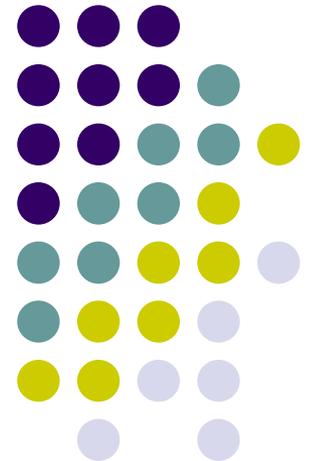


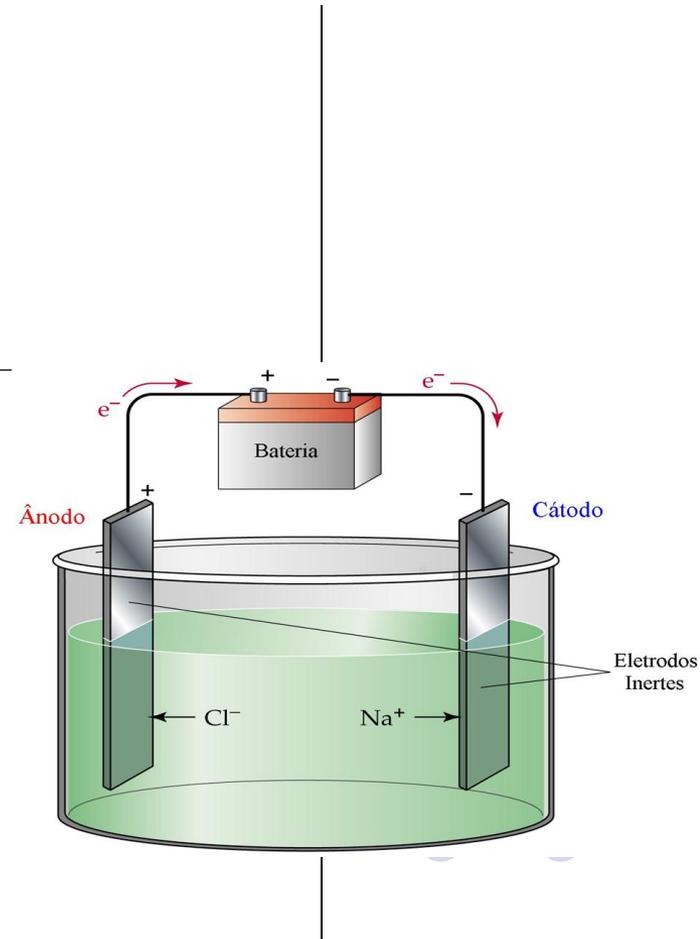
Química Analítica Instrumental

Eletrólise e coulometria

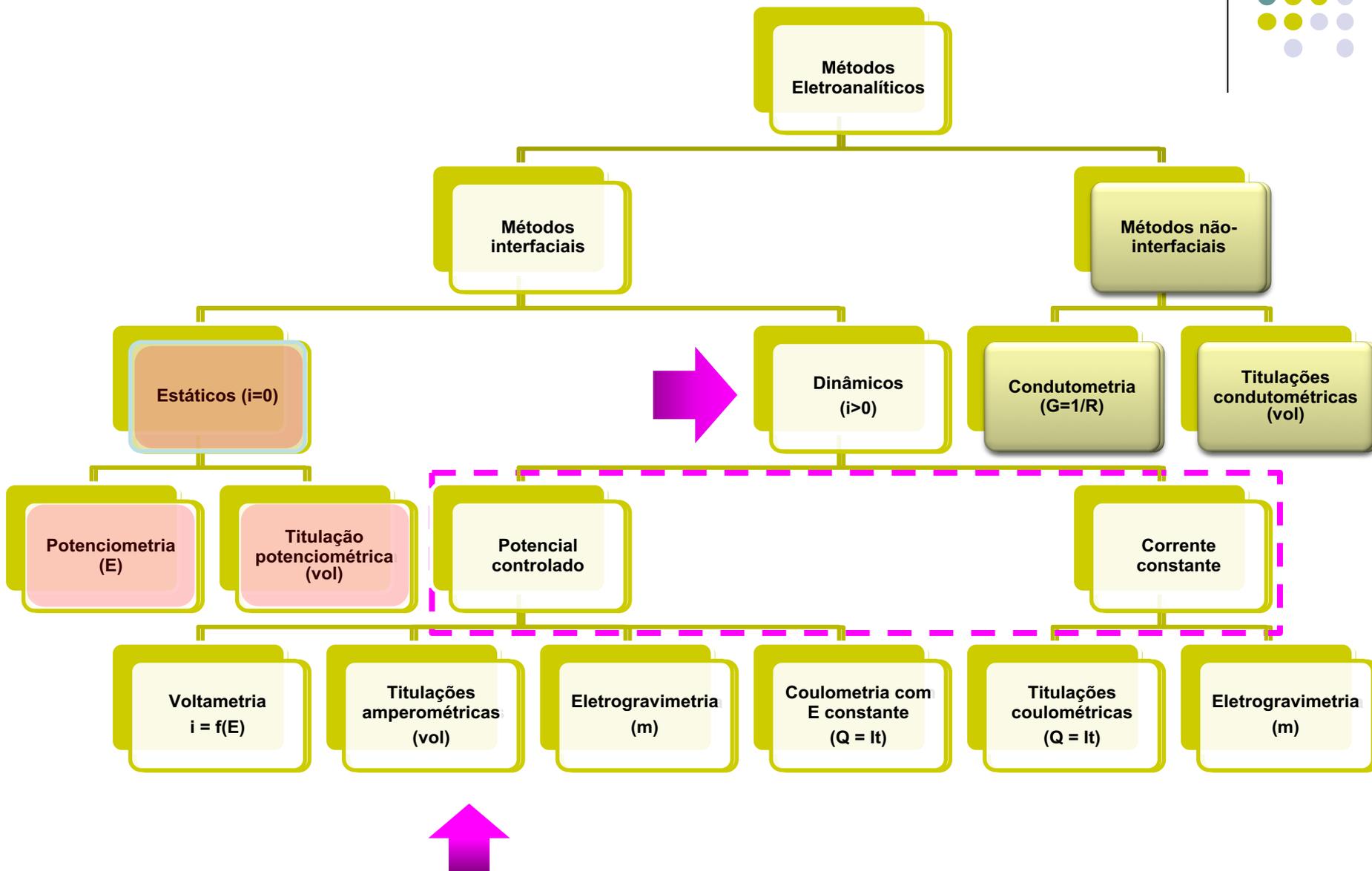


Eletrólise- Eletrogravimetria- coulometria

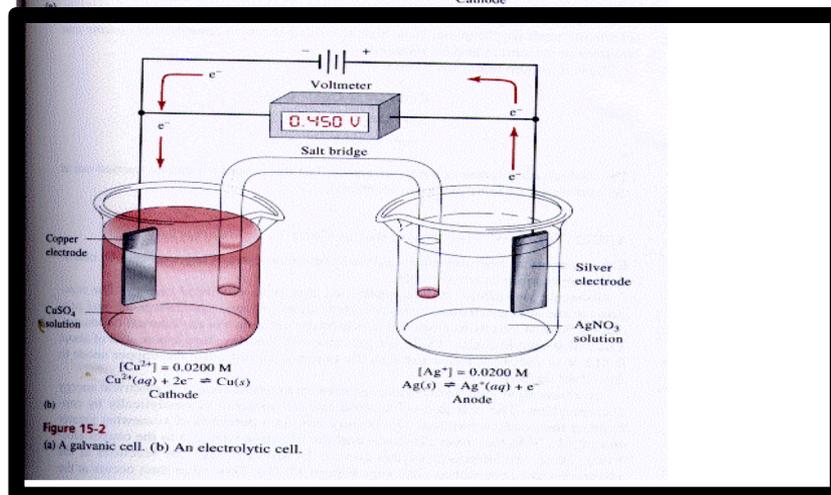
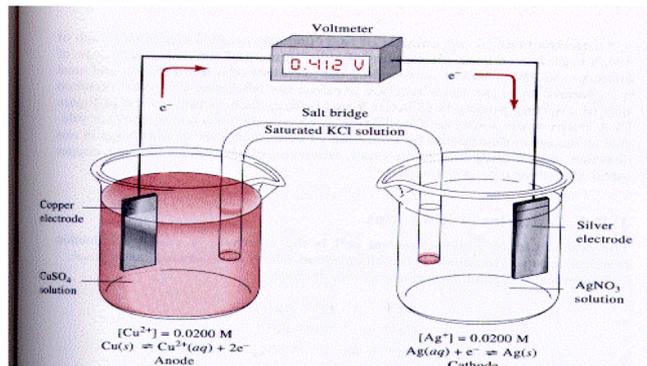
1. Introdução: definição técnica
2. Tipos de eletrólise
3. Controle de corrente
4. $I_{\text{constante}}$: Descrição célula
5. Controle de potencial
6. Célula para controlar potencial
7. Vantagens e desvantagens de
8. controle de corrente e Potencial



Química Eletroanalítica



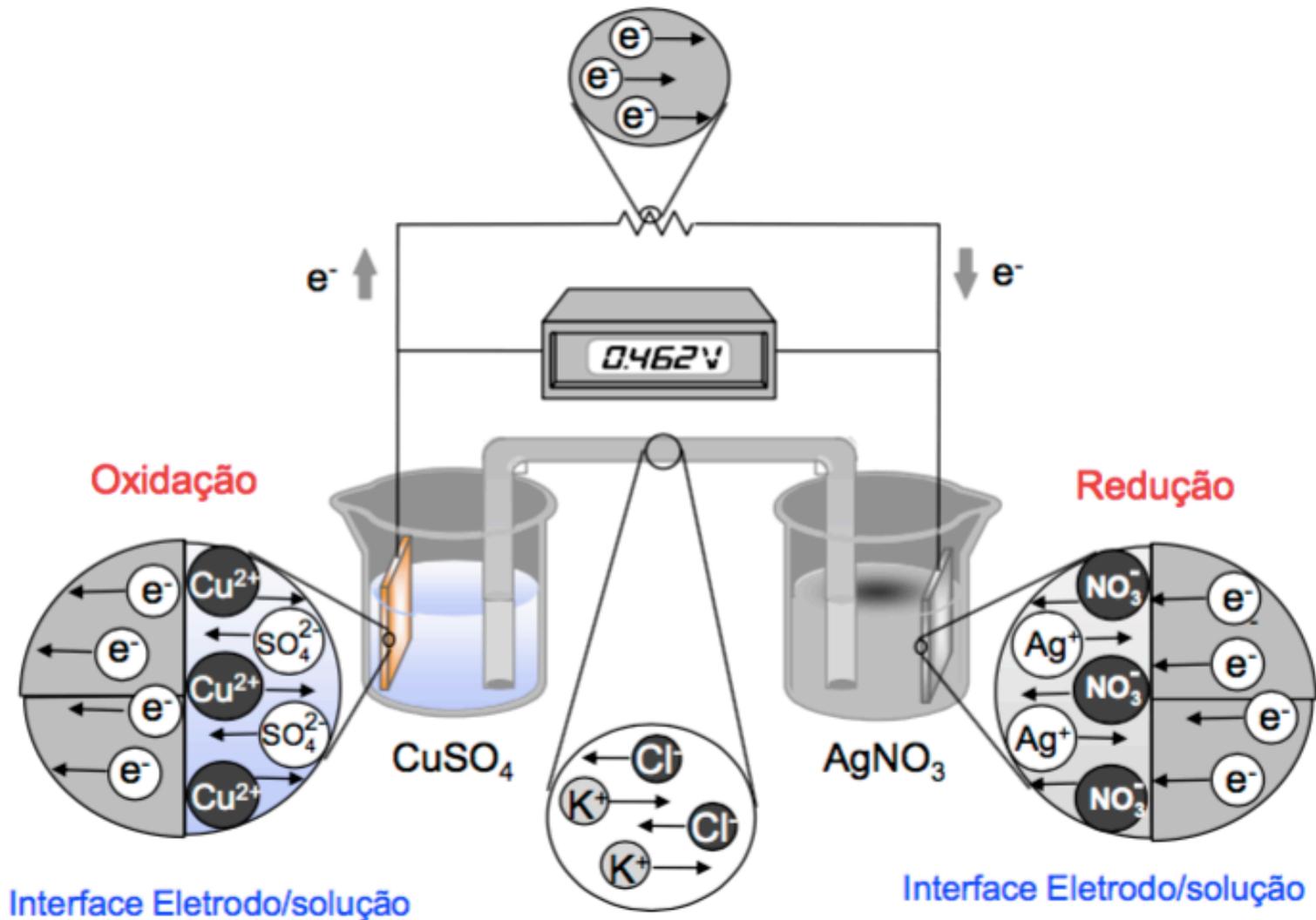
DEFINIÇÃO:



TRANSFORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS POR UM PERÍODO SUFICIENTE PARA ASSEGURAR SUA CONVERÇÃO QUANTITATIVA A UM NOVO ESTADO DE OXIDAÇÃO.

Aplicar corrente ou E → forçar a reação ocorrer

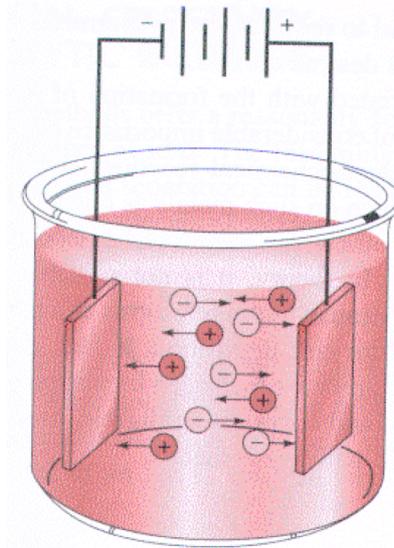
Célula Eletroquímica - Movimento de cargas



- $t = 0 \rightarrow (1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ A}^+)$
- $t = 1 \text{ hora ?}$

eletrólise é aplicada para remoção quantitativa de um ou mais íons na solução

• Ao passar corrente em uma célula, por um período de tempo grande, a concentração inicial da solução irá mudar.



Eletrólise \rightarrow mudança na composição da solução/análise destrutiva da amostra.

Eletrólise x Eletrogravimetria x Coulometria



- Eletrólise:

- Quebra ou separação de espécies e transformação (reação) por ação da eletricidade - f.e.m.. A reação ocorre na superfície de um eletrodo (no cátodo - reação catódica ou no ânodo - reação anódica). São reações não espontâneas que ocorrem de modo inverso ao das células galvânicas.

- Eletrogravimetria:

- Reação eletródica com obtenção de um produto sólido que pode ser quantificado através da medição da massa.

- Coulometria:

- Reação eletródica com a formação de um produto, sólido ou não, que será quantificado mediante à medida da corrente elétrica consumida em um determinado tempo - CARGA.

Eletrólise – Processo não espontâneo

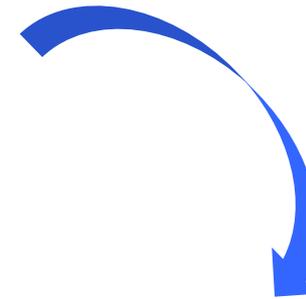
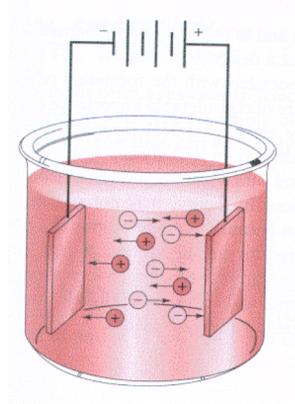


- A eletrólise é amplamente utilizada comercialmente para produzir coberturas metálicas atraentes para objetos - **ELETRODEPOSIÇÃO**:
 - para-choques de caminhões - cromagem;
 - talheres - recobertos com prata;
 - joias e semi-joias, que podem ser recobertas com vários metais preciosos;
 - Oscar: brintânio (liga de estanho, cobre e antimônio) recoberto de cobre, níquel, prata e finalmente ouro.
- A eletrólise é usada para obtenção de metais (Na, K, Mg, Al) ou de não metais (Cl, F) a partir de sais de ocorrência natural.
- A eletrólise tem uso em química analítica?
 - Sim! São vários métodos eletroanalíticos quantitativos.

Aplicações da eletrólise I-cte



Como determinar a concentração da espécie



Coulometria

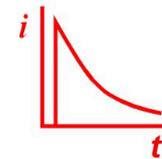
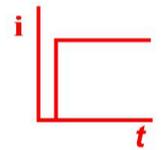
$$m = QM / nF$$

$$Q = it$$

Para uma corrente constante

$$Q = \int_0^t i dt$$

Para uma corrente variável (E const.)



Histórico



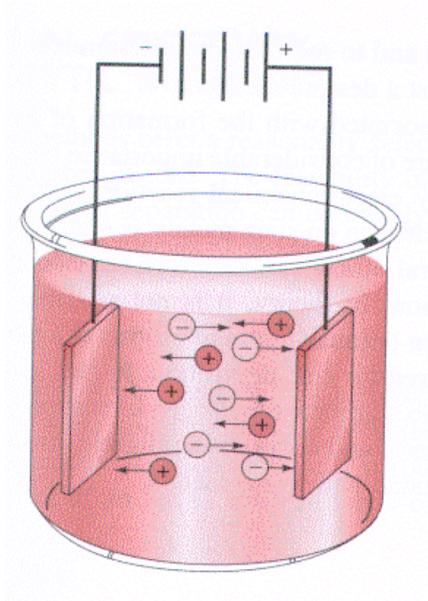
- André Marie Ampère (1775-1836), matemático e físico francês:
 - Primeiro a aplicar a matemática em estudos com corrente elétrica;
 - Definiu uma corrente positiva como sendo o sentido do fluxo de cargas positivas, embora hoje saibamos que são os elétrons quem carregam a corrente em metais.
- A unidade de corrente elétrica é Ampere (A), em homenagem a ele.
- O fluxo de corrente no tempo define a quantidade de carga - Q , cuja unidade é o Coulomb (C), em homenagem ao físico francês Charles Augustin de Coulomb (1736 - 1806). $Q = \int i dt$ ou $Q = i t$

Eletrogravimetria e Coulometria

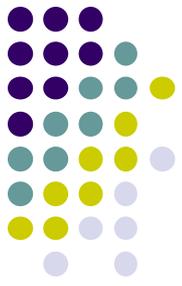


- São métodos eletroanalíticos quantitativos:
 - Diferentemente do potenciométrico, são métodos eletrolíticos, com uma corrente líquida e uma reação líquida de célula.
- A eletrogravimetria e a coulometria são métodos correlatos nos quais a eletrólise é realizada por um tempo suficiente para assegurar a oxidação ou redução completa do analito a um produto de composição conhecida.
 - Na eletrogravimetria, o objetivo consiste em se determinar a quantidade de analito presente por meio da sua conversão eletrolítica a um produto que é pesado na forma de um depósito sobre um dos eletrodos.
 - Em procedimentos coulométricos, estabelecemos a quantidade de analito pela medida da quantidade de carga elétrica necessária para convertê-lo completamente a um dado produto.

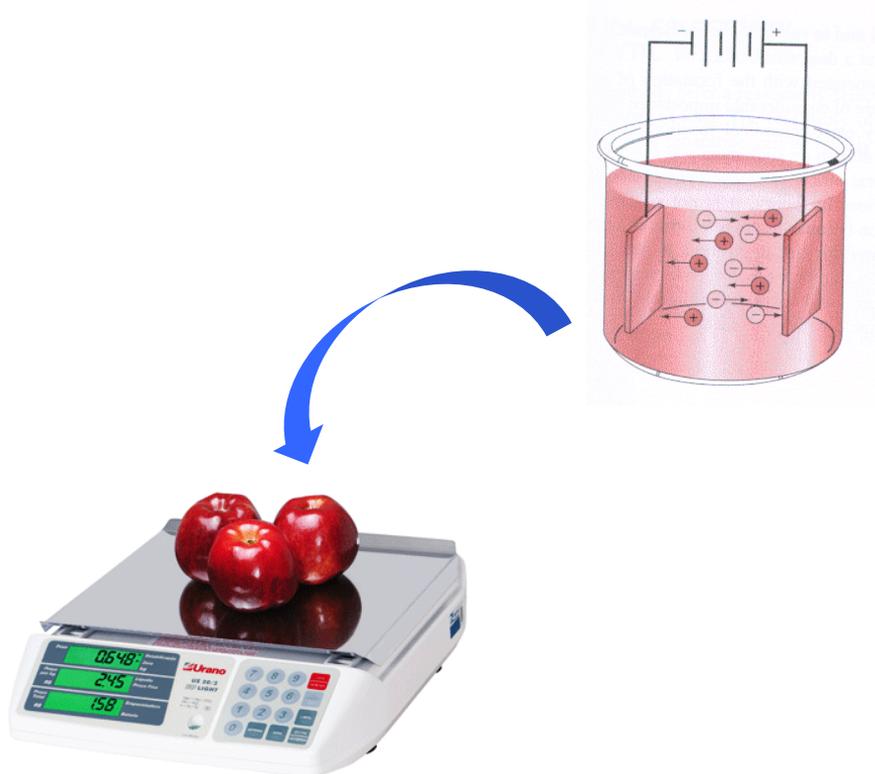
Eletrogravimetria e Coulometria

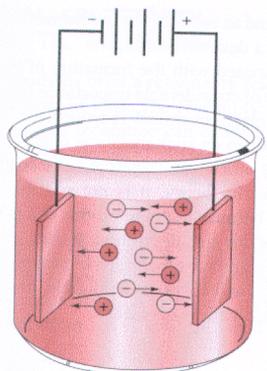


A eletrogravimetria e a coulometria são moderadamente sensíveis e estão entre as técnicas mais exatas e precisas disponíveis aos químicos.



A eletrogravimetria não requer calibrações preliminares contra padrões químicos porque a relação funcional entre a grandeza medida e a concentração do analito pode ser estipulada a partir da teoria e dados de massa atômica.



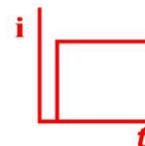


Coulometria

$$m = \frac{QM}{nF}$$

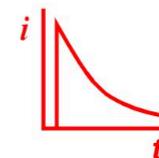
$$Q = it$$

Para uma corrente constante



$$Q = \int_0^t i dt$$

Para uma corrente variável (E const.)

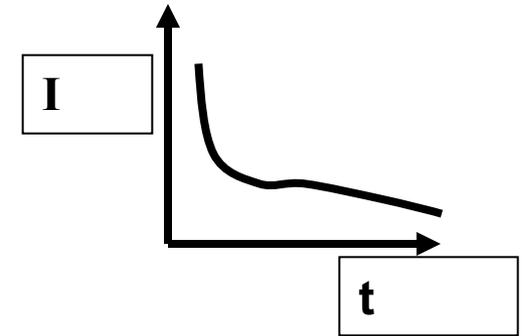
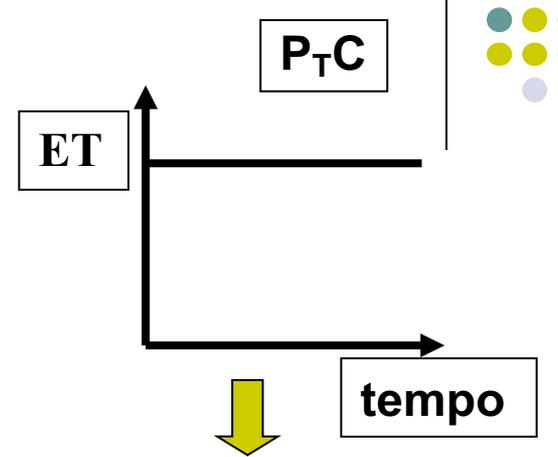
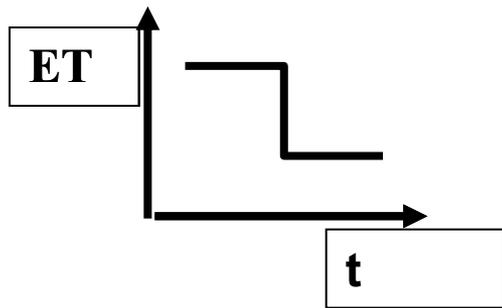
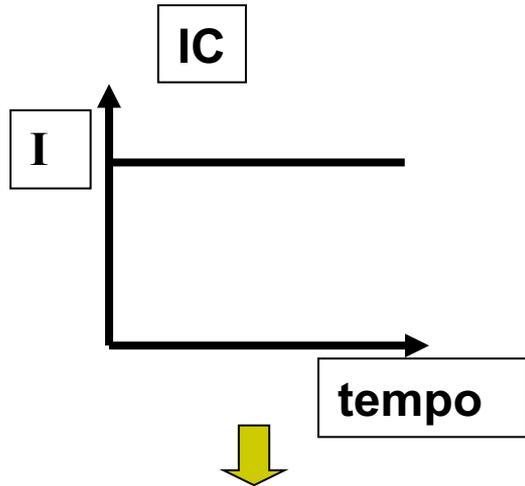


Na coulometria mede-se a quantidade de eletricidade requerida para reduzir ou oxidar, em uma célula eletrolítica, a substância de interesse.

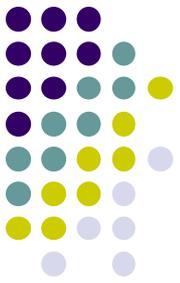
$$m = \frac{QM}{nF}$$

$Q = i \times t$; $F = 96487$ coulombs; $M =$ massa molar da substância; $n = n^\circ$ de elétrons

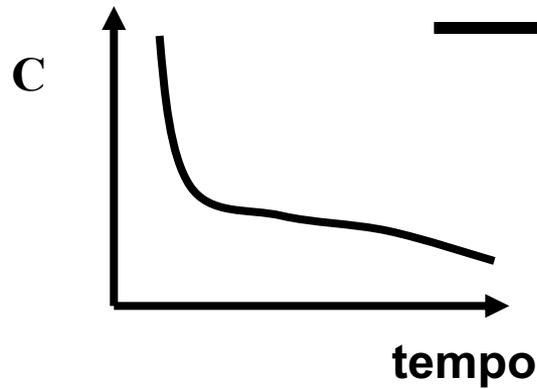
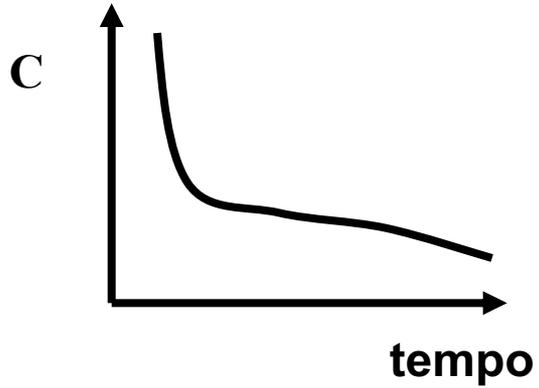
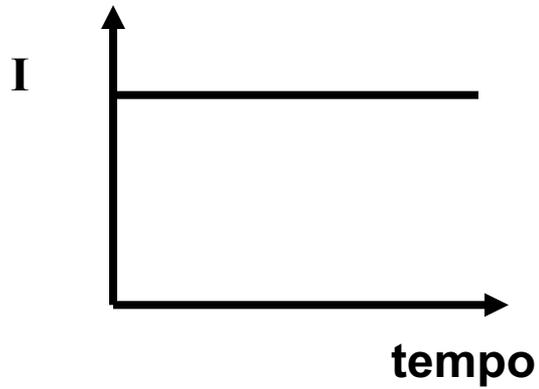
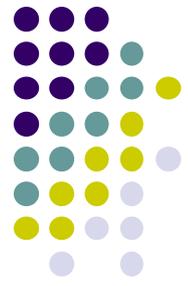
Tipos de controle:



- corrente constante \rightarrow IC
- \rightarrow potencial trabalho cte $\rightarrow P_T C$



IC: célula



ECC

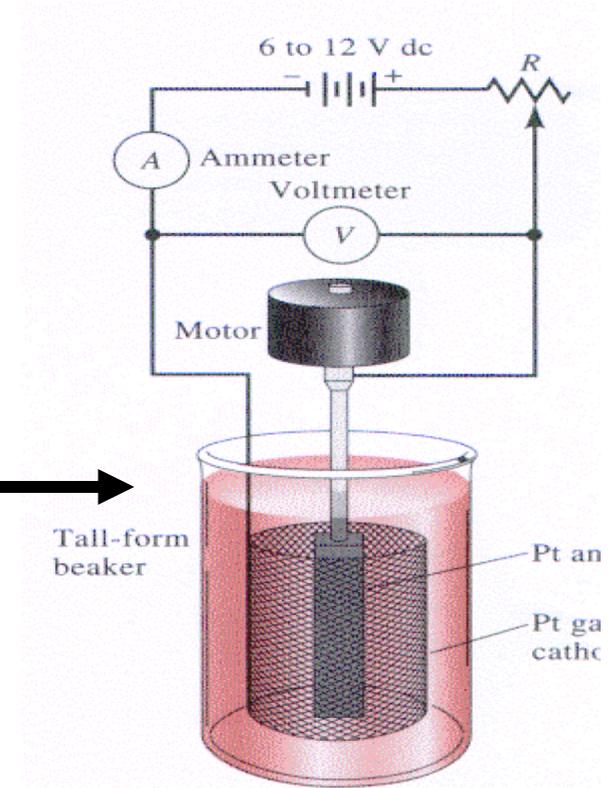


Figure 20-5
Apparatus for the electrodeposition of metals without cathode-potential control.

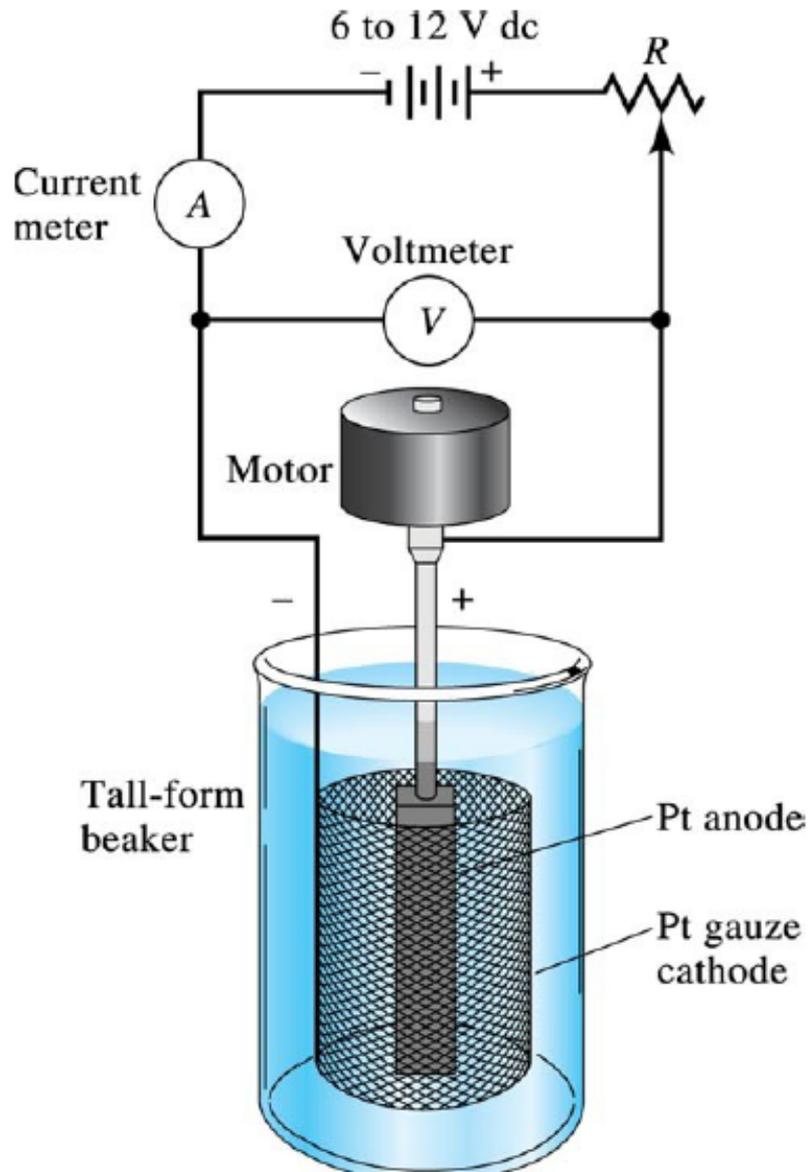
eletrogravimetria



- Objetivo: Aplicar E ou I → determinar massa de um sólido aderido no eletrodo (Pt)

$$\text{Massa do depósito} = \text{m. cátodo depois electrólise} - \text{m. cátodo antes electrólise}$$

Eletrogravimetria



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



Início da eletrólise de Cobre

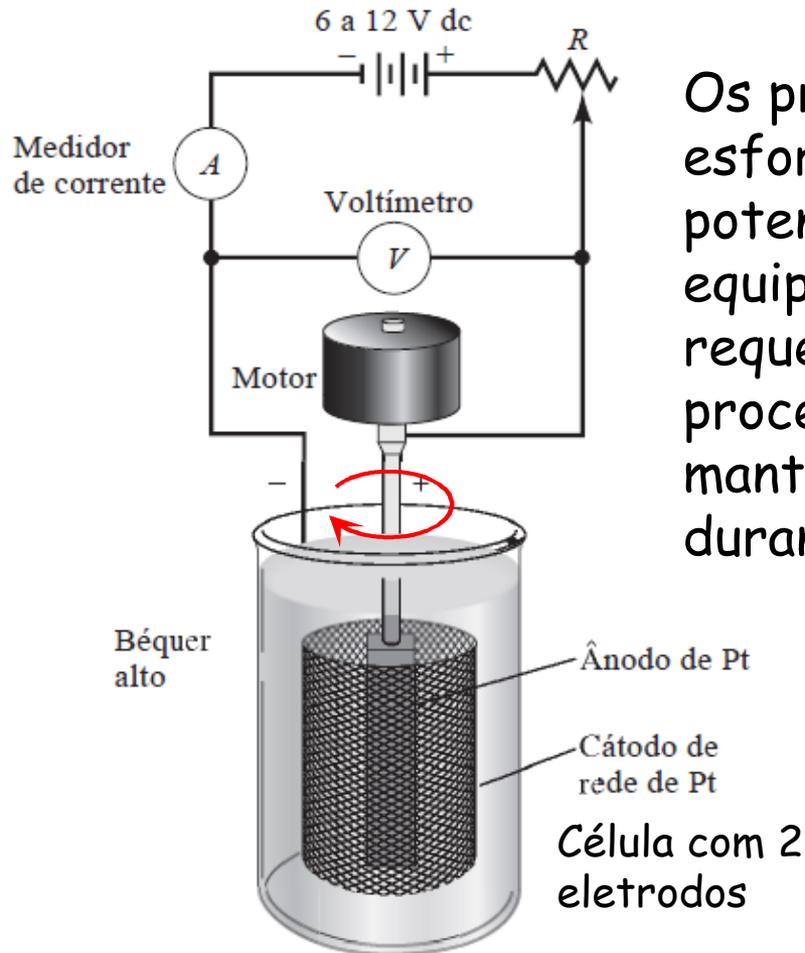


Fim da eletrólise de cobre

Eletrogravimetria



• Corrente constante

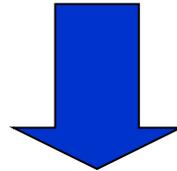


Os procedimentos eletrolíticos nos quais nenhum esforço é realizado no sentido de controlar o potencial do eletrodo de trabalho utilizam equipamentos simples e de baixo custo e requerem pouca atenção do operador. Nesses procedimentos, o potencial aplicado à célula é mantido em um nível mais ou menos constante durante a eletrólise.

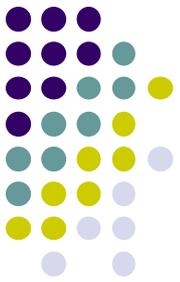
O processo deve ser realizado sob agitação constante para garantir um depósito homogêneo e aderente

A corrente é mantida constante durante todo o tempo do experimento.

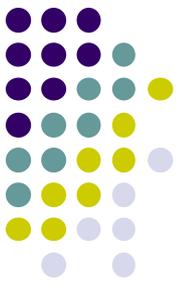
Tipo mais simples de aparelhagem usado principalmente para galvanoplastia e recobrimento de peças metálicas com o metal para dar acabamento, dureza, proteção anódica.



- **Aplica-se corrente constante até que todo o material tenha sido consumido.**



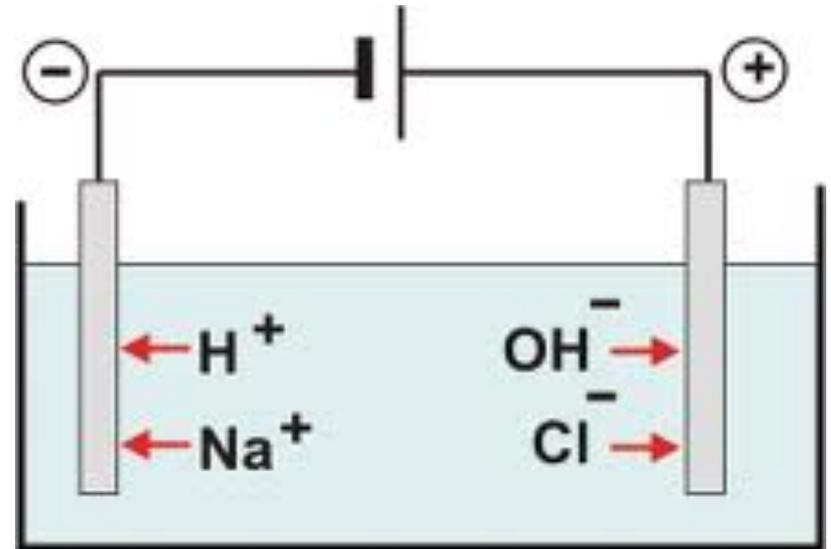
Aparelhagem para ECC.



- Fonte de corrente constante. (bateria com um potenciômetro)
- Célula eletroquímica
- Eletrodo de trabalho + eletrodo auxiliar.
- (sistema de 2 eletrodos)

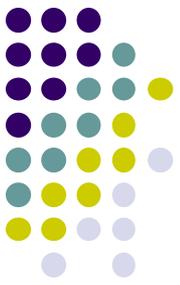


Qual corrente aplicar para ocorrer a eletrólise?

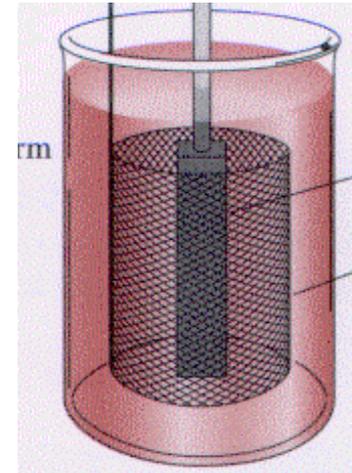


Corrente suficiente para ocorrer a reação de interesse

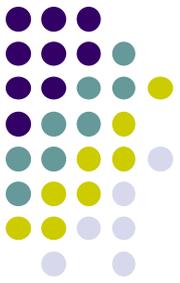
materiais para eletrólise/eletrogravimetria



- **Platina:** fácil manuseio, fácil pesagem (eletrogravimetria); bastante resistente a ataques químicos e a oxidantes.
- Eletrodo na forma de rede facilita vazão da solução.



Vantagens do eletrodo de rede



A superfície do eléctrodo é maior, o que acelera a electrólise e diminui a sobretensão de concentração.

A homogeneização da solução através da rede é mais fácil.

Os depósitos são mais compactos e aderentes, correndo menor risco de se desagregarem quando da sua lavagem e secagem.

Os depósitos são uniformemente distribuídos por toda a superfície do eléctrodo.

eletrogravimetria

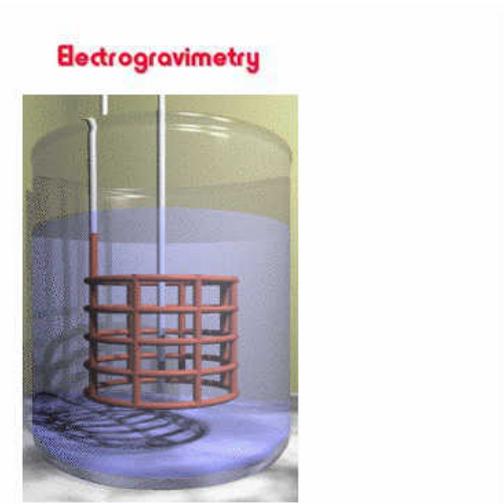
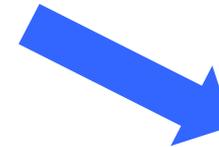
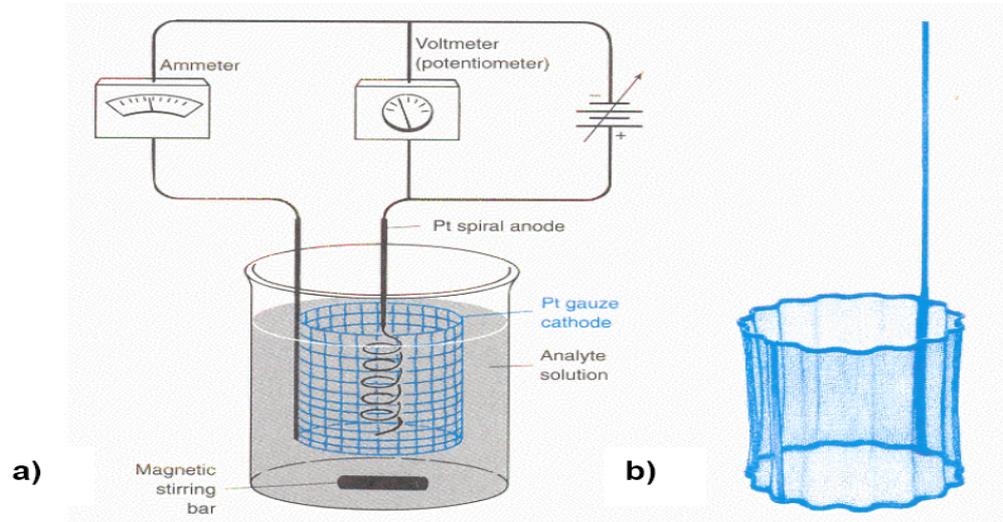
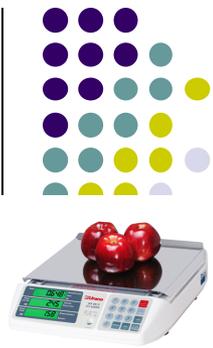


Fig. 4.3 – a) *Aparelho para electrólise sem controle de potencial.*
b) *Eléctrodo cilíndrico de rede de Pt*



Passos de análise:

➤ 1- O eletrodo de Pt é limpo, seco, e determinado a massa

2- O eletrodo é colocado no sistema e aplica-se corrente/ potencial constante

3- O analito é depositado no eletrodo

4- O eletrodo é removido, levado a peso constante e determinada a massa final



CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS DEPÓSITOS METÁLICOS para fins quantitativos

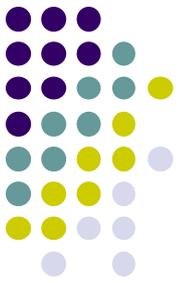


O depósito deve ser:

puro, aderente ao eletrodo,
compacto e uniformemente
distribuído

Depósitos indesejáveis:
esponjosos, escamosos ou
irregulares

Corrente constante



- **Vantagem** → fácil automação

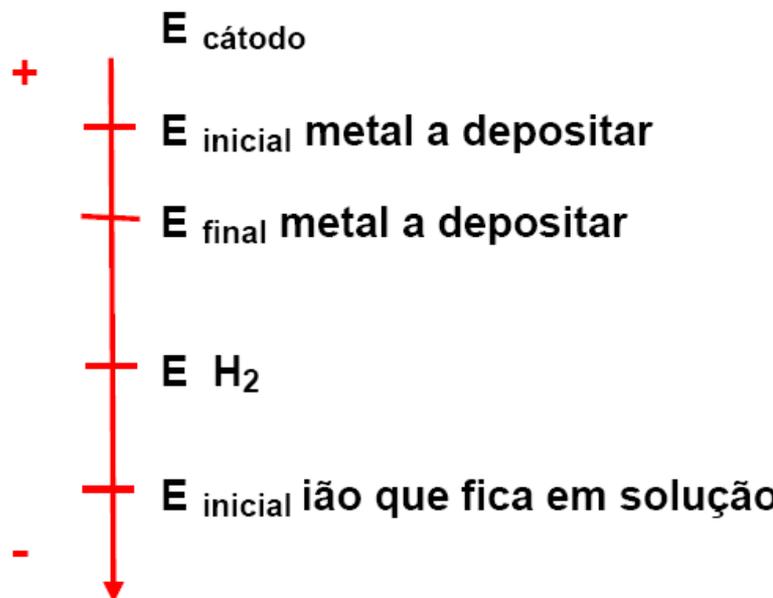
- **Desvantagem da técnica** → não é seletiva se houver mais de uma substância presente irá depositar no cátodo.

Em uma mistura com Cobre e chumbo: os dois metais podem ser determinados por eletrogravimetria?



[metais] = 0,1 M

Determinação quantitativa = 99,99% ou 1 parte em 10.000





$$[\text{Cu}^{+2}]_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{Dep. Quantitativa} \rightarrow [\text{Cu}^{+2}]_{\text{final}} = 10^{-5} \text{ M}$$

$$E = 0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{10^{-5}}$$

$$E = 0.189 \text{ V}$$



Chumbo começa a depositar em:



$$E = -0.126 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.1}$$

$$E = -0.156 \text{ V}$$

REDUÇÃO



-0,156 V

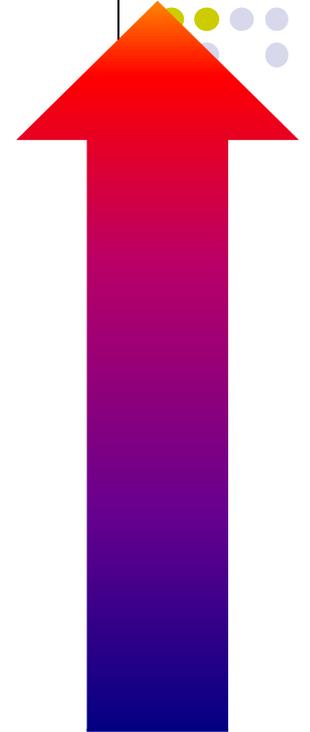
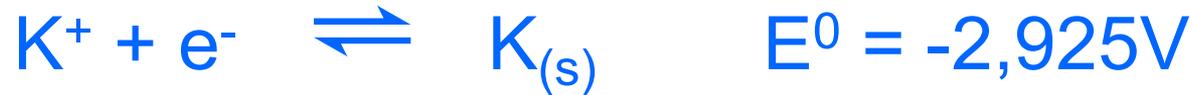
Pb

0,189

Cobre

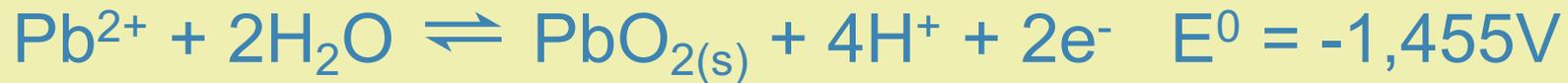
A separação é possível → obs: Não foi feito nenhum cálculo do sobrepotencial

Reações Catódicas

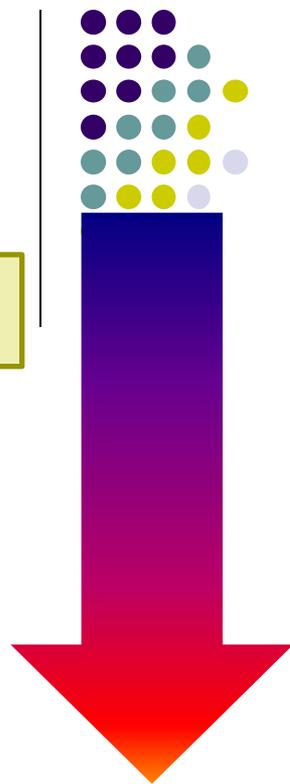


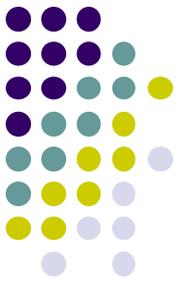
Quando há vários íons (cátions) metálicos ou não, as reações catódicas ocorrem em ordem decrescente dos seus potenciais catódicos, ou seja, dos mais positivos aos mais negativos

Reações Anódicas



As reações anódicas ocorrem em ordem crescente dos seus potenciais anódicos, ou seja, dos mais negativos aos mais positivos





Mistura cobre e prata

$[Ag^+] [Cu^{++}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

- Deposição de cobre

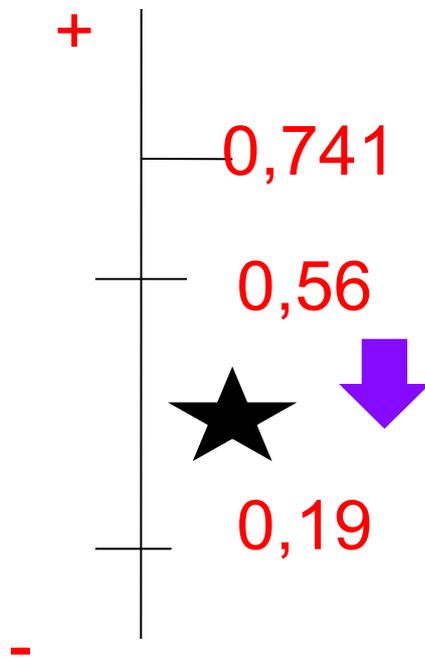
- $E_f = 0,189 \text{ V}$

$E_o \text{ prata} = 0,80$

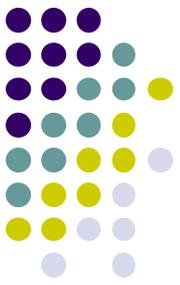
- Deposição da prata

- $E = 0,80 - 0,059 \log (1/0,1)$

- $E_{dep} = 0,741 \text{ V}$

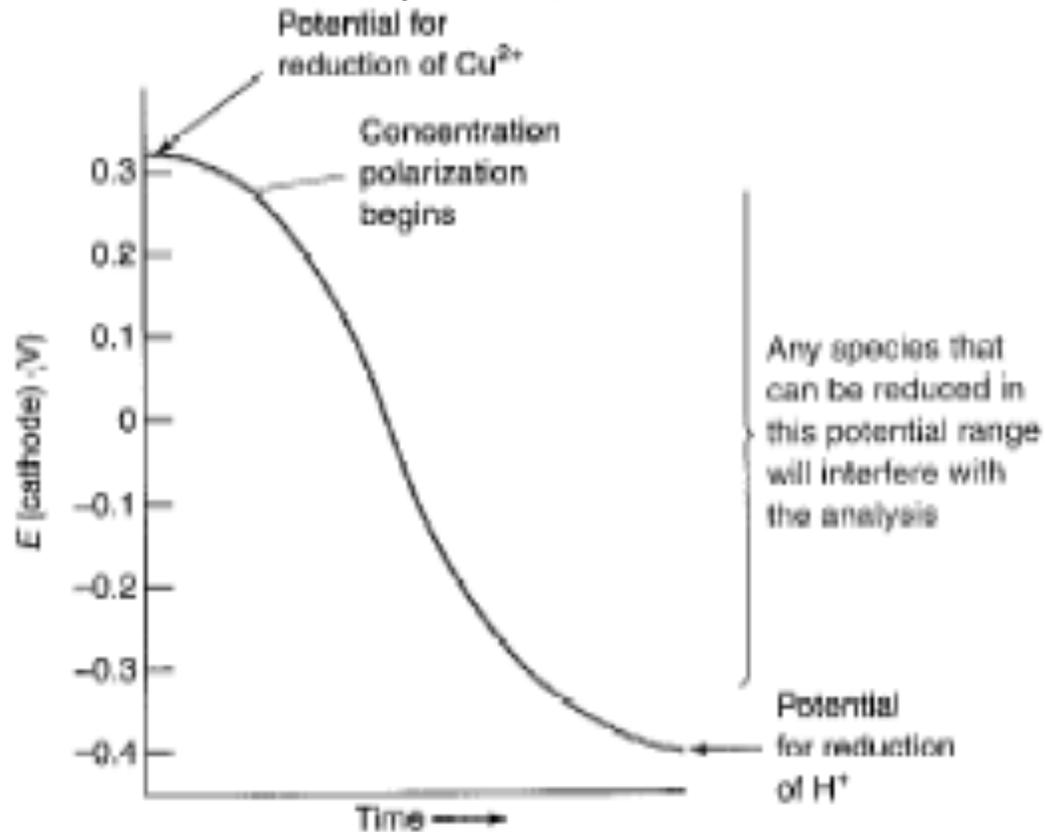


O potencial de redução da prata é mais positivo que o cobre portanto irá depositar primeiro a prata para depois começar depositar o cobre - ocorrerá mistura

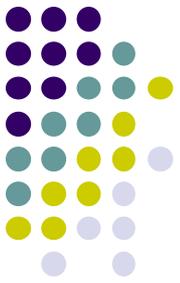


Seletividade

Como varia o potencial do ET com o tempo quando $I = cte$



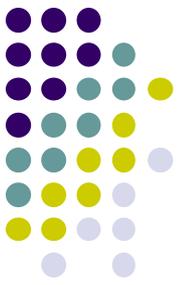
Como proceder para ter depósitos puros -com I cte?



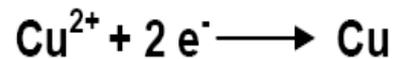
Separação de metais

1. Pode-se separar dois metais com E próximos alterando a composição do eletrólito.
 - Ex: Bi($E_{ap} = -0,09$ V) e Cu ($E_{ap} = -0.05$ V)
 - \rightarrow complexar cobre com CN \rightarrow $\text{Cu}(\text{CN})_3$ $E_{ap} = -1,05$ V

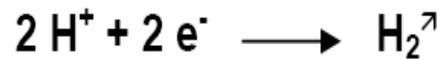
Despolarizante (NO_3^-)/tampão de potencial



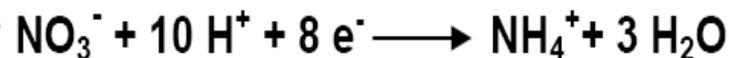
- **Exemplo** – Depósito de Cobre a partir de uma solução de íons Cu^{2+}



$$E^0_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = +0,337 \text{ V}$$



$$E^0_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = 0,000 \text{ V}$$



$$E^0_{\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+} = +0,2... \text{ V}$$

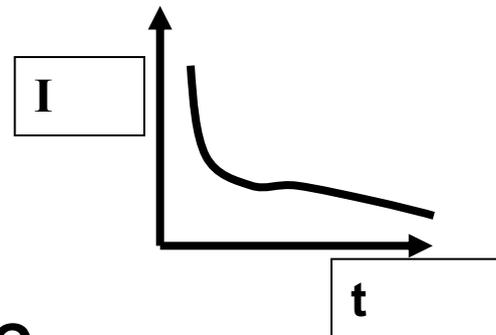
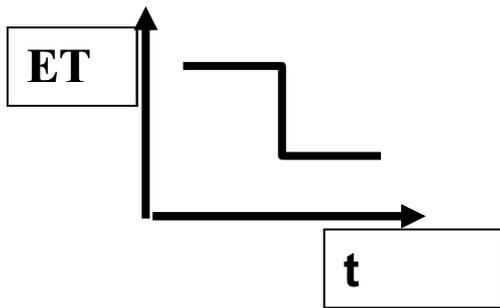
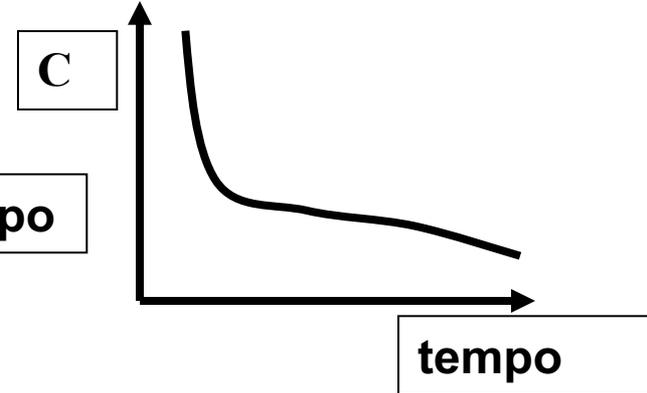
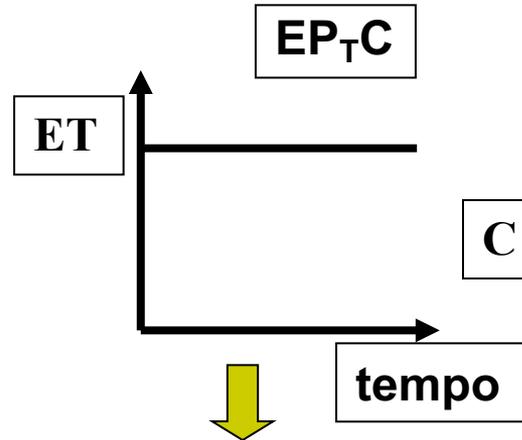
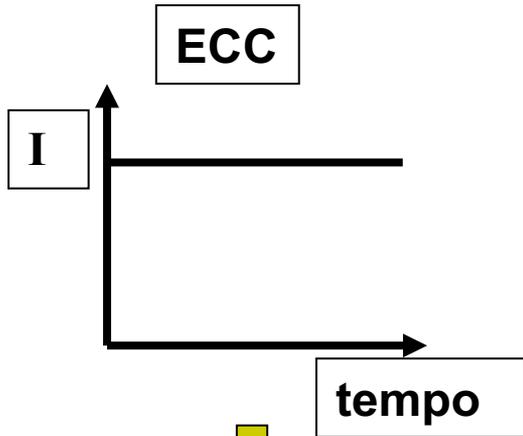
O despolarizante tem que ser escolhido com base nos potenciais normais das espécies envolvidas.



Controle de potencial

eletrólise/eletrogravimetria a
potencial do eletrodo de
trabalho constante

Tipos de Eletrólise:



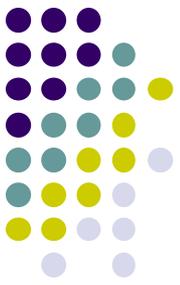
- corrente constante → ECC
→ potencial célula constante → EP_{Cel}C
- → eletrólise a potencial trabalho cte → EP_TC

Controle de potencial do ET



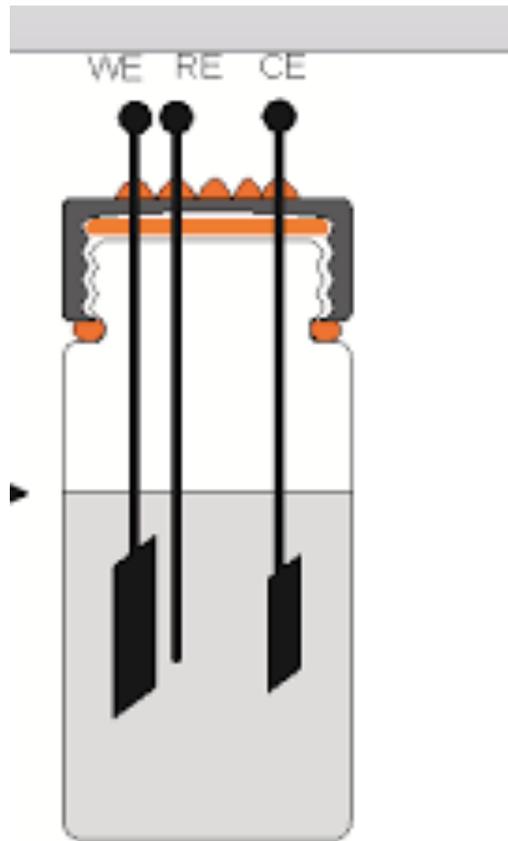
- Aplica-se **potencial externo constante** (controlado) igual ou maior ao potencial de decomposição da amostra.
- O melhor método é registrar a curva de corrente vs potencial nas condições experimentais da eletrólise e localizar o potencial a ser aplicado.

Técnica seletiva. Separa substâncias desde que $\Delta E > (118/n) \text{ mV}$.



Célula para controle de potencial

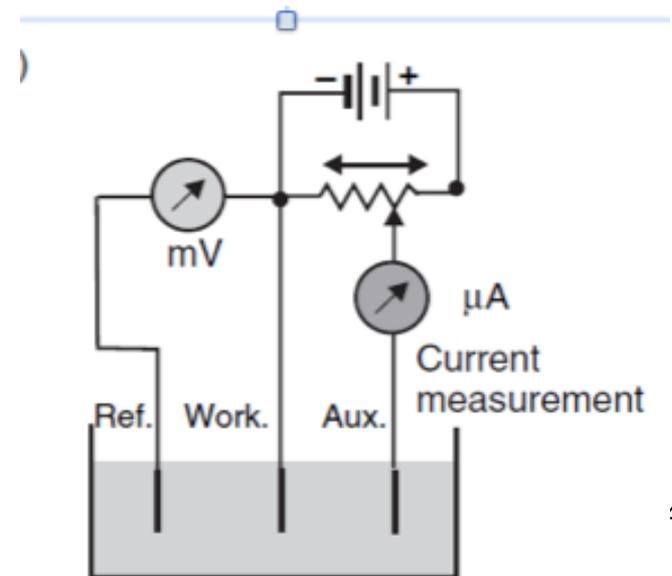
3 eletrodos:



1- eletrodo de trabalho

2- eletrodo auxiliar

3- eletrodo de referência

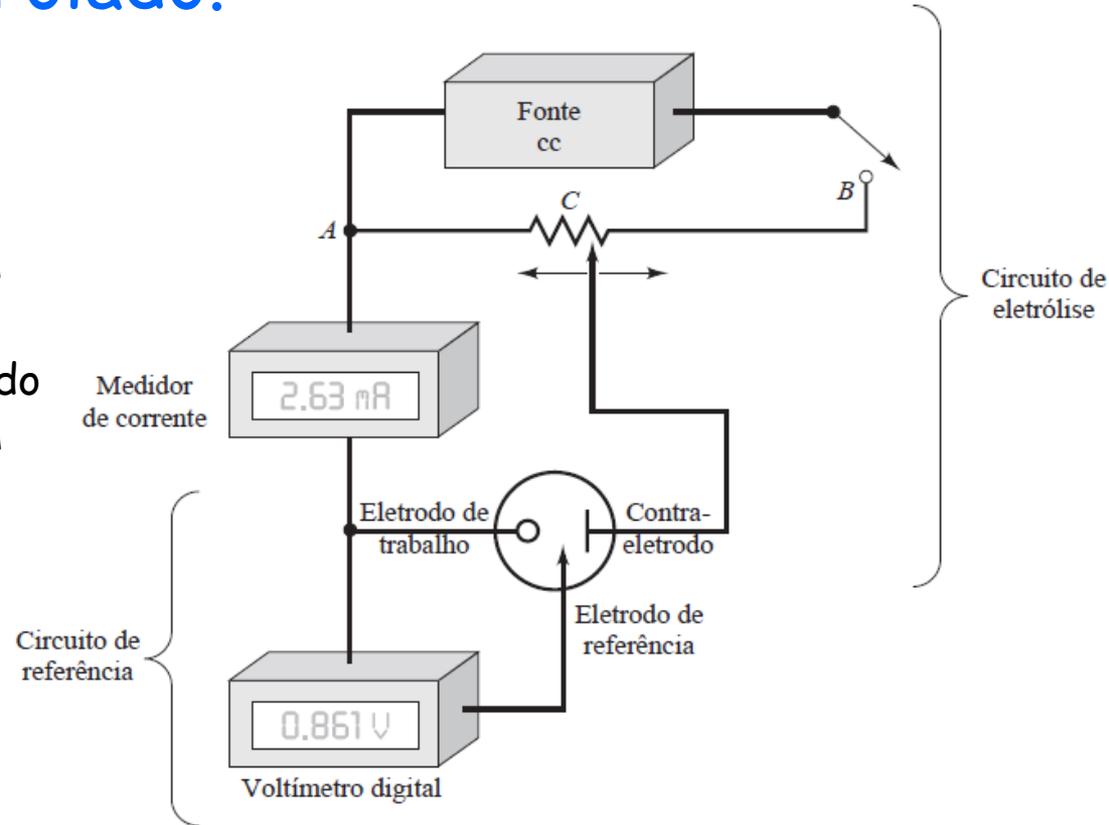
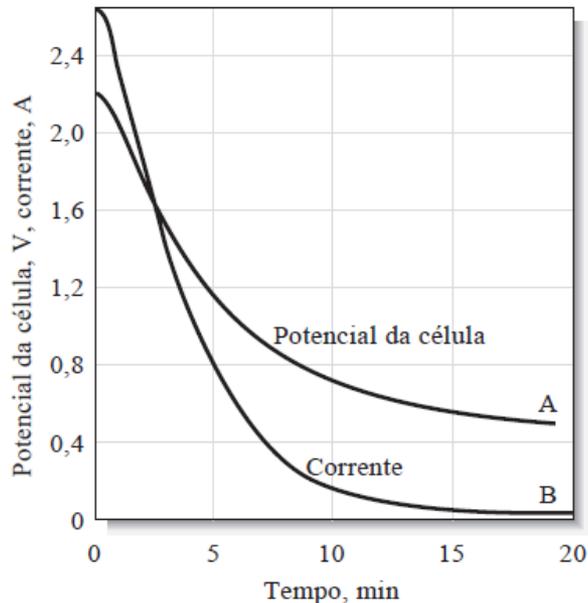


Eletrogravimetria



• Com potencial controlado.

O ajuste manual do potencial é tedioso (particularmente no início) e, acima de tudo, demorado. As eletrólises de potencial controlado modernas são realizadas com instrumentos chamados **potenciostatos**, os quais mantêm automaticamente o potencial do eletrodo de trabalho em um valor controlado em relação ao eletrodo de referência.

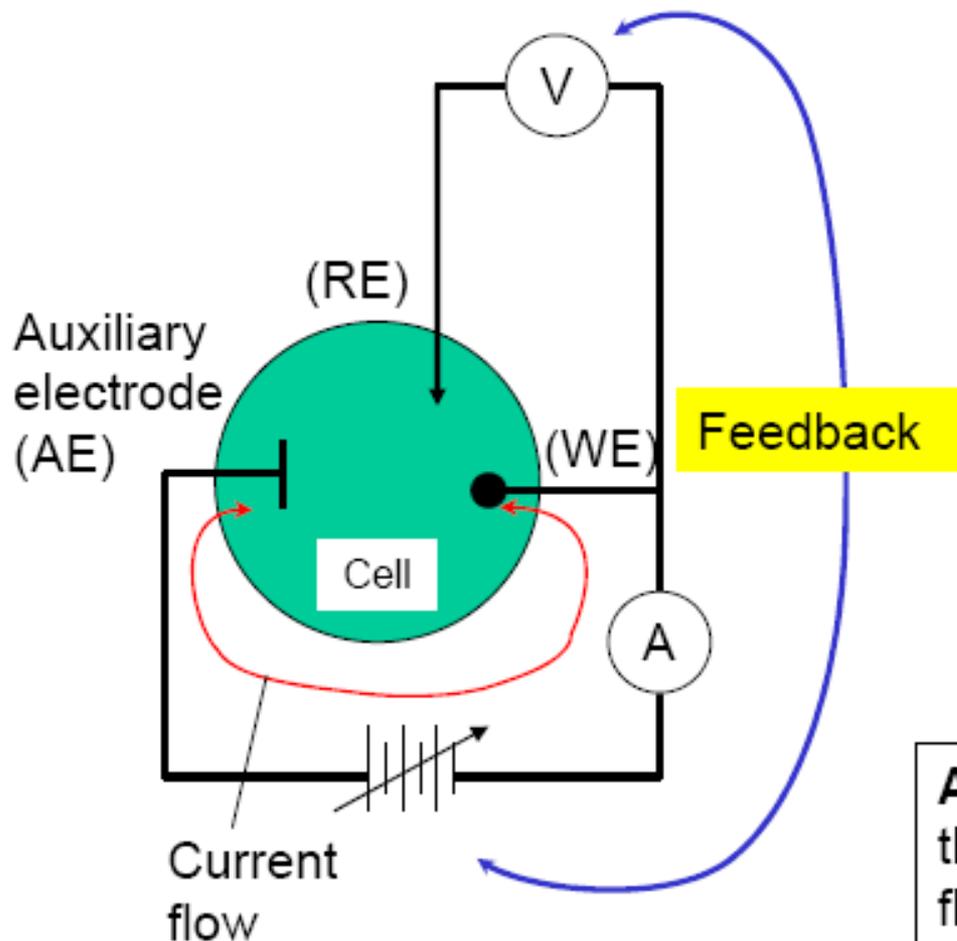


A corrente de eletrólise flui entre o eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo. O contra-eletrodo não tem efeito na reação que ocorre no eletrodo de trabalho.



Electrochemistry

Three-electrode cell



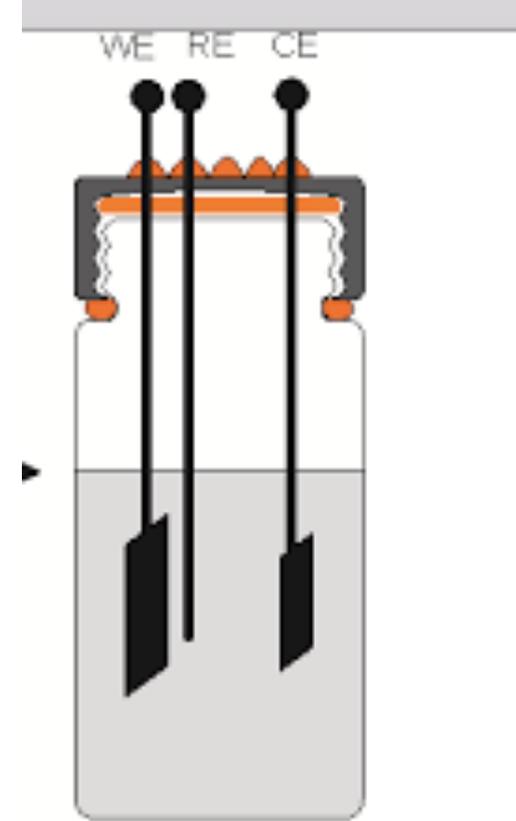
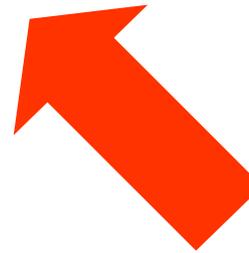
1. Apply E_{WE} relative to E_{RE} , BUT no current flows through RE!
2. Current flows equal and opposite between WE and AE
3. E_{AE} is "forced to whatever potential is required" to achieve the desired E_{WE} .

Advantage: Current does not flow through the RE!! All substantial current flow is between WE and AU.

Função do potenciostato

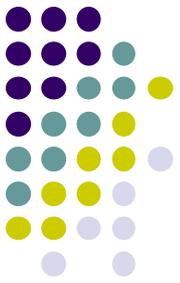
Cada vez que o potencial do cátodo diminuir esta diferença será compensada pelo potenciostato:

Qualquer diferença entre o potencial da fonte de referência e o potencial do eletrodo de trabalho/ER irá aparecer como queda de potencial (R_1). Este potencial é amplificado e controla o autotransformador (controla a corrente de eletrólise)



Ag^+	% restante	E_c/V
0,1	100	0,74
0,01	10	0,68
0,001	1	0,62
0,0001	0,1	0,56
0,00001	0,01	0,50

Técnica para trabalho EPC



- Equipamentos:
- Célula 3 eletrodos
- Potenciostato para fixar potencial
- Registrador de corrente ou carga
- Procedimento
- Introduzir o eletrólito de suporte
- Desaerar
- Eap (pré-eletrólise)
- Sem desligar equipamento adicionar analito
- Registrar I, Q e tempo



Final da eletrólise

- Considera-se uma eletrólise terminada quando:

$$I_{\text{final}} = 10^{-3} I_{\text{inicial}}$$

$$[I_{\text{inicial}}] = 10^{-3} [I_{\text{final}}]$$

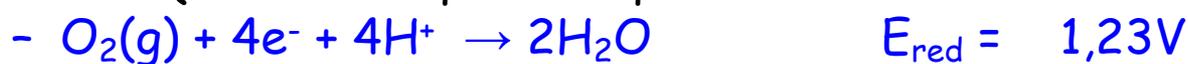


• Eletrólise em uma solução aquosa: é necessário investigar se a oxidação ou a redução ocorre com a água ou com o soluto. *A água pode ser oxidada (produzindo O_2) ou reduzida (produzindo H_2).*

• Não se pode preparar sódio metálico pela eletrólise do NaCl em água. A água se reduz com mais facilidade do que os íons Na^+ :



• E a oxidação? A oxidação da água para produzir oxigênio requer um potencial maior que a oxidação dos íons cloreto a cloro (lembra-se que tem que olhar com o sinal trocado).



Assim, a eletrólise de uma solução de NaCl produz H_2 no cátodo e Cl_2 no ânodo.

$$E_{cel} = E_{red(cátodo)} - E_{red(ânodo)} = (-0,83) - (1,36) = -2,19 V$$

Produção de cloro

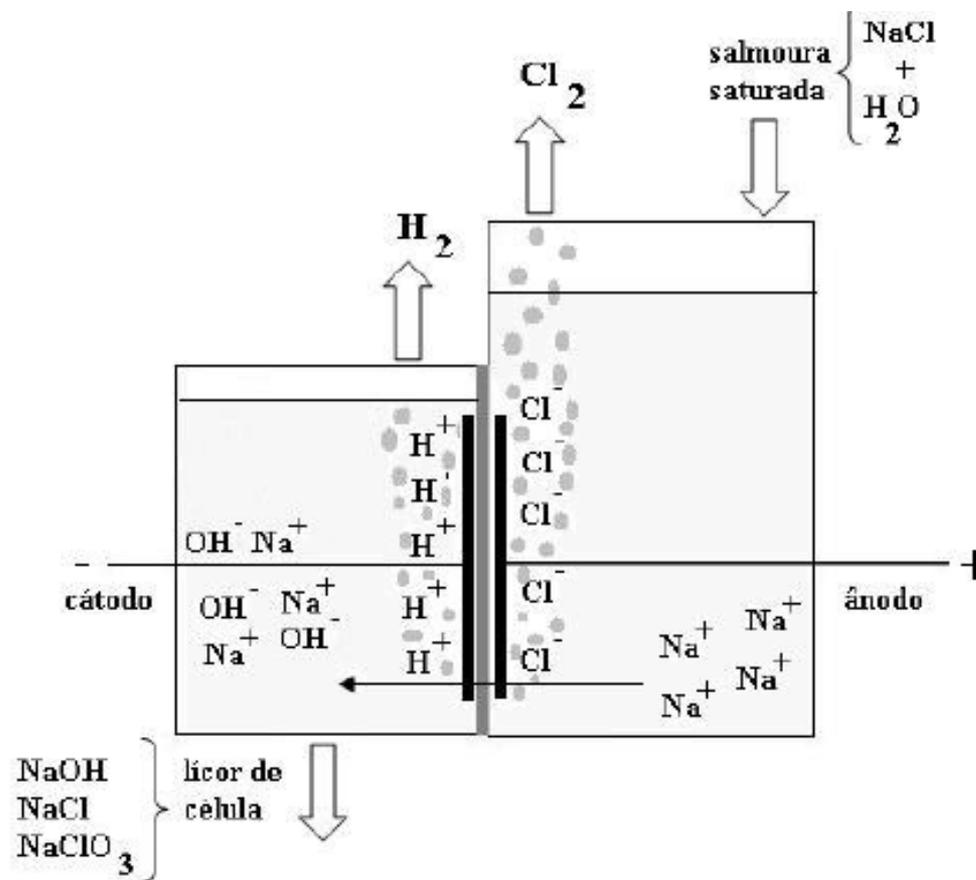
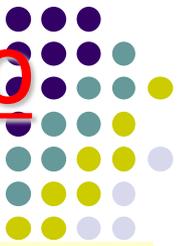


Figura 1: Produção eletrolítica de soda e cloro, processo à diafragma.

Eletrólise – Processo não espontâneo



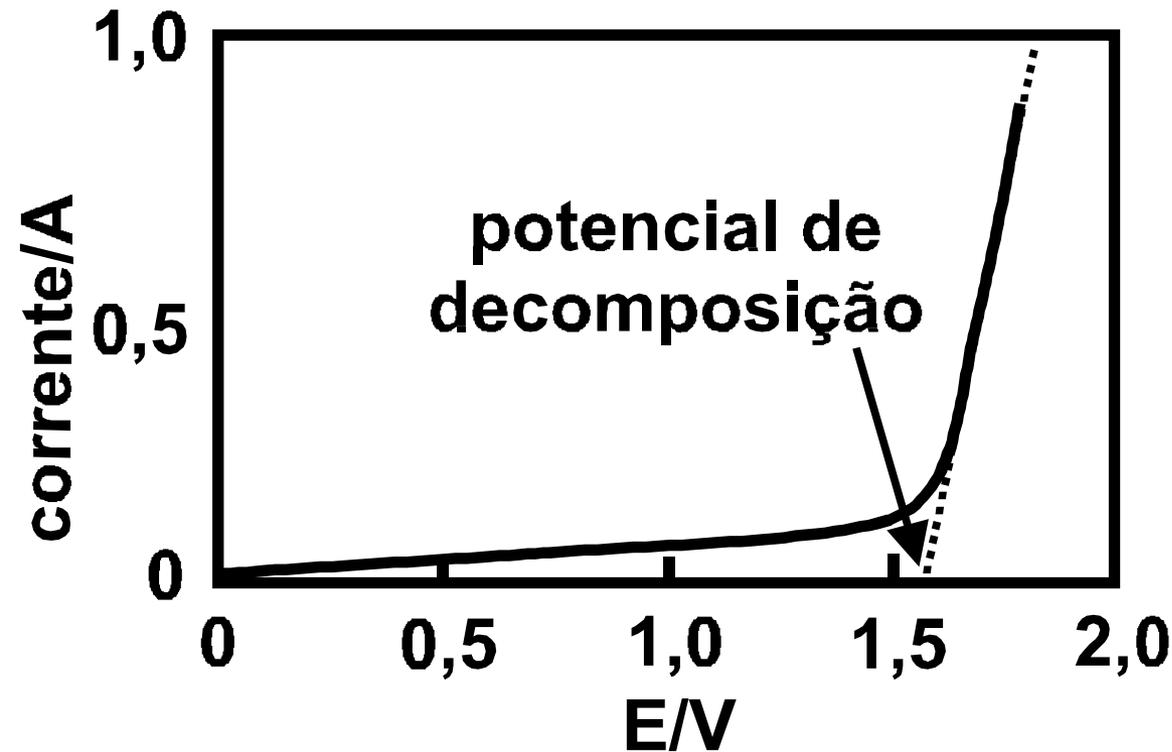
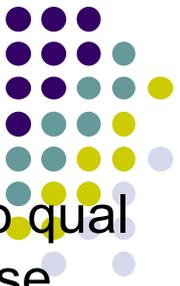
SIGNIFICA QUE, NO MÍNIMO, É NECESSÁRIO APLICAR UM POTENCIAL DE 2,19 V PARA QUE ESTA REAÇÃO OCORRA

Na realidade, veremos que é necessário um valor maior que este, mas antes precisamos discutir outras coisas...

Assim, a eletrólise de uma solução de NaCl produz H_2 no cátodo e Cl_2 no ânodo.

$$E_{cel} = E_{red(cátodo)} - E_{red(ânodo)} = (-0,83) - (1,36) = -2,19 \text{ V}$$

Potencial de decomposição



O potencial a partir do qual o processo de eletrólise segue de forma contínua chama-se **potencial de decomposição** (E_d) e depende da natureza da solução eletrolítica. É obtido através do prolongamento da parte da curva de correntes ascendentes.

O potencial de decomposição se forma devido aos reagentes e eletrodos.

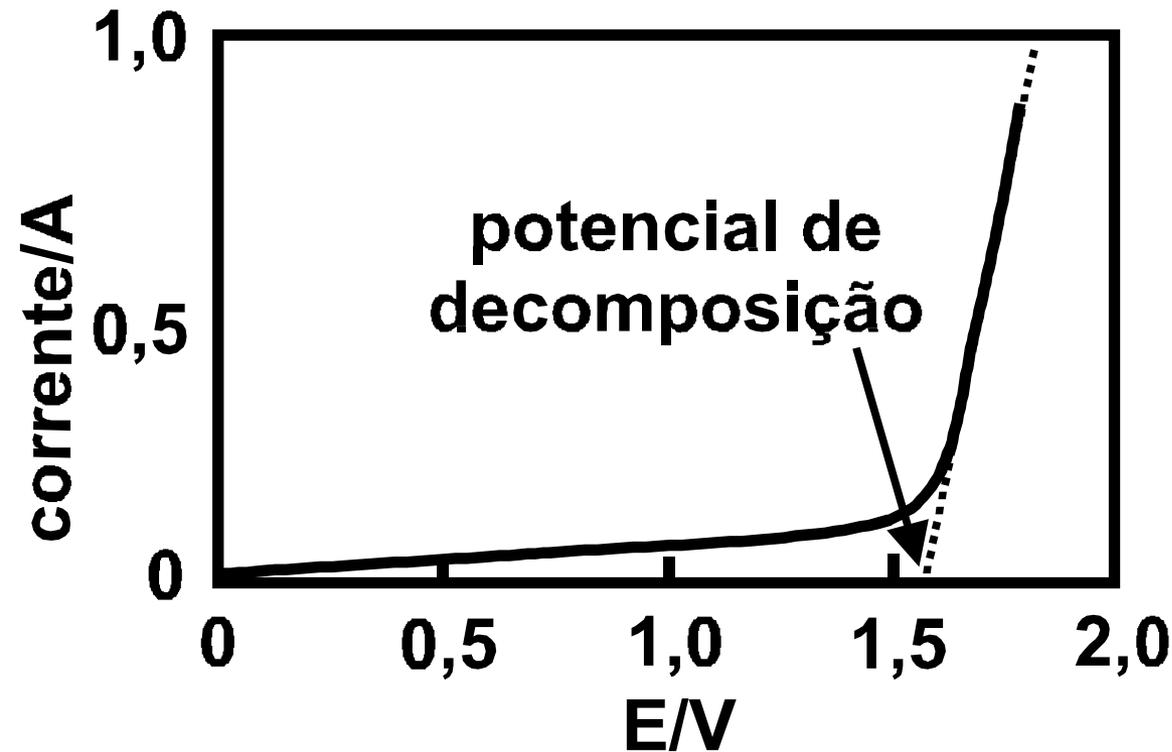
Assim, $E_{ap} > E_d$ e haverá uma corrente que flui: $E = iR \rightarrow i = E/R$

sendo R a resistência interna da célula.

$$i = \frac{E_a - E_d}{R}$$

$E_{ap} = E$ aplicado

Potencial de decomposição



O potencial aplicado (E_a) será sempre maior que potencial de decomposição (E_d)

No entanto, na prática observa-se um potencial de decomposição maior que o determinado pelas equações, sendo a diferença chamada de sobretensão ou sobrevoltagem. Assim, o potencial de decomposição compreende a f.e.m. de retorno e uma sobretensão originária da polarização dos eletrodos (mesmo que inertes):

$$E_{\text{aplic}} = E_d + IR = (E_d + E_{\text{sobretensão}}) + IR$$

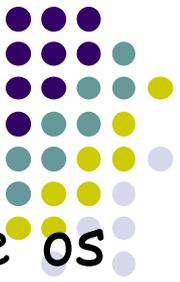
Cálculo do potencial a ser aplicado



$$E_{ap} = E_c - E_a + (\eta_{ca} + \eta_{cc}) + (\eta_a + \eta_c) + IR$$

- Entendo os termos da equação acima:
- Queda ôhmica: IR
- Sobrevoltagem polarização de concentração:
- $(\eta_{ca} + \eta_{cc})$
- Sobrevoltagem cinética: $(\eta_a + \eta_c)$
- potenciais termodinâmicos: $E_c - E_a$

Queda Ôhmica = IR

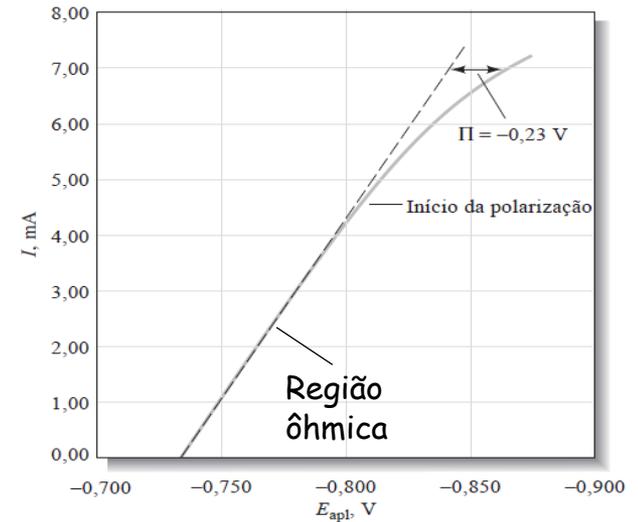


Devido ao fluxo de corrente, o potencial medido entre os dois eletrodos não corresponde simplesmente à diferença entre os dois potenciais de eletrodo, da maneira como calculado pela equação de Nernst.

- A queda ôhmica IR e a polarização devem ser considerados. Por causa desses fenômenos, potenciais superiores aos potenciais termodinâmicos são necessários para operar uma célula eletrolítica.
 - Quando presentes em uma célula galvânica, a queda IR e a polarização resultam no desenvolvimento de potenciais menores que aqueles previstos.
- **Queda ôhmica (ou potencial ôhmico):**
 - Se deve à resistência da solução.
 - É minimizada com uma força iônica elevada ou pelo uso de 3 eletrodos.

sobrepotencial

- O sobrepotencial (Π) é o grau de polarização. É a diferença de potencial entre o potencial teórico da célula ($E_{\text{aplicado}} = E_{\text{célula}} - IR$) e o potencial verdadeiro da célula a um determinado nível de corrente.
- Polarização: é o desvio do potencial do eletrodo de seu valor teórico sob a passagem de corrente.



$$E_{\text{ap}} = E_{\text{c}} - E_{\text{a}} + (\eta_{\text{ca}} + \eta_{\text{cc}}) + (\eta_{\text{a}} + \eta_{\text{c}}) + IR$$

Sobrepotencial Cinético

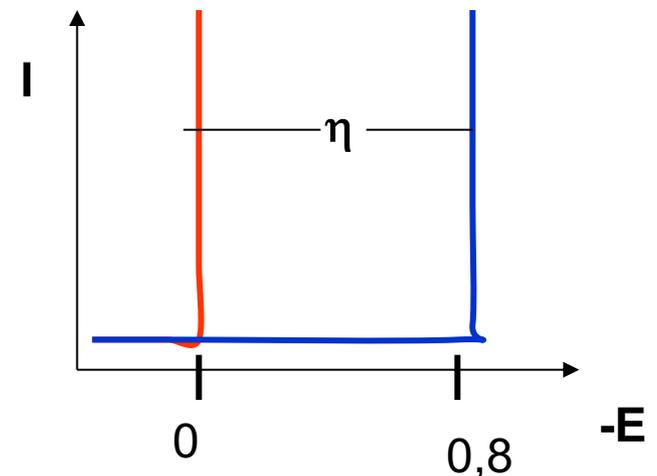


- **Cinética:** a grandeza da corrente é limitada pela velocidade de uma ou das duas reações do eletrodo - isto é, a velocidade de transferência de elétrons entre os reagentes e o eletrodo. Para contrabalançar a polarização cinética, um potencial adicional, ou sobrevoltagem, é requerido para superar a energia de ativação da semi-reação.



Material eletródico	PH	E_{ap}/V
Hg	Ácido	-1,0
Hg	Básico	-1,6
Pt	Ácido	-0,2
Pt	básico	-0,8

$$\bullet \eta = \text{sobrepotencial} = E - E_{eq}$$





Fatores que afetam o sobrepotencial

Eléctrodo	Sobretensão em V					
	$i = 0,001 \text{ Acm}^{-2}$		$i = 0,01 \text{ Acm}^{-2}$		$i = 1 \text{ Acm}^{-2}$	
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
Pt polida	0,024	0,721	0,068	0,85	0,676	1,49
Pt porosa	0,015	0,398	0,030	0,521	0,048	0,766
Cu	0,479	0,422	0,584	0,580	1,254	0,793
Ag	0,475	0,580	0,761	0,729	1,089	1,131
Hg	0,9	-	1,0	-	1,1	-
Grafite	0,6	-	0,779	-	1,220	-
Pb	0,52	-	1,090	-	1,262	-

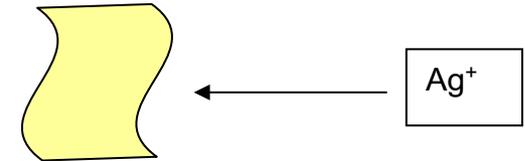
Tab. 1 - Sobretensões do Hidrogénio e do Oxigénio em vários eléctrodos a 25 °C

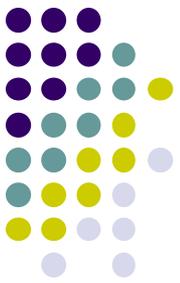
Sobrepotencial de concentração

$$E_{ap} = E_c - E_a + (\eta_{ca} + \eta_{cc}) + (\eta_a + \eta_c) + IR$$

- A transferência do elétron entre o eletrodo e a espécie reativa só ocorre em uma região muito próxima à superfície do eletrodo, esta região é chamada de camada de difusão. Sua dimensão é da ordem de nanômetros de espessura. Como conseqüência, contém um número limitado de íons e moléculas (no nosso exemplo íons Ag^+). Ao aplicar um potencial suficiente para que os íons Ag^+ reajam, estes serão consumidos próximo ao eletrodo pela reação eletroquímica ($Ag^+ \rightarrow Ag^0$), mais espécies (Ag^+) deve ser transportada para o eletrodo para que a reação o
- **De concentração:** A polarização de concentração ocorre por causa da velocidade finita de transferência de massa da solução para a superfície do eletrodo.
- corra. Transporte de íons não é infinito e imediato →

• polarização de concentração ocorre quando a espécie reagente não chega à superfície do eletrodo suficientemente rápida para manter a corrente desejada.





- Para diminuir o grau da polarização de concentração (ou seja da sobretensão de concentração):
 - ⇒ Utilizar *eléctodos de grande superfície*
 - ⇒ *Elevar a temperatura* (aumenta a velocidade de difusão)
 - ⇒ *Agitar mecanicamente a solução*
 - ⇒ *Aumentar a força iónica da solução* (porque diminuem as forças electroestáticas entre os iões e o eléctrodo)

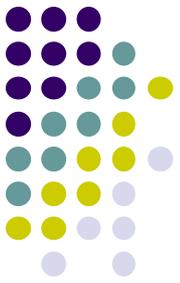
Eletrogravimetria e Coulometria



A eletrogravimetria e a coulometria são moderadamente sensíveis e estão entre as técnicas mais exatas e precisas disponíveis aos químicos.

Assim como as técnicas gravimétricas convencionais, a eletrogravimetria não requer calibrações preliminares contra padrões químicos porque a relação funcional entre a grandeza medida e a concentração do analito pode ser estipulada a partir da teoria e dados de massa atômica.

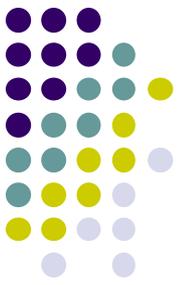
coulometria



Na coulometria mede-se a quantidade de eletricidade requerida para reduzir ou oxidar, em uma célula eletrolítica, a substância de interesse.

$$m = QM / nF$$

$F = 96487$ coulombs; $M =$ massa molar da substância; $n = n^\circ$ de elétrons



Metodos coulometricos = Q

Melhor do que determinar o massa do eletrodo → determinar a quantidade de eletricidade utilizada (Q)

1942→ Lingane

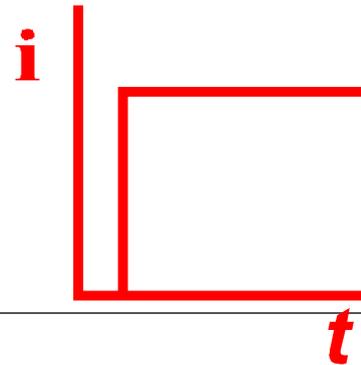
As medidas de resitência/ corrente/ tempo devem ser feitas com muita precisão.

**Não é necessário precipitado→ maior número de materiais podem ser empregados
Menores quantidades podem ser medidas**

Coulometria- Q

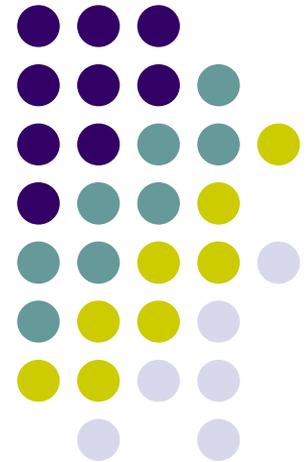
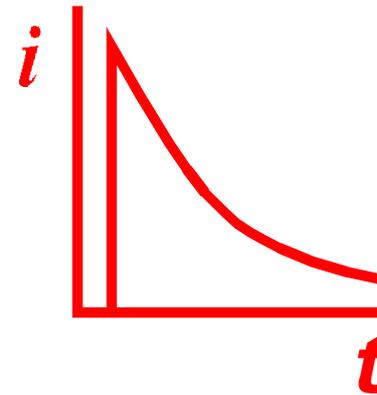
$$m = QM / nF$$

$$Q = it$$

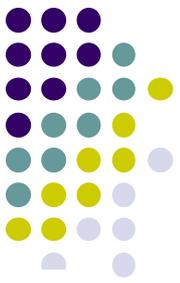


Para uma corrente constante

$$Q = \int_0^t i dt$$



Para uma corrente variável (E const.)



Eletrólise a potencial controlado – cálculo concentração

1ª Lei de Faraday → A quantidade de substância que é transformada na eletrólise é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa na célula.

$$Q = n F . N$$
$$w = Q M / n F$$

w = massa da substância

Q = Coulomb (quantidade de eletricidade que flui 1 A/s) unidade = C

M = peso molecular da substância analisada

n = número de elétrons

F = Faraday = 96500 C

Faraday = quantidade de eletricidade que libera um equivalente de qualquer elemento – unidade = $6,023 \cdot 10^{23} \times 1,602 \cdot 10^{-19} = 96497 \text{ C}$

Nº Avogrado x carga elétron

Coulometria direta → potencial constante

➤ A corrente diminui com o tempo. No final da reação a corrente é desprezível

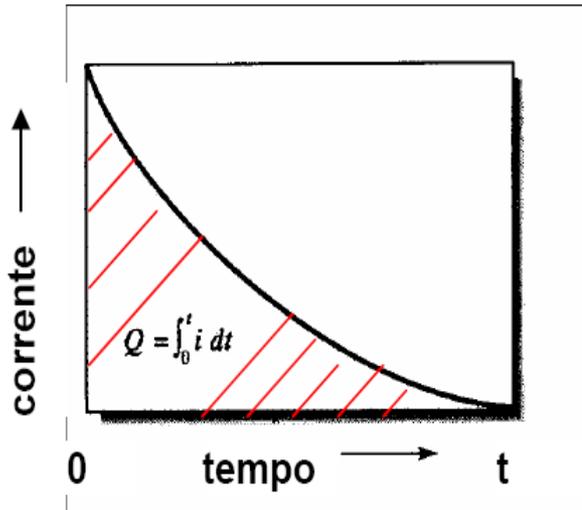
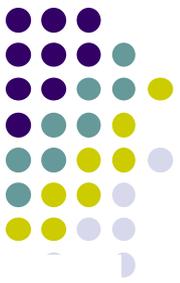


Fig.4.7 – Variação da corrente com o tempo

$$Q = \int_0^t i dt$$

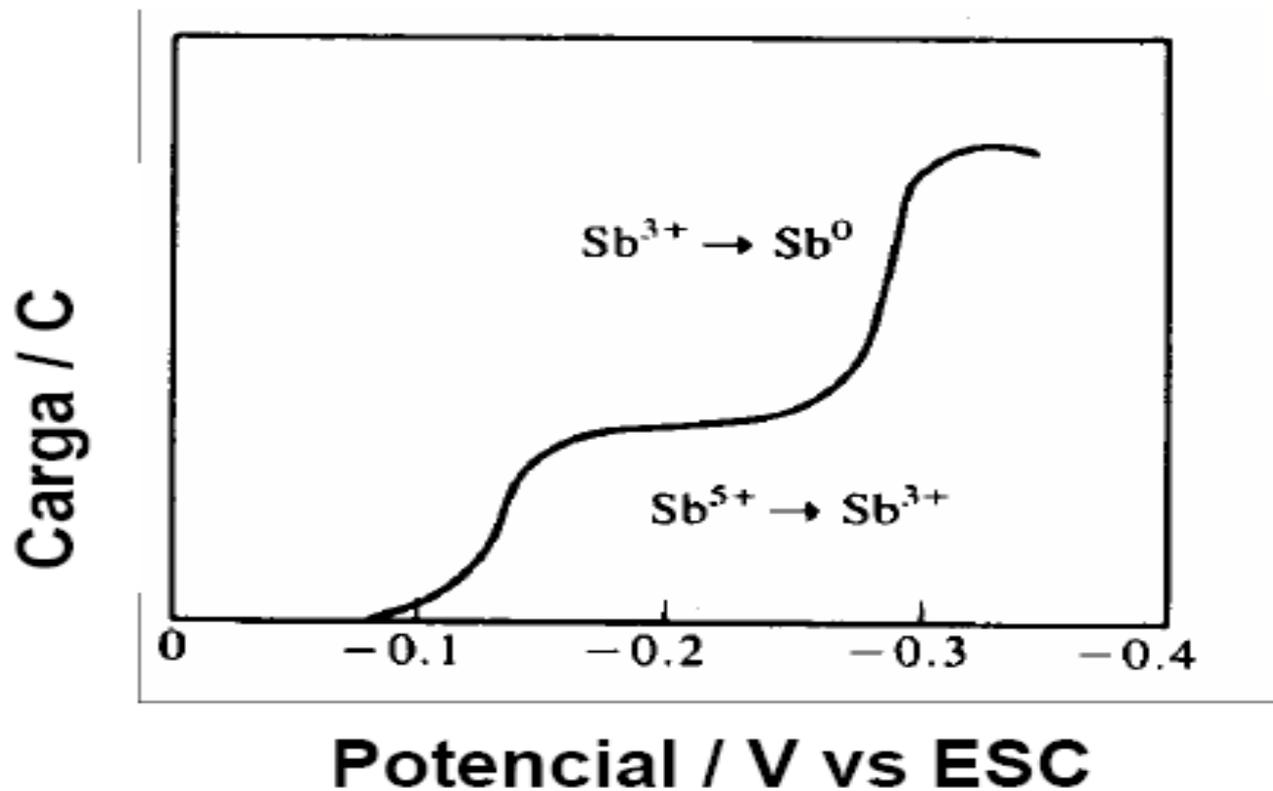
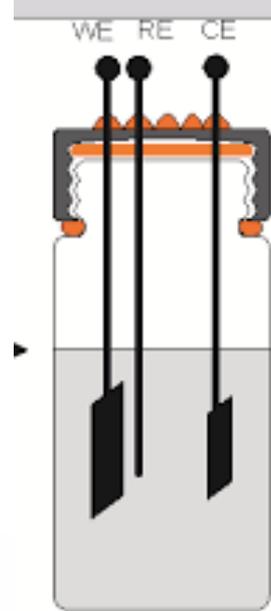
$$I_f = 10^{-3} I_0$$

A área sob a curva é igual Q consumido



As leis de Faraday são válidas quando ocorre 100 % de eficiência de corrente.

Como trabalhar para analisar mais de um espécie (especiação)??





- Na figura 2 é mostrada a curva de corrente versus tempo obtido para uma determinação de uma amostra desconhecida de cobre. Nesta curva a integração apresentou um valor de 400 C. A massa de cobre depositada no cátodo foi de 0,100 g de cobre. Determine a concentração da solução desconhecida sabendo-se que foram eletrolisados 10,00 mL de amostra. Qual o erro apresentado entre os dois procedimentos adotados.

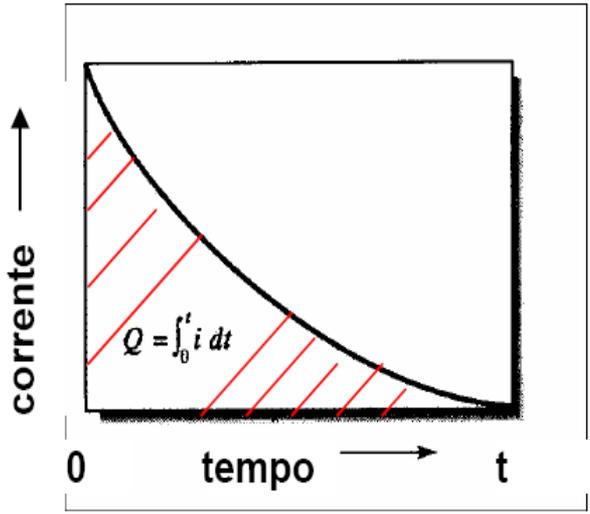


Fig.4.7 – *Variação da corrente com o tempo*

$$Q = \int_0^t I dt$$

$$I_f = 10^{-3} I_0$$

➤ Cálculo da massa pela corrente:

$$Q = n F \cdot N$$



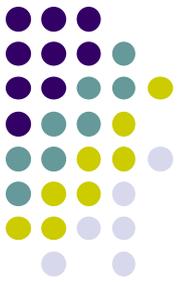
$$\text{Massa} = QM/nF$$

$$\text{massa} = (400 \times 63,5)/2 \times 96500$$

$$\text{Massa} = 0,1316 \text{ g (eletricidade)}$$

$$\text{Massa eletrogravimetria} = 0,1000 \text{ g}$$

Massa coulometria ~24 % > massa eletrogravimetria.

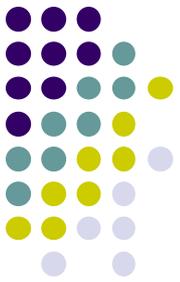


Eficiência de corrente

Nem todos os elétrons transferidos são utilizados para a reação de interesse



$$\text{grams}_{\text{deposited}} = \frac{\text{effitFW}}{96500 n}$$





Quanto tempo levará para depositar 1 litro de solução de cobre 1 Mol L⁻¹ aplicando –se uma corrente de 0,1 A? eff= 50 %

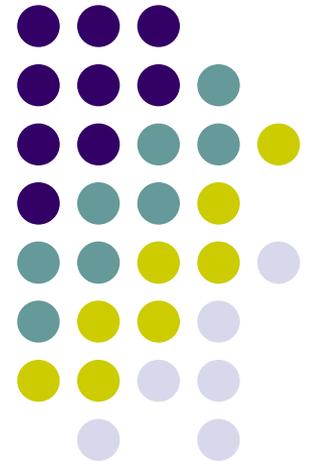
$$t = \frac{(g) (96500) (2 e)}{(eff) (i) (FW)}$$

$$t = \frac{(63.54 \text{ g}) (96500) (2 e)}{(.5) (0.1 \text{ A}) (63.54 \text{ g/mol})}$$

$$t = 3.86 \times 10^6 \text{ sec} = 44.68 \text{ days}$$

Titulações coulometricas (Q)

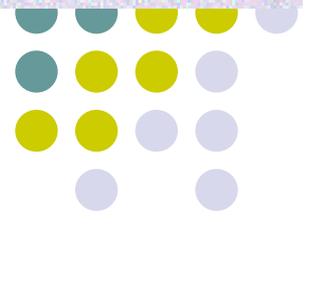
2019

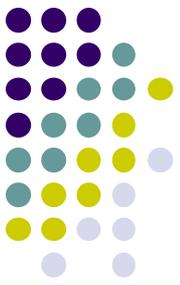


coulometria a corrente constante: CCC

$$Q = i t$$

A corrente é mantida constante durante a reação.
100 % eficiência de corrente.





Titulações coulométricas

- → Técnica precisa com reprodutibilidade típica ~ 1 %.
- Análises de alta precisão → valores < 0,1 %.

Requisitos para ocorrer titulação

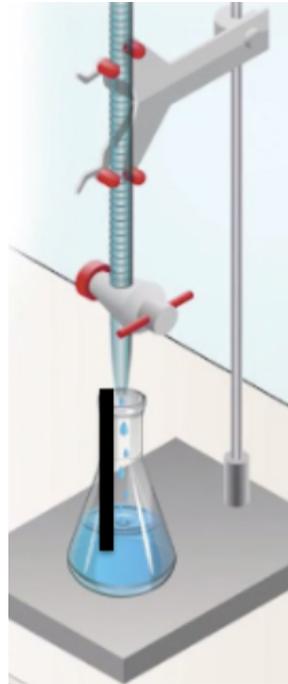
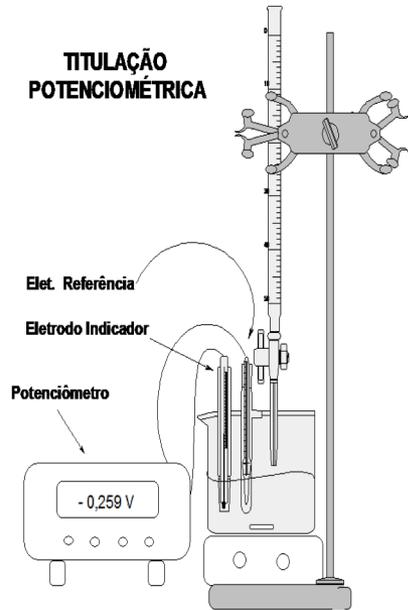
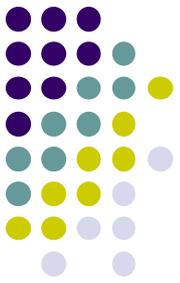


Titulação coulométrica: Fonte → solução padrão
Relógio → torneira da bureta

I = 100 % eficiência

Excesso de uma substância deve ser adicionada para manter o potencial constante. Ver figura abaixo. **O produto gerado no eletrodo deve reagir quantitativamente com a substância a ser determinada.**

Titulação coulométrica → ???



condutimétrica

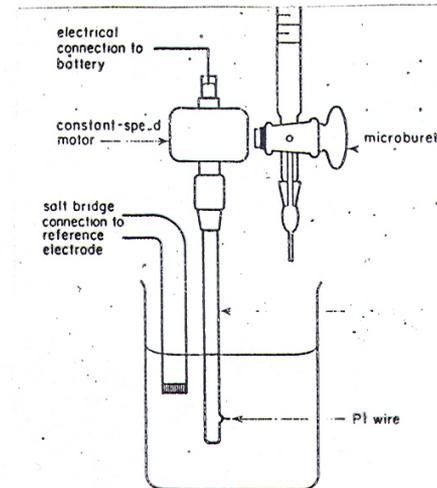
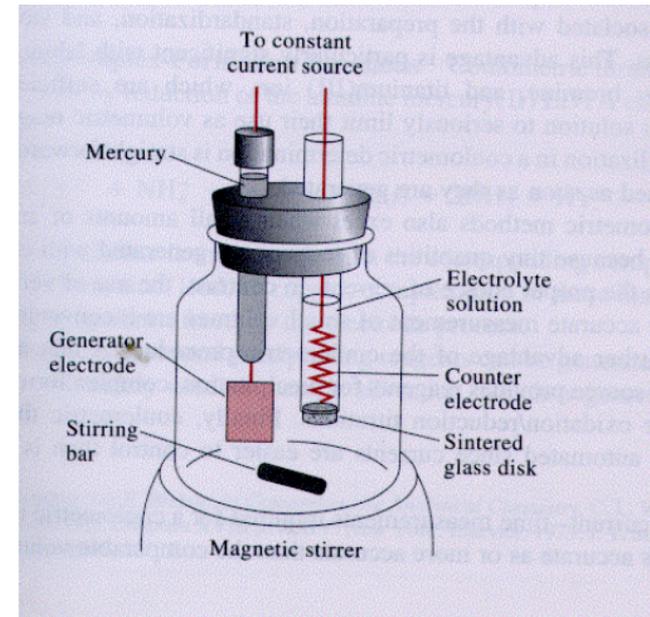
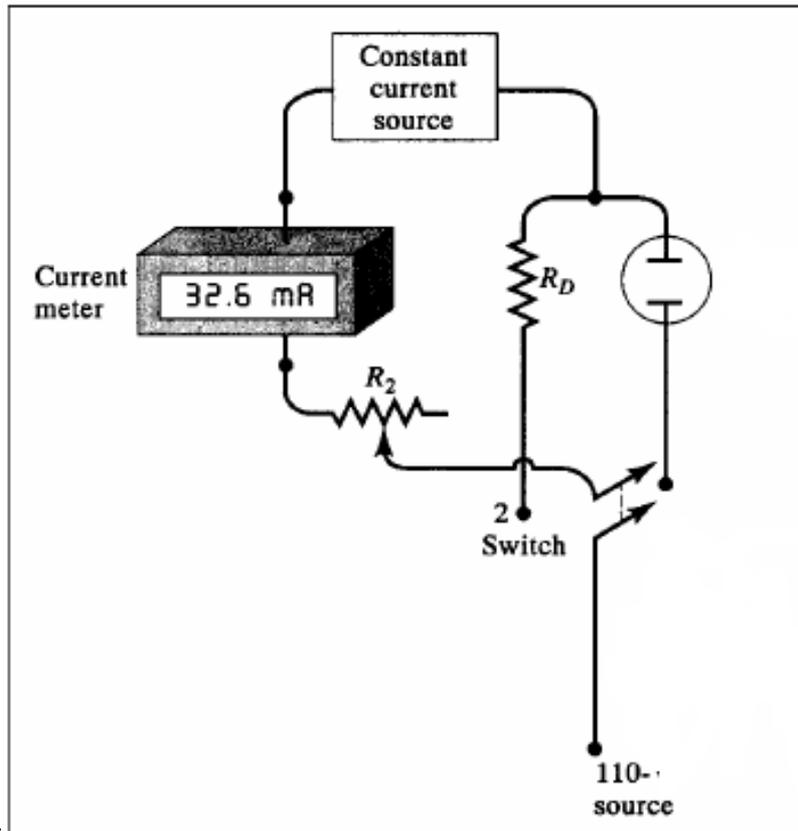
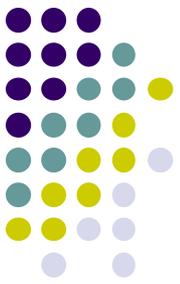


Fig. 2.11 Typical Cell for Amperometric Titrations Employing a Rotating Platinum Electrode.

amperométrica

Aparelhagem para a coulometria corrente constante= $Q = I t$

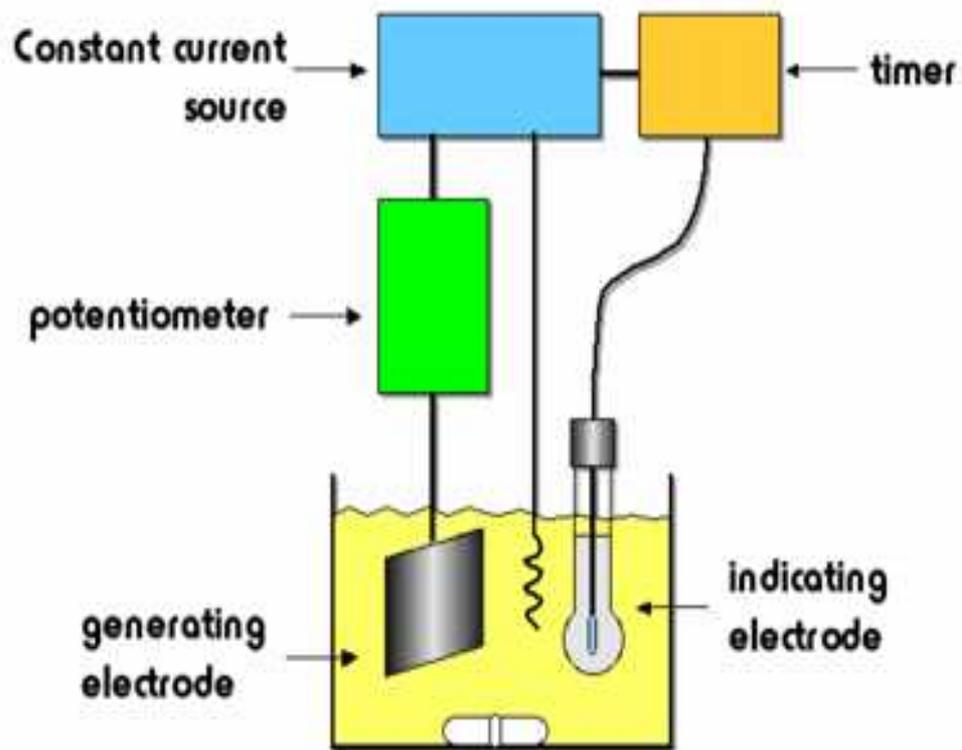


(1) Fonte de corrente constante + (2) dispositivo para medir corrente + (3) cronômetro (tempo) + (4) célula eletrolítica

Exemplos: titulação ácidos



Indirect coulometry



KF MOISTURE TESTER HZWS-2



Net weight:4.5kg



Procedimento trabalho para titulação coulométrica



- 1- introduzir o ES
- 2- introduzir o percursor
- 3- introduzir substância de análise.
- 4- desaerar caso seja necessário
- 5- **conectar sistema indicador**
- 6- aplica-se corrente constante e liga-se o cronômetro simultaneamente.
- 7- interrompe o experimento em tempos fixos e mede-se o potencial (potenciometria)/ corrente (amperometria).
- 8- Determina-se o PF fazendo o gráfico de E vs tempo.

Determinar do ponto final



Indicadores Químicos

Substâncias indicadoras que não devem ser eletroativas dentro da faixa de potencial aplicada.

Exemplos: amido para formação de I_2 ;

eosina para Br^- e I^- ; indicadores ácidos bases (fenolftaleína)



2-potenciometria

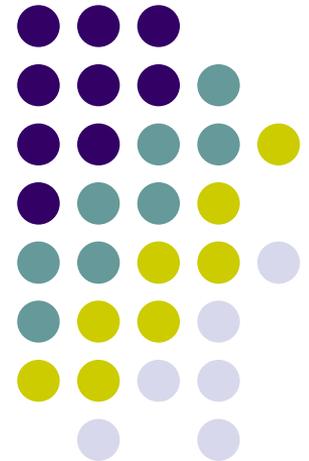
3-amperometria

Para estas duas técnicas além dos eletrodos utilizados para realizar a reação de interesse é necessário colocar os eletrodos indicadores e de referência respectivos.

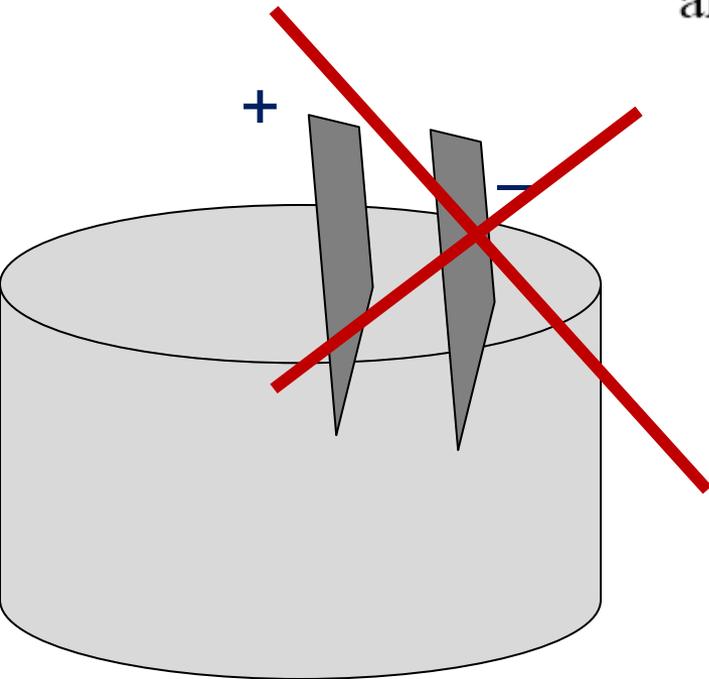
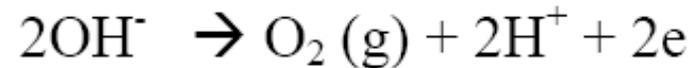
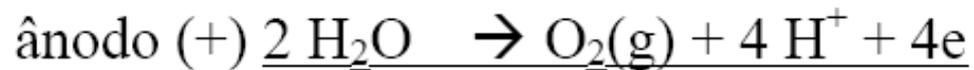
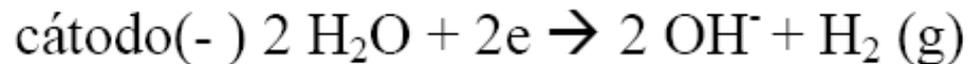
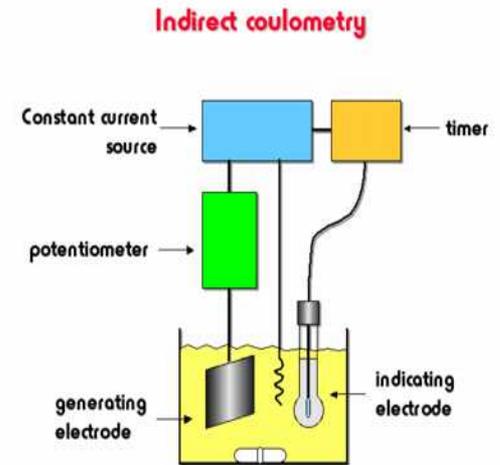
4-espectrofotometria.

É vantajosa quando as substâncias analisadas são fortemente coloridas. Pode-se acoplar a célula eletroquímica e o sistema ótico. É importante que o sistema ótico fique fora do sistema gerador.

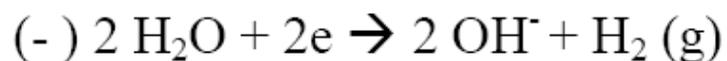
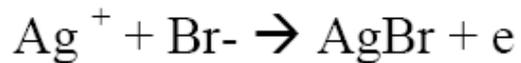
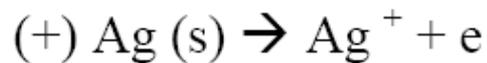
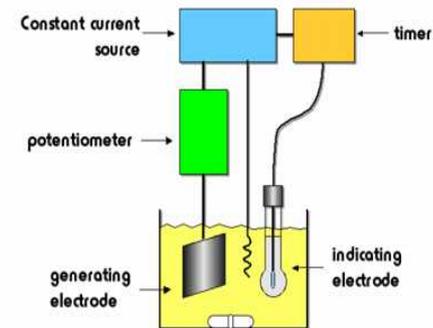
Tipos de curva



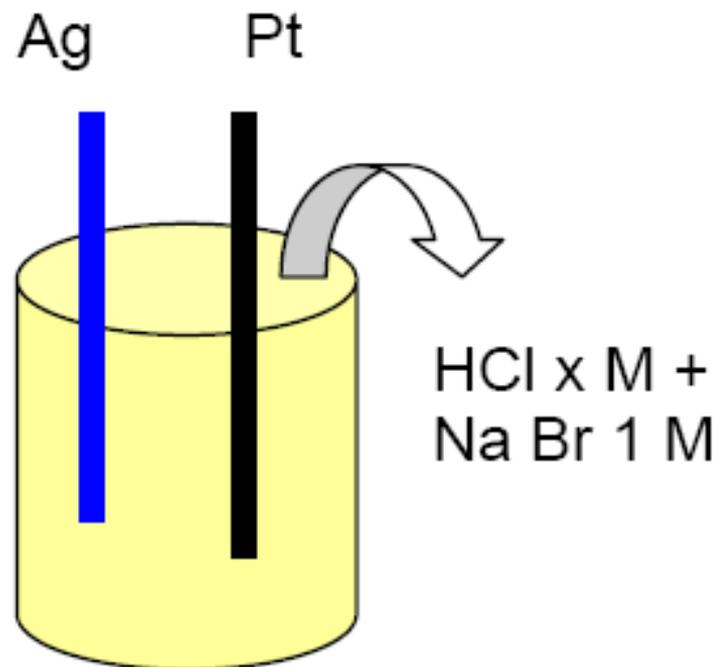
Caso 1- Titulação de ácidos/coulometria eletrodos de platina:



Titulação de ácidos/coulometria

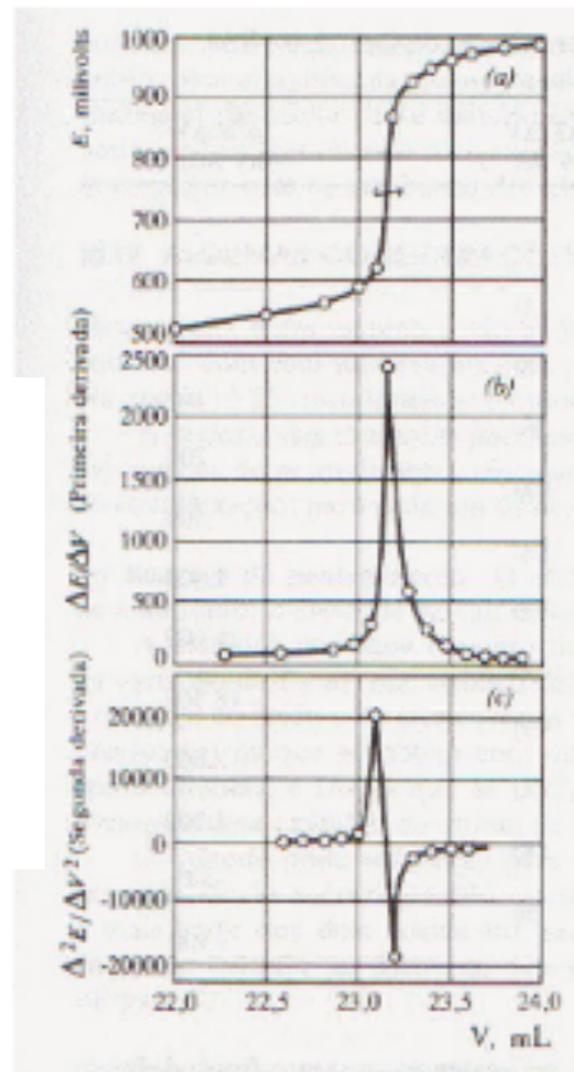
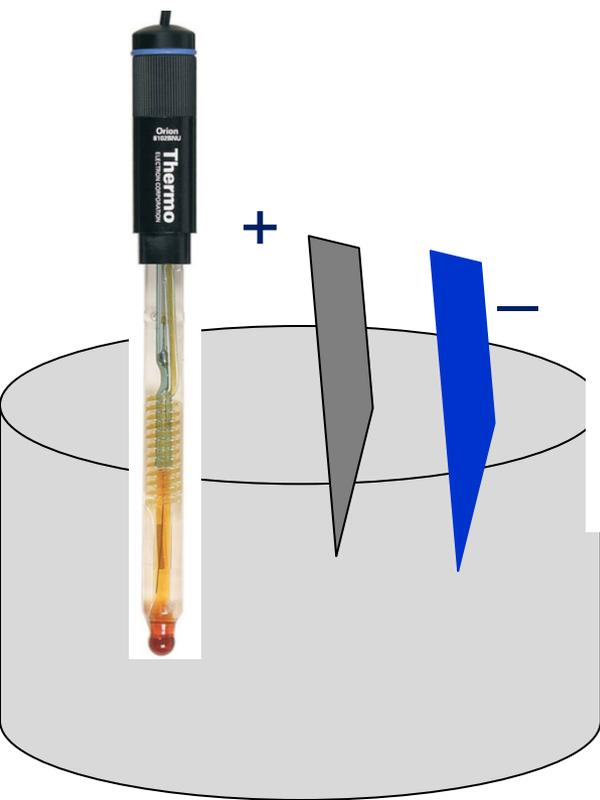


Geração coulométrica



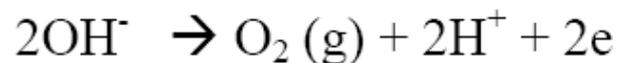
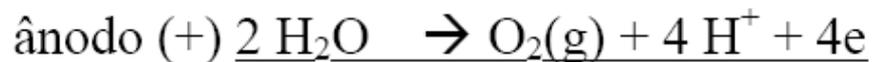
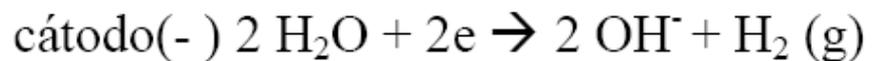
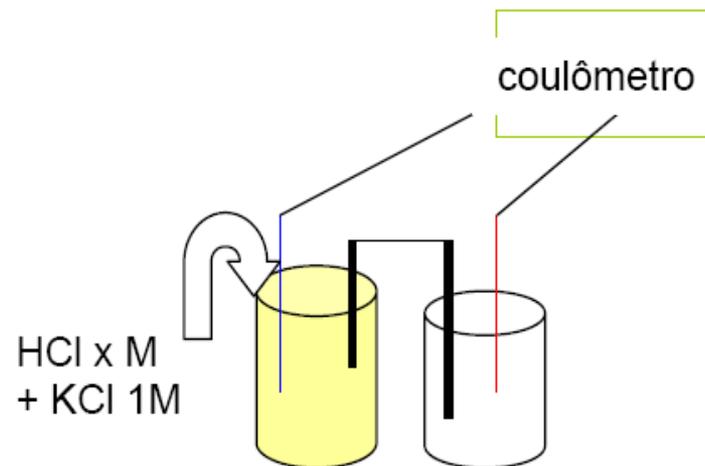
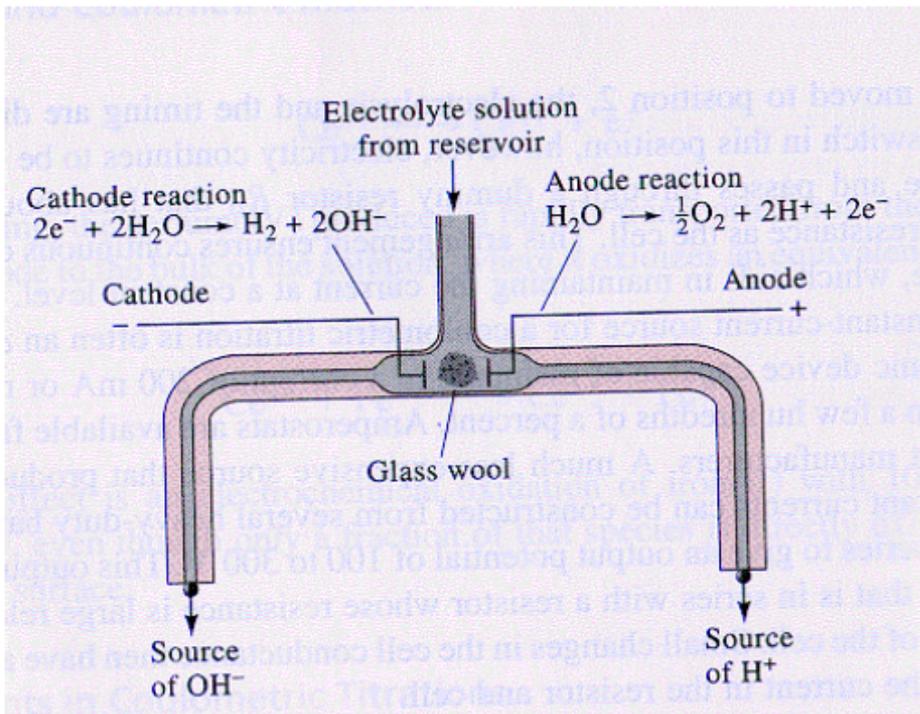


Determinação PF = potenciometria





Neutralização





Calculo da concentração

$$Q = it$$

$$I = 20,08 \cdot 10^{-3}. \quad t = 720$$

$$Q = 14,457 \text{ C}$$



$$\frac{m}{M} = \frac{Q}{96485 \times 1}$$

$$m = QM / nF$$

→ volume da amostra de HCl adicionado é de 10 mL = 0,01 L

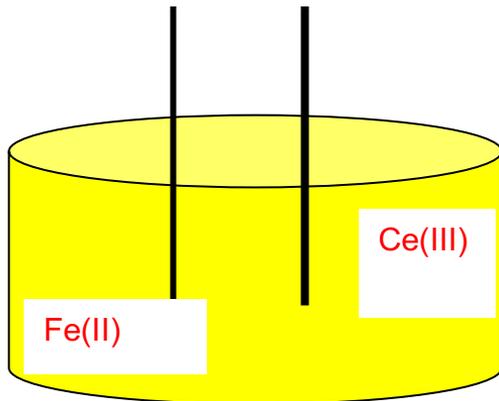
$$C = \frac{1,498 \cdot 10^{-4} \text{ mols}}{0,01 \text{ L}}$$

$$C = 14,98 \text{ mmols/L}$$

Caso 2- Titulação

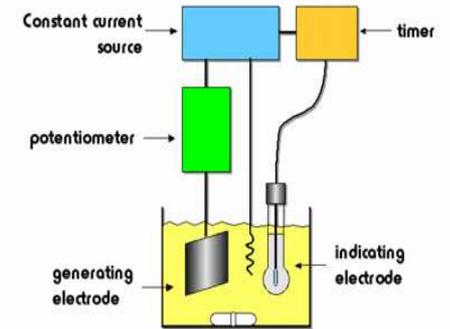
Fe (II)/Ce(IV)

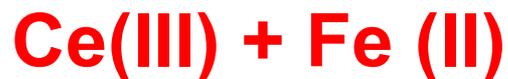
1,0 mol L⁻¹ de HClO₄



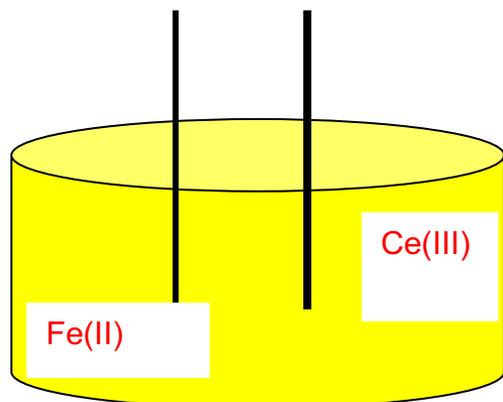
Sistema indicador

Indirect coulometry





Aplica I cte \rightarrow

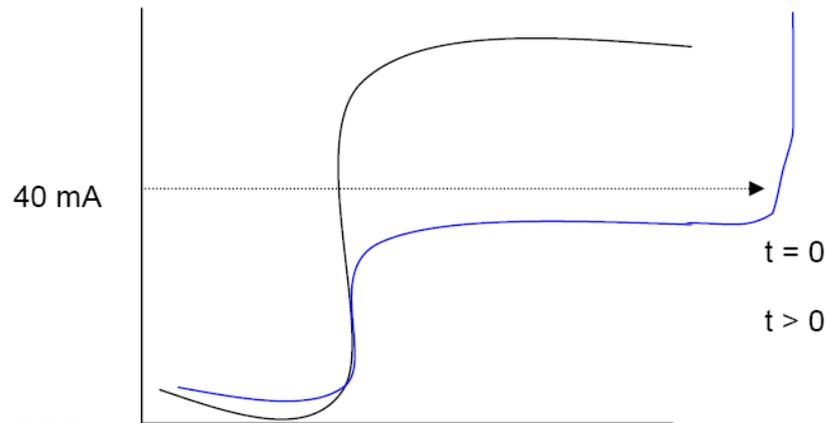
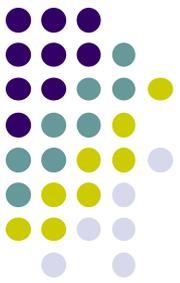


Para manter 100 % eficiência quantidade de precursor \rightarrow Ce(III) 100 vezes maior que o titulado -Fe (II)

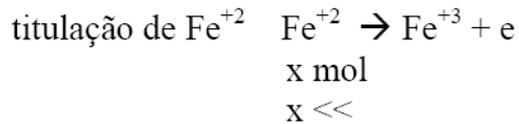
Ce (III) – e \rightarrow Ce(IV) - reação eletroquímica-oxidação do Ce(III)

Ce(IV) + Fe (II) \rightarrow Ce(III) + Fe (III) reação Química

Caso 2- Fe (II)/Ce (IV)



Exemplos de CCC:



$$i(t=0) = 40 \text{ mA}$$
$$i(t>0) = 40 \text{ mA}$$

[ferro II] → não é suficiente para manter a $I = 40 \text{ mA}$.

$E \rightarrow$ desloca-se para valores mais positivo e será oxidado a água do meio.



Caso a reação de oxidação da água comece a ocorrer haverá perda de eficiência de corrente.

$$I < 100 \%$$

PF = amperometria

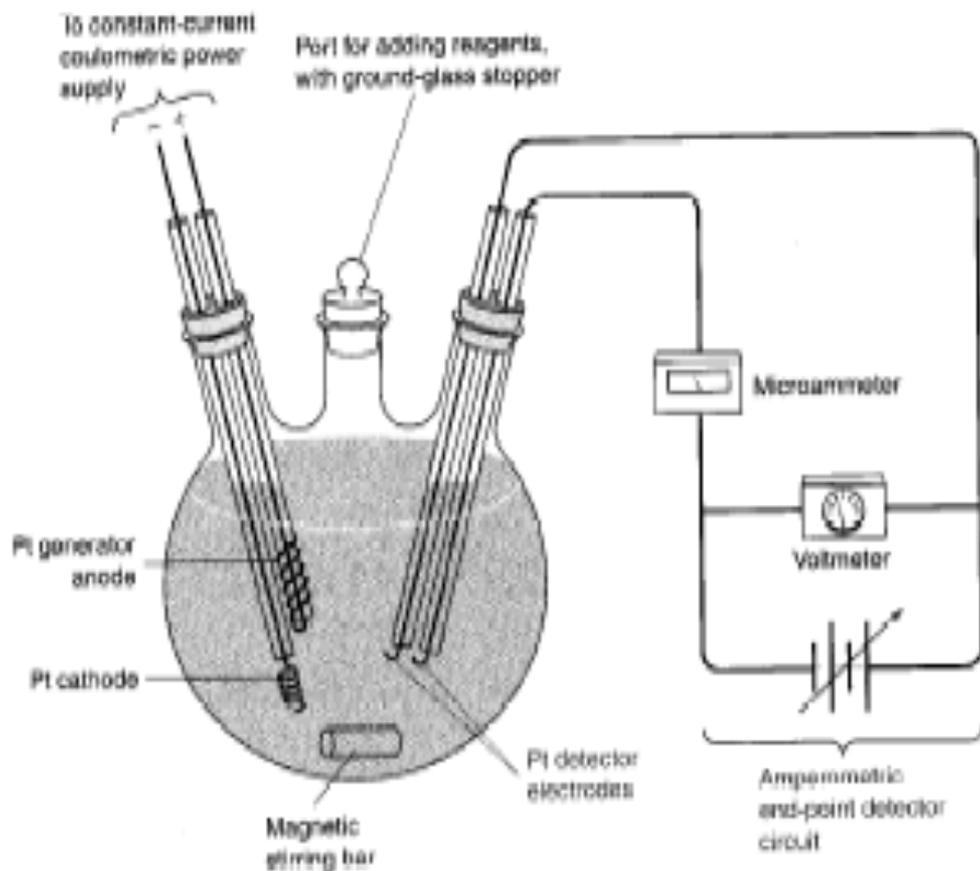
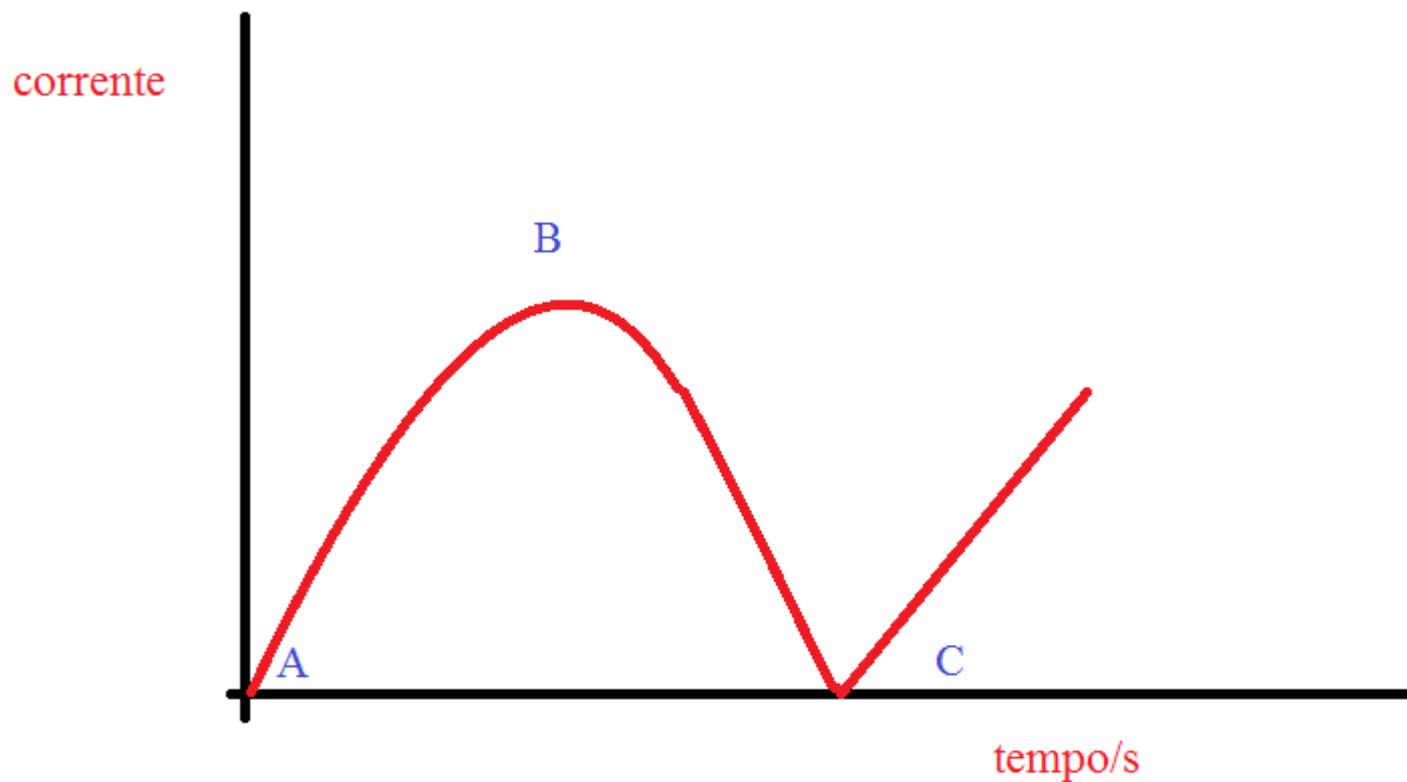


Figure 17-13 Apparatus for coulometric titration of cyclohexene with Br_2 . The solution contains cyclohexene, 0.15 M KBr, and 3 mM mercuric acetate in a mixed solvent of acetic acid, methanol, and water. Mercuric acetate catalyzes the addition of Br_2 to the olefin. [Adapted from D. H. Evans, *J. Chem. Ed.* 1968, 45, 88.]

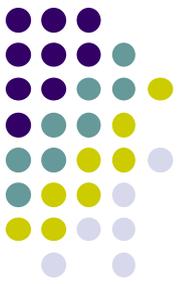


$t=0 \rightarrow \text{Fe(II)} \text{ e } \text{Ce(III)} \text{ excesso}$

$I = \text{cte} \rightarrow t > 0 \rightarrow \text{????}$



Explicando a curva



- **Começa a fluir corrente entre os dois eletrodos da célula e aumentando-se a concentração de Fe(III) aumenta a corrente. Esta etapa é definida pela região AB da curva de titulação.**
- **No ponto B \rightarrow valor máximo da corrente, equivale a 50 % da concentração do titulado. Após este valor a corrente começa a cair visto que a corrente que irá fluir no ânodo será menor porque a concentração de Fe (II) será menor pois este está sendo consumido durante a titulação.**
- **No ponto C a corrente é zero, pois o Fe (II) = 0**
- **Acima deste ponto a corrente aumenta, pois surge uma nova dupla redox neste potencial (ver polarograma).**

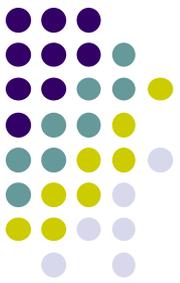


Examples of Coulometric Titrations

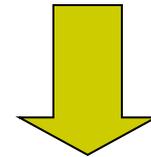
Assayed Substance	Reagent Generated	Precursor	Titration Type
Br^-	Ag^+	Ag^+ anode	Precipitation
Fe^{++}	Cl_2	HCl	Redox
H_2O	I_2, I_3^-	KI (pH < 9)	Karl Fisher reagent
Organic acids	OH^-	H_2O	Neutralization
Bases	H^+	H_2O	Neutralization
$\text{Ca}^{++}, \text{Zn}^{++}$	Hedta^{3--*}	$\text{HgNH}_3\text{edta}^-$	Complexometric
Olefins	Br_2	KBr (pH < 5)	Olefin addition (redox)

* edta = ethylenediaminetetraacetate. See Table 10.4 for the structure.

Titulação da água de Karl Fischer



Equipamento junta 2 técnicas



geração Coulometria +
Detecção amperométrica
ou potenciométrica

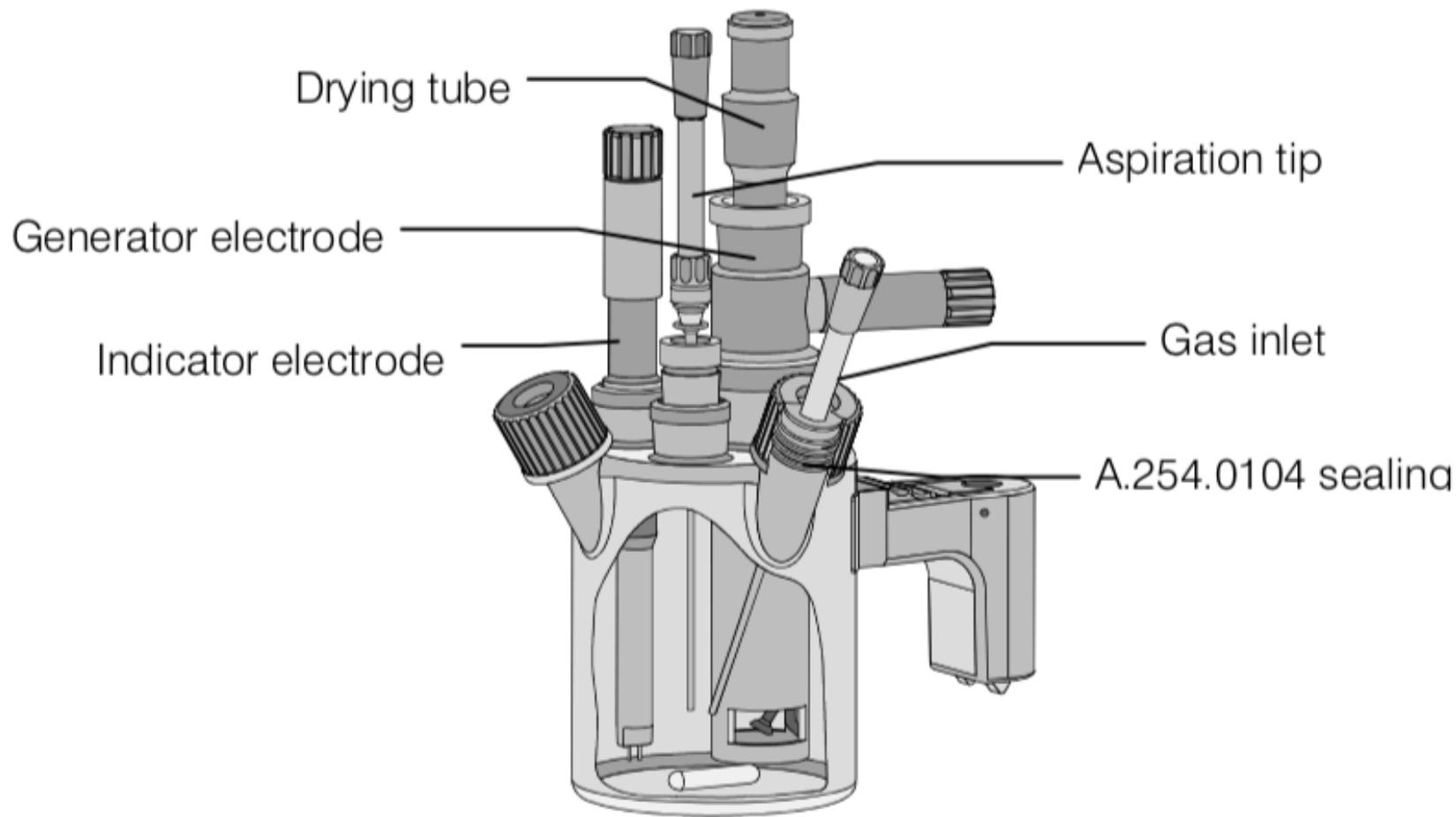
in

i

bar



Método para determinar água residual



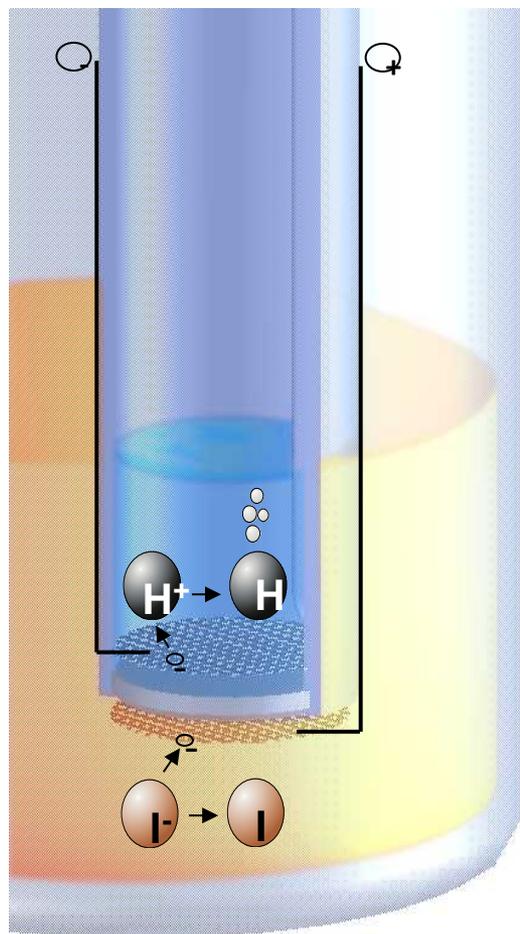
KF- reação



(RN = Base)

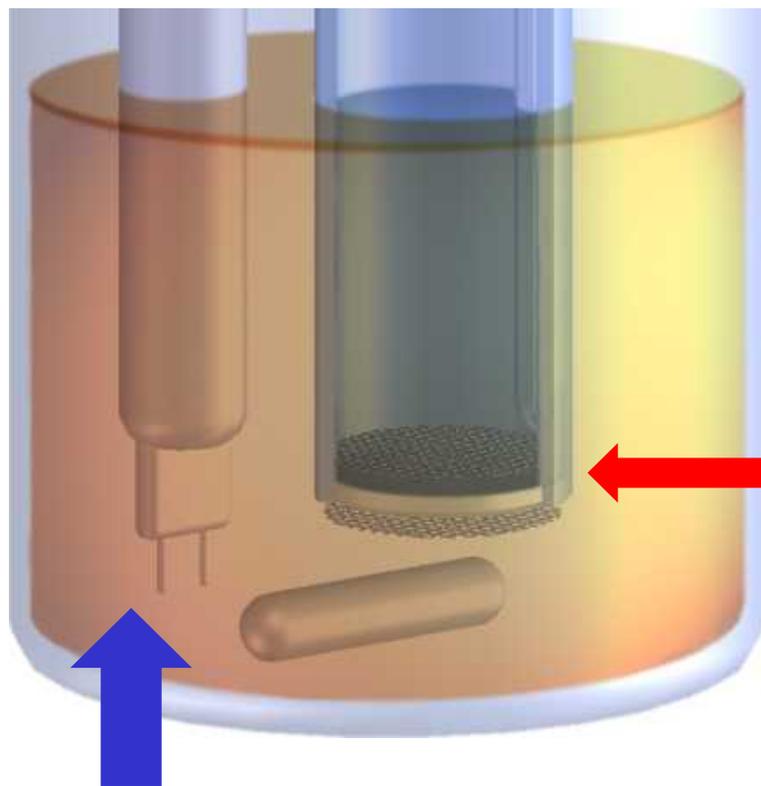


KF coulométrico passo a passo



- Corrente é a bureta
- Iodo é produzido aplicando corrente constante
- A corrente é desligada assim que apresenta excesso de iodo
- Iodo livre é determinado por par de eletrodo platina (biamperometria)

Célula KF



indicador
amperométrico

- Cátodo- $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$
- ânodo: $2 \text{I}^- = \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$

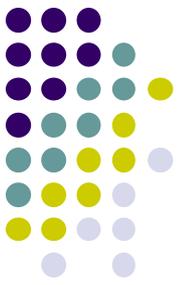
Coulômetro
(bureta)

Detecção do ponto final: biamperometria (ΔE)



- Antes do PE todo I_2 gerado pelo eletrodo é consumido pela reação com a água residual
→ $I = 0$
- após o PF $i > 0$

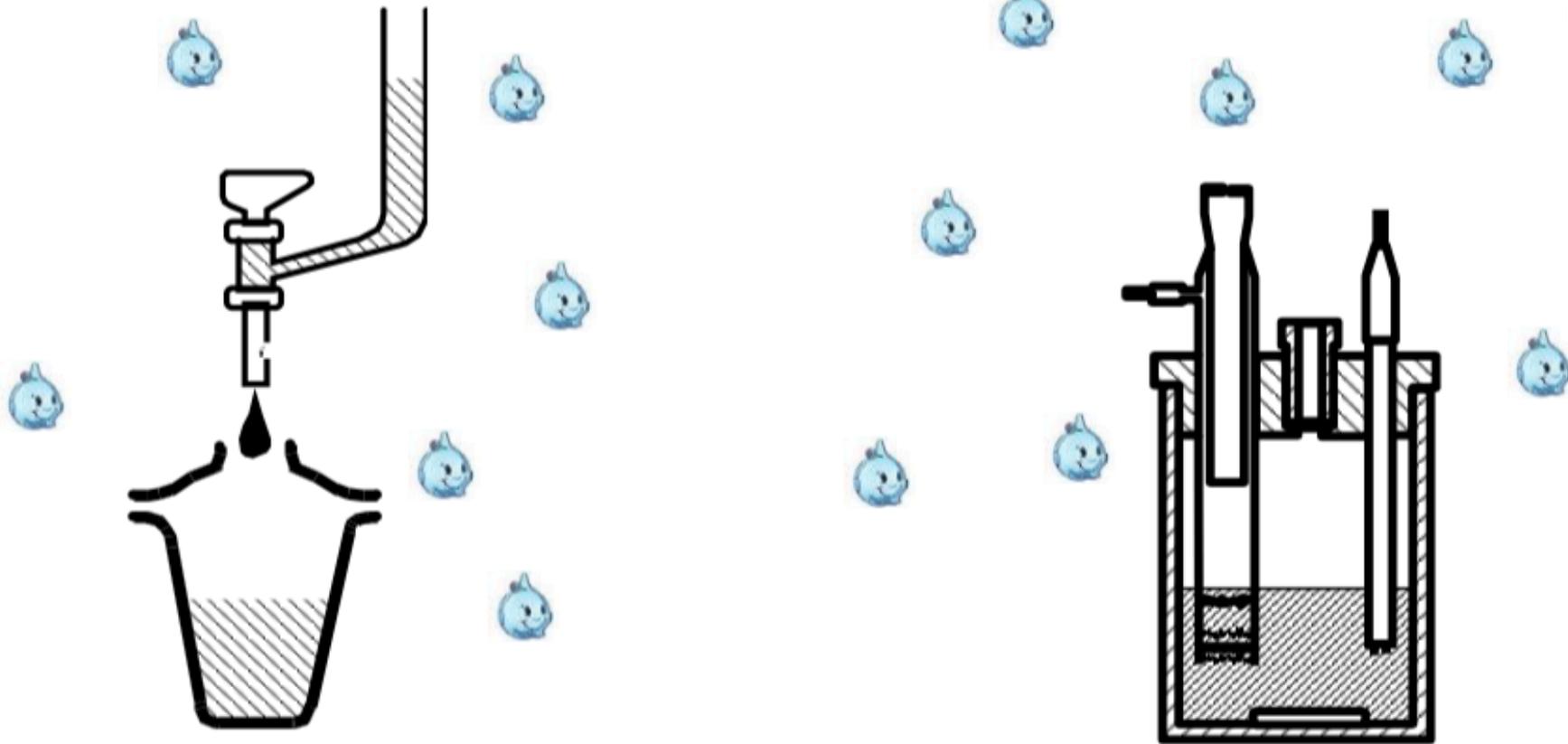
Após o PF começa a sobrar I_2 e o potencial muda



Atenção: o Coulômetro KF 831!



Ca
est
ca
mé
ac
mu

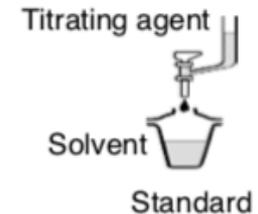


and a relative air humidity of 60%, 1 L of air contains 12 mg

Basic Forms of KF Titration

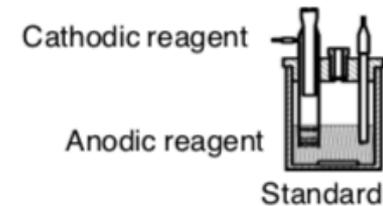
- **Volumetric titration:**

- with **one-** or **two-component reagents**
- water measured in: **mg**
- water content: 0.01% (100 ppm) – 100%



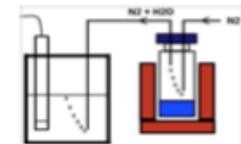
- **Coulometric titration:**

- with cell **with** or **without diaphragm**
- water measured in: **μg**
- water content: 0.001% (10 ppm) – ca. 5-10%



- **KF titration with an oven:**

- not a special titration technique
- indirect form of sample introduction
- used in combination with **volumetric** or **coulometric titration**



Consider sample properties for choosing the method, not just the water content!



Vantagens da coulometria

- 1-Coulomb(elétron) é padrão primário → não é necessário preparar soluções, armazenar
- 2-medida de eletricidade é feita com grande precisão - 99,5 % eficiência. nA, μA
- 3-sensibilidade elevada - 10^{-9} g
- 4- preparação da amostra in-situ: utilização de reagentes perecíveis e voláteis que não podem ser feitas com demais técnicas (Cl_2 , Br_2 , I_2 gases etc)
- 5-reagente precursor é colocado em excesso e pode ser adicionado sólido em solução.
- 6-Método facilmente automatizado.

Desvantagens da técnica



- 1- **flutuação da corrente** durante o experimento
- 2- **afastamento do 100 %** de eficiência.
- 3- erros na **medida do tempo e da corrente**
- 4- **erros na determinação do ponto de equivalência** (esse erro é inerente a qualquer técnica utilizada e não depende da precisão do equipamento utilizado para gerar corrente).

Faixa de erro do experimento : 0,01 % até 0,5 %

Precisão de uma titulação coulométrica muito maior que uma titulação volumétrica.



Examples of Coulometric Titrations

Assayed Substance	Reagent Generated	Precursor	Titration Type
Br^-	Ag^+	Ag^+ anode	Precipitation
Fe^{++}	Cl_2	HCl	Redox
H_2O	I_2, I_3^-	KI (pH < 9)	Karl Fisher reagent
Organic acids	OH^-	H_2O	Neutralization
Bases	H^+	H_2O	Neutralization
$\text{Ca}^{++}, \text{Zn}^{++}$	Hedta^{3--*}	$\text{HgNH}_3\text{edta}^-$	Complexometric
Olefins	Br_2	KBr (pH < 5)	Olefin addition (redox)

* edta = ethylenediaminetetraacetate. See Table 10.4 for the structure.

Exercício:

Foi realizada uma eletrólise a potencial controlado ($E = -0.05$ V vs ECS) de sulfato de prata em meio amoniacal. Registrou-se a corrente em função do tempo. Os dados são colocados na tabela 1. Calcule o erro experimental entre a análise gravimétrica e coulométrica, sabendo que a massa de prata depositada na rede foi de 0,075 g. Faça um esquema da célula empregada. Qual a explicação para esse possível erro.

Tempo (s)	Corrente (mA)
10	590
20	560
40	510
80	420
120	322
140	280
180	192
200	150
240	100
280	55
300	40
350	22
400	10

