

O termo S não depende do eletrodo de referência, do coeficiente de atividade, do potencial de junção ou do potencial padrão, dados que são englobados pela constante K'. Ele está ligado unicamente ao eletrodo indicador. É um parâmetro que indica a sensibilidade do eletrodo. O decréscimo do seu valor ao longo do tempo indica que o eletrodo precisa ser recuperado. Íons trivalentes não tem eletrodos comerciais pois tem a sensibilidade muito baixa ( $|S|$  teria valor abaixo de 20 mV/pX).

O termo S indica a sensibilidade do eletrodo, pois S é o coeficiente angular da reta e indica o quanto varia a voltagem ao variar pX. Quanto maior o valor de  $|S|$ , maior será a variação de  $\Delta E$  para pequenas variações de concentração e mais facilmente se distinguem duas concentrações próximas, pois o milivoltímetro tem resolução finita. O gráfico abaixo ilustra a diferença:



## EXERCÍCIOS

1)A tabela ao lado foi obtida usando-se soluções-tampão. O eletrodo indicador foi o de vidro e o eletrodo de referência foi o de $\text{Ag}^0/\text{AgCl}$ . Faça o gráfico da curva $\Delta E \times \text{pH}$ , determine a equação do eletrodo e os valores de pH para as amostras pelo gráfico e pela equação.	pH	$\Delta E$ (mV)
	1,00	310
	3,00	198
	5,00	107
	9,20	-126
	11,00	-194
	amostra A	123
	amostra B	11,0

2)Na determinação de fluoreto em creme dental foram preparados oito padrões de fluoreto de sódio, que foram avolumados a 100,00 mL com uma solução de TISAB, para igualar a força iônica. A amostra <b>A</b> foi preparada pesando-se 3,078 g do creme dental e avolumando a 100,00 mL com TISAB. A amostra <b>B</b> foi preparada pesando-se 2,719 g de um creme dental de outra marca e também avolumada a 100,00 mL com TISAB.	NaF (mg/L)	$\Delta E$ (mV)
	5,00	230
	5,50	227
	6,00	225
	6,50	223
	7,00	221
	7,50	220
	8,00	219
	10,0	213
	amostra A	222
	amostra B	225

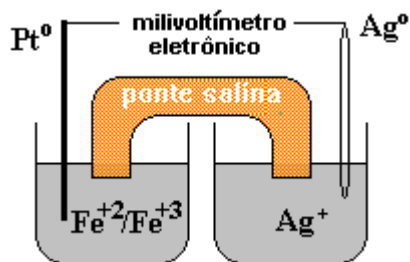
Usando um eletrodo seletivo de fluoreto e um eletrodo de calomelano saturado, foram realizadas as leituras de potencial para os padrões e as amostras, cujos resultados se encontram na tabela ao lado.

Faça o gráfico de curva  $\Delta E \times \text{pF}$  e obtenha a equação do eletrodo. Calcule as concentrações de flúor nas amostras em ppm ponderal pelo gráfico e pela equação<sup>24</sup>.

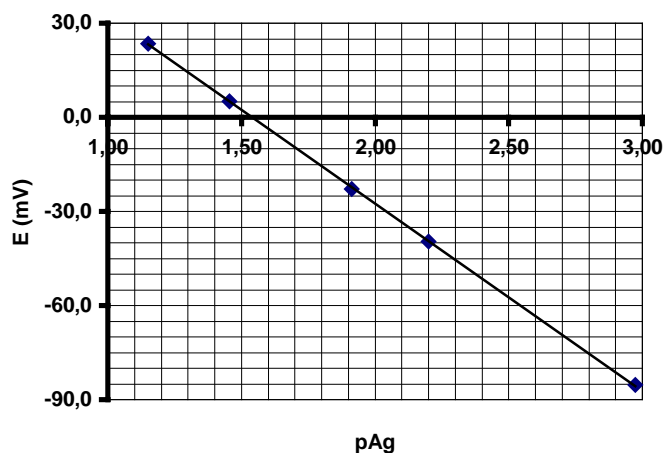
3)Uma análise potenciométrica foi feita empregando-se um eletrodo de prata metálica bem polido. O eletrodo de referência foi um fio de platina imerso numa solução de  $\text{Fe}^{+2}(0,100 \text{ mol/L})/\text{Fe}^{+3}(0,0100 \text{ mol/L})$ . Todos os cinco padrões de  $\text{Ag}^+$  para construir a curva de calibração do eletrodo indicador foram preparados com nivelador de força iônica.

A amostra foram 150 mg de uma liga de prata que foram dissolvidos em  $\text{HNO}_3$  e diluídos a 25,00 mL. Uma alíquota de 5,00 mL foi transferida para uma b.v. de 25,00 mL e completou-se o volume com o nivelador de força iônica. A leitura dessa última solução foi de -72,0 mV. O esquema de análise e o gráfico obtido podem ser vistos a seguir:

<sup>24</sup> Os dados deste exercício foram obtidos pelos alunos André Luis e Ana Cláudia em outubro de 1991.



Curva de Calibração do Eletrodo de Prata

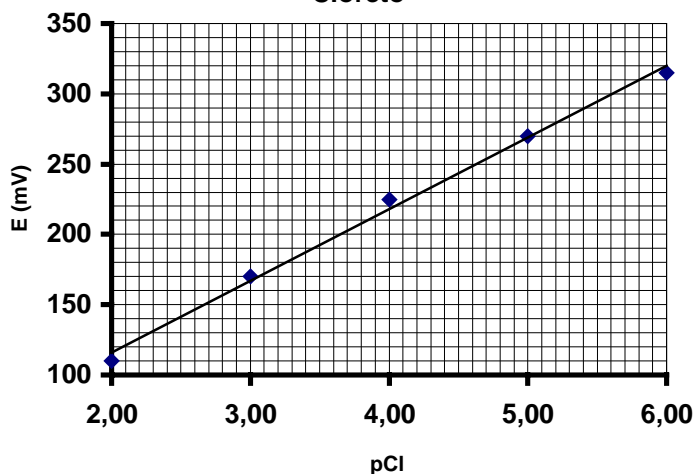


- Determine o valor da constante  $K'$  e o fator de resposta do eletrodo de prata (S).
- Se o eletrodo de calomelano saturado fosse o eletrodo de referência para essas medidas, os valores de  $K'$  e S aumentariam, diminuiriam ou permaneceriam os mesmos? Justifique.
- Qual a vantagem do calomelano sobre o eletrodo utilizado nessa análise?
- Determine o teor de prata na liga pelo gráfico e pela equação da reta.

4)A curva de calibração ao lado foi obtida com um eletrodo seletivo de cloreto e um ECS de dupla junção. As soluções-padrão de cloreto tinham força iônica igual.

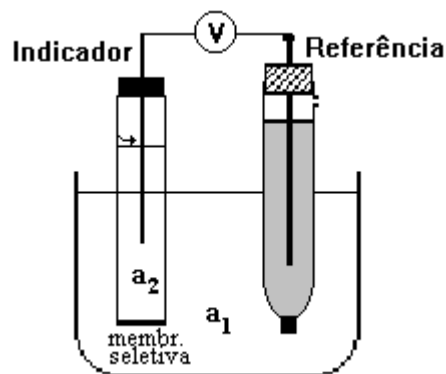
Uma alíquota de 20,00 mL da amostra foi transferida para um b.v. de 100,00 mL e acrescentou-se solução de nivelador de força iônica até completar o volume. A diferença de potencial dessa solução foi de 250 mV.

Curva de Calibração do Eletrodo de Cloreto



- Explique a utilização da dupla junção e determine a resposta do eletrodo indicador.
- Determine a concentração de cloreto na amostra original.
- Se mudássemos o calomelano para um Ag/AgCl o que aconteceria com os valores de  $\Delta E$  para os padrões e a amostra e o fator de resposta do eletrodo?

5) Ao lado vemos um esquema de uma medição potenciométrica.



- 1- Poderíamos dispensar um dos eletrodos de referência?
- 2- O potencial é gerado na membrana seletiva pela diferença de atividade da espécie iônica nas soluções externa e interna?
- 3- A const. K da eq. do eletrodo pode ser determinada pela curva de calibração, utilizando soluções-padrão do analito?

É correto afirmar:

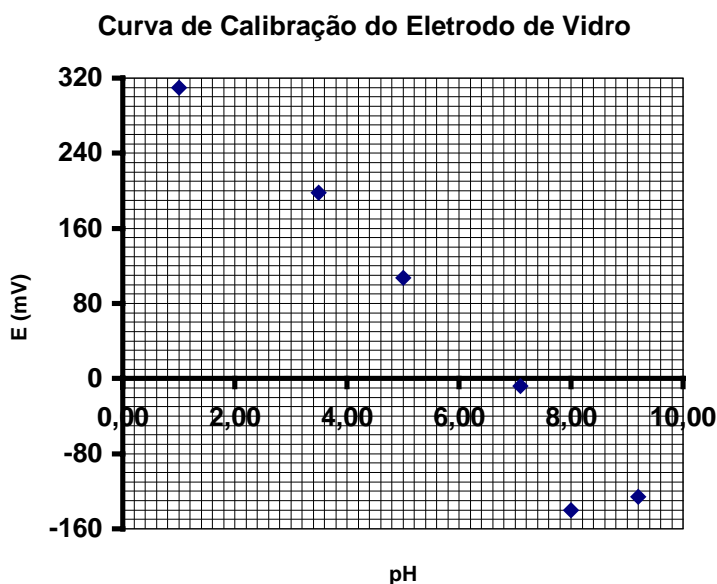
- |                      |                      |
|----------------------|----------------------|
| a) Somente a opção 1 | d) As opções 1 e 2   |
| b) As opções 1 e 3   | e) Somente a opção 3 |
| c) Somente a opção 2 | f) As opções 2 e 3   |
- 6) O procedimento para determinar o pH de uma amostra de leite com um eletrodo de vidro combinado, foi o adotado abaixo:
- Calibração do pHmetro, mergulhando o eletrodo limpo e seco numa solução-tampão de pH = 8,00 e ajustando a calibração até que o *display* marcasse 8,00.
  - Leitura do pH da amostra, mergulhando o eletrodo limpo e seco na amostra e anotando o valor lido na escala (pH = 4,57).

O analista estranhou o resultado, pois tratava-se de leite fresco, que tem pH só ligeiramente ácido. Repetiu o procedimento e encontrou pH = 4,60. Ao testar a amostra com papel indicador universal, o resultado encontrado foi de pH aproximadamente igual a seis.

O analista testou o desempenho do eletrodo usando várias soluções-tampão (inclusive a de pH = 8,00), fez a leitura dos potenciais e obteve o gráfico abaixo:

Sabendo que a leitura da amostra foi de 30,0 mV:

- a) Mostre qual o verdadeiro pH da amostra.
- b) Calcule o fator de resposta do eletrodo combinado de vidro.
- c) Explique os resultados obtidos pelo analista, fazendo uma crítica ao procedimento adotado.



7) Para a análise de Ag em uma liga, utilizou-se um sistema composto de um eletrodo de calomelano saturado (ECS), um eletrodo seletivo para íons prata, soluções-padrão com a força iônica devidamente nivelada e a solução-amostra previamente tratada.	[Ag <sup>+</sup> ] (mol/L)	ΔE (mV)
	1,00 x 10 <sup>-4</sup>	149
	1,00 x 10 <sup>-3</sup>	208
	5,00 x 10 <sup>-3</sup>	249
	1,00 x 10 <sup>-2</sup>	267
Determinou-se o ΔE para os diversos padrões de Ag <sup>+</sup> e os resultados obtidos foram os da tabela ao lado:	5,00 x 10 <sup>-2</sup>	308
	amostra	231

A amostra foi 150 mg de uma liga de prata dissolvida em HNO<sub>3</sub> 1:3, adicionada do ajustador de força iônica e avolumada a 250,00 mL.

- a) Determine a equação do sistema, indicando o valor de K e de S.  
c) Determine o teor de prata na liga.

8) Montou-se uma tabela medindo-se a diferença de potencial obtida com um eletrodo seletivo de cloreto e um eletrodo de referência adequado. Os padrões foram preparados com atenção na força iônica. Uma amostra de cloreto em água também foi medida. O tratamento utilizado na amostra foi coletar 50,00 mL que foram devidamente avolumados a 250,00 mL com regulador de força iônica. Os resultados são mostrados abaixo:

pCl	ΔE (mV)
0,300	-126
1,301	-72,0
2,302	-12,0
3,301	43,0
4,300	80,0
5,300	160
amostra	-30,0

Calcule a concentração de cloreto na amostra original.

## 6º TÓPICO

### A TÉCNICA DA ADIÇÃO PADRÃO

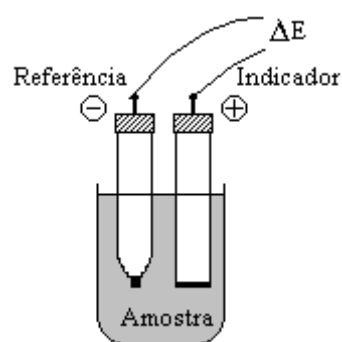
Em matrizes complexas, não se pode usar satisfatoriamente a técnica da curva de calibração, porque não é possível reproduzir, ou mesmo tornar desprezível, a força iônica na amostra. Para os casos nos quais o objetivo da análise seja concentração (e não atividade), pode-se usar a técnica da adição padrão descrita por Durst em "Ion-Selective Electrodes" de 1969 (referências 1, 7, 14, 16).

**A idéia central dessa técnica é adicionar uma quantidade conhecida de padrão sobre a amostra, realizando então a leitura do  $\Delta E$ . presume-se então que a leitura para o padrão será na mesma força iônica da amostra.**

Suponha-se que foi feita a leitura da diferença de potencial para uma amostra. Admitindo-se que o eletrodo indicador possui uma resposta  $S$ , tem-se que:

$$\Delta E_1 = K + S \text{pX} + E_j, \text{ ou}$$

$$\Delta E_1 = K - S \log \gamma C_o + E_j$$



Sendo  $\gamma$  o coeficiente de atividade para a força iônica presente na amostra e  $C_o$  a concentração do analito. A constante  $K$  incluiu o termo  $E^\circ$  do eletrodo indicador e também o potencial do eletrodo de referência. A amostra tem força iônica alta.

Ao se adicionar um pequeno volume de padrão ( $V_p$ ), que tenha concentração  $C_p$ , no volume  $V_o$  de amostra com concentração  $C_o$  do analito, a nova concentração do analito ( $C_t$ ) será:

$$C_t = \frac{C_o V_o + C_p V_p}{V_o + V_p} \cong \frac{C_o V_o + C_p V_p}{V_o}, \quad V_o \gg V_p$$

Como  $V_o + V_p \cong V_o$  (pois  $V_p$  é muito menor que  $V_o$ ), pode-se fazer a aproximação considerada, desde que  $V_p$  seja sempre menor que 5 % de  $V_o$ .

Após a adição do padrão, uma segunda leitura do potencial será da forma:

$$\Delta E_2 = K - S \log \left[ \gamma \left( \frac{C_o V_o + C_p V_p}{V_o} \right) \right] + E_j$$

Aqui se admitiu que  $K$ ,  $S$ ,  $\gamma$  e  $E_j$  mantêm seu valor, o que é muito razoável:  $K$  e  $S$  em condições normais não mudam seus valores com a concentração do analito.  $E_j$  e  $\gamma$ , a rigor, variam com a força iônica, mas essa foi muito pouco afetada pela adição do padrão num pequeno volume e numa amostra de força iônica alta.

Fazendo a operação matemática da diferença  $\Delta E_1 - \Delta E_2$ :

$$\Delta E_1 - \Delta E_2 = -S \log \gamma (C_o) - \left\{ -S \log \left[ \gamma \left( \frac{C_o V_o + C_p V_p}{V_o} \right) \right] \right\},$$

Os termos K e  $E_j$  são os mesmos nas equações de  $\Delta E_1$  e  $\Delta E_2$  e se anulam.

$$\Delta E_1 - \Delta E_2 = -S \log C_o - S \log \gamma + S \log \gamma + S \log \left( \frac{C_o V_o + C_p V_p}{V_o} \right)$$

$$\frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{S} = \log \left( \frac{C_o V_o + C_p V_p}{C_o V_o} \right)$$

$$\frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{S} = \log \left( 1 + \frac{C_p V_p}{C_o V_o} \right)$$

Extraindo logaritmos:

$$10^{\frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{S}} = 1 + \frac{C_p}{C_o} \frac{V_p}{V_o}$$

Se  $V_p$  não é suficientemente pequeno ( $V_p > 5\%$  de  $V_o$ ), é preciso usar a expressão completa:

$$10^{\frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{S}} = \frac{V_o}{V_o + V_p} + \frac{C_p}{C_o} \frac{V_p}{(V_o + V_p)} V_p$$

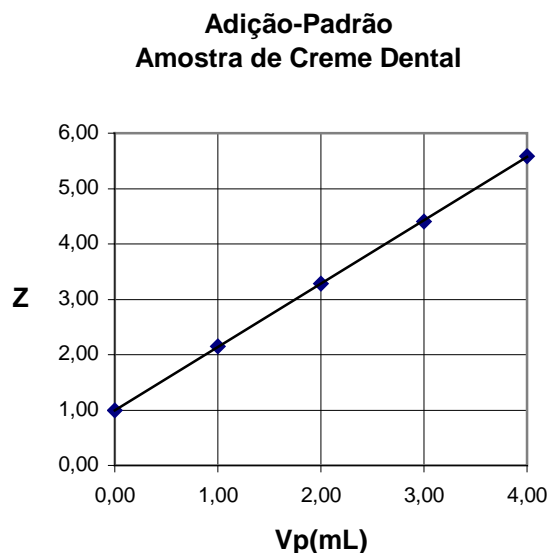
Para maior precisão, faz-se uma série de adições padrão, medindo sempre o  $\Delta E$  correspondente. Os dados são lançados numa curva na qual a variável independente é  $V_p$  (abscissa) e

a variável dependente será Z (que é  $10^{\frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{S}}$ , a ordenada). Como exemplo, é mostrada essa análise de fluoreto em pasta de dente:

Massa de Amostra (g) = 0,4130  
 Volume de Diluição (mL) = 250,00  
 Alíq. de Adição ( $V_o$ ) (mL) = 100,00  
 Conc.do Padrão (ppm) = 114,6  
 Fator de resposta (mV/pF) = 55,93

$V_p$ (mL)	$\Delta E$ (mV)	$(\Delta E_1 - \Delta E_2)/S$	Z
0,00	243,8	0	1,00
1,00	225,2	0,3326	2,15
2,00	214,9	0,5167	3,29
3,00	207,8	0,6437	4,40
4,00	202,0	0,7474	5,59

coeficiente angular = 1,143  
 $C_o = C_p / (\text{coeficiente angular} \times V_o)$ : 1,003  
 Massa de Fluoreto na amostra (mg) = 250,66  
 Conc. de Fluoreto na pasta de dente (ppm): 607



A reta deve cruzar o eixo y em  $Z = 1$ , como pode ser visto pela equação, quando  $V_p = 0$ . Na reta obtida determina-se o coeficiente angular, que é o termo  $\frac{C_p}{C_o V_o}$ . Sendo  $C_p$  e  $V_o$  conhecidos, calcula-se  $C_o$ . Observe-se que tal reta sempre terá declividade positiva, seja para cátion, seja para ânion, pois para um cátion, à medida que  $V_p$  cresce, a diferença de  $\Delta E_1 - \Delta E_2$  torna-se negativa, mas como  $S$  é também negativo, a relação  $(\Delta E_1 - \Delta E_2)/S$  é sempre positiva.

Na **referência 14** encontram-se algumas considerações sobre essa técnica:

*"A precisão com que  $C_o$  pode ser determinado depende diretamente da precisão de  $C_p$ ,  $V_p$ ,  $V_o$ ,  $S$  e  $\Delta E_1 - \Delta E_2$ . A concentração do padrão  $C_p$  e os volumes  $V_o$  e  $V_p$  podem ser medidos de modo muito acurado e não deverão limitar a precisão dessa técnica. De modo similar, a resposta  $S$  pode ser determinada com uma precisão relativamente alta. Em muitos casos será justamente a medida das diferenças de potenciais que causarão a maior dificuldade. Essa imprecisão será tanto mais significativa, quanto menor for o valor da diferença  $\Delta E_1 - \Delta E_2$ , que pode ser aumentada pelo incremento da concentração do analito, tornando-se essa diferença a maior possível. Todavia essa adição não pode ser tão grande a ponto de afetar a força iônica do meio, como já foi discutido. Assim, os resultados ótimos têm que estar dentro das possibilidades de variações no coeficiente de atividade e potencial de junção, causados pelas mudanças na força iônica.*

*Na presença de agentes complexantes em excesso, a técnica de adição padrão é o único procedimento disponível para determinação da concentração total da espécie complexada, usando eletrodos seletivos. Isto se consegue, porque a espécie que é adicionada é complexada na mesma extensão daquela inicialmente existente, de tal modo, que cada medição de  $\Delta E$  está relacionada com uma fração constante da concentração total."*

Se há interesse em determinar a porção do íon em análise que está complexada, pode-se comparar os resultados obtidos pela técnica da adição padrão com a técnica da curva de calibração. Medições do íon fluoreto em água do mar revelaram um conteúdo de 0,6 ppm, enquanto a adição padrão forneceu 1,2-1,3 ppm. Isto indica que metade do fluoreto está complexando o magnésio.

Finalmente, no âmbito dos sistemas biológicos, normalmente interessa medir a atividade da espécie iônica livre, não complexada. Para tais casos a técnica da adição padrão não tem serventia, a menos que a fração complexada seja conhecida.

## EXERCÍCIOS

1) De uma amostra de vinho se retirou 10,00 mL e se diluiu a 100,00mL com solução amoniacal. Mediu-se o potencial com um eletrodo de vidro para sódio tendo-se obtido -52,4 mV. Em seguida

10,00mL de um padrão contendo 95 ppm de  $\text{Na}^+$  foi adicionado. Após estabilizado leu-se -21,6 mV no voltímetro eletrônico.

a) Calcule o teor de Na no vinho. Considere fator de resposta teórico.

b) A aproximação  $V_p \ll V_o$  pode ser considerada?

2) Uma amostra de solo, contendo fluoreto e pesando 3,60 g, foi tratada com  $\text{HClO}_4$  e o HF foi destilado da mistura sendo recolhido em um regulador de força iônica e diluído a 50,00 mL. A medida com eletrodo seletivo de fluoreto forneceu +95 mV. Adicionou-se em seguida 5,00mL de um padrão contendo fluoreto a  $1,00 \times 10^{-3}$  mol/L e o potencial tornou-se + 68mV. Calcule o teor de fluoreto no solo em ppm ponderal, assuma o fator de resposta teórico.

3) Uma amostra de 2,05g de um sal foi diluída a 50,00 mL. A medição com um eletrodo seletivo de iodeto forneceu +62,5mV. 500  $\mu$ litros de solução de KI a  $2,5 \times 10^{-4}$  mol/L foram adicionados e obteve-se nova leitura de +60,0mV. A resposta do eletrodo foi medida com padrões com nivelador de força iônica (ao lado):

[I <sup>-</sup> ] (mol/L)	Leitura (mV)
$2,5 \times 10^{-5}$	+95,5
$2,5 \times 10^{-4}$	+39,0
$2,5 \times 10^{-3}$	-17,0
$2,5 \times 10^{-2}$	-73,3

Calcule a porcentagem de KI na amostra.

4) Uma amostra de 6,0396g de extrato de tomate foi diluída a 250,00 mL. Dessa solução se retirou uma porção de 50,00mL e juntou-se mais 50,00 mL de solução de  $\text{NaNO}_3$  1 mol/L. Mediu-se a diferença de potencial desenvolvida entre um eletrodo seletivo de cloreto e um calomelano de dupla junção mergulhados na solução. Por 10 vezes se adicionou 500 microlitros de uma solução de NaCl a 0,500 mol/L, e também foi feita a leitura de potencial entre cada adição. Os dados obtidos estão na tabela abaixo:

$V_p$ (mL)	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00
$\Delta E_{\text{ido}}$ (mV)	130	119	111	106	101	97,0	94,0	91,0	88,0	86,0	84,0

Calcule o teor percentual de cloreto na amostra considerando que a resposta do eletrodo tenha sido determinada previamente como 53,78 mV/pCl.

5) Partindo de uma solução estoque contendo 0,36 g/L de NaCl, um analista preparou uma solução transferindo 5,00 mL da solução estoque para um b.v. de 250,00 mL e completando o volume. Em seguida transferiu 15,00 mL dessa última solução para um becher, montou um sistema de determinação potenciométrica com um eletrodo seletivo de cloreto como indicador e um eletrodo de calomelano saturado com junção dupla. O  $\Delta E$  lido nessas condições foi de 93,2 mV.

Considerando as mesmas condições potenciométricas, qual seria o  $\Delta E$  lido se fosse adicionado 100  $\mu\text{L}$  da solução estoque na alíquota contida no becher? Demonstre os cálculos.

6) Halofosfato de cálcio,  $\text{Ca}_{10}(\text{F},\text{Cl})_2(\text{PO}_4)_6$ , é usado na fabricação de lâmpadas fluorescentes. A coloração dessas lâmpadas é controlada pela análise precisa do conteúdo de fluoreto e de cloreto, sendo os teores típicos 3% para  $\text{F}^-$  e 0,5% para  $\text{Cl}^-$ . Uma técnica de adição padrão, monitorada simultaneamente por eletrodos seletivos de fluoreto e de cloreto foi usada para essa determinação.

Uma solução padrão foi preparada a partir de 3,0526 g de KF anidro e de 2,0986 g de KCl anidro dissolvidos e diluídos com água destilada até 100,00 mL (solução I).

Uma amostra de Halofosfato de cálcio, pesando 1,1264 g foi dissolvida em 100,00 mL (solução II) de  $\text{HNO}_3$  a 10% e os pares de eletrodos, fluoreto//Ag/AgCl e cloreto//Ag/AgCl foram conectados, respectivamente, nos milivoltímetros A e B e mergulhados na solução. Após dez minutos, anotou-se a ddp em cada milivoltímetro e em seguida procederam-se adições de 300  $\mu\text{L}$  da solução I e anotou-se os novos valores de ddp em mV nos aparelhos, conforme a tabela abaixo:

volume adicionado ( $\mu\text{L}$ )	milivoltímetro A ( $\text{F}^-$ )	milivoltímetro B ( $\text{Cl}^-$ )
0	240,4	74,0
300	237,0	66,8
600	235,3	61,2
900	231,8	55,9
1200	230,4	52,1
1500	228,4	48,2

a) Admita a resposta teórica para os eletrodos de fluoreto e de cloreto e faça o gráfico  $Z \times V_p$  em um mesmo papel para os dois eletrodos (sugestão: use a mesma abscissa para as duas curvas).

Determine o coeficiente angular de cada curva e calcule o teor de  $\text{F}^-$  e de  $\text{Cl}^-$  na amostra.

b) Sabendo que o eletrodo seletivo de fluoreto detecta somente a atividade do íon fluoreto e não a concentração total, explique como é possível determinar o conteúdo total do elemento, independentemente das condições do meio.

7) Refaça a análise de fluoreto em creme dental encontrada no texto tópico. Pequenas variações na estimativa do resultado são normais, pois existirá um grau de incerteza na leitura do gráfico.

## 7º TÓPICO

### TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Em contraste com os métodos potenciométricos diretos baseados na Equação de Nernst, titulações potenciométricas geralmente oferecem um aumento na acurácia e na precisão. Mas também oferecem uma maior demanda de cálculos para que as medidas obtidas possam ser traduzidas na concentração da amostra que se quer analisar. Com o auxílio do computador pessoal, esse problema hoje em dia é facilmente contornado.

O crescimento na acurácia surge por algumas razões:

- Os potenciais medidos podem detectar as mudanças bruscas em concentração (atividade), que ocorrem no ponto de equivalência da titulação.
- A variação de potencial que ocorre no ponto de equivalência normalmente é muito maior que o fator de resposta do eletrodo, ou seja, a sensibilidade do eletrodo é mais do que satisfatória para medir essa variação, que é o que se deseja nesse caso.
- Como se quer a variação de potencial, e não sua medida absoluta, o potencial de junção e o coeficiente de atividade não causam problema nesse tipo de análise.
- É possível dosar amostras turvas ou coradas, pois a detecção da virada é feita com milivoltímetro.

As fontes de erro são a padronização das soluções, a medida de volume do titulante e o grau de variação do potencial no ponto de equivalência (que é dependente da constante de equilíbrio da reação de titulação). A determinação visual da virada do indicador, a maior fonte de erro na titulação clássica, não existe nesse caso.

As técnicas de titulação potenciométrica são largamente aplicadas e podem se basear em vários tipos de reação: neutralização ácido-base, precipitação, oxirredução e complexação<sup>25</sup>. Como nos métodos clássicos, essas reações têm que ser relativamente rápidas e completas. Do mesmo modo, as soluções em análise têm que ter concentrações relativamente altas, embora o método potenciométrico possa dosar teores um pouco menores do que o método clássico.

---

<sup>25</sup> Referências 17 e 18.

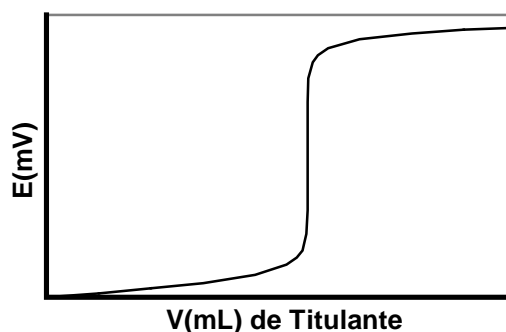
O problema crítico na titulação, como sempre, é a identificação do ponto em que as espécies que reagem estão em quantidades equivalentes. Na titulação potenciométrica, esse ponto deve coincidir com o ponto de inflexão da sigmóide que se origina de  $E \text{ (mV)} \times V \text{ (mL)}$ , onde  $E \text{ (mV)}$  é o potencial lido e  $V \text{ (mL)}$  é o volume de titulante adicionado.

Determinar esse ponto na curva pode induzir a erro. Pode-se determinar o ponto de variação máxima de potencial (ponto de inflexão) com mais segurança pelo método da 1ª derivada. Para que esse método seja factível, é necessário que em torno do ponto de equivalência hajam muitas medidas de potencial, isto é, adições de volume muito pequenas antes e depois desse ponto.

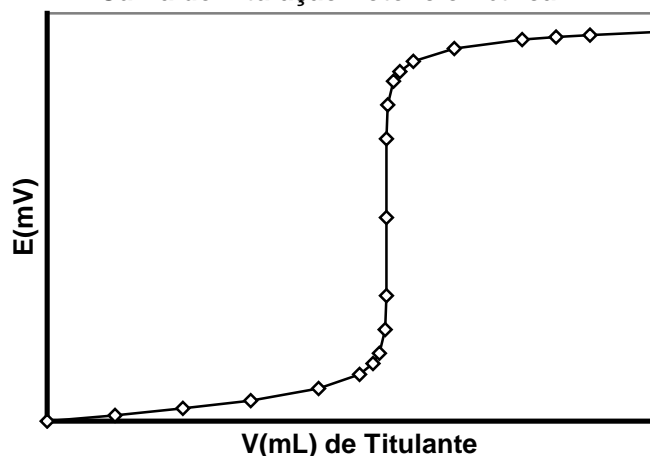
Para construir o gráfico da derivada primeira, temos que obter uma nova série de pontos a partir dos valores de  $E$  e  $V$ , que virão da operação  $\Delta E/\Delta V$ , isto é, a ordenada de um ponto menos a ordenada do ponto anterior, dividida pela abcissa do mesmo ponto menos a abcissa do ponto anterior. Isto traduz o quanto a função  $E(V)$  variou entre cada ponto. Obtém-se assim uma nova ordenada que deve ser plotada contra a mesma abcissa. Isto dá origem a uma nova série de dados.

Como exemplo, vê-se abaixo o gráfico de uma titulação de uma solução de  $\text{Fe}^{+2}$  feita com uma solução-padrão de dicromato de potássio<sup>26</sup>.

**Titulação Potenciométrica**



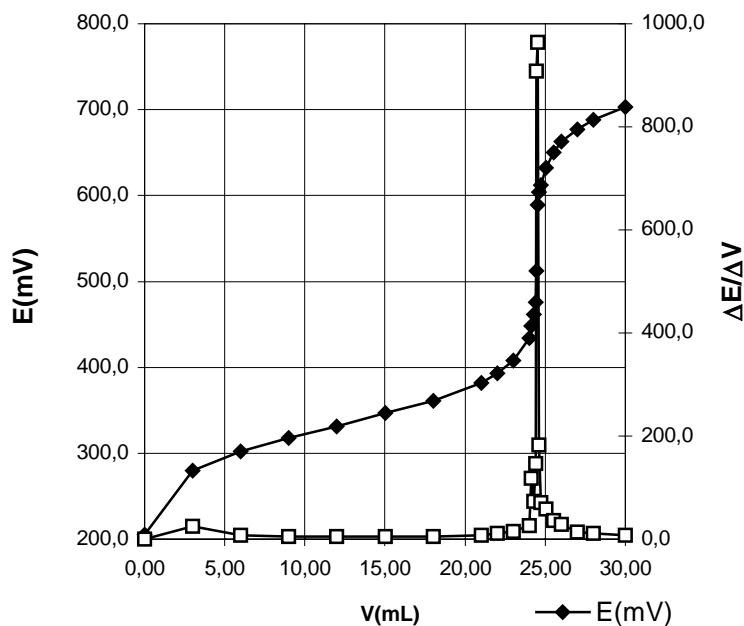
**Curva de Titulação Potenciométrica**



<sup>26</sup> Neste caso, como o próprio meio já fornece um potencial que muda com a concentração, pois temos uma reação de oxirredução, o eletrodo indicador é somente um fio de platina que, por ser um metal nobre, não é atacado.

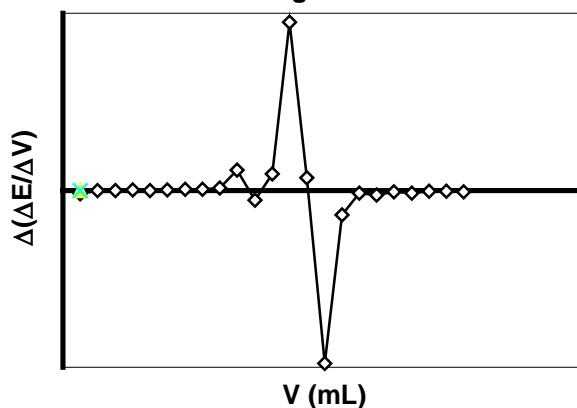
V(mL)	E(mv)	$\Delta E/\Delta V$
0,00	205,0	-
3,00	279,5	24,8
6,00	302,3	7,6
9,00	317,9	5,2
12,00	331,5	4,5
15,00	346,5	5,0
18,00	361,3	4,9
21,00	382,0	6,9
22,00	392,8	10,8
23,00	408,0	15,2
24,00	433,8	25,8
24,12	448,0	118,3
24,30	461,3	73,9
24,40	476,0	147,0
24,44	512,3	907,5
24,52	589,4	963,8
24,60	604,0	182,5
24,72	612,5	70,8
25,06	632,5	58,8
25,54	650,0	36,5
26,00	663,0	28,3
27,00	677,0	14,0
28,00	688,0	11,0
30,00	703,3	7,6

**Dados Experimentais da Titulação do Fe(II) pelo Dicromato**

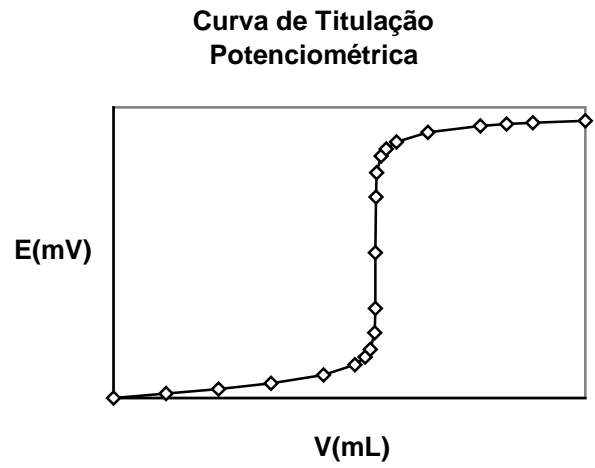
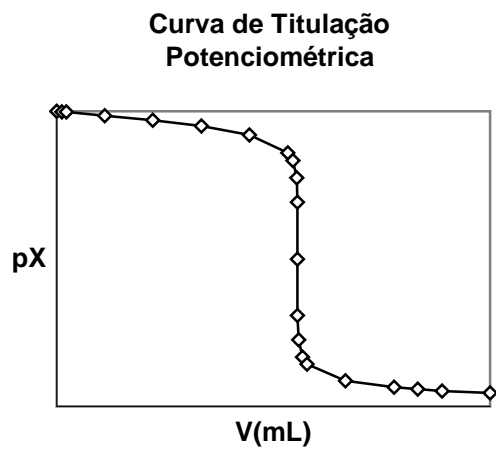


Além disso, pode-se obter a 2ª derivada fazendo uma operação semelhante. Nesse caso, apenas subtrai-se a ordenada de um ponto da ordenada do ponto anterior, fazendo-se a operação  $\Delta(\Delta E/\Delta V)$ . A nova ordenada é também plotada contra a abscissa V(mL). Nesse caso, a própria curva obtida corta, no eixo das abscissas, o volume que corresponde ao ponto final da titulação.

**Gráfico da Segunda Derivada**



Os cálculos para esse tipo de gráfico podem ser feitos tanto com  $\Delta E$ , como com pX, já que existe uma correspondência direta entre essas unidades. É só ter atenção para os casos em que o gráfico com  $\Delta E$ , pela troca de sinal, é simétrico ao de pX, o que não altera o ponto final da titulação:



A inversão da curva ocorrerá na titulação de cátions, onde fator de resposta tem sinal negativo e o potencial diminui conforme aumenta pX.

## EXERCÍCIOS

1) As leituras ao lado foram obtidas para a titulação potenciométrica de um ácido fraco monoprotico por uma solução de NaOH 0,100 N:

Trace os gráficos de pH  $\times$  V (mL), da 1ª derivada e da 2ª derivada e estabeleça qual o valor do pH no ponto de equivalência, o volume de NaOH correspondente e qual a constante de ionização do ácido, sabendo que a alíquota titulada foi de 25,00 mL.

V (mL)	pH
0,00	2,90
1,00	4,00
2,00	4,50
4,00	5,05
7,00	5,47
10,00	5,85
12,00	6,11
14,00	6,60
15,00	7,04
15,50	7,70
15,60	8,24
15,70	9,43
15,80	10,03
16,00	10,61
17,00	11,30
18,00	11,60
20,00	11,96

2)Determine a normalidade do ácido usado para titular o bórax, sabendo que a massa de bórax pesada foi de 0,4895 g.

V (mL)	pH
0,00	9,25
5,00	9,04
10,06	8,82
14,92	8,55
17,42	8,38
19,82	8,16
22,04	7,83
23,00	7,61
23,58	7,38
23,90	7,20
24,02	7,11
24,12	7,01
24,22	6,88
24,32	6,73
24,38	6,64
24,42	6,56
24,48	6,46
24,54	6,21
24,68	5,91
24,70	5,77
24,78	5,49
24,84	4,66
24,88	4,64
24,92	4,44
25,02	3,92

3)Sabe-se que a tabela de dados e o gráfico da titulação de  $\text{Fe}^{+2}$  por dicromato mostrados no texto desse tópico referem-se a uma solução de dicromato 0,100 N. Calcule a porcentagem de  $\text{FeSO}_4$  no sal, sabendo que a massa de amostra pesada foi de 1,9880 g, essa massa foi levada a 250,00 mL e a titulação foi feita numa alíquota de 50,00 mL.

4)Olhando a tabela de dados do exercício 2, podemos afirmar que só seriam necessários os dados que estão entre 24,00 mL e 25,00 mL para resolver todo o problema. Justifique.

## **BIBLIOGRAFIA**

1. Kennedy, John H., *Analytical Chemistry-Principles*, Harcourt Brace Jovanovitch, 1984.
2. Moore, Walter J., *Physical Chemistry*, Longmans Green Co., Londres, 1968.
3. Denaro, A. R., *Fundamentos de Eletroquímica*, tradução de Juergen Hlinrich Maar, Edgar Blücher Ltda., 1974.
4. Pecksok, R. L. & Shields, L. D., *Modern Methods of Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, 1968.
5. Musakin, A. P., Irapovski, A. I., Shaikind, S. P., Efros, S. M., *Problemas y Ejercicios de Análisis Cuantitativo*, Editorial Mir, Moscou, 1976.
6. Saw Yer, D. T. & Roberts, J. L., *Experimental Eletrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, 1974.
7. Gonçalves, M. L., *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1980.
8. *Dean-Lange's Handbook of Physical Chemistry*.
9. Palmer, W.G., *Experimental Physical Chemistry*, Cambridge University Press, 1941.
10. Burmistrova, O. A., Karapetiants, M. J., Kavetnikov, E. V., Kudriashov, I. V., Kiseliova, E. V., Starostenko, E. P., Jachatuvian, O. V., *Praticas de Quimica Fisica*, tradução de M. Kra-Murza, Editorial Mir, Moscou, 1977.
11. Bueno, W. A., Degréve, L., *Manual de Laboratório de Físico-Química*, McGraw-Hill do Brasil, 1980.
12. Cooper, T. G., *The Tools of Biochemistry*, John Wiley & Sons, 1977.
13. Bates, R. G., *Determination of pH*, John Wiley & Sons, 1973.
14. Durst, R. A., Ion Selective Electrodes, Spec. Public. 314, NBS, Washington, 1969.
15. Nóbrega, A. W., da Silva, A. M., *Química Nova*, abril, 1979, pg. 45.
16. Smith, J.S. & Manahan, S.E., *Analytical Chemistry*, 45 (1973) 836.
17. Aleixo, L. M. & Godinho, E. S., *Química Nova*, abril, 1985, pg. 113.
18. da Silva, M. C. R., *Química Nova*, 13 (1990) 164.
19. Martin, C. R., & Freiser, H., *Journal of Chemical Education*, 57 (1980) 513.

- 20.Fricke, G. H. & Kuntz, M.J., *Journal of Chemical Education*, 54 (1977) 517.
- 21.Lamb, R.E., Natusch, D.F.S., O'Reilly, J. E., Watkins, N., *Journal of Chemical Education*, 50 (1973) 433.
- 22.Gran, G., *Analytica Chimica Acta*, 206 (1988) 111.
- 23.Lima, L. F. C. & Machado, A. A. S. S., *Química Nova*, 10 (1987) 137.
- 24.Koryta, J., *Analytica Chimica Acta*, 206 (1988) 48.
- 25.Truman, S.L., Capuccino, C.C., *Journal of Chemical Education*, 52 (1975) 247.
- 26.Westcott, C. C., *pH Measurements*, Academic Press, 1978.
- 27.Pranitis, D. M., Diaz, M. T., Meyerhoff, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 23 (1992) 163.
- 28.Lurie, J., *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir Publishers, Moscou, 1975.
- 29.Durst, R., *Journal of Chemical Education*, 44 (1967) 175.
- 30.McMillan, G., *Chemical Engineering Progress*, 10 (1991) 30.
- 31.Koryta, J. & Stulík, K., *Ion-Selective Electrodes*, 2<sup>a</sup> edição, Cambridge University Press, 1983.
- 32.Notas do Curso de Eletroquímica, ministrado na ETFQ-RJ por Barcia, O. E., 1993.
- 33.Vesely, J. & Stulik, K., *Analytica Chimica Acta*, 73 (1974) 157.
- 34.Meites, L. & Thomas, H. C., *Advanced Analytical Chemistry*, Mcgraw-Hill, 1958.
- 35.Koryta, J., *Analytica Chimica Acta*, 329 (1972) 61.
- 36.Koryta, J., *Analytica Chimica Acta*, 1 (1977) 91.
- 37.Koryta, J., *Analytica Chimica Acta*, 1 (1988) 111.
- 38.Koryta, J., *Analytica Chimica Acta*, 1 (1982) 139