



Potenciometria

Vinícius Queiroz Dias





1 O que é?

A potenciometria é um método analítico baseado em medições com um potenciômetro, componente eletrônico com resistência elétrica ajustável, de potenciais elétricos com o objetivo de obter informações químicas acerca de um determinado analito.

Como o potenciômetro possui resistência elétrica ajustável, visando manter a integridade da amostra, as medidas são feitas sob alta resistência, baixa corrente, para que a composição do sistema não mude durante a medição.

O operador irá medir a diferença de potencial elétrico entre um eletrodo indicador, que contém o analito, e um eletrodo de referência, cujo o potencial é constante. Basicamente, o elemento galvânico formado pelos eletrodos pode ser representado da seguinte forma;

Eletrodo de referência || Eletrodo indicador

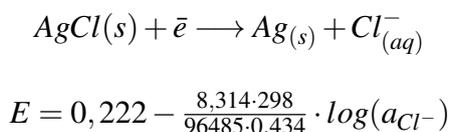
1.1 Eletrodos de referência

Como discutido anteriormente, o eletrodo de referência mantém constante o seu potencial elétrico e, portanto, a sua composição, segundo a equação de Nernst. Adiante, serão comentados alguns eletrodos de referência importantes;

OBS: O potencial de eletrodo não refere-se a uma escala absoluta, mas, sim, a um valor relativo ao eletrodo padrão de hidrogênio.

1.1.1 Eletrodo Prata-Cloreto de prata

O compartimento contém o eletrodo, a placa de prata em contato com o AgCl, imerso em uma solução saturada de AgCl e KCl. Como a concentração de cloreto na solução é diferente de 1 molar (atividade não-unitária), o potencial de eletrodo deve ser encontrado pela equação de Nernst.



O valor experimental para o potencial de eletrodo do eletrodo prata-cloreto de prata é 0,197V.

As medições são realizadas em um único compartimento, contendo ambos os eletrodos, indicador e de referência. Para isso, o eletrodo é construído em um tubo de vidro;



Figura 1: Eletrodo prata-cloreto de prata

1.2 Eletrodo de calomelano

Trata-se de uma mistura de mercúrio e cloreto de mercúrio (I) em contato por uma junção com uma solução saturada de KCl. Da mesma forma, o potencial de eletrodo deve ser calculado a partir da equação de Nernst, já que o sistema não se encontra sob as condições de atividades unitárias;



$$E = 0,241 - \frac{8,314 \cdot 298}{96485 \cdot 2 \cdot \log(e)} \cdot \log(a_{Cl^-}^2)$$

O valor experimental para o potencial de eletrodo do eletrodo de calomelano é 0,241V.

O eletrodo de calomelano também é utilizado sob a forma de tubo;

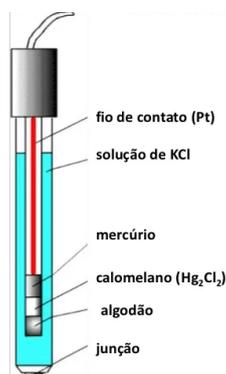


Figura 2: Eletrodo de calomelano

1.3 Eletrodo padrão de hidrogênio

Consiste em uma placa de platina imersa em solução pH = 0 sob atmosfera de hidrogênio a 1 bar;

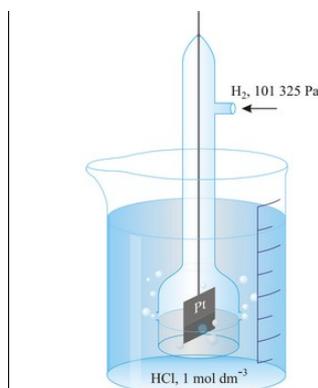
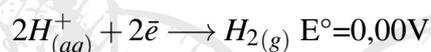


Figura 3: Eletrodo padrão de hidrogênio

Como as espécies envolvidas estão sob condições padrão, o potencial de eletrodo é o definido por convenção, 0,00V;



Apesar de ser o eletrodo de referência fundamental, raramente é utilizado no laboratório, pois é difícil de ser preparado e inconveniente de ser usado.

2 Eletrodos indicadores

Diferente dos eletrodos de referência, o potencial desses eletrodos responderá à atividade do analito na amostra. Essa resposta é fornecida pelo potencial da célula eletroquímica, obtido pelo potenciômetro. A seguir, serão discutidos os dois tipos de eletrodo indicador;

2.1 Eletrodo metálico

Considere o seguinte elemento galvânico:



A diferença de potencial entre os eletrodos pode ser facilmente calculada pela equação a seguir;

$$E = (0,799 - 0,241) - 0,05916 \cdot \log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right)$$

Ou seja, o valor obtido pelo potenciômetro fornece diretamente o valor da concentração de íons prata na solução.

Esse resultado não é exclusivo para prata, e pode ser aplicado de forma satisfatória para alguns outros metais, como o Cu, Zn, Cd e Hg, assim como para reações redox homogêneas, como $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$;

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



2.2 Eletrodos íon-seletivos

Em contraste com os eletrodos metálicos, os eletrodos íon-seletivos não envolvem processos redox, mas, sim, uma diferença de potencial desenvolvida através de uma membrana que se liga seletivamente ao analito.

2.2.1 Diferença de potencial do eletrodo íon-seletivo

A diferença de potencial desenvolvida na membrana está associada ao **potencial de junção**, provocado pela separação das cargas na superfície da membrana. Além disso, está também associado à diferença de potencial a atividade do analito na amostra e na solução interna do eletrodo. Com base nessas considerações, demonstra-se que:

$$E = cte. + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln(a_0)$$

Em que z é igual à carga do íon e a_0 é a atividade do analito na amostra.

Admitindo o eletrodo real a 25°C e reescrevendo a equação, obtemos:

$$E = cte. + \beta \cdot \frac{0,05916}{z} \cdot \log(a_0)$$

O coeficiente β é denominado de "eficiência eletromotriz".

Apesar da grande generalização que essa equação proporciona, ela não considera a presença de íons interferentes, pois uma membrana real não responde a um só íon. É o coeficiente de seletividade que indica a "preferência" da membrana;

$$k_{A,X} = \frac{a_{A,0}}{a_{X,0}^{z_A/z_X}}$$

Onde z_i representa o valor da carga do analito e $a_{A,0}$ e $a_{X,0}$ representam as atividades de A e X, respectivamente, que provocam a mesma resposta no eletrodo.

Assim, obtemos a equação geral para a diferença de potencial do eletrodo íon-seletivo;

$$E = cte. + \beta \cdot \frac{0,05916}{z_A} \cdot \log(a_A + \sum k_{A,X} \cdot a_X)$$

Em que a_A e a_X representam as atividades dos íons presentes na amostra. Veja que o somatório leva em consideração a presença de múltiplos íons interferentes.

2.2.2 Eletrodos de estado sólido

Classificam-se em eletrodos de estado sólido aqueles em que a membrana é um cristal inorgânico.

Um exemplo desse tipo de eletrodo é o de fluoreto, que utiliza cristais de LaF_3 dopados com Eu^{2+} ;

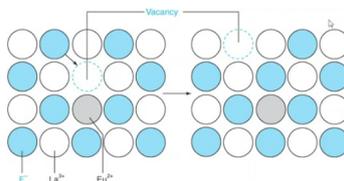


Figura 4: Membrana sólida

2.2.3 Eletrodos de base líquida

Classificam-se em eletrodos de base líquida aqueles em que a membrana está saturada com um trocador de íons seletivo para o analito.

2.2.4 Eletrodo de vidro (pHmetro)

Utilizado para medir o pH de soluções aquosas, nada mais é que um eletrodo íon seletivo para H^+ .



Figura 5: pHmetro

O equipamento fornece uma diferença de potencial. Por se tratar de um eletrodo íon seletivo, aplica-se a seguinte equação:

$$E = cte. + 0,05916 \cdot \log(a_{H^+}) = cte. - 0,05916 \cdot pH$$

Ou seja, o aparelho fornece diretamente o valor do pH da solução analisada.



Calibração do pHmetro

Antes de ser utilizado, o eletrodo de vidro deve ser calibrado. Para isso, usam-se duas ou mais soluções-tampão padrão tal que o pH da amostra esteja contido na faixa de pH escolhida para a calibração.

Dispondo de duas soluções-tampão, a equação da reta $E(pH)$ é:

$$\frac{E - E_{p1}}{pH - pH_{p1}} = \frac{E_{p2} - E_{p1}}{pH_{p2} - pH_{p1}}$$

Erros na medida do pH

1. Erro padrão: a medida do pH nunca será mais exata que o padrão disponível, o que confere um erro absoluto dentro de 0,01 unidade de pH.
2. Erro do sódio: quando a concentração de H^+ é muito baixa, menor que a de Na^+ , o eletrodo responde aos íons sódio e o pH medido é menor que o verdadeiro.
3. Erro ácido: Em meio fortemente ácido, o pH medido é menor que o verdadeiro, pois existe uma saturação de íons H^+ na membrana.

