

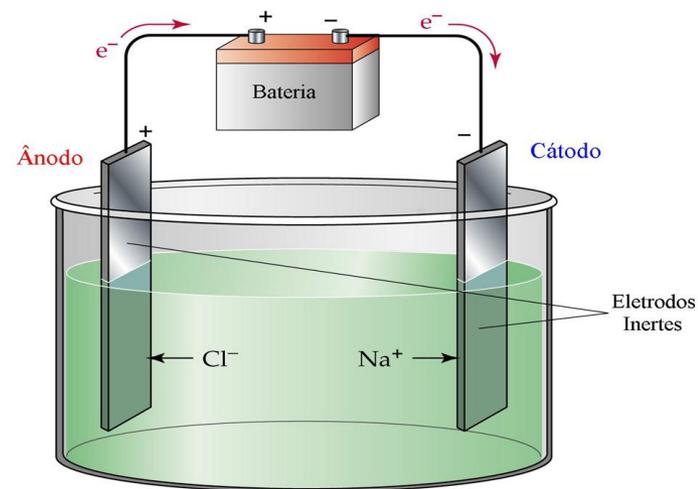
<u>AULA</u>	<u>data</u>	<u>Descrição</u>	<u>Docente</u>
1	24-8	<u>Introdução Métodos Eletroanalíticos -Potenciometria</u>	G
2	28-8	<u>Titulação Potenciométrica (teste 1) + lista 1</u>	G
3	31-8	<u>Condutometria (teste 2)</u>	G
4	3-9	<u>Eletrolise 1 (teste3)</u>	G
5	10-9	<u>Eletrólise 2 -(lista 2 – condutimetria)</u>	G
6	14-9	<u>Coulometria (teste 4- eletrólise) + Lista 3</u>	G
7	17-9	<u>Amperometria – (teste 5-c oulometria- lista 4)</u>	G
8	21-9	<u>Voltametria 1- (teste 6- amperometria- lista 5)</u>	G
9	24-9	<u>Voltametria 2 -</u>	G
10	28-10	Aula extra- (teste 7- lista voltametria)	G

Química Analítica Instrumental

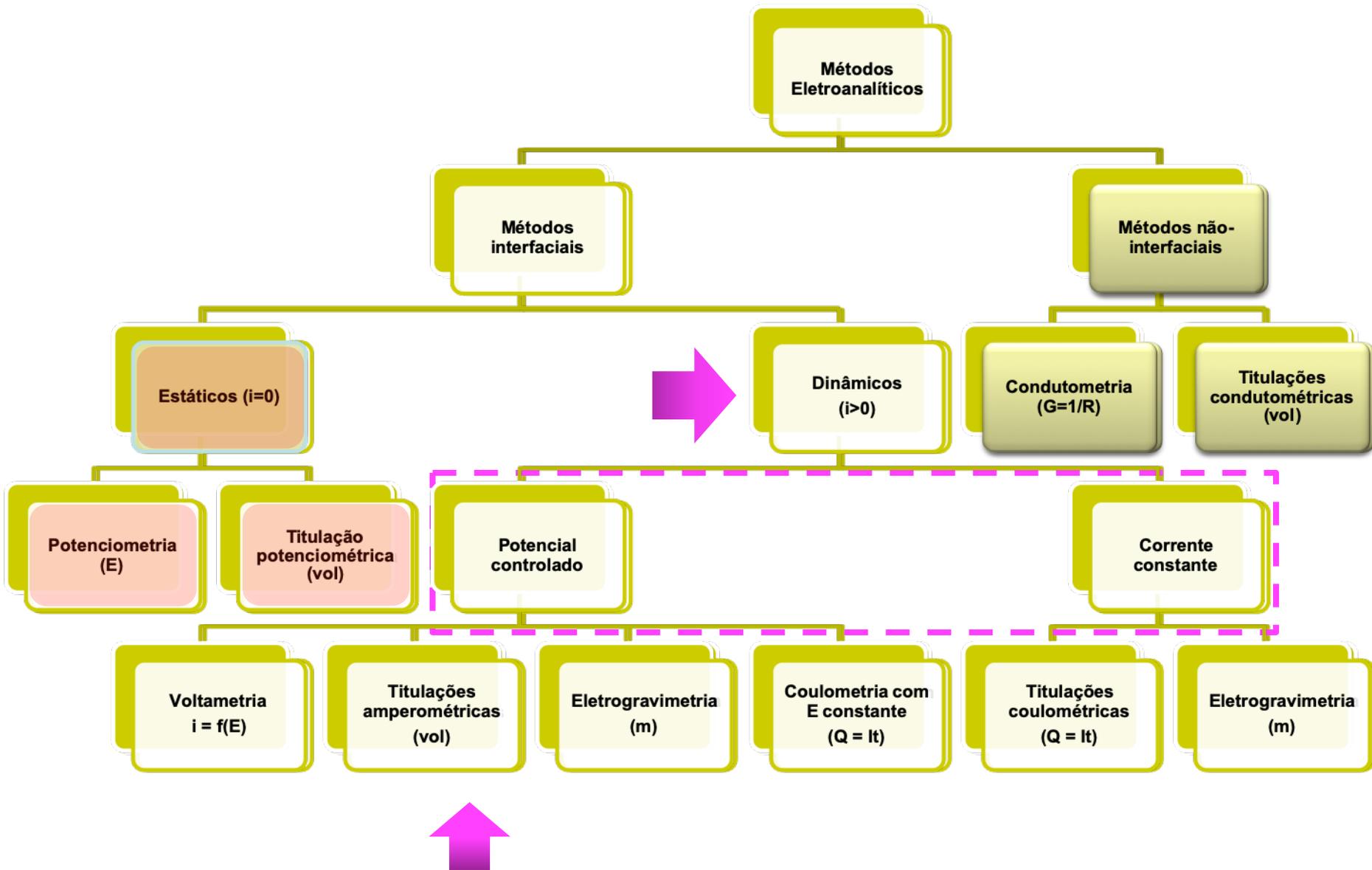
Eletrólise controle de corrente e potencial

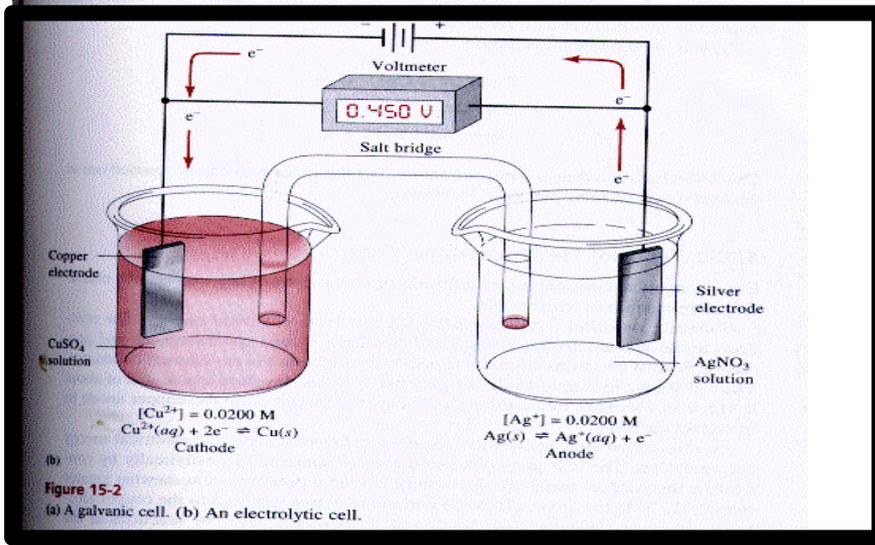
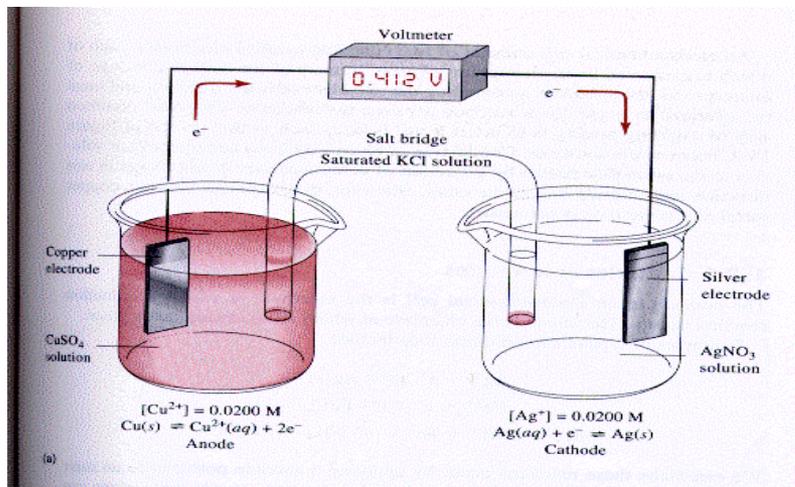
Eletrólise- Eletrogravimetria- coulometria

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

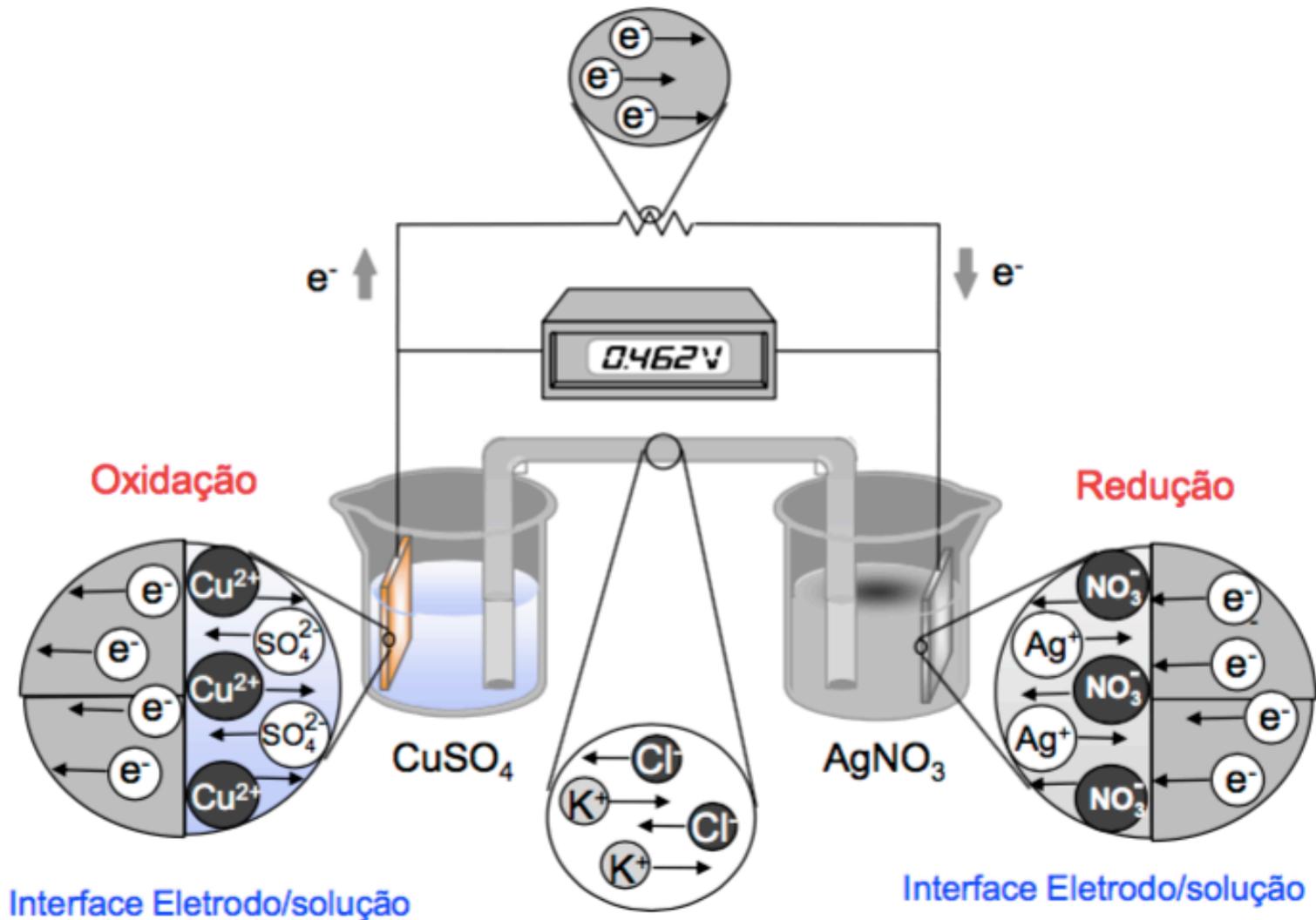




TRANSFORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS POR UM PERÍODO SUFICIENTE PARA ASSEGURAR SUA CONVERÇÃO QUANTITATIVA A UM NOVO ESTADO DE OXIDAÇÃO.

Aplicar corrente ou E → forçar a reação ocorrer

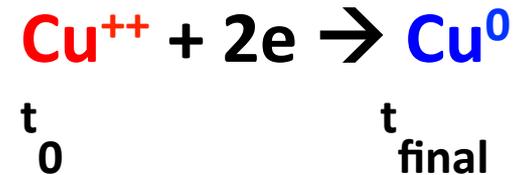
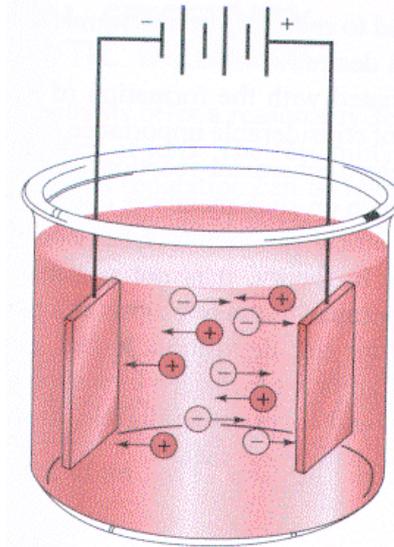
Célula Eletroquímica - Movimento de cargas



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

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.

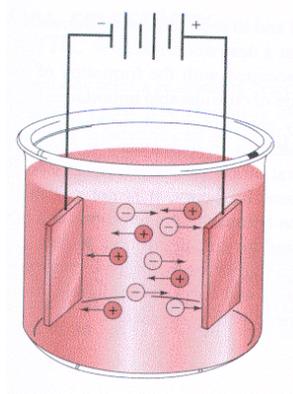
- Eletrogravimetria:

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

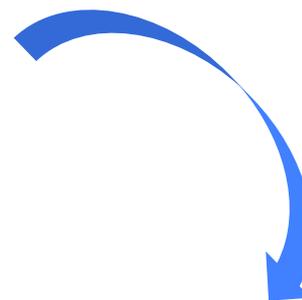
- Coulometria:

- 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.

Como determinar a concentração da espécie



Eletrogravimetria

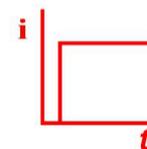


Coulometria

$$m = QM / nF$$

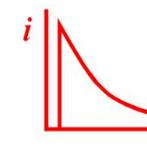
$$Q = it$$

Para uma corrente constante



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

Para uma corrente variável (E const.)



• Coulometria:

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



Levantamento de Dados de Campo



Levantamento de dados de campo para elaboração do projeto, dimensionamento do sistema de proteção catódica, seja por corrente impressa, ou sistemas galvânicos.

<https://www.dileta.com.br/banho-cromo>

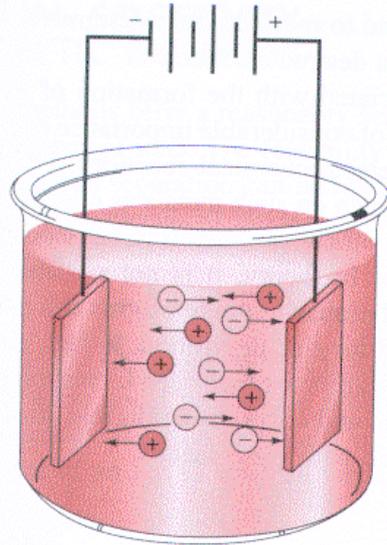
Histórico

- 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

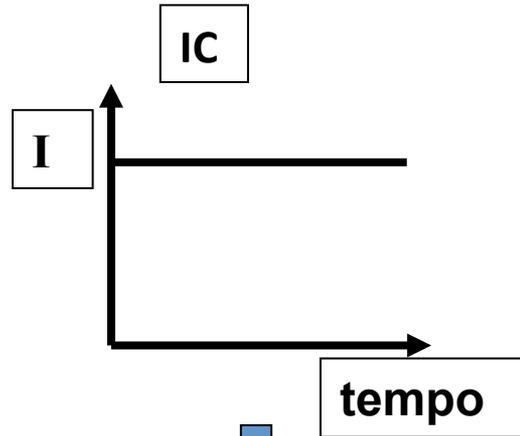
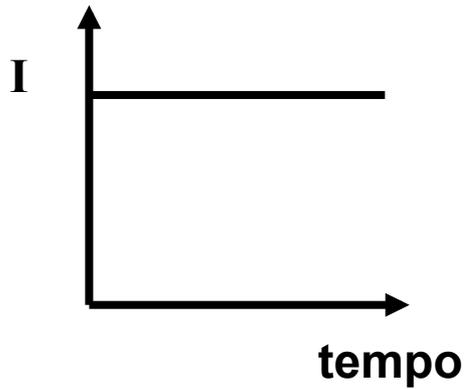
- São **métodos eletroanalíticos quantitativos**:
 - Diferentemente do potenciométrico, são métodos eletrolíticos, com uma corrente líquida e uma reação líquida de célula.
- A eletrogravimetria e a coulometria são métodos correlatos nos quais a eletrólise é realizada por um tempo suficiente para assegurar 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

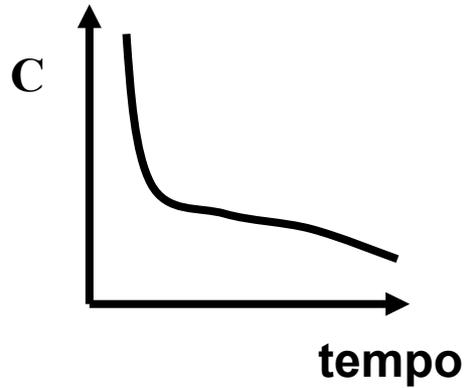
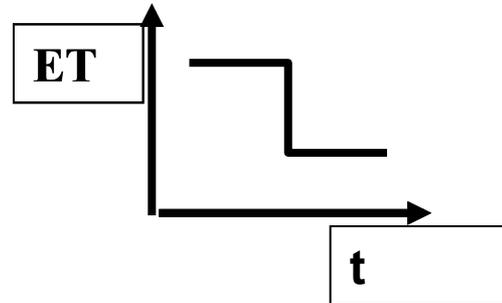


A eletrogravimetria e a coulometria são moderadamente sensíveis e estão entre as técnicas mais exatas e precisas disponíveis aos químicos.

Corrente constante



ECC



ECC eletrólise corrente constante

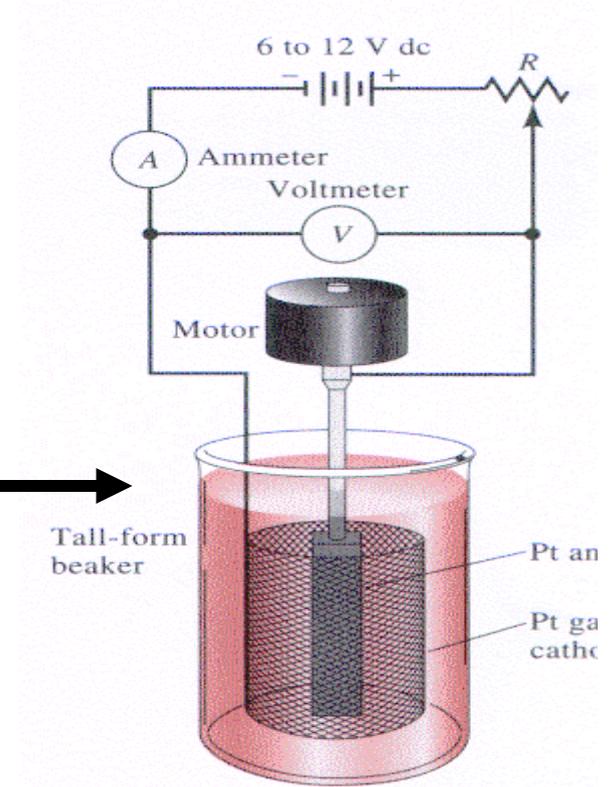
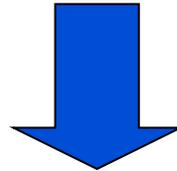


Figure 20-5
Apparatus for the electrodeposition of metals without cathode-potential control.

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.

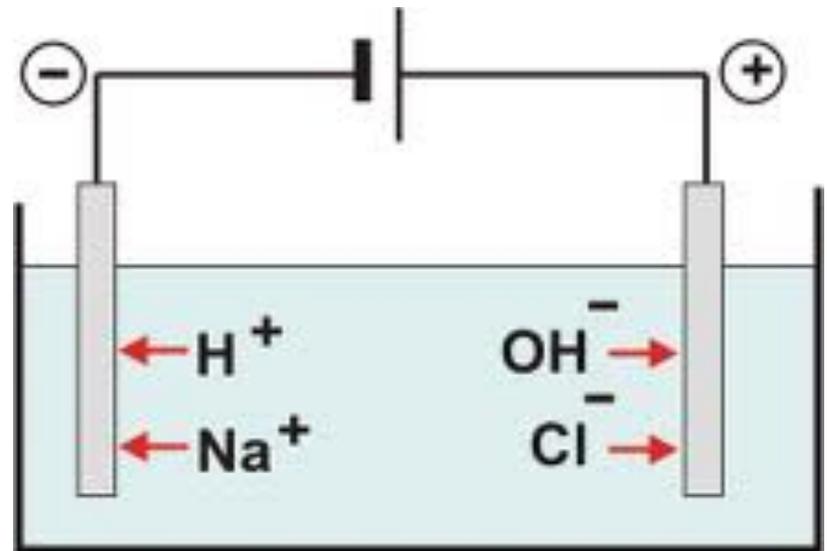


- Aplica-se corrente constante até que todo o material tenha sido consumido.

Aparelhagem para ECC.

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

Qual corrente aplicar para ocorrer a eletrólise?



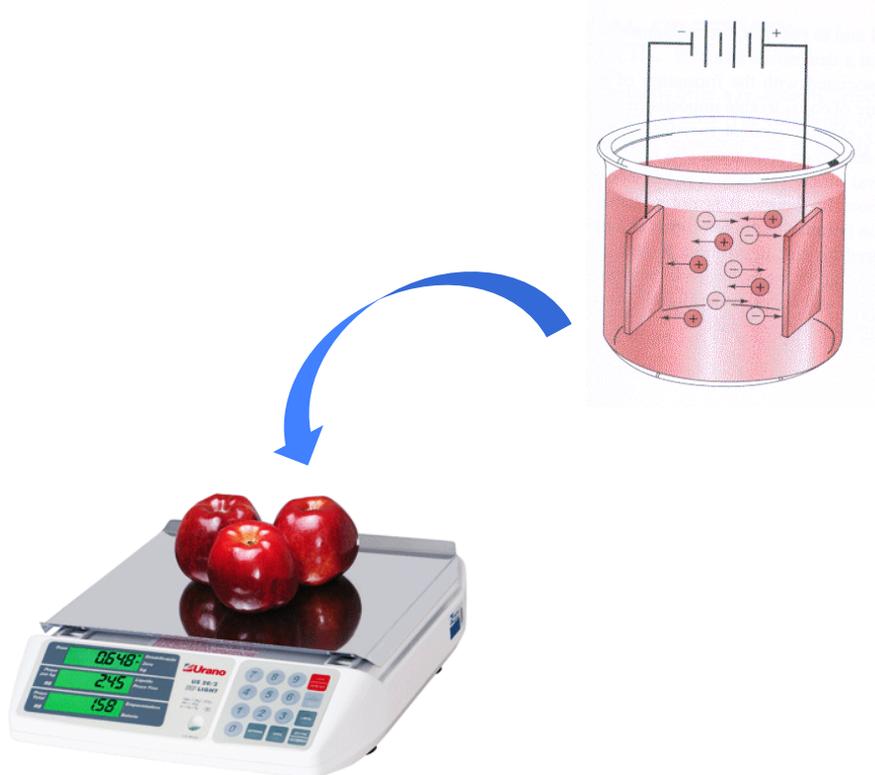
Corrente suficiente para ocorrer a reação de interesse

eletrogravimetria

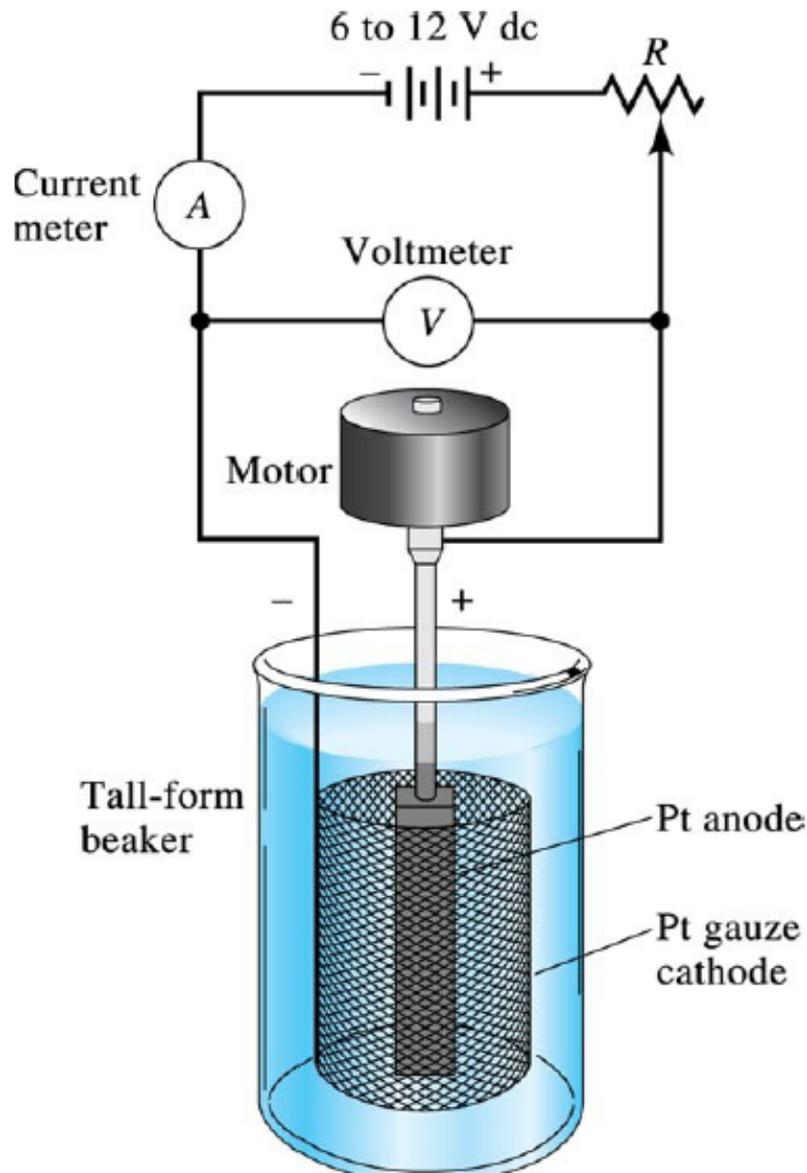
- Objetivo: Aplicar E ou I \rightarrow determinar massa de um sólido aderido no eletrodo (Pt)

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

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.



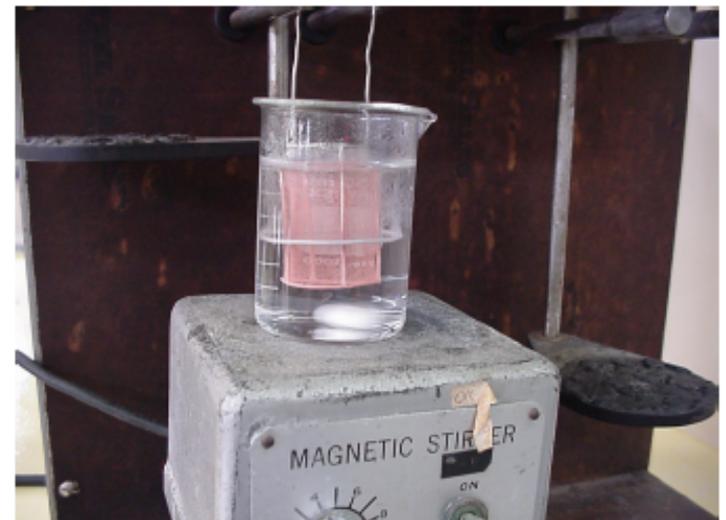
Eletrogravimetria



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



Início da eletrólise de Cobre

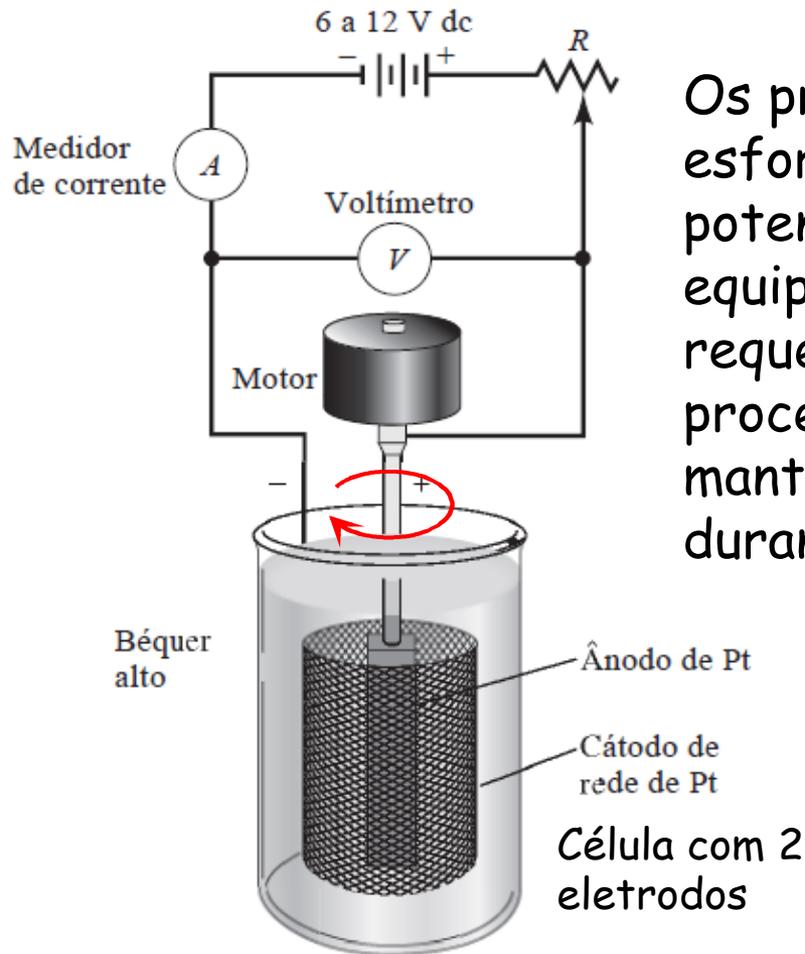


Fim da eletrólise de cobre

Eletrogravimetria



• Corrente constante

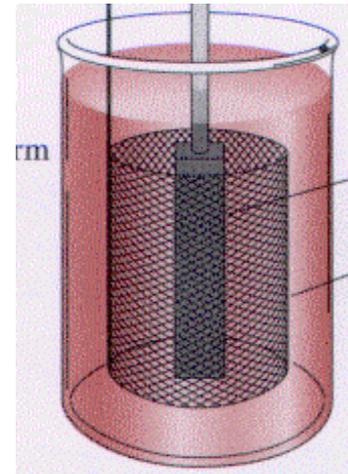


Os procedimentos eletrolíticos nos quais nenhum esforço é realizado no sentido de controlar o potencial do eletrodo de trabalho utilizam equipamentos simples e de baixo custo e requerem pouca atenção do operador. Nesses procedimentos, o potencial aplicado à célula é mantido em um nível mais ou menos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

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

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

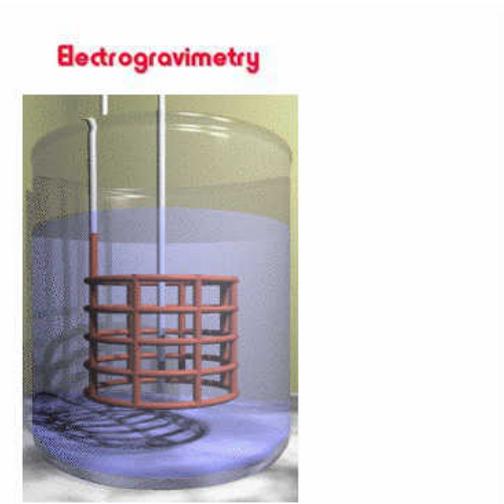
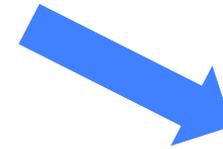
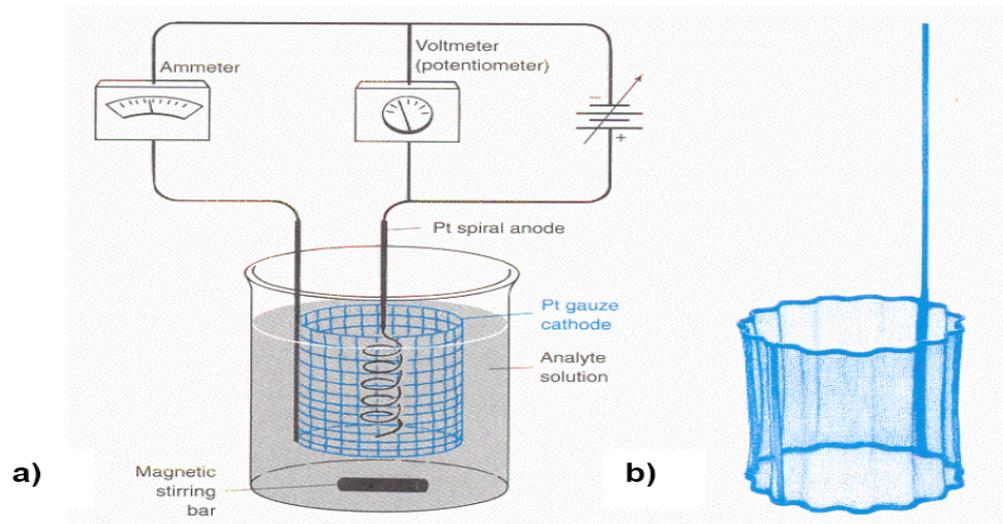


Fig. 4.3 – a) *Aparelho para electrólise sem controle de potencial.*
b) *Eléctrodo cilíndrico de rede de Pt*

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

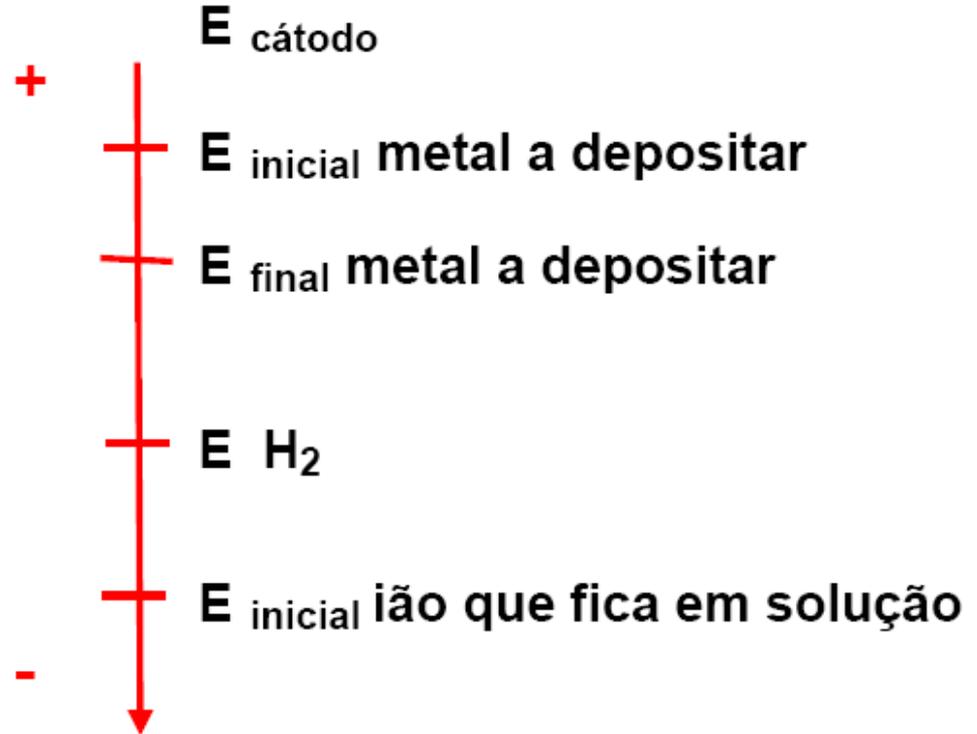
- **Vantagem** → fácil automação

- **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?



EQ Nernst \rightarrow a [] E°



$$[\text{metais}]_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ M}$$

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

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

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



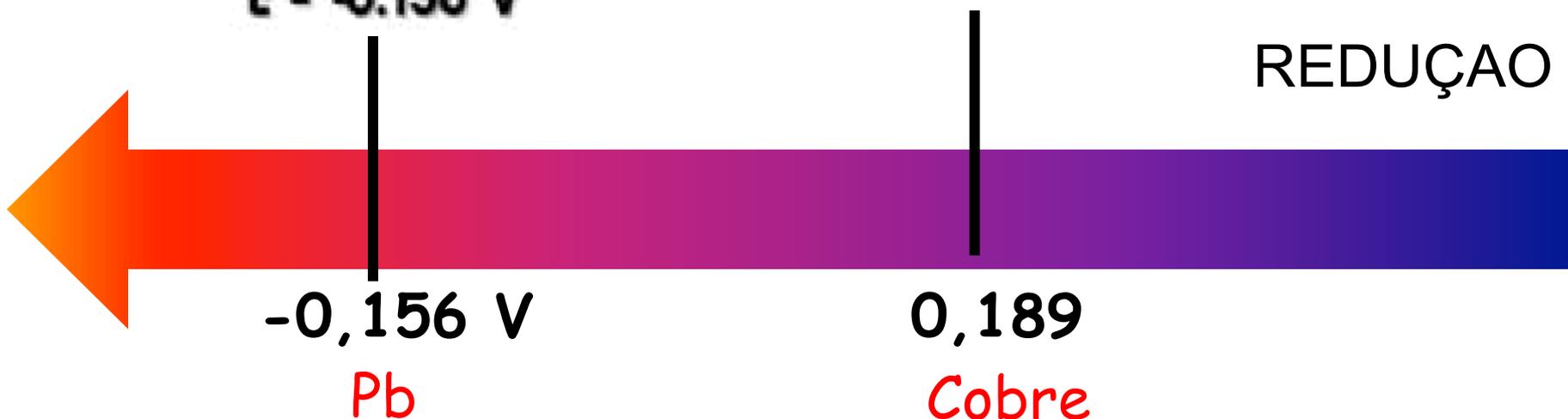
$$E = 0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{10^{-5}}$$

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

Chumbo começa a depositar em:

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

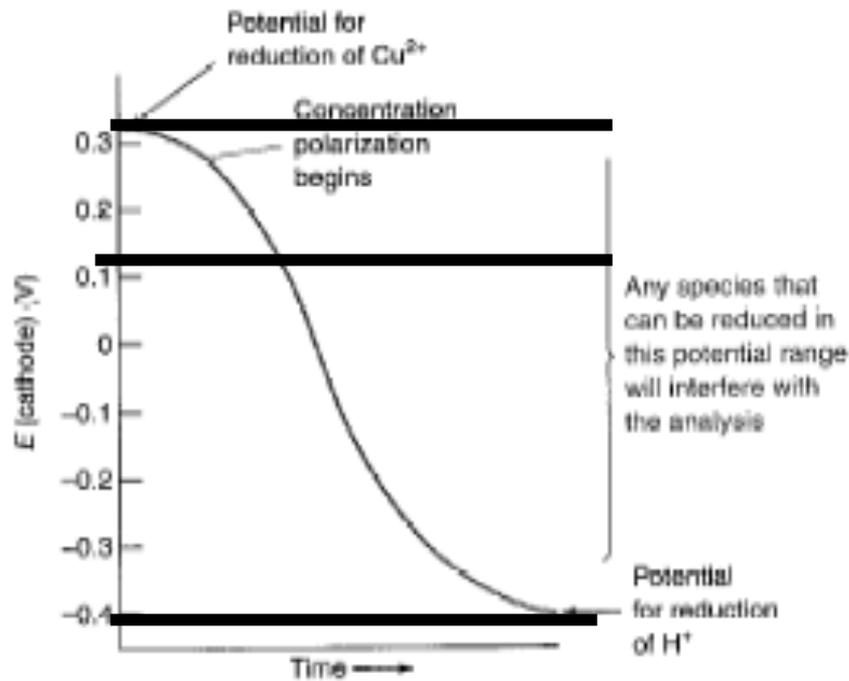
$$E = -0.156 \text{ V}$$



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

Seletividade

$I = cte$ o potencial do ET muda com o tempo de análise

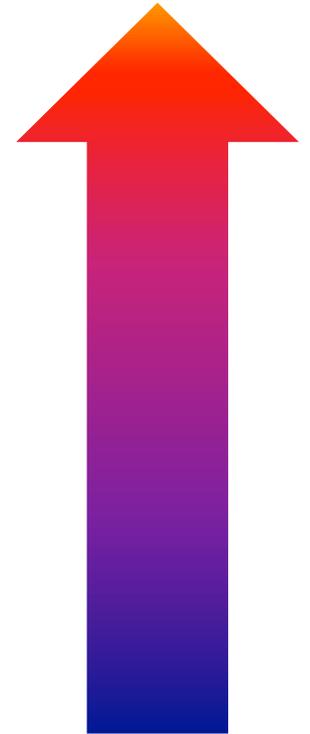


Início da eletrólise de Cobre



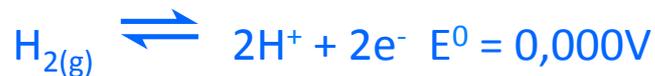
Fim da eletrólise de cobre

Reações Catódicas

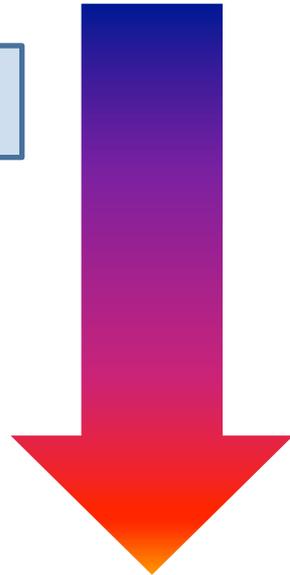


Quando há vários íons (cátions) metálicos ou não, as reações catódicas ocorrem em ordem decrescente dos seus potenciais catódicos, ou seja, dos mais positivos aos mais negativos

Reações Anódicas



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



Como proceder para ter depósitos puros -com I_{cte} ?

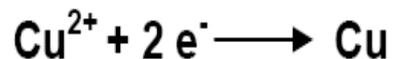
Separação de metais

1. Pode-se separar dois metais com E próximos alterando a composição do eletrólito.

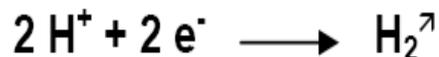
- Ex: $\text{Bi}(E_{ap} = -0,09 \text{ V})$ e $\text{Cu}(E_{ap} = -0.05 \text{ V})$
- \rightarrow complexar cobre com $\text{CN} \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_3$ $E_{ap} = -1,05 \text{ V}$

Despolarizante (NO_3^-)/ tampão de potencial

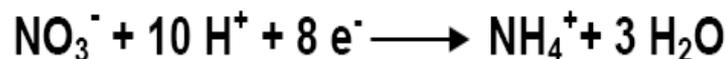
- **Exemplo** – Depósito de Cobre a partir de uma solução de iões Cu^{2+}



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



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



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

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

• 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).



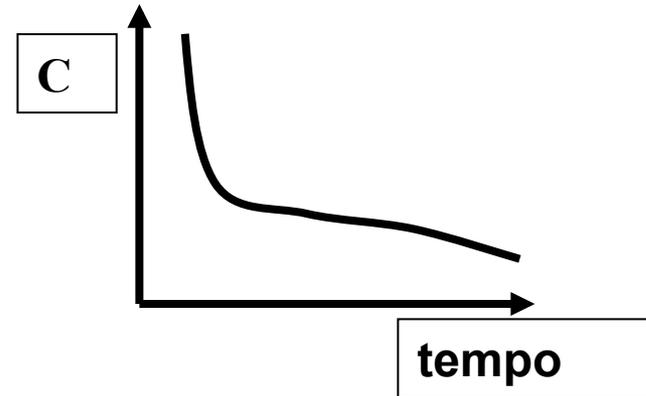
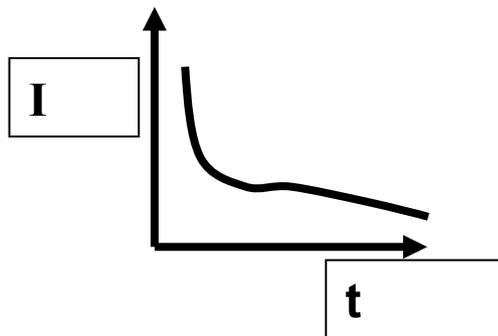
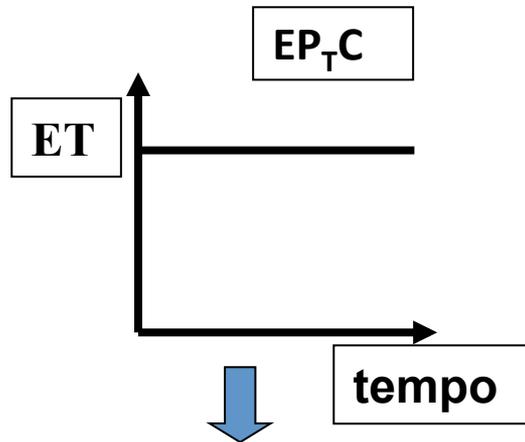
Assim, a eletrólise de uma solução de NaCl produz H_2 no cátodo e Cl_2 no ânodo.

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

Controle de potencial

**eletrólise/eletrogravimetria a
potencial do eletrodo de trabalho
constante**

Tipos de Eletrólise:



- corrente constante \rightarrow ECC
 \rightarrow potencial célula constante $\rightarrow EP_{cel} C$
- \rightarrow eletrólise a potencial trabalho cte $\rightarrow EP_T C$

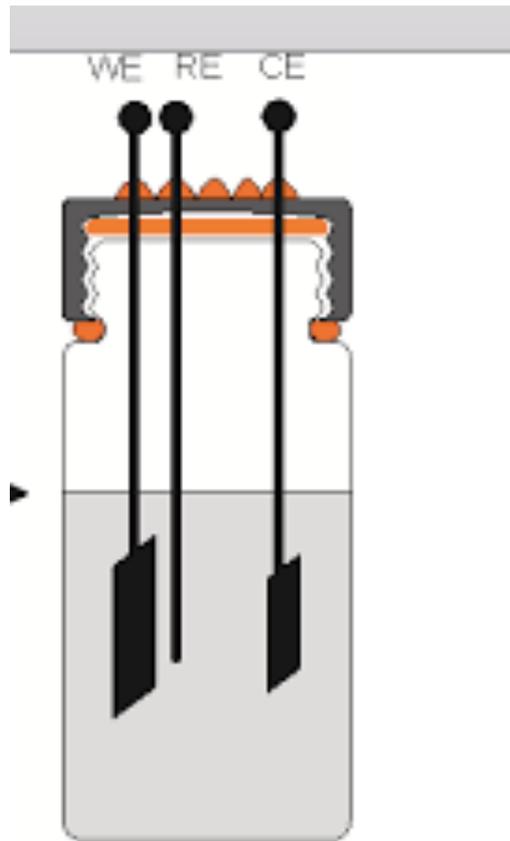
Controle de potencial do ET

- 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

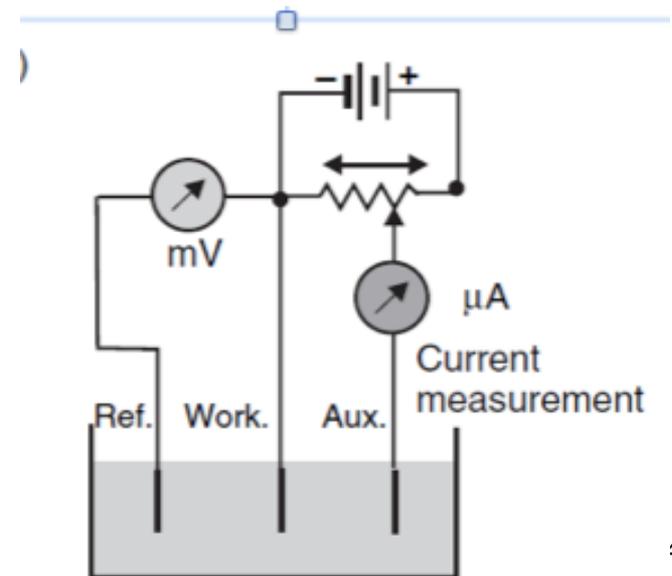
3 eletrodos:



1-eletrodo de trabalho

2- eletrodo auxiliar

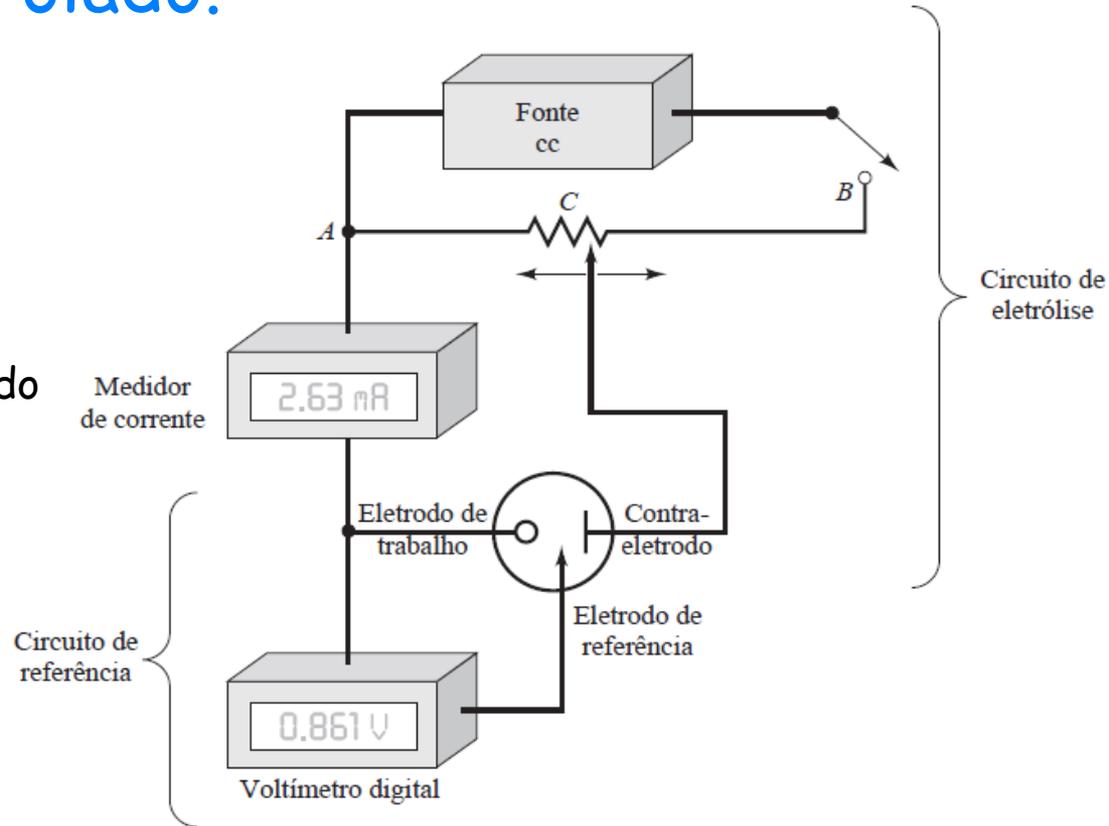
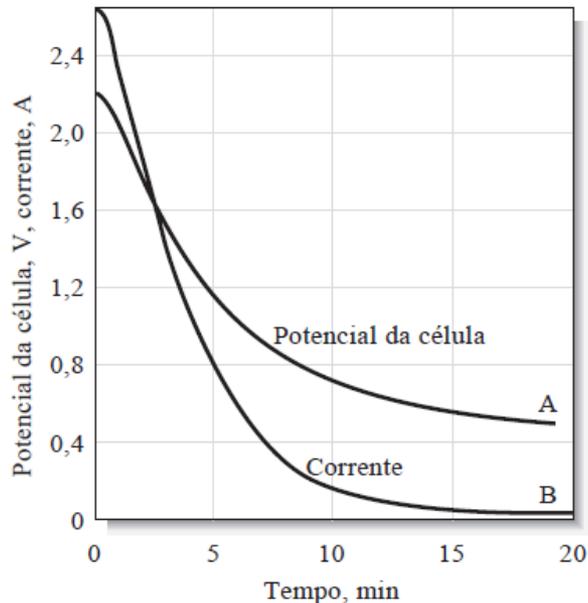
3- eletrodo de referência



Eletrogravimetria

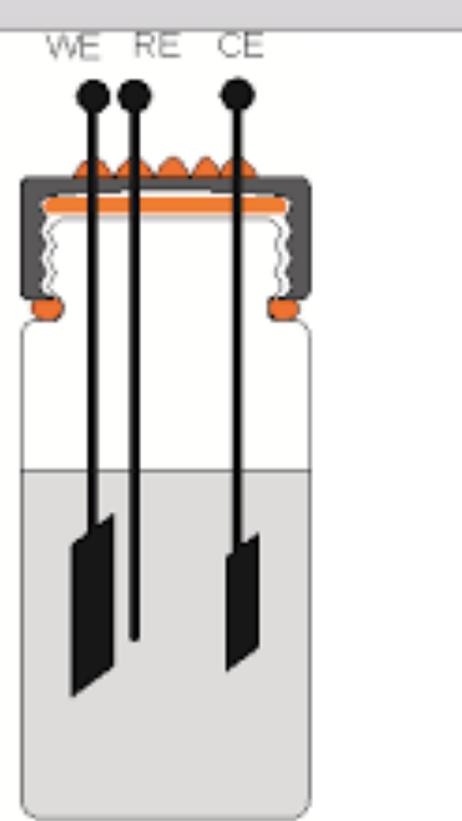
• Com potencial controlado.

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.

Função do potenciostat



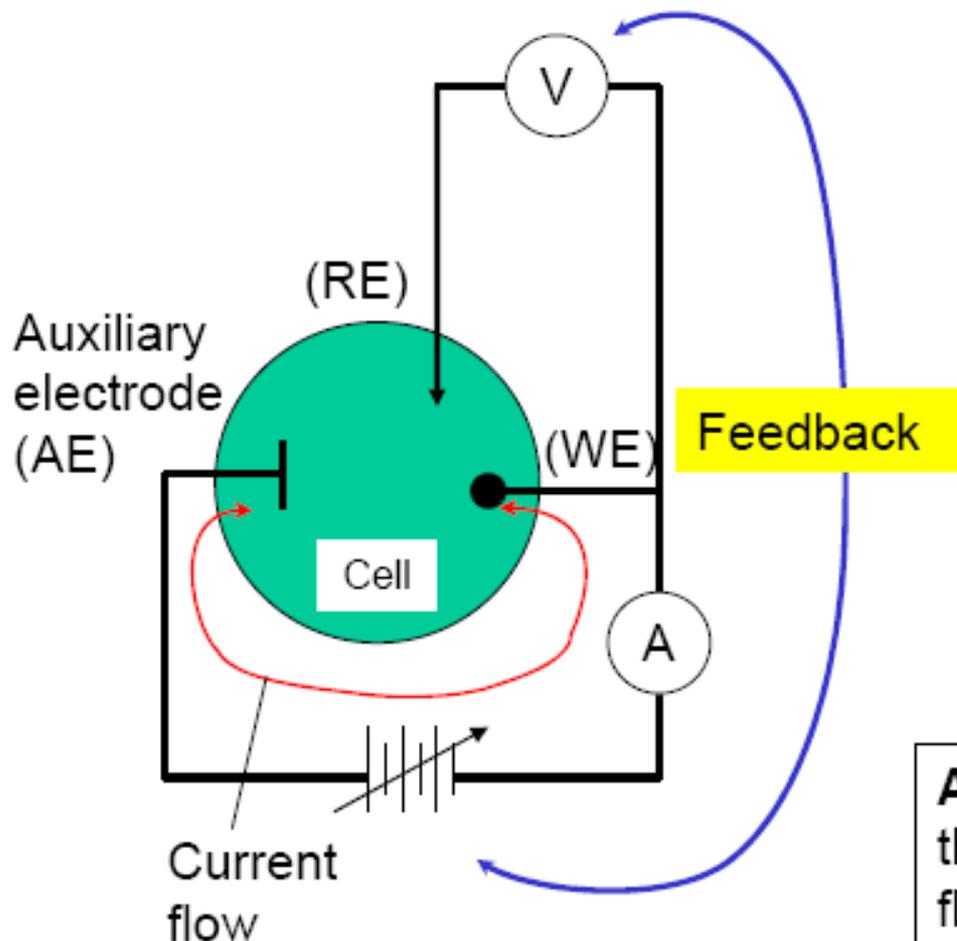
Cada vez que o potencial do cátodo diminuir esta diferença será compensada pelo potenciostado:

Qualquer diferença entre o potencial da fonte de referência e o potencial do eletrodo de trabalho/ER irá aparecer como queda de potencial (R1). Este potencial é amplificado e controla o autotransformador (controla a corrente de eletrólise)

Ag ⁺	% restante	Ec/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

Electrochemistry

Three-electrode cell

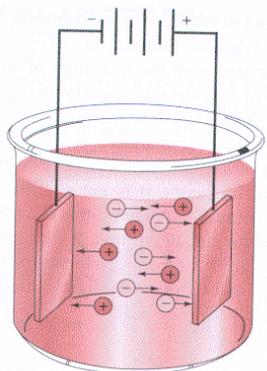


1. Apply E_{WE} relative to E_{RE} , BUT no current flows through RE!
2. Current flows equal and opposite between WE and AE
3. E_{AE} is "forced to whatever potential is required" to achieve the desired E_{WE} .

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

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

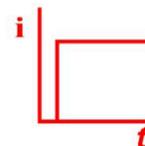


Coulometria

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

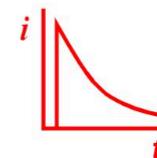
$$Q = it$$

Para uma corrente constante



$$Q = \int i dt$$

Para uma corrente variável (E const.)



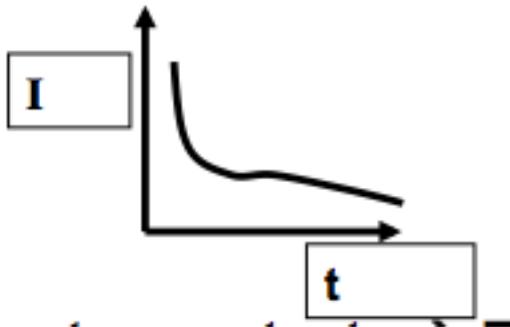
Na coulometria mede-se a quantidade de eletricidade requerida para reduzir ou oxidar, em uma célula eletrolítica, a substância de interesse.

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

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

Final da eletrólise

- Considera-se uma eletrólise terminada quando:



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