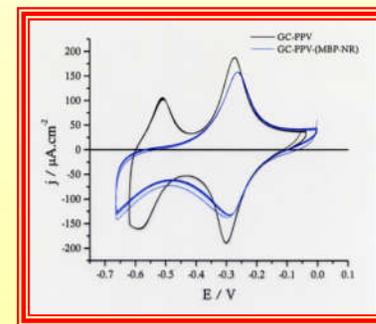
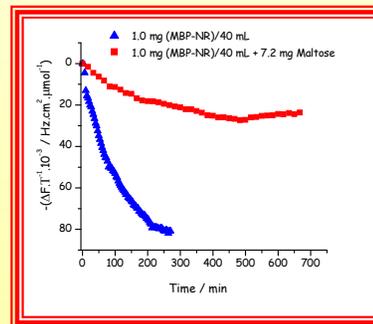
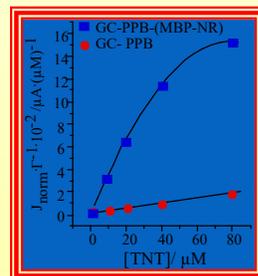
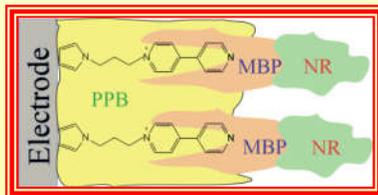


Aula 1 e-chem

Fundamentos de Eletroquímica Potenciometria

Zeki Naal

Depto. de Ciências BioMoleculares, FCFRP-USP



A **ELETROQUÍMICA** está envolvida com os processos e fatores que afetam o **transporte de carga através da interface formada entre as fases químicas**. Ou seja, a eletroquímica é uma disciplina interfacial.

Em geral, uma das fases é um **eletrólito**, que é simplesmente uma fase através da qual as cargas elétricas são transportadas pelo **movimento dos íons**.

A segunda fase pode ser outro eletrólito (imiscível com o primeiro; para ter uma interface) ou mais comumente, um **eletrodo que é uma fase onde o transporte de carga é através do movimento eletrônico**.

Métodos Eletroanalíticos - eletroquímica

- ✓ Métodos analíticos quantitativos, baseados em propriedades elétricas;
- ✓ Medidas eletroquímicas são específicas para diferentes estados de oxidação;
- ✓ Métodos de alta sensibilidade;
- ✓ Instrumentação relativamente barata;
- ✓ Informações a respeito da atividade.

Aspectos Básicos

A diferença de potencial entre dois pontos (E) é a medida do trabalho necessário para mover uma carga elétrica de um ponto ao outro.

$$W = E \cdot q$$

$$1 \text{ Volt} = 1 \text{ J} / 1 \text{ C.}$$

A energia livre de Gibbs, ΔG , para uma reação química é definida como o trabalho máximo que a reação reversível pode efetuar sobre a sua vizinhança em condições de temperatura e pressão constante:

$-\Delta G$ = trabalho máximo sobre a vizinhança

$$\Delta G = -\underbrace{nF}_{\text{Lei de Faraday}} E$$

Lei de Faraday

Lei de Faraday

Carga total = no de e^- x carga de um e^-

Carga de 1 mol de e^- é chamada e constante de Faraday F

$$1F = 6,02 \times 10^{23} \cancel{e^-} / \text{mol } e^- \times 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} / \cancel{e^-}$$

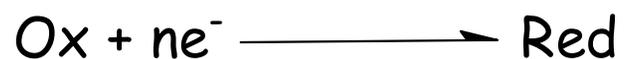
$$1F = 96470 \text{ C/mol } e^-$$

nF = lei de Faraday

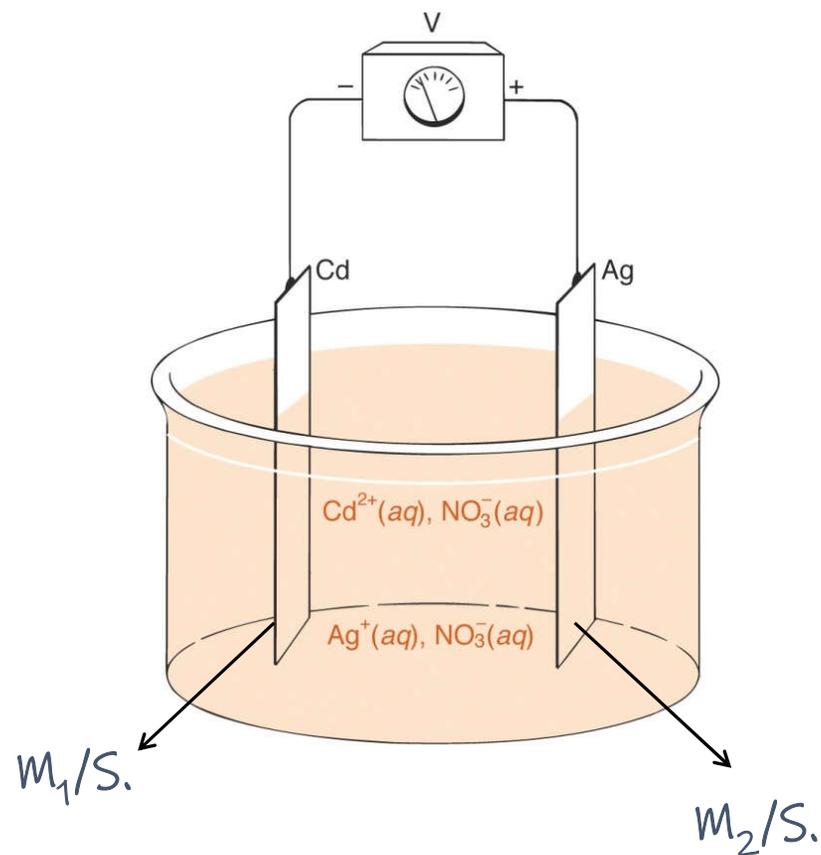


Copper + Silver Nitrate

Aspectos Básicos



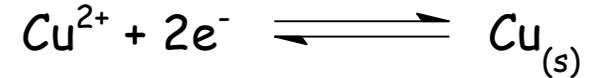
O que nós medimos na verdade é a diferença de potencial através de um sistema de interfaces.



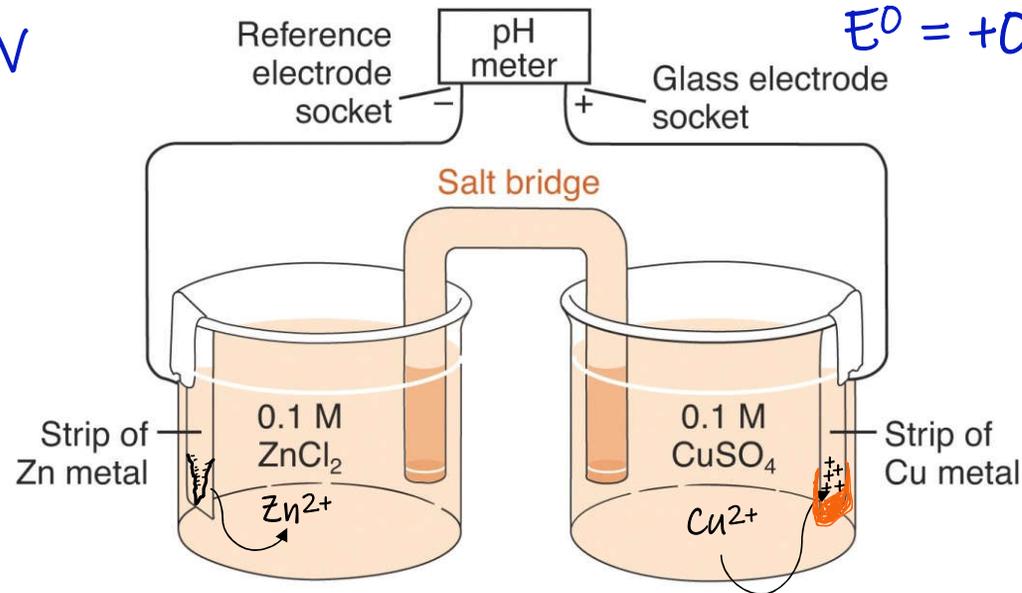
Aspectos Básicos



$$E^{\circ} = -0,76 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = +0,34 \text{ V}$$

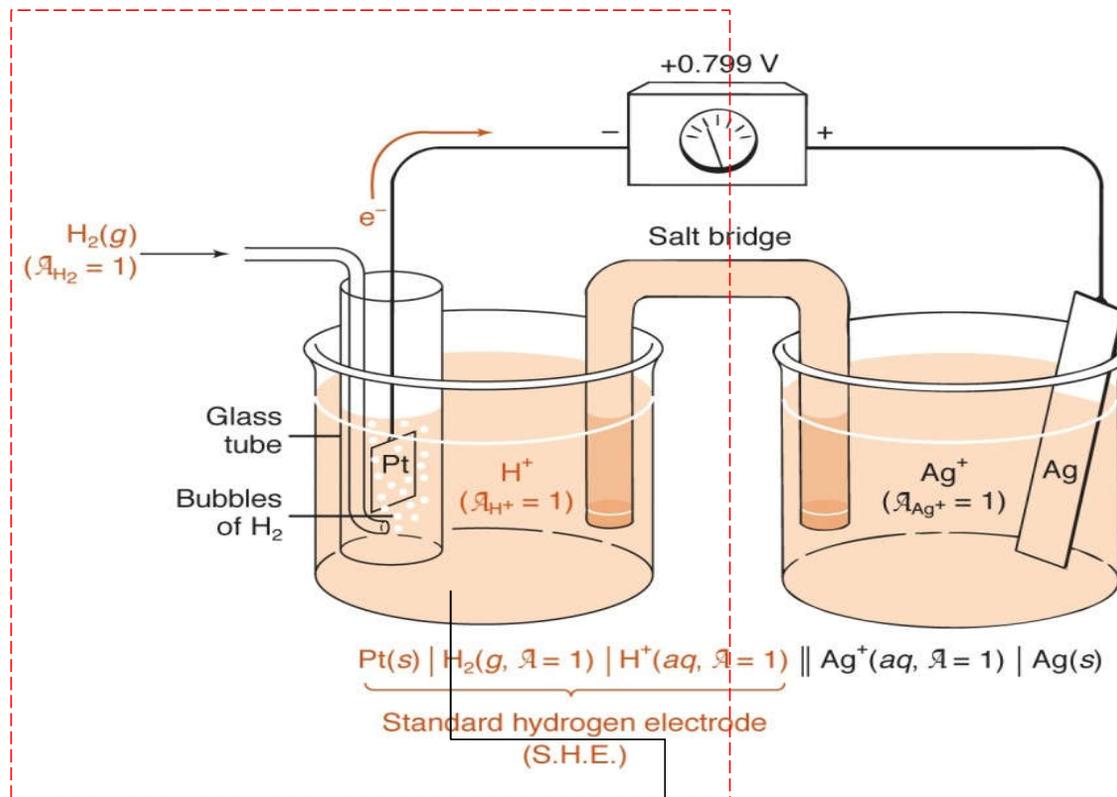


$$E_{\text{cell}} = E_{+} - E_{-}$$

$$E_{\text{cell}} = 0,34 - (-0,76) = \textcircled{+}1,10 \text{ V}$$

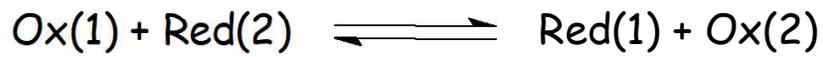
Célula
Galvânica

Aspectos Básicos



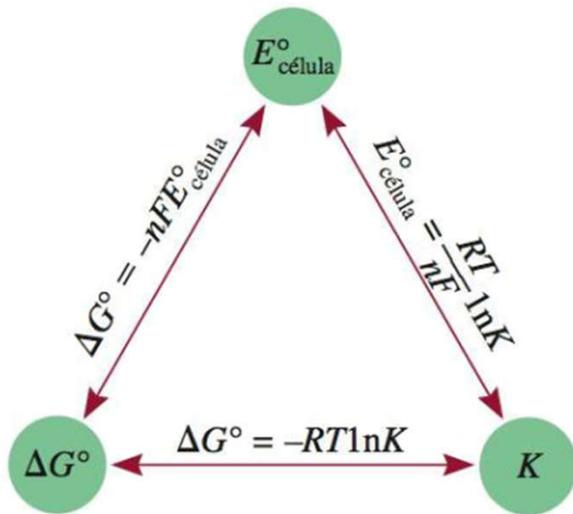
Eletrodo de Referência

Aspectos Básicos



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Red}(1)} a_{\text{Ox}(2)}}{a_{\text{Ox}(1)} a_{\text{Red}(2)}}$$

$$-nFE_{\text{cel}} = -nFE_{\text{cel}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Red}(1)} a_{\text{Ox}(2)}}{a_{\text{Ox}(1)} a_{\text{Red}(2)}}$$



$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}(1)} a_{\text{Ox}(2)}}{a_{\text{Ox}(1)} a_{\text{Red}(2)}}$$

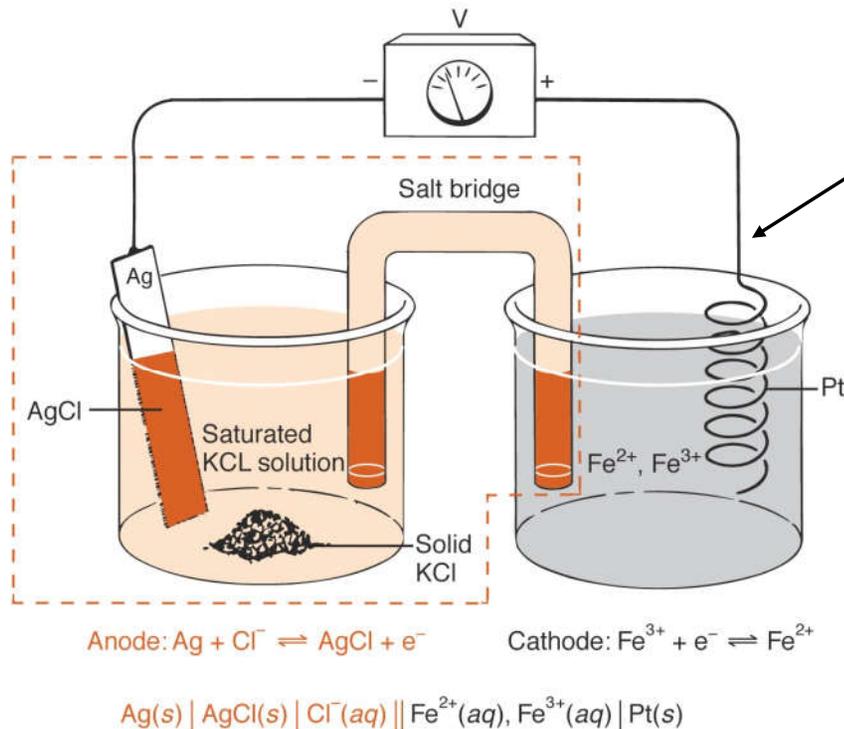
Aspectos Básicos

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b}{a_A^a} \quad aA + ne^- \rightleftharpoons bB$$

Equação de Nernst

$$E = E^0 - \frac{0,05916V}{n} \log \frac{a_B^b}{a_A^a}$$

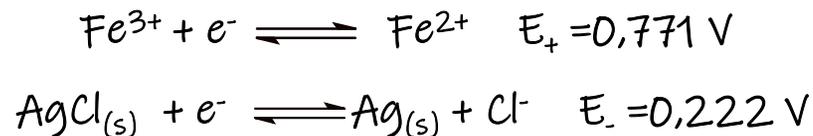
Eletrodo de Referencia



Se você quiser medir a razão de $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ na solução, você pode inserir um fio Pt (eletrodo indicador) e conectar esta meia célula a uma segunda meia célula em potencial constante.

$$E_+ = 0,771 - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

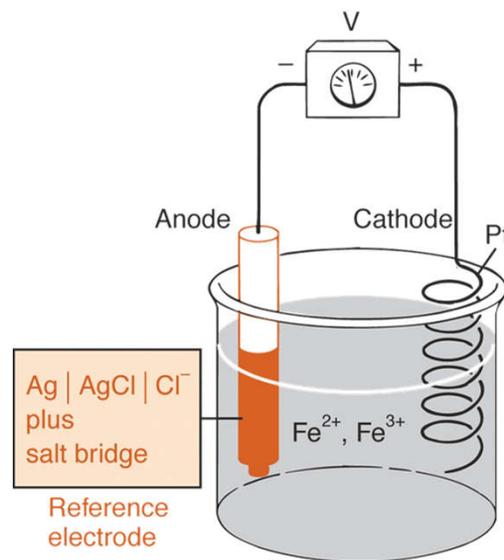
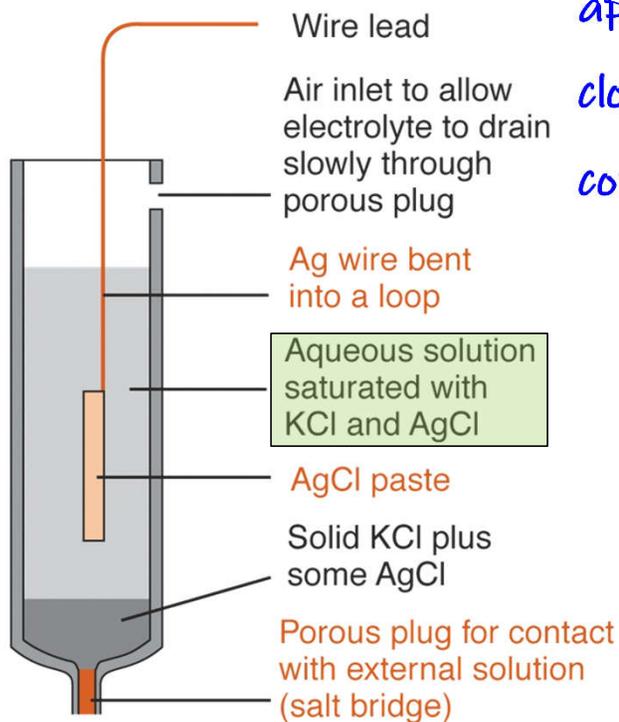
$$E_- = 0,222 - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$



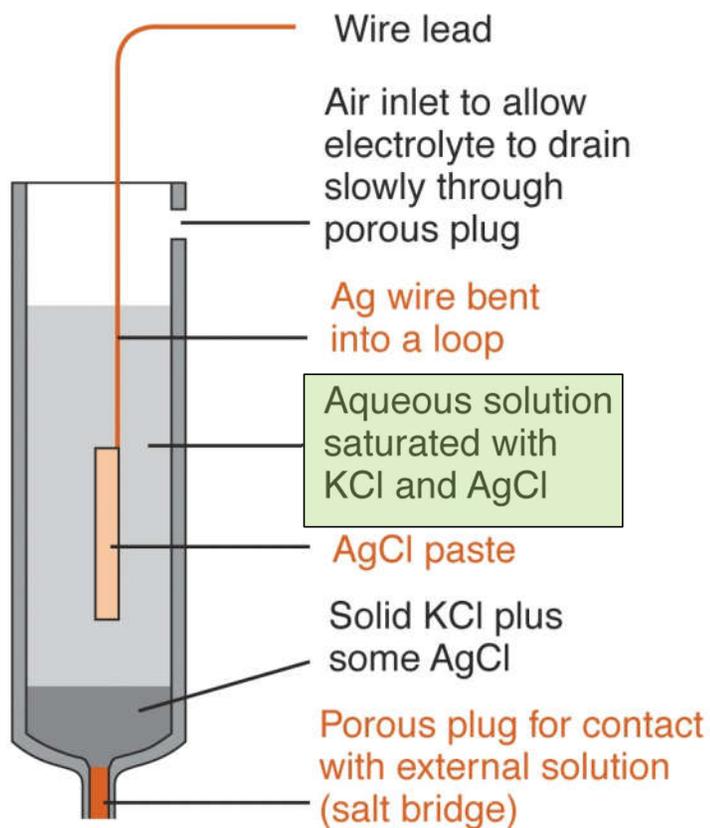
$$E = E_+ - E_-$$

Eletrodo de Referência

- Alternativamente, toda a meia-célula esquerda pode ser transformada em um eletrodo de referência independente contendo soluções apropriadas e uma ponte de sal. A concentração de cloreto no eletrodo de referência é mantida constante pela solubilidade fixa de KCl



Eletrodo de referencia Ag/AgCl/KCl_(sat)



$$E_{-} = 0,222 - 0,059 \log[\text{Cl}^-]$$

Potencial com KCl saturado

$$E_{-} = 0,197 \text{ V}$$

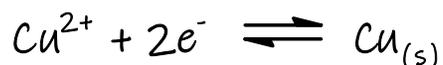
Eletrodo Indicador

Eletrodo íon seletivo

Eletrodo metálico

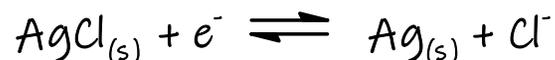
1ª, 2ª, 3ª classe e redox

1ª classe: fio do metal mergulhado na solução do analito constituído pelos íons do metal em questão



$$E_{ind} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - 0,0592 \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

2ª classe: fio do metal recoberto com precipitado, pex. Ag/AgCl utilizado para determinação de cloreto



$$E_{ind} = 0,222 - 0,0592 \log [\text{Cl}^{-}]$$

3ª classe: consiste em um eletrodo que responde a metal, pex. Um eletrodo de mercúrio na presença dos íons complexos Hg(EDTA) e Ca(EDTA) (CaY^{2-})

$$K_f = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

$$E_{ind} = K - \frac{0,0592}{2} \log [\text{Ca}^{2+}]$$

Vidro, sal inorgânico, ionóforo, gás e biossensor

Eletrodo Indicador

Eletrodo inerte

Pt, Au e Pd atuam como fonte de elétrons em sistemas que envolvem reações redox, pex., um eletrodo de Pt na titulação de Ce^{4+} com Fe^{2+}

$$E_{ind} = E_{Ce^{2+}/Ce^{4+}}^0 - 0,0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Eletrodos de íon seletivo

Classe de eletrodos indicadores constituídos por uma membrana seletiva a um determinado analito.

$$E_{ind} = E' - \beta 0,0592 \log [H^+]$$

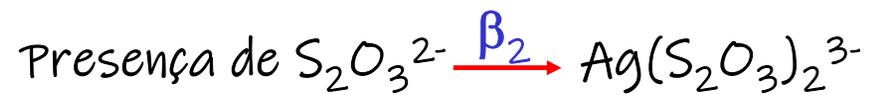
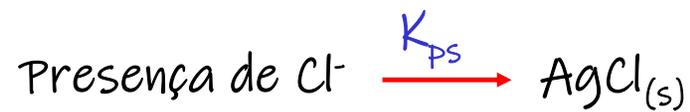
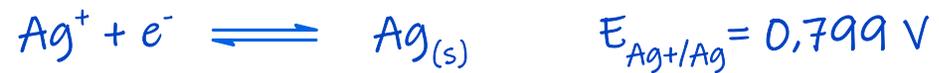
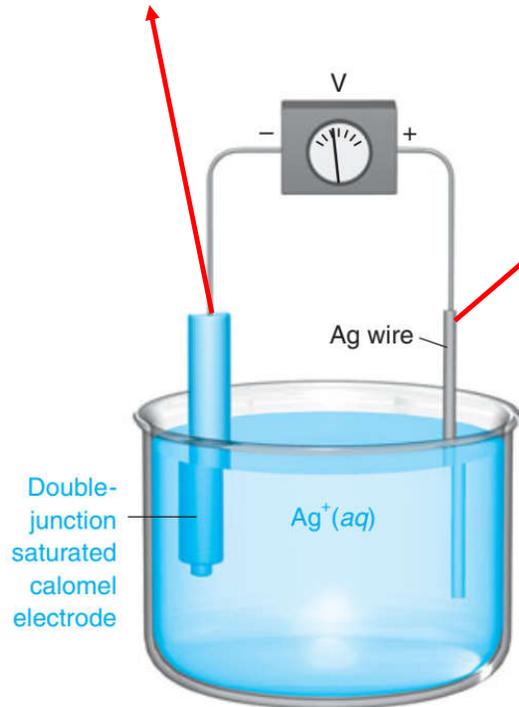
TABLE 13-2 Reduction potentials of biological interest

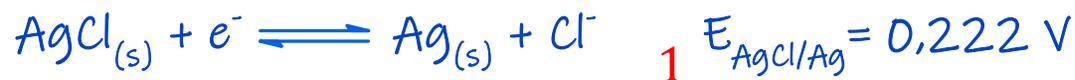
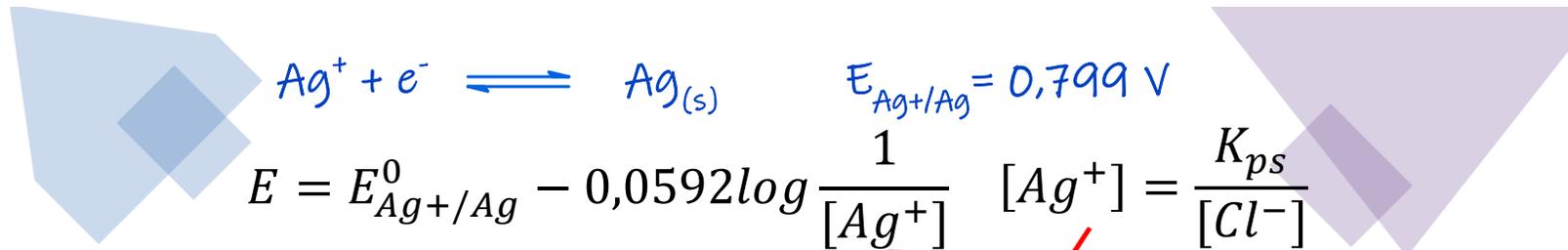
Reaction	E° (V)	$E^{\circ'}$ (V)
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229	+0.815
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771	+0.771
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.535	+0.535
Cytochrome <i>a</i> (Fe^{3+}) + $e^- \rightleftharpoons$ cytochrome <i>a</i> (Fe^{2+})	+0.290	+0.290
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.695	+0.281
Cytochrome <i>c</i> (Fe^{3+}) + $e^- \rightleftharpoons$ cytochrome <i>c</i> (Fe^{2+})	—	+0.254
2,6-Dichlorophenolindophenol + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ reduced 2,6-dichlorophenolindophenol	—	+0.22
Dehydroascorbate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ ascorbate + H_2O	+0.390	+0.058
Fumarate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ succinate	+0.433	+0.031
Methylene blue + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ reduced product	+0.532	+0.011
Glyoxylate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ glycolate	—	-0.090
Oxaloacetate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ malate	+0.330	-0.102
Pyruvate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ lactate	+0.224	-0.190
Riboflavin + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ reduced riboflavin	—	-0.208
$FAD + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons FADH_2$	—	-0.219
(Glutathione-S) $_2$ + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ 2 glutathione-SH	—	-0.23
Safranine T + $2e^- \rightleftharpoons$ leucosafranin T	-0.235	-0.289
$(C_6H_5S)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ $2C_6H_5SH$	—	-0.30
$NAD^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NADH$	-0.105	-0.320
$NADP^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NADPH$	—	-0.324
Cystine + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ 2 cysteine	—	-0.340
Acetoacetate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ L- β -hydroxybutyrate	—	-0.346
Xanthine + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ hypoxanthine + H_2O	—	-0.371
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.000	-0.414
Gluconate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ glucose + H_2O	—	-0.44
$SO_4^{2-} + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	—	-0.454
$2SO_3^{2-} + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 2H_2O$	—	-0.527

Eletrodo Indicador

Eletrodo Referência

Eletrodo Indicador





$$E = E_{AgCl/Ag}^0 - 0,0592 \log [Cl^-] \quad E = E_{AgCl/Ag}^0$$

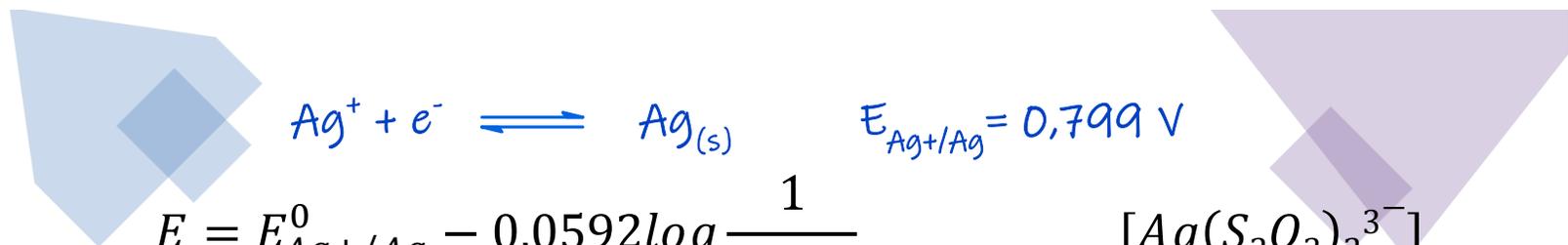
$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,0592 \log \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,0592 \log K_{ps} - 0,0592 \log [Cl^-]$$

$$E_{AgCl/Ag}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,0592 \log K_{ps} - 0,0592 \log [Cl^-]$$

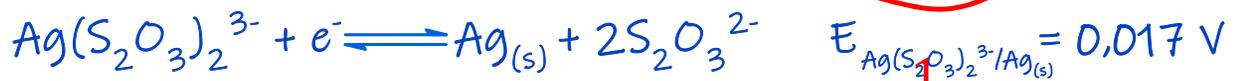
$$E_{AgCl/Ag}^0 = 0,799 + 0,0592 \log(1,82 \times 10^{-10}) - 0,0592 \log 1$$

$$E_{AgCl/Ag}^0 = 0,222 \text{ V}$$



$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 - 0,0592 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

$$\beta_2 = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}$$



$$E = E_{AgS_2O_3/Ag}^0 - 0,0592 \log \frac{[S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}$$

$$E_{AgS_2O_3/Ag}^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 - 0,0592 \log \frac{\beta_2 [S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}$$

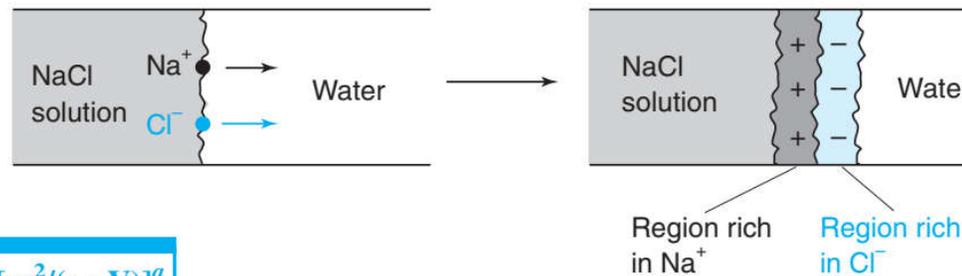
$$E_{AgS_2O_3/Ag}^0 = 0,799 - 0,0592 \log \beta_2$$

$$E_{AgS_2O_3/Ag}^0 = 0,799 - 0,0592 \log 1,62 \times 10^{13}$$

$$E_{AgS_2O_3/Ag}^0 = 0,017 \text{ V}$$



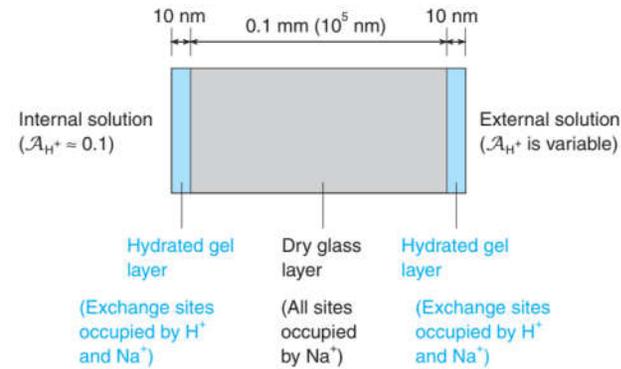
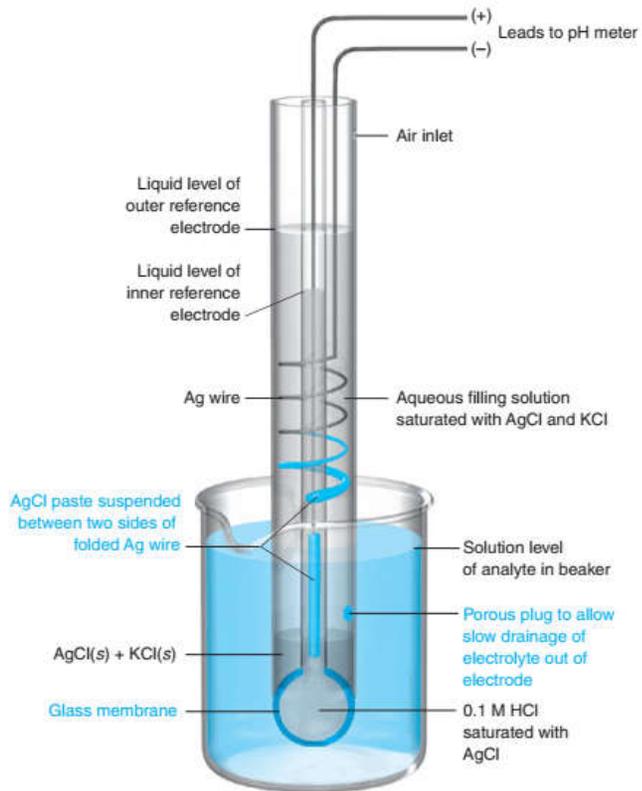
Potencial de Junção Liquido



Ion	Mobility [$\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$] ^a
H ⁺	36.30×10^{-8}
Rb ⁺	7.92×10^{-8}
K ⁺	7.62×10^{-8}
NH ₄ ⁺	7.61×10^{-8}
La ³⁺	7.21×10^{-8}
Ba ²⁺	6.59×10^{-8}
Ag ⁺	6.42×10^{-8}
Ca ²⁺	6.12×10^{-8}
Cu ²⁺	5.56×10^{-8}
Na ⁺	5.19×10^{-8}
Li ⁺	4.01×10^{-8}
OH ⁻	20.50×10^{-8}
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	11.45×10^{-8}

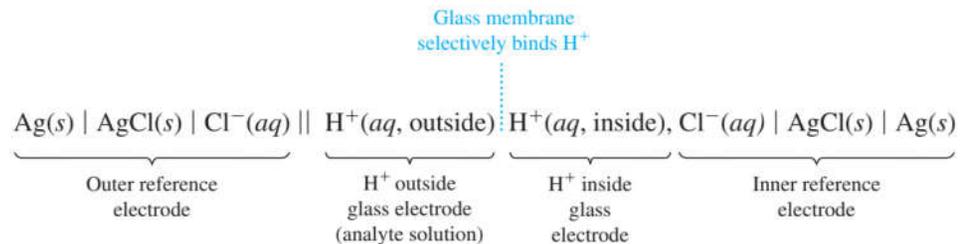
Junction	Potential (mV)
0.1 M NaCl 0.1 M KCl	-6.4
0.1 M NaCl 3.5 M KCl	-0.2
1 M NaCl 3.5 M KCl	-1.9
0.1 M HCl 0.1 M KCl	+27
0.1 M HCl 3.5 M KCl	+3.1

Eletrodo de membrana de vidro



$$E = \text{constant} + \beta(0.05916) \log \mathcal{A}_{\text{H}^+}(\text{outside})$$

$$E = \text{constant} - \beta(0.05916) \text{pH}(\text{outside}) \quad (\text{at } 25^\circ\text{C})$$



Até a próxima