



# **Análise Instrumental III**

**(Parte A)**

**Prof. Dr. Marcos Lanza**

# Tópicos

- 1) Apresentação das principais técnicas eletroanalíticas utilizadas em Química Analítica;**
- 2) Fundamentos gerais de algumas técnicas eletroanalíticas: amperometria, polarografia, voltametria e técnicas relacionadas.**

## Bibliografia

- **D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª Ed. (2002).**
- **D. C. Harris, *Análise Química Quantitativa*, 6ª Ed (2005)**
- **D. A. Skoog et al, *Fundamentos de Química Analítica* (2006)**
- **Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *Eletroquímica*, 3ª Ed (2013)**
- **Livros e periódicos**

# **Química Eletroanalítica**

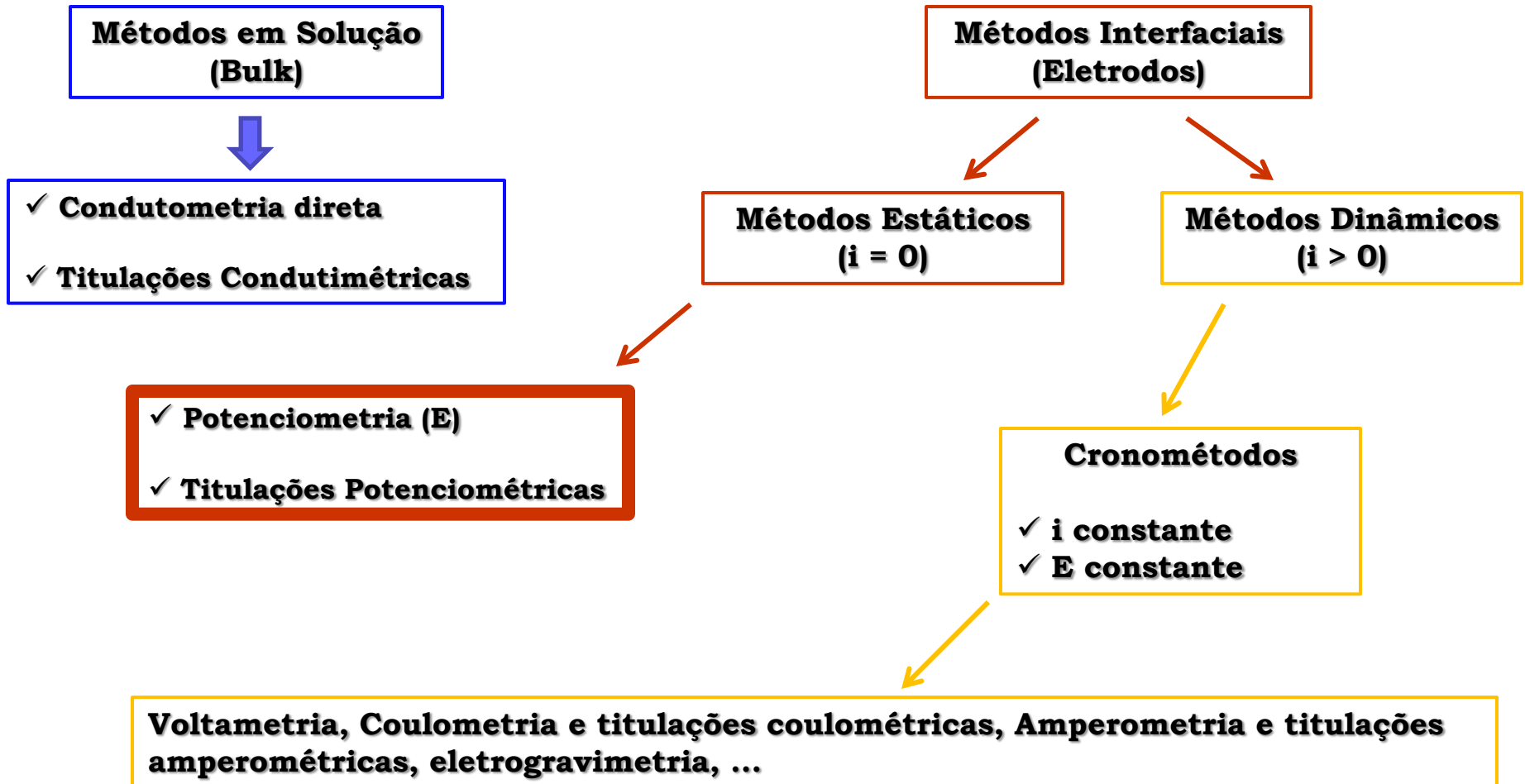
## **(Métodos Eletroanalíticos de Análise)**

- 1) O que são?**
- 2) Quais os principais tipos?**
- 3) Para que servem? Aplicações?**

## 1) O que são?

São métodos analíticos baseados em reações de oxi-redução.

## 2) Quais os principais tipos?



### **3) Para que servem? Aplicações?**

### **3) Para que servem? Aplicações?**

- **Determinações quantitativas de espécies orgânicas e inorgânicas em diferentes meios**
- **Estudos fundamentais de processos de oxidação e/ou de redução e de processos de adsorção**
- **Estudos de mecanismos de transferência de elétrons**
- **Estudos de processos enzimáticos**
- **Outros...**

06/04/2016 07h15 - Atualizado em 06/04/2016 14h43

AFP

## Número de adultos diabéticos se multiplicou por quatro em 35 anos

Doença afetava 422 milhões no planeta em 2014, diz OMS. Houve aumento dos fatores de risco, como o sobrepeso e a obesidade.

Do G1, em São Paulo

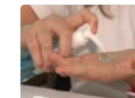


### Bem Estar

veja tudo sobre >

H1N1 pode ter causado 10 mortes em Piracicaba; Saúde aguarda resultados

23/04/2016



Escola higieniza salas após aluna ser internada com...

23/04/2016

O número de adultos que sofrem de diabetes no mundo quadruplicou desde 1980, devido sobretudo à obesidade, afirma o primeiro relatório global da Organização Mundial da Saúde (OMS) sobre essa doença crônica.

---

**saiba mais**

---

**Tratar a pré-diabetes pode evitar o surgimento da diabetes tipo 2**

---

**Nutricionista dá dicas para prevenção e tratamento de diabetes**

---

**Veja dicas de como evitar o surgimento da diabetes tipo 2**

---

A OMS calcula que 422 milhões de adultos sofriam de diabetes em 2014, contra 108 milhões em 1980.

O estudo, um dos maiores já realizados sobre tendências em relação à diabetes, também revelou que, em 2014, metade dos adultos com diabetes viviam em cinco países: China, Índia, Estados Unidos, Brasil e Indonésia.

Segundo os pesquisadores, o processo de envelhecimento da população mundial e níveis crescentes de obesidade em todo o globo fazem com que a diabetes esteja se tornando "um tema de saúde pública global incontornável".



monitor de glicose - Resultados da busca Genio Yahoo Search      www.brasil.gov.br/saude/2015/07/diabetes-atinge-9-milhoes-de-brasileiros      Números do Diabetes no Brasil - Sociedade Brasileira de Endocrinologia e Met...



**Sociedade Brasileira de Endocrinologia e Metabologia**

**CONFIRA**



REALIZAÇÃO:  APOIO: 

Olá, Visitante.

Sócio da SBEM? Faça seu **Login**:  **senha**:   ou [Esqueceu a senha?](#)

 [Como se associar](#)

---

**Sobre a SBEM**

- [Associados](#)
- [Como se Associar](#)
- [Campanhas Públicas](#)
- [Anuidade 2016](#)
- [Comissões](#)
- [Departamentos](#)
- [Diretoria](#)
- [Estatutos](#)
- [Manual de Identidade Corporativa](#)
- [Perfil e História](#)
- [Regionais](#)

**Para Profissionais**

- [Archives of Endocrinology and Metabolism](#)
- [Blog Científico](#)
- [Comunicados Oficiais](#)
- [Dúvidas](#)
- [Eventos Médicos](#)
- [Serviços Credenciados](#)
- [Título de Especialista](#)
- [Diretrizes da SBEM](#)

**Para o Público**

- [Campos de Atuação da Endocrinologia](#)

Google Custom Search            [Procure um médico](#)      

**NOTÍCIAS**

## Números do Diabetes no Brasil

Foi divulgado, na semana passada, no site da **Sociedade Brasileira de Diabetes (SBD)**, o novo número de pacientes com **diabetes** no Brasil: 12.054.827. Os dados são resultado da atualização dos números do Censo de Diabetes, do final da década de 80, baseado no Censo IBGE 2010. O levantamento e a atualização foram feitos pelo editor-chefe do site, Dr. Laerte Damasceno.

De acordo com a publicação no site da SBD, o professor Titular da Disciplina de **Endocrinologia** da UNIFESP, Antonio Roberto Chacra, declarou que esse número deve ser divulgado, e se tornar um tipo de referência para os pacientes com diabetes no Brasil. Já a professora Sandra Roberta Ferreira Vivolo, Titular da Faculdade de Saúde Pública, da USP e Coordenadora do Departamento de Epidemiologia da SBD, acredita que a iniciativa tomada pelo Dr. Laerte deve ser um marco no diálogo sobre número quando o assunto é diabetes mellitus (DM). "A informação sobre quantos brasileiros apresentam diabetes é de grande relevância para compreender a situação atual da nossa população, mas, acima de tudo, planejar o futuro visando prevenir o "anunciado" agravamento da situação", disse a especialista.

Na matéria, Dra. Sandra explica ainda que este agravamento é, em grande parte, atribuído ao moderno estilo de vida que aumenta a adiposidade corporal. "Embora muito se tenha avançado no tratamento farmacológico do DM, ninguém questiona a afirmação de que o grau de controle está bem aquém do desejado", declarou a especialista.

Por sua vez, o presidente da SBD, Dr. Balduino Tschiedel, afirmou que a partir de agora 12 milhões será o número oficial de pacientes com diabetes no Brasil e que esse número será o utilizado pela Sociedade Brasileira de Diabetes.



**Saiba Mais**

- [Posicionamento: Dosagens Hormonais e Doenças Tireoideanas](#)
- [Webmeeting 2016: Tratamento da Osteoporose](#)
- [Dia Mundial da Saúde e o Global Report On Diabetes](#)
- [Diabetes É Tema do Dia Mundial da Saúde](#)
- [Informações sobre o CBEM 2016](#)

**Destaques**

**EBT 2016 em Gramado**

Entre os dias 21 e 23 de abril acontece o XVII Encontro Brasileiro de Tireoide (EBT 2016). O evento é realizado pelo Departamento de Tireoide da ...

**10 Coisas Sobre Tireoide**

A glândula tireoide é localizada na parte anterior do pescoço, logo abaixo do Pomo de Adão. Reguladora da

## NOTÍCIAS

# Números do Diabetes no Brasil

Foi divulgado, na semana passada, no site da **Sociedade Brasileira de Diabetes (SBD)**, o novo número de pacientes com **diabetes** no Brasil: 12.054.827. Os dados são resultado da atualização dos números do Censo de Diabetes, do final da década de 80, baseado no Censo IBGE 2010. O levantamento e a atualização foram feitos pelo editor-chefe do site, Dr. Laerte Damasceno.



De acordo com a publicação no site da SBD, o professor Titular da Disciplina de **Endocrinologia** da UNIFESP, Antonio Roberto Chacra, declarou que esse número deve ser divulgado, e se tornar um tipo de referência para os pacientes com diabetes no Brasil. Já a professora Sandra Roberta Ferreira Vívoló, Titular da Faculdade de Saúde Pública, da USP e Coordenadora do Departamento de Epidemiologia da SBD, acredita que a iniciativa tomada pelo Dr. Laerte deve ser um marco no diálogo sobre número quando o assunto é diabetes mellitus (DM). “A informação sobre quantos brasileiros apresentam diabetes é de grande relevância para compreender a situação atual da nossa população, mas, acima de tudo, planejar o futuro visando prevenir o “anunciado” agravamento da situação”, disse a especialista.

### 3) Para que servem? Aplicações?

- **Diabetes**: ~7 a 8% da população mundial
- **Exemplo**: São Carlos (~220.000 habitantes) ≈ 15.000 diabéticos
- **Deficiência na produção de insulina**
- **Sintomas**: cardíacos, visuais, circulatórios,...
- **Controle**: monitoramento rotineiro de açúcares na corrente sanguínea para a reposição de insulina.



**Eletroanalítica**

### 3) Aplicações

- **Monitores de glicose: ~R\$ 80,00 a ~R\$ 250,00**
- **Tiras (biossensores) descartáveis: ~R\$ 15,00**



[www.cirurgicamedica.com.br](http://www.cirurgicamedica.com.br)

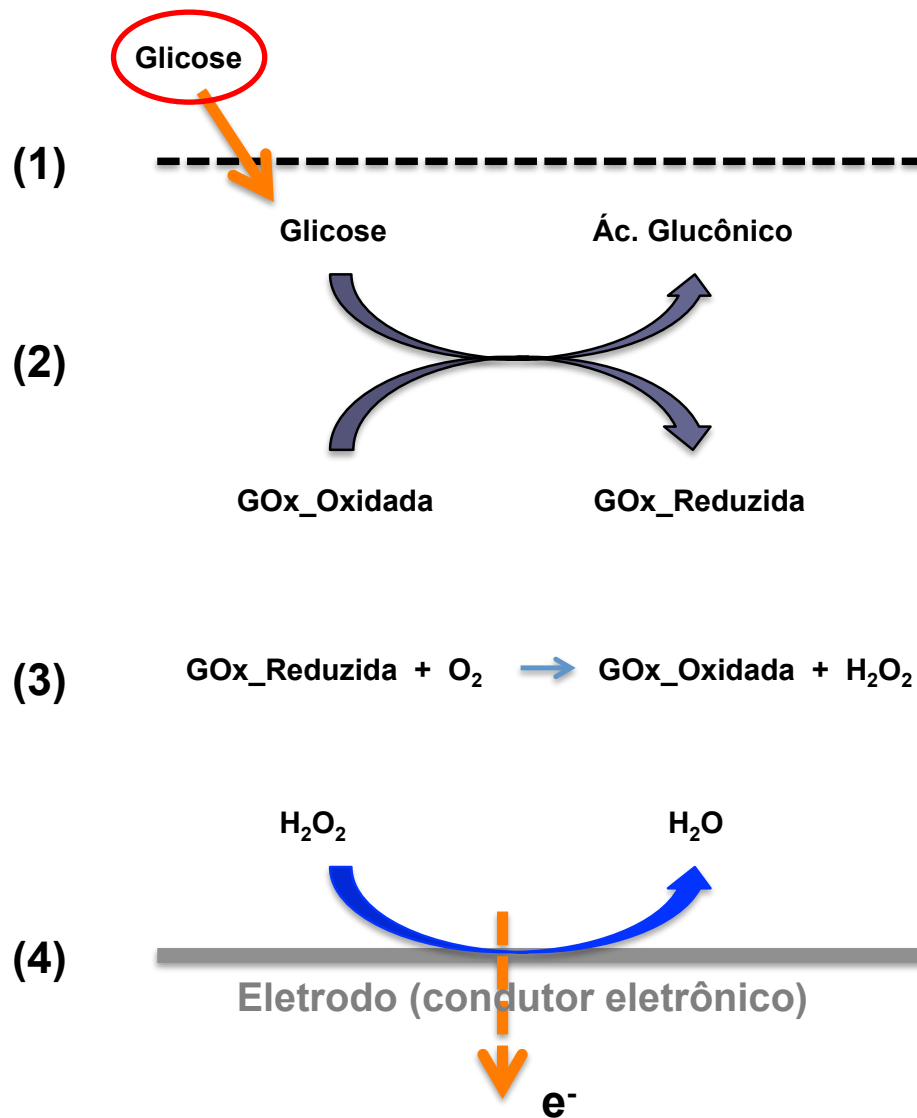


[www.shoptime.com.br](http://www.shoptime.com.br)



[loja.cirurgicaestilo.com.br](http://loja.cirurgicaestilo.com.br)

## 4) Como funciona?



$e^- \approx i$  (corrente elétrica)

$i \propto C_{\text{analito}}$

# Fundamentos de Eletroquímica

**Reações Redox:** processos envolvendo a transferência de elétrons ( $e^-$ )

**Oxidação:** processo de “perda” de  $e^-$

**Redução:** processo de “ganho” de  $e^-$

**Agente Oxidante:** espécie que se reduz, promovendo a oxidação

**Agente Redutor:** espécie que se oxida, promovendo a redução

**Ex:**

**Semi-reações:**



**Reação Global:**



# Processos Redox: Reações Diretas ou em Células Eletroquímicas

## ▪ **Reações Diretas:**

Os agentes oxidante e redutor são colocados em contato direto (solução)

## ▪ **Reações em Células Eletroquímicas:**

- ✓ Dispositivos nos quais uma corrente elétrica é produzida por uma reação química espontânea ou é usada para promover a ocorrência de uma reação não-espontânea. Neste caso, os agentes oxidante e redutor podem estar fisicamente separados.
- ✓ Consiste em dois condutores denominados “eletrodos”, sendo cada um deles imerso em uma solução eletrolítica.
- ✓ Um eletrodo é composto por um condutor elétrico sólido imerso em uma solução eletrolítica específica (meia-célula).
- ✓ A condução de energia elétrica na solução é promovida pelo movimento iônico entre os condutores.
- ✓ A separação de diferentes eletrólitos pode ser via ponte salina ou membrana íon-seletiva.
- ✓ Células sem junção líquida: os eletrodos compartilham o mesmo eletrólito.

## ▪ **Lei de Faraday:**

**A passagem de corrente elétrica através da interface eletrólito/condutor elétrico pode promover reações químicas de oxidação ou redução.**

**Michael Faraday (Físico e Químico Inglês; 1821 – 1867)**

**“A quantidade de substância (reagente ou produto) que sofre uma transformação eletroquímica é equivalente à quantidade de energia elétrica envolvida no processo”**

**Sendo:**

**1 Eq-g de  $e^-$  envolvidos no processo  $\cong$  1 Eq-g de espécies que reagem**

**$F = N \cdot e^- = 96.485 \text{ C/mol}$  (“Faraday”: carga de 1 mol de  $e^-$ )**

**onde: N – número de Avogadro**

**$e^-$  – carga do elétron**



## ▪ **Lei de Faraday:**

**Em um processo eletroquímico no qual a corrente é mantida constante, a massa de material envolvida em cada um dos processos eletródicos é dada pela expressão:**

$$m = (Eq-g \cdot I \cdot t) / F$$

**Sendo: I – corrente**

**m – massa**

**t – tempo**

**Eq-g – equivalente-grama da espécie envolvida**

**Tem-se:**

$$Eq-g = n^{\circ} \text{ mol} / n$$

**Onde: n – número de elétrons envolvidos no processo**

- **Carga Elétrica (Q):**

$$Q = n \cdot F \quad (\text{Coulombs: } Q = C)$$

**F – Constante de Faraday (C/mol; F = 96.485,3 C/mol)**

- **Corrente Elétrica (I):** quantidade de carga fluindo através de um circuito em um determinado período de tempo

$$I = q / t \quad (\text{Ampère: } A = C / s)$$

**t – tempo (s)**

- **Potencial Elétrico (E):** trabalho necessário (ou que pode ser realizado) para que uma carga elétrica se movimente entre dois pontos. A  $\neq$  de Potencial ( $\Delta E$ ) é medida em volts (V)

$$W_{\text{elétrico}} = E \cdot Q \quad (\text{Joules} = V \cdot C)$$

**Quanto maior  $\Delta E$  entre dois pontos, maior é o trabalho “elétrico” que pode ser realizado**

- **Potência Elétrica (P):** trabalho realizado por unidade de tempo

$$P = E \cdot (Q / t) = E \cdot I \quad (W = V \cdot A)$$

- **Relação Termodinâmica entre  $\Delta G$  e E:**

Assumindo-se que  $\Delta G$  de uma reação pode ser caracterizada como o trabalho máximo sem expansão que uma reação pode realizar à pressão e temperatura constantes:

$$\Delta G = W_{\text{elétrico}}$$

Considerando que o trabalho realizado por  $n$  mols de  $e^-$  ao atravessar uma diferença de potencial é a sua carga vezes  $\Delta E$ , tem-se:

$$W_{\text{elétrico}} = - n \cdot e \cdot N \cdot E \quad \text{e} \quad F = e \cdot N$$

▪ **Relação Termodinâmica entre  $\Delta G$  e  $E$ :**

$$W_{\text{elétrico}} = - n \cdot F \cdot E$$

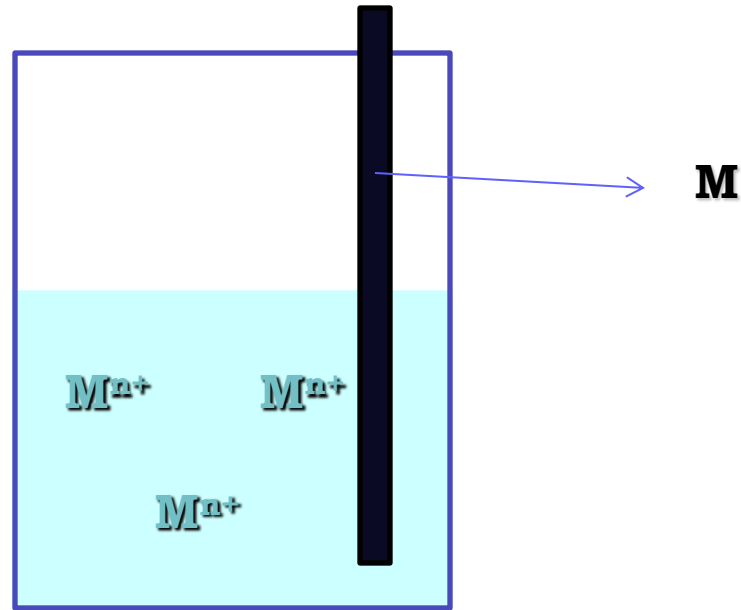
**ou**

$$\Delta G = - n \cdot F \cdot E$$

**e**

$$\Delta G^\circ = - n \cdot F \cdot E^\circ$$

## Eletrodo:



**Processo Reversível**

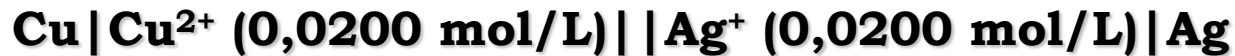
**Potencial de equilíbrio:  $E_{eq}$**

# Representação Esquemática

## ▪ Convenção (IUPAC):

- Uma linha vertical simples indica um limite entre fases (interface)
- A linha vertical dupla indica dois limites, um em cada extremidade da ponte salina (potencial de junção líquida)

**Ex:** Cu em meio  $\text{Cu}^{2+}$  (0,0200 mol/L) e  
Ag em meio  $\text{Ag}^+$  (0,0200 mol/L)



**Oxidação | | Redução**

$$E^{\circ}_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}}$$

**$E^{\circ}_{\text{célula}} > 0$  : reação espontânea ( $\Delta G^{\circ} < 0$ )**

**$E^{\circ}_{\text{célula}} < 0$  : reação não-espontânea ( $\Delta G^{\circ} > 0$ )**

- **Potencial de célula (E):** é uma medida da “habilidade” da reação global da célula em “empurrar” ou “puxar” elétrons através de um circuito.

↑ força → ↑ E

↓ força → ↓ E

E – volts (V)

- **Potencial-padrão de célula e Equilíbrio:**

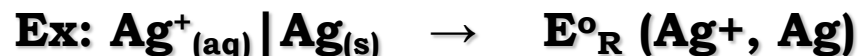
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{célula}} = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

**Condições-padrão:** reagentes e produtos em seus estados padrão, sendo R a constante dos gases e T a temperatura absoluta

▪ **Potencial-padrão de eletrodo (redução):**

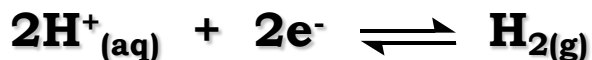
$E^{\circ}_R$  – Potencial-padrão de redução

- Mede a “força” da semi-reação de “empurrar” ou “puxar” os elétrons em um eletrodo
- Determinado para um par redox em relação a um par redox referência



▪ **Referência (Convenção): Eletrodo-padrão de Hidrogênio (EPH)**

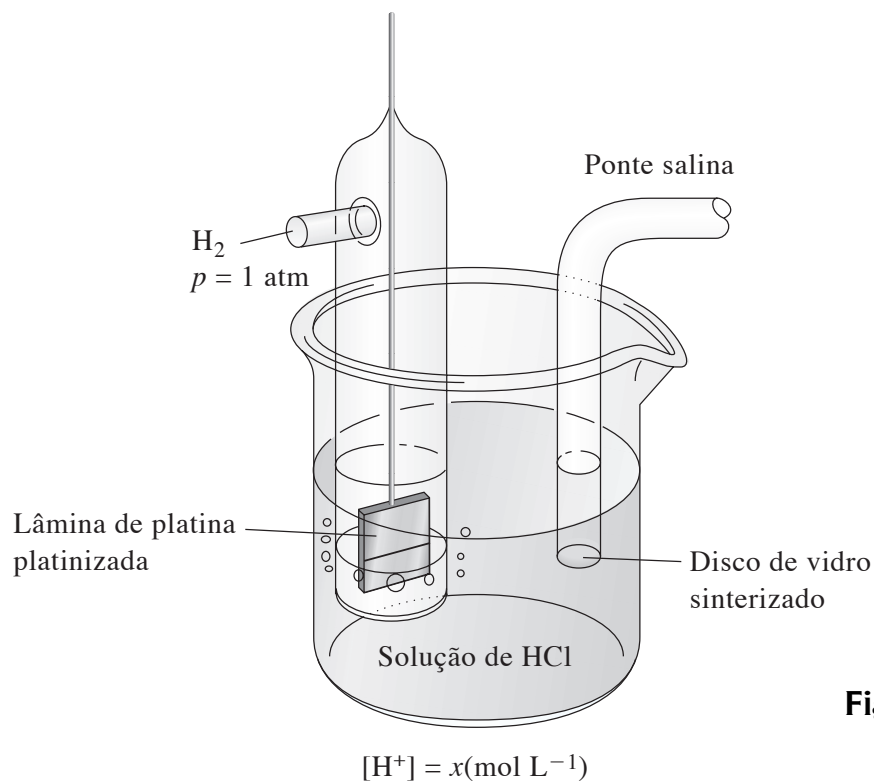
**Eletrodo gasoso:  $\text{H}_2$  adsorvido em Platina platinizada.**



**Por convenção, o potencial do EPH é definido como sendo 0,000 V sob todas a T.**



# Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)



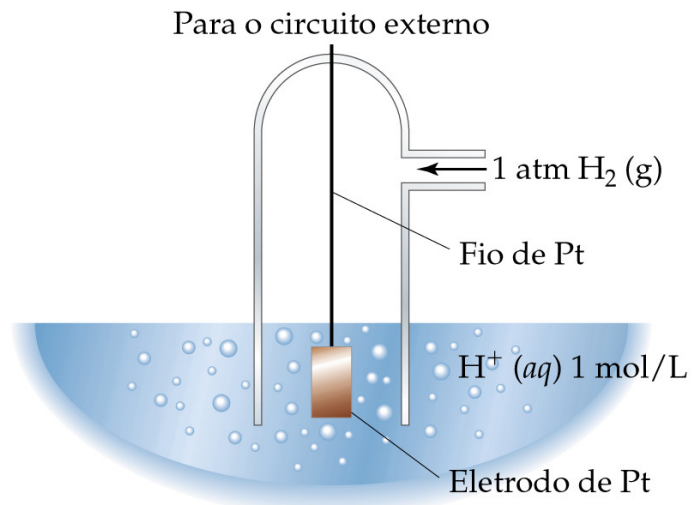
**Figura 18-6** O eletrodo gasoso de hidrogênio.

## Potenciais-padrão de redução (semi-célula)

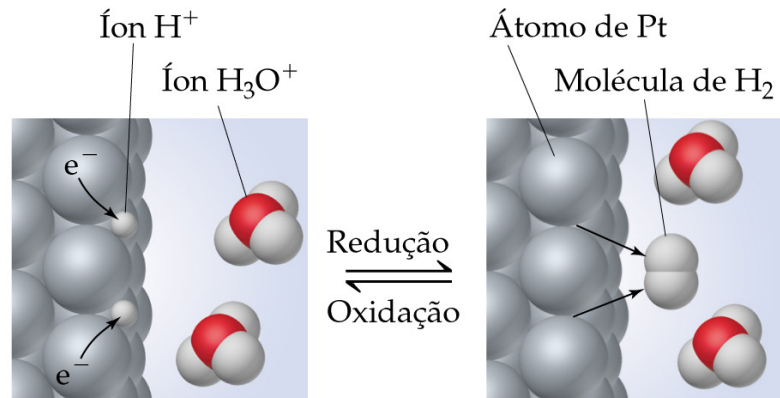
- **As reações de redução com  $E^{\circ}_{\text{red}} > 0$  são espontâneas em relação ao EPH.**
- **As reações de oxidação com  $E^{\circ}_{\text{red}} < 0$  são espontâneas em relação ao EPH.**

$$E^{\circ}_{\text{célula}} = E^{\circ}_{\text{catodo}} - E^{\circ}_{\text{anodo}}$$

# Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)

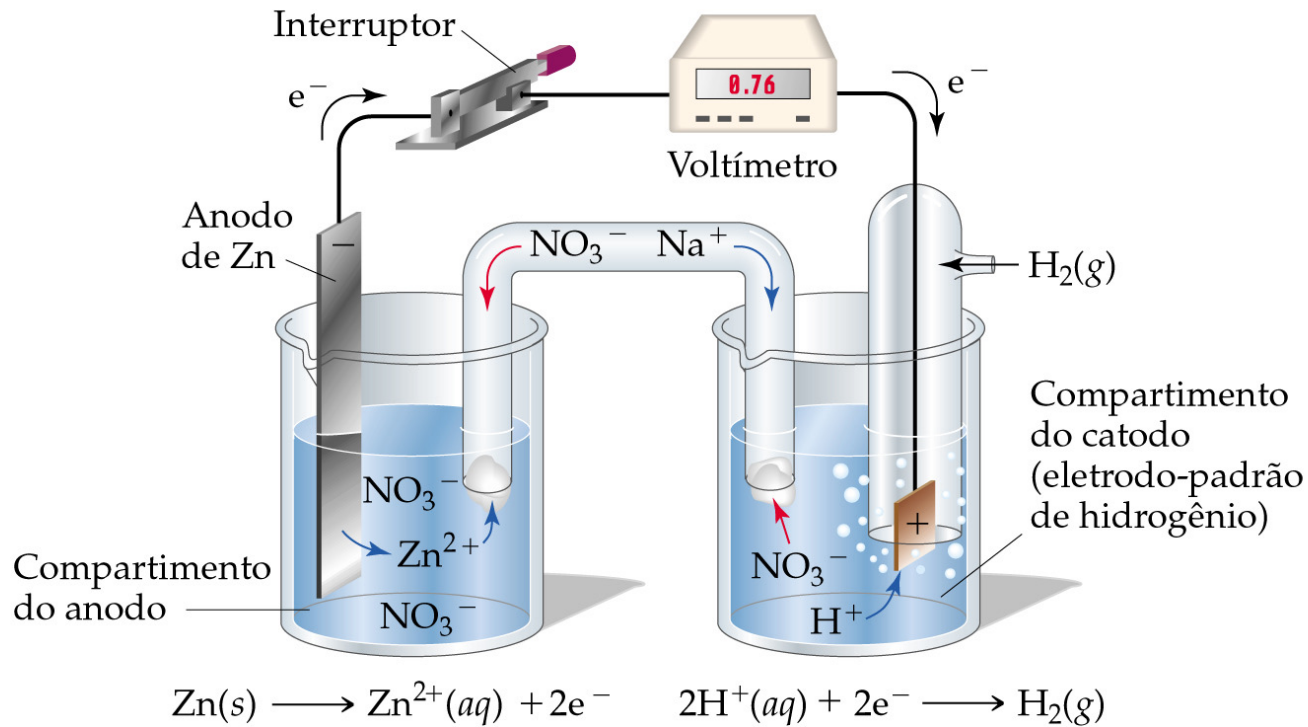


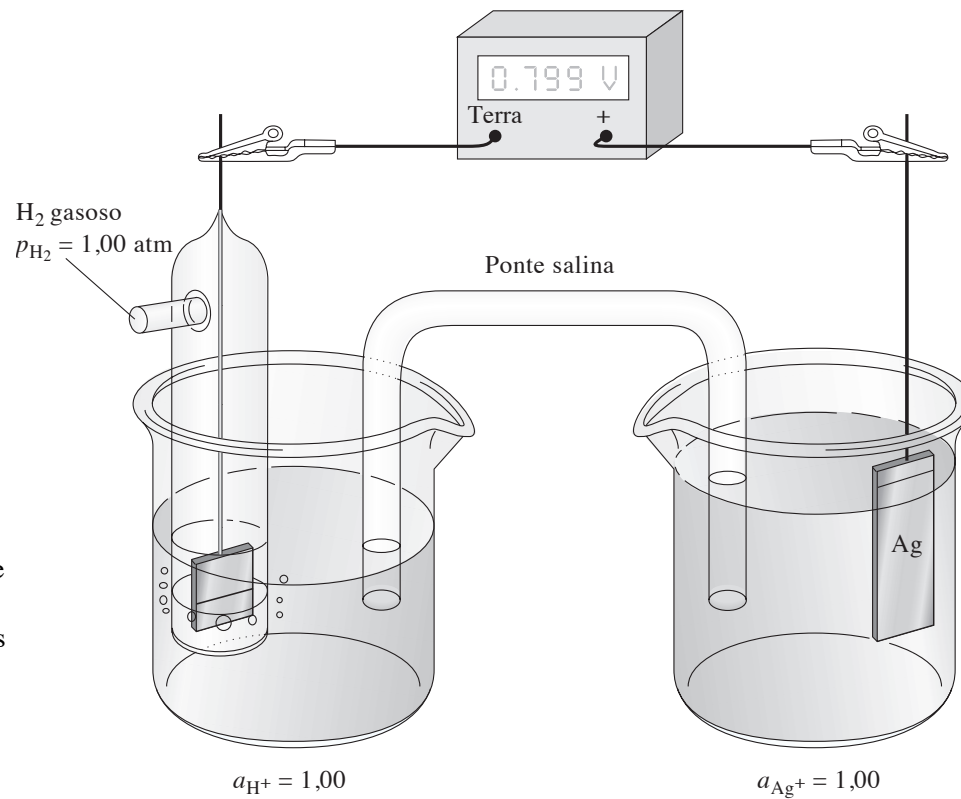
(a)



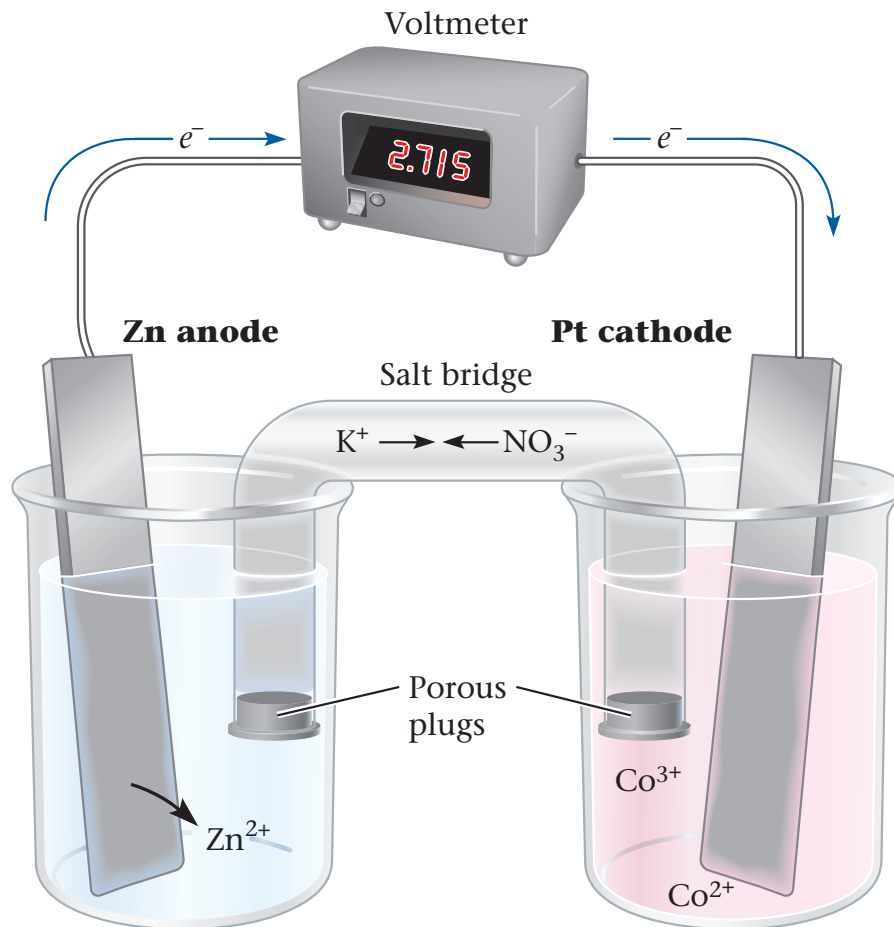
(b)

# Força eletromotriz (fem) de uma pilha

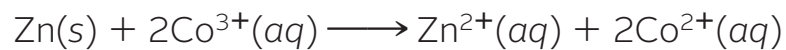




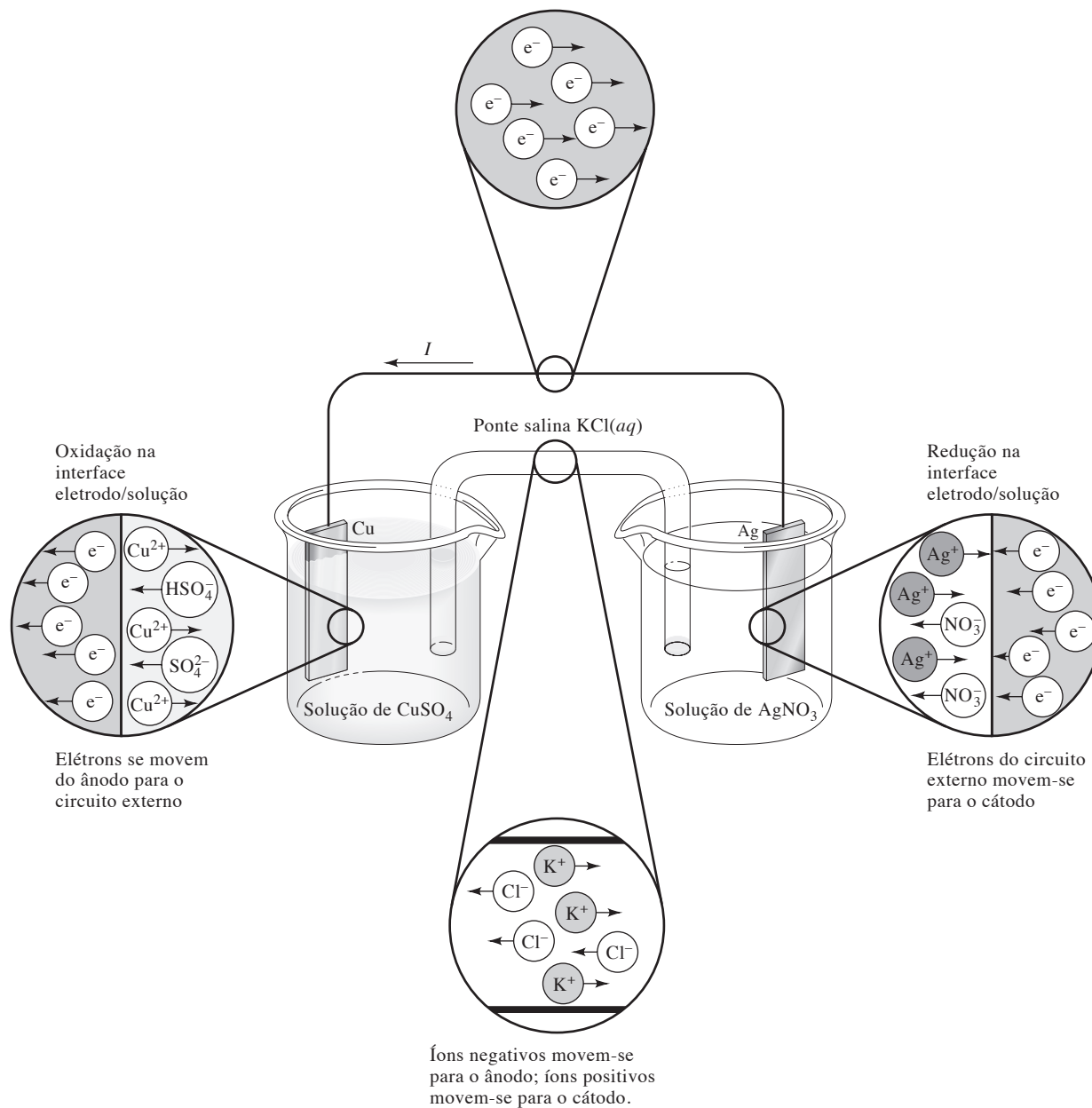
**Figura 18-7** Medida do potencial de eletrodo para um eletrodo de Ag. Se a atividade dos íons prata localizados no compartimento do lado direito é 1,00, o potencial da célula é o potencial padrão do eletrodo da semi-reação  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .



**Figure 17.3 A Zn-Co<sup>3+</sup> voltaic cell.** A platinum electrode is immersed in a solution containing Co<sup>3+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions. The spontaneous cell reaction is



The platinum electrode does not participate in the reaction. The zinc electrode does.



**Figura 18-3** Movimento de carga em uma célula galvânica.

TABELA 20.1 Potenciais-padrão de redução em água a 25 °C

Potencial (V)	Semi-reação de redução
+2,87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$
+1,51	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$
+1,36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$
+1,33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
+1,23	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
+1,06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$
+0,96	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$
+0,80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0,77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0,68	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0,59	$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$
+0,54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$
+0,40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$
+0,34	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
-0,28	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
-0,44	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
-0,76	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
-0,83	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
-1,66	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
-2,71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
-3,05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$



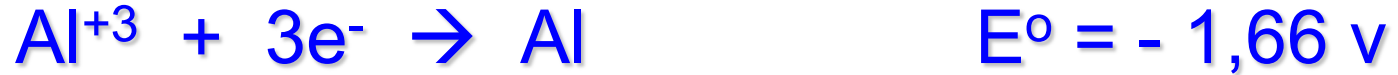
TABELA 18-1

## Potenciais Padrão de Eletrodos\*

Reação	$E^0$ a 25 °C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+ 0,799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+ 0,536
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+ 0,337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	+ 0,268
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+ 0,222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0,017
<b><math>2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)</math></b>	<b>0,000</b>
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	- 0,151
$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	- 0,350
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	- 0,403
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	- 0,763

\*Ver o Apêndice 5 para uma lista mais extensa.

**“tendência a oxidação”**



**Atividade**

**“tendência a redução”**

	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + e^{-}$	$\longrightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	-0.408
	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.402
	$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.356
	$\text{Tl}^{+}(\text{aq}) + e^{-}$	$\longrightarrow \text{Tl}(\text{s})$	-0.336
	$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.282
	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.236
	$\text{AgI}(\text{s}) + e^{-}$	$\longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^{-}(\text{aq})$	-0.152
	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.141
	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.127
	$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000
	$\text{AgBr}(\text{s}) + e^{-}$	$\longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^{-}(\text{aq})$	0.073
	$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	0.144
	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.154
	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.155
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + e^{-}$	$\longrightarrow \text{Cu}^{+}(\text{aq})$	0.161
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.339
	$\text{Cu}^{+}(\text{aq}) + e^{-}$	$\longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.518
	$\text{I}_2(\text{s}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow 2\text{I}^{-}(\text{aq})$	0.534
	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^{-}$	$\longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.769
	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2e^{-}$	$\longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	0.796
	$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + e^{-}$	$\longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.799

Increasing strength of oxidizing agents

Increasing strength of reducing agents

	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	-0.408
	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.402
	$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.356
	$\text{Tl}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Tl}(\text{s})$	-0.336
	$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.282
	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.236
	$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^{-}(\text{aq})$	-0.152
	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.141
	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.127
	$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000
	$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^{-}(\text{aq})$	0.073
	$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	0.144
	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.154
	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.155
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Cu}^{+}(\text{aq})$	0.161
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.339
	$\text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.518
	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow 2\text{I}^{-}(\text{aq})$	0.534
	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.769
	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	$\longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	0.796
	$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$	$\longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.799

Increasing strength of oxidizing agents

Increasing strength of reducing agents

**TABLE 17.1** Standard Potentials in Water Solution at 25°C

		$E^\circ_{\text{red}}$ (V)
$\text{Li}^+(\text{aq}) + e^-$	$\longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.040
$\text{K}^+(\text{aq}) + e^-$	$\longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.936
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.906
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.869
$\text{Na}^+(\text{aq}) + e^-$	$\longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.714
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.357
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^-$	$\longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.68
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.182
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.762
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3e^-$	$\longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.744
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.409
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + e^-$	$\longrightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	-0.408
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.402
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.356
$\text{Tl}^+(\text{aq}) + e^-$	$\longrightarrow \text{Tl}(\text{s})$	-0.336
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.282
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.236
$\text{AgI}(\text{s}) + e^-$	$\longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq})$	-0.152
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.141
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.127
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{AgBr}(\text{s}) + e^-$	$\longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	0.073



$\text{AgBr}(s) + e^-$	$\longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Br}^-(aq)$	0.073
$\text{S}(s) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{S}(aq)$	0.144
$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	0.154
$\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.155
$\text{Cu}^{2+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow \text{Cu}^+(aq)$	0.161
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Cu}(s)$	0.339
$\text{Cu}^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow \text{Cu}(s)$	0.518
$\text{I}_2(s) + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{I}^-(aq)$	0.534
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	0.769
$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	0.796
$\text{Ag}^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow \text{Ag}(s)$	0.799
$2\text{Hg}^{2+}(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$	0.908
$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^-$	$\longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.964
$\text{AuCl}_4^-(aq) + 3e^-$	$\longrightarrow \text{Au}(s) + 4\text{Cl}^-(aq)$	1.001
$\text{Br}_2(l) + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	1.077
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^-$	$\longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^-$	$\longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Cl}_2(g) + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	1.360
$\text{ClO}_3^-(aq) + 6\text{H}^+(aq) + 5e^-$	$\longrightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}$	1.458
$\text{Au}^{3+}(aq) + 3e^-$	$\longrightarrow \text{Au}(s)$	1.498
$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^-$	$\longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}$	1.512
$\text{PbO}_2(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.687
$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.763
$\text{Co}^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	1.953
$\text{F}_2(g) + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{F}^-(aq)$	2.889

Increasing strength of reducing

---

**Basic Solution,  $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$**

---

	$E_{\text{red}}^{\circ} \text{ (V)}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Fe}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ -0.891
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ -0.828
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ -0.547
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{S}^{2-}(\text{aq})$ -0.445
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$ -0.140
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{NO}_2^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ 0.004
$\text{ClO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ 0.398
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$ 0.401
$\text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 6\text{OH}^-(\text{aq})$ 0.614
$\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ 0.890

---

## Efeito da concentração sobre os potenciais de eletrodo

### ■ A Equação de Nernst

“correção” de  $E^\circ$  em função da concentração



No equilíbrio:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -RT \ln K$$



$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$$

Em condições não-padrão:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$



## ▪ A Equação de Nernst



**Quociente reacional (Q):**

$$Q = \frac{a_R}{a_O} \approx \frac{[R]}{[O]}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R}{a_O}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]}$$

$$E = E^\circ - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[R]}{[O]}$$

**$E^\circ$  = Potencial-padrão (V)**

**$R = 8,314$  (V.C)/K.mol**

**$n$  = número de elétrons envolvidos na reação**

**$F$  = Constante de Faraday 96.486 C/mol**

**$a$  = Atividade / [ ] = concentração molar**

▪ **Exercícios:**

- 4) **Calcule o potencial de célula para a reação de zinco metálico com ácido clorídrico, sendo  $[H^+] = 1,0 \text{ mol/L}$ ,  $[Zn^{2+}] = 0,0010 \text{ mol/L}$  e  $pH_2 = 0,10 \text{ atm}$ .**

▪ **Exercícios:**

- 5) **Considere a reação de cobre metálico com Fe(III) produzindo Cu(II) e Fe(II), respectivamente. Calcule o potencial de célula quando  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,0001 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,25 \text{ mol/L}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,20 \text{ mol/L}$ . A reação é espontânea? Explique.**

▪ **Exercícios:**

- 6) **Calcule o valor de E para uma célula eletroquímica considerando-se que o catodo contém uma solução de  $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$  0,50 mol/L e o anodo contém uma solução de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_{2(\text{aq})}$  0,010 mol/L. Escreva a reação global da célula eletroquímica e estabeleça se ela é espontânea no sentido direto ou inverso.**

▪ **Exercícios:**

7) A célula eletroquímica  $\text{Pt}_{(s)} | \text{H}_2 (\text{g}, 1,00 \text{ bar}) | \text{H}^+ (\text{aq}, \text{pH} = 3,60) || \text{Cl}^- (\text{aq}, x \text{ mol/L}) | \text{AgCl}_{(s)}$  pode ser usada como uma sonda para determinarmos a concentração de  $\text{Cl}^-$  no compartimento da direita.

a) Escreva as reações para cada meia-célula, a reação global balanceada e a equação de Nernst para a reação global da célula eletroquímica.

b) Sabendo que a diferença de potencial medida na célula eletroquímica é 0,495 V, calcule a  $[\text{Cl}^-]$  no compartimento da direita.

# Eletrodos de Referência

## Ideal:

- **Apresenta potencial exatamente conhecido, constante e insensível à composição da solução do analito**
- **Dever ser robusto, de fácil construção e deve manter um potencial constante mesmo com a passagem de pequenas correntes**

## Principais:

- **Eletrodos de Calomelano**
- **Eletrodo de Ag/AgCl**

## Eletrodos de Calomelano:



**X:**        **0,1 mol L<sup>-1</sup>**

**1,0 mol L<sup>-1</sup>**

**~4,5 mol L<sup>-1</sup>**

**(KCl saturado)**

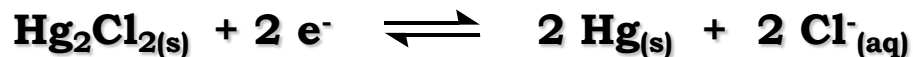
**► ECS**

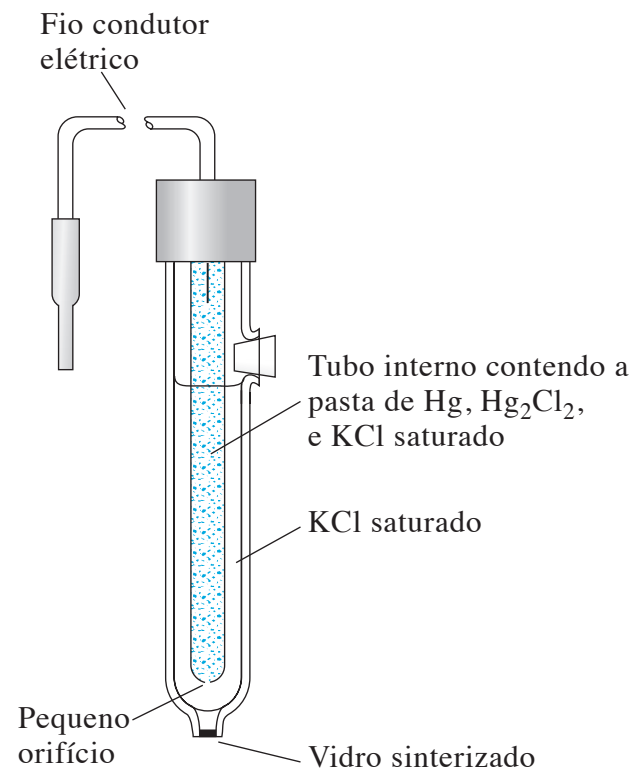
**(Eletrodo de Calomelano Saturado)**

**ECS:**

➤ **mais utilizado por ser de fácil construção, mas com a desvantagem de ser mais sensível à temperatura do sistema**

➤  **$E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V}$  a 25 °C**

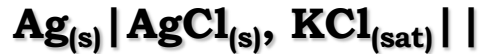




**Figura 21-2** Diagrama de um eletrodo de calomelano saturado comercial típico.

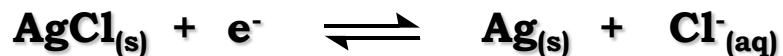


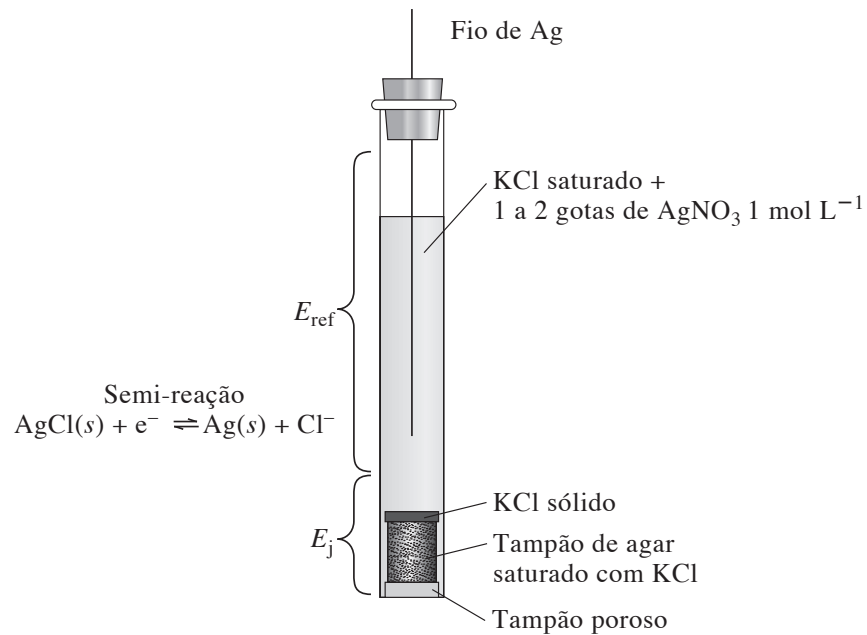
## Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl):



### **Ag/AgCl:**

- **simples e fácil de ser construído e utilizado**
- **estável à temperaturas relativamente elevadas (>60 °C)**
- **sofre interferência de íons de metais + nobres do que a prata**
- **$E_{\text{ECS}} = 0,199 \text{ V}$  a 25 °C**





**Figura 21-4** Diagrama de um eletrodo de prata/cloreto de prata mostrando as partes do eletrodo que produzem o potencial do eletrodo de referência  $E_{\text{ref}}$  e o potencial de junção  $E_j$ .

TABELA 21-1

**Potenciais Formais de Eletrodo para Eletrodos de Referência em Função da Composição e Temperatura**

Temperatura, °C	Potencial vs. EPH, V				
	Calomelano* 0,1 mol L <sup>-1</sup>	Calomelano† 3,5 mol L <sup>-1</sup>	Calomelano Saturado*	Ag/AgCl 3,5 mol L <sup>-1</sup> †	Ag/AgCl Saturado†
12	0,3362		0,2528		
15	0,3362	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,246	0,2376	0,197	0,189

\*De R. G. Bates, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, vol. 1, p. 793. Nova York: Wiley, 1978.

†De D. T. Sawyer, A. Sobkowiak e J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemicals*, 2. ed., p. 192. Nova York: Wiley, 1995.