

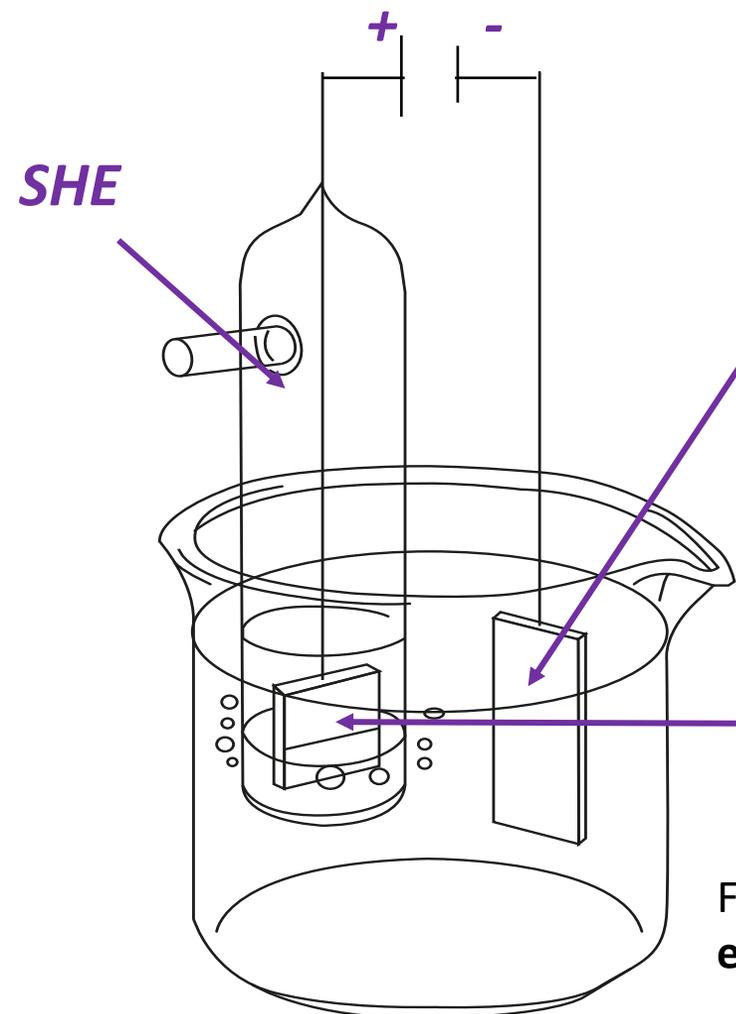
Aplicação de pulsos de potencial

- Como controlar o potencial? Sistemas de 2 e 3 eletrodos
- Fenômenos de transporte de massa
- Pulso de potencial: Corrente vs tempo e concentração vs distância

O que acontece quando aplicamos potenciais em células eletroquímicas

Solução contém apenas $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, com quem esta espécie pode trocar elétrons?

Fonte externa



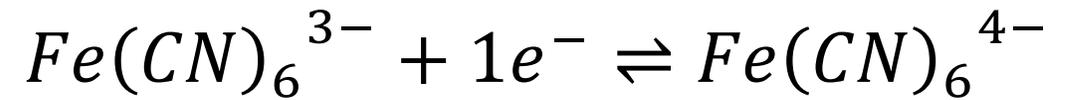
Reações de transferência de elétrons em fase heterogênea



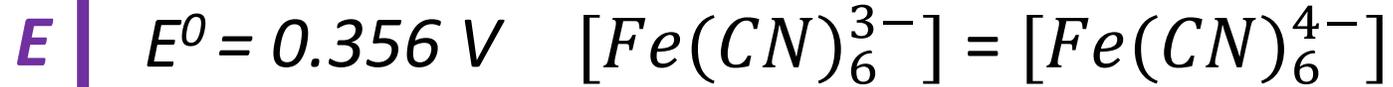
???

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1 mmol L⁻¹
em HCl 1 mol L⁻¹

Diagrama de "Ladder" - Oxiredução



Mais positivo

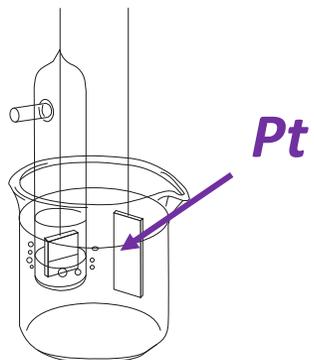


Mais negativo

Qual a razão das espécies 0.001 V mais positivo, ou negativo, do que o E^0 ?

Reações de transferência de elétron – Sistema de 2 eletrodos

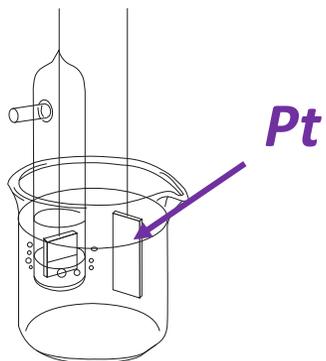
Aplicando $E = 0.560\text{ V}$



Fe(CN)_6^{3-} 1 mmol L^{-1}
em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$

E se eu quiser reduzir todo Fe(CN)_6^{3-} ?

Aplicando $E = 0.297\text{ V}$



Fe(CN)_6^{3-} 1 mmol L^{-1}
em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$

Mais positivo



E

$$E^0 = 0.356\text{ V}$$



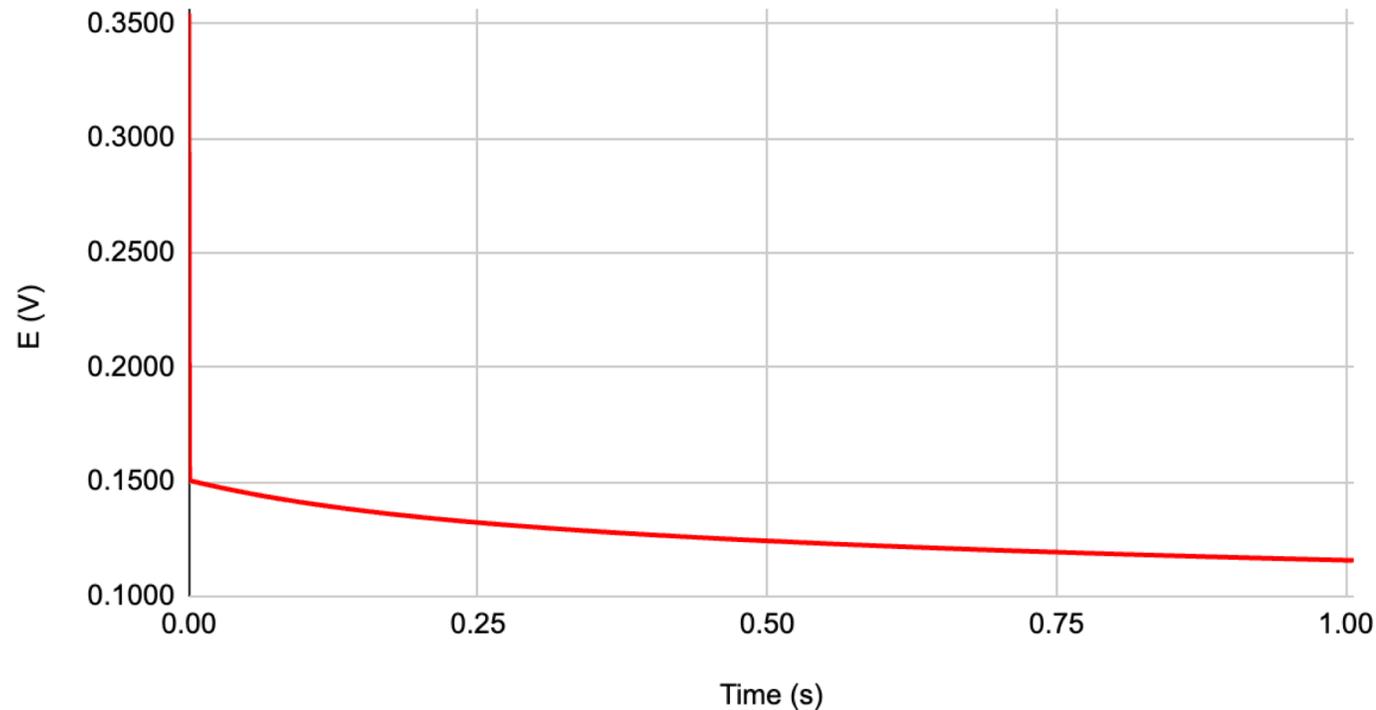
Mais negativo

Reações de transferência de elétron – Sistema de 2 eletrodos

Sistema de dois eletrodos, o potencial do “eletrodo onde ocorre a reação de interesse” não é controlado, apenas o potencial total da célula. **Polarização por concentração e por queda ôhmica são um problema!**



E vs Time

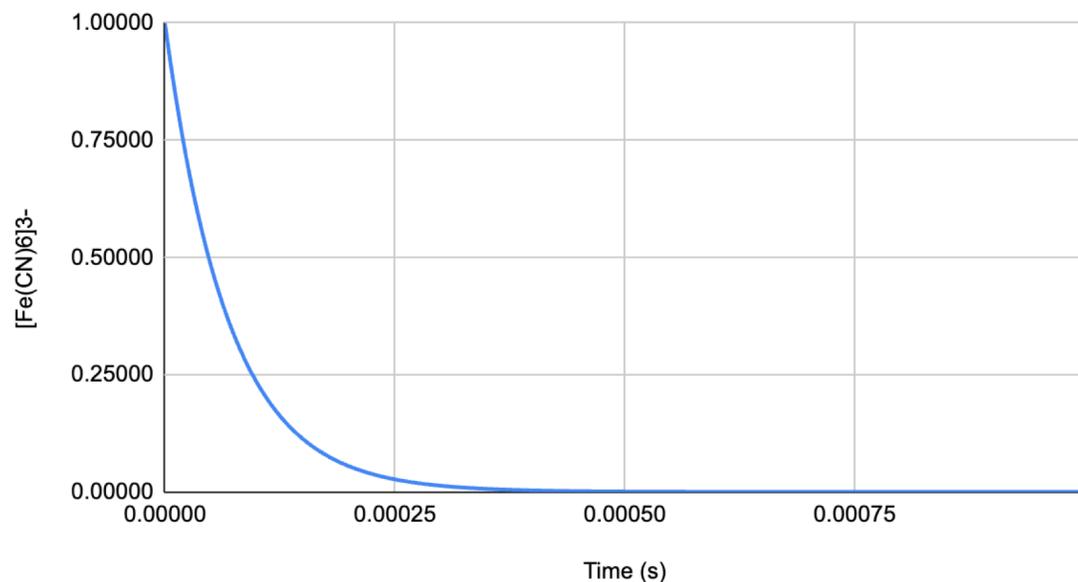


Reações de transferência de elétron – Sistema de 2 eletrodos

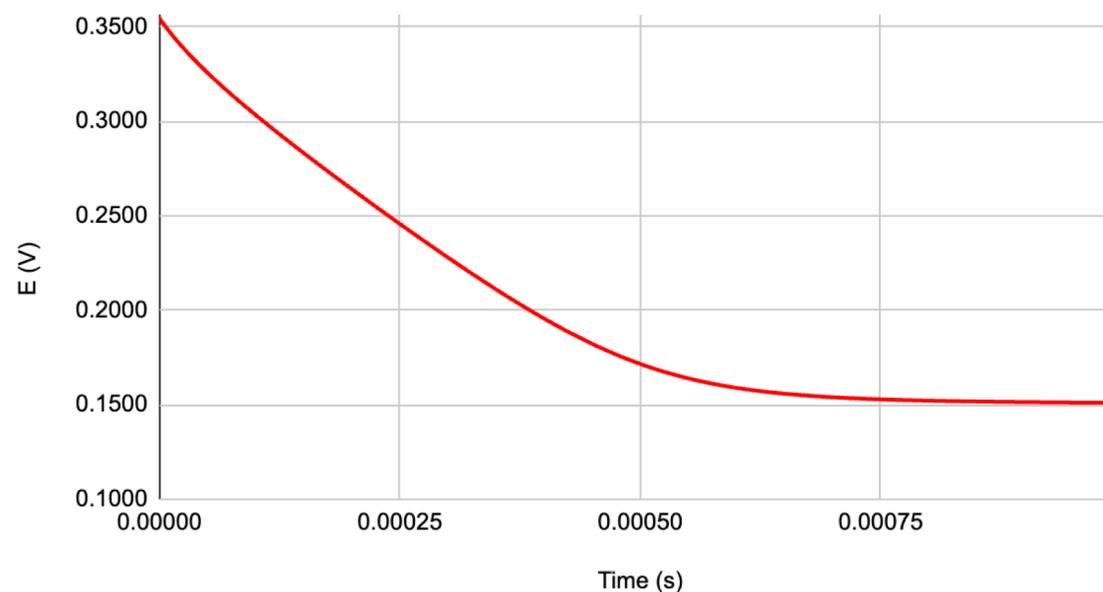
Sistema de dois eletrodos, o potencial do “eletrodo onde ocorre a reação de interesse” não é controlado, apenas o potencial total da célula. **Polarização por concentração e por queda ôhmica são um problema!**



Concentração vs Tempo (s)

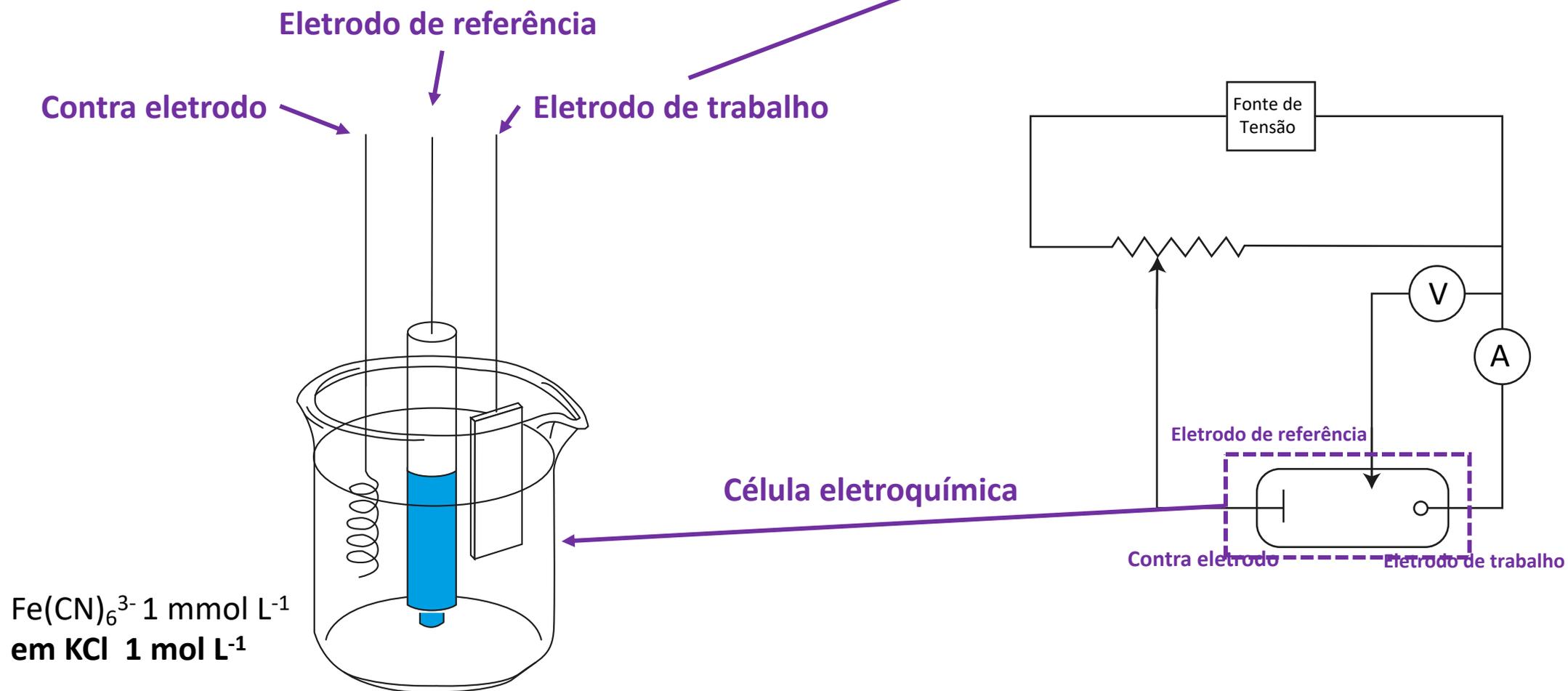


E vs Time



Reações de transferência de elétron – Sistema de 3 eletrodos

Um potenciostato permite controlar o potencial do “eletrodo onde ocorre a reação de interesse”



Reações de transferência de elétron – Sistema de 3 eletrodos

Potenciostatos de baixo custo voltados para a educação e pesquisa!

Building a Microcontroller Based Potentiostat: A Inexpensive and Versatile Platform for Teaching Electrochemistry and Instrumentation

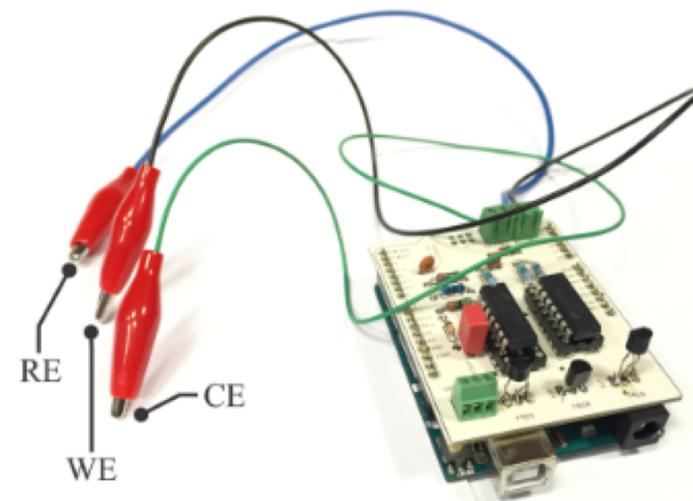
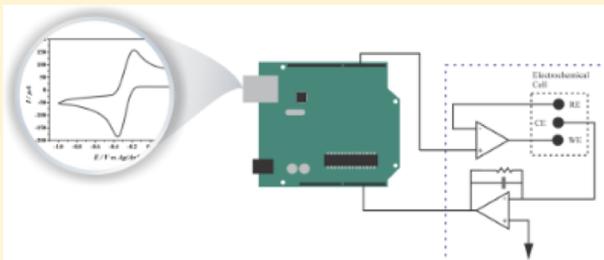
Gabriel N. Meloni*

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Professor Lineu Prestes, 748, São Paulo, SP 05508-000, Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: A versatile potentiostat based on inexpensive and “off the shelf” components is reported. The platform was shown to be capable of performing simple electrochemistry experiments, suitable for undergraduate level teaching. The simple design and construction enable easy customization to accommodate a broad array of experimental designs. The equipment was used to calculate the diffusion coefficient of potassium ferricyanide in an aqueous solution, and the obtained result was in good agreement with the literature. Although simple in design, the low cost and good performance of the device make it a competitive alternative for teaching laboratories in the fields of both electronics and electrochemistry, and for developing teaching centers that cannot afford a commercial device.

KEYWORDS: Electrochemistry, Hands-On Learning/Manipulatives, Interdisciplinary/Multidisciplinary, Laboratory Equipment/Apparatus, Undergraduate Research, Second-Year Undergraduate, Upper-Division Undergraduate



Reações de transferência de elétron – Sistema de 3 eletrodos

Potenciostatos de baixo custo voltados para a educação e pesquisa!



Reações de transferência de elétron – Sistema de 3 eletrodos

Eletrodo de trabalho – Onde a reação de interesse (analítico) ocorre. Potencial controlado em relação ao eletrodo de referência.

Ex: Pt, Au, carbono vítreo, diamante dopado com boro

Eletrodo de referência – Eletrodo de potencial termodinâmico constante e conhecido, utilizado para controlar o potencial do eletrodo de trabalho. **Não passa corrente elétrica!**

Ex: eletrodo padrão de hidrogênio, Ag/AgCl

Eletrodo auxiliar – Eletrodo utilizado para fechar o circuito elétrico com o eletrodo de trabalho, por onde passa corrente. Reação posta a reação que ocorre no eletrodo de trabalho ocorre em sua superfície.

Ex: Pt, grafite, aço inox

Eletrodo de referência

Por conveniência, a semi-reação de referência é montada em um corpo compacto, onde a ponte salina já esta integrada, formando um eletrodo de referência.



Miniaturized Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions

*Jairo J. Pedrotti, Lúcio Angnes, and Ivano G. R. Gutz**

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, P.O. Box 26077, 05599-970 - São Paulo, Brazil

Received August 4, 1995

Final version: November 16, 1995

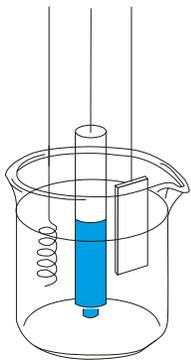
DOI: 10.1002/elan.1140080713

5 pontos importantes em eletroquímica

- (1) potencial do eletrodo determina a forma do analito na superfície do eletrodo;
- (2) a concentração de analito do eletrodo não é a mesma que no seio da solução;
- (3) além de uma reação de oxidação-redução, o analito pode participar de outras reações em solução;
- (4) a corrente medida é um parâmetro da taxa de oxidação ou redução do analito;
- (5) não se pode controlar simultaneamente a corrente e potencial.

Reações de transferência de elétron – Sistema de 3 eletrodos

Aplicando $E = 0.406\text{ V}$



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1 mmol L^{-1}
em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$

Eletrodo de referência Ag/AgCl



Mais positivo

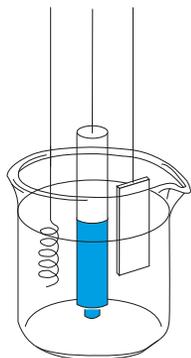


E $E^0 = 0.356\text{ V}$



Mais negativo

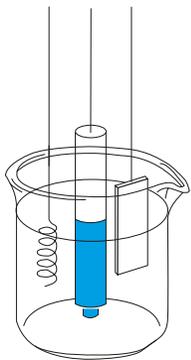
Aplicando $E = 0.306\text{ V}$



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1 mmol L^{-1}
em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$

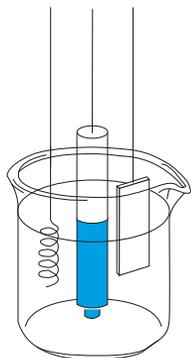
Reações de transferência de elétron – Sistema de 3 eletrodos

Aplicando $E = 0.184\text{ V}$



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1 mmol L^{-1}
em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$

Aplicando $E = 0.084\text{ V}$



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1 mmol L^{-1}
em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$

Mais positivo



E

$E^0 = 0.134\text{ V vs Ag/AgCl}$

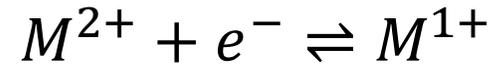


Mais negativo

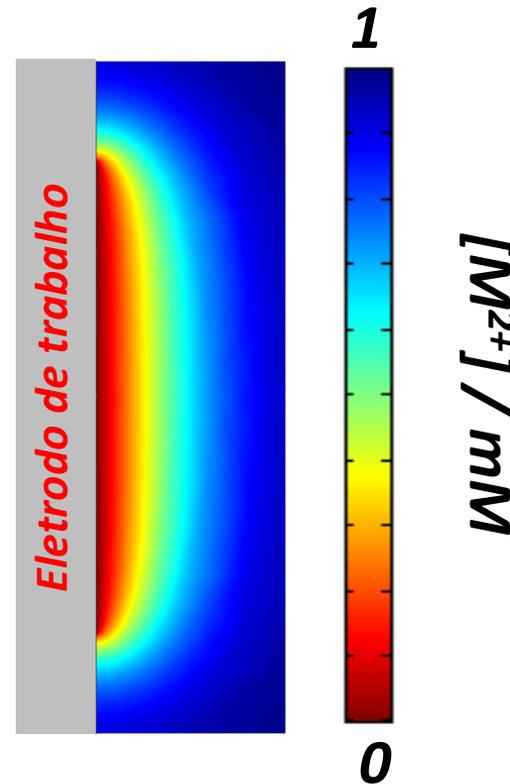
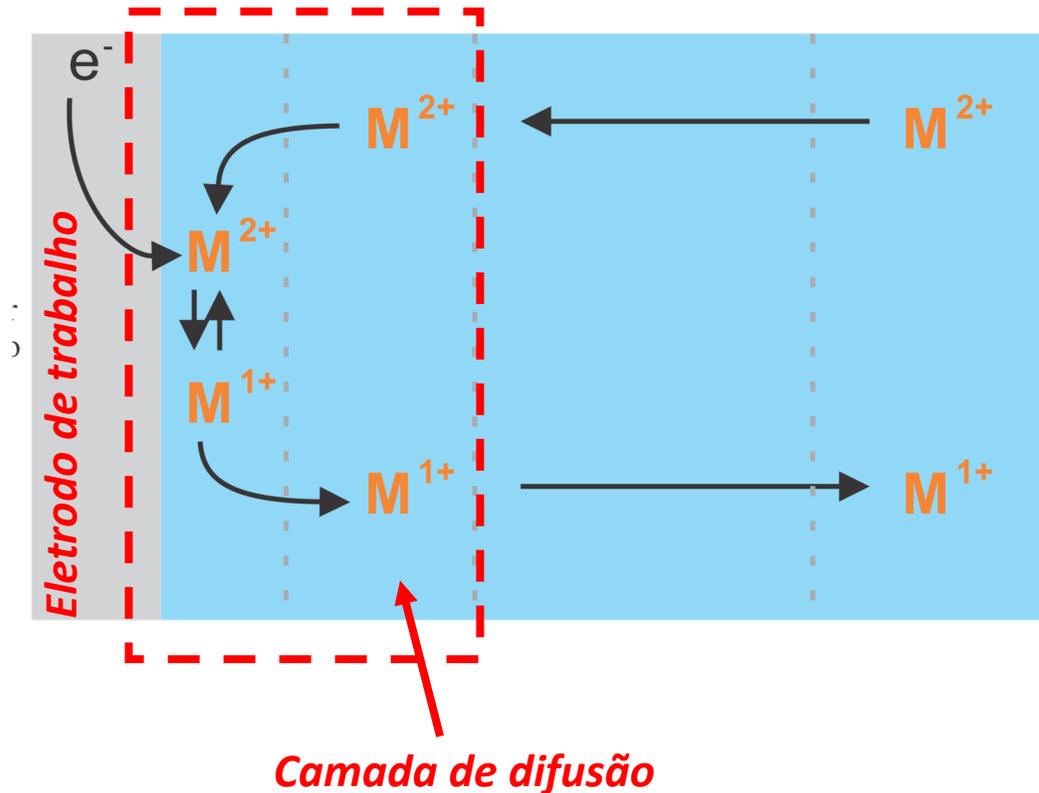
Processos de transporte de massa



Imagine que temos um eletrodo metálico em solução onde aplicamos um potencial suficiente para que a seguinte reação ocorra:



Transferência de elétron Transporte de massa

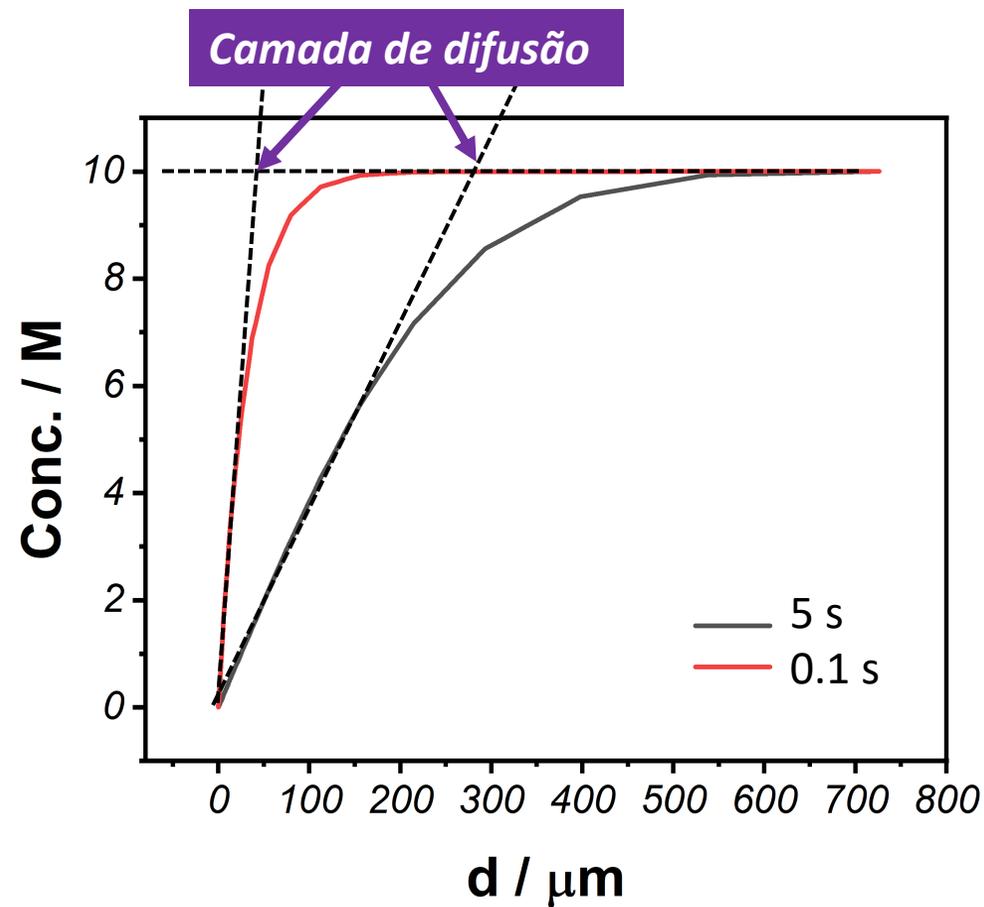
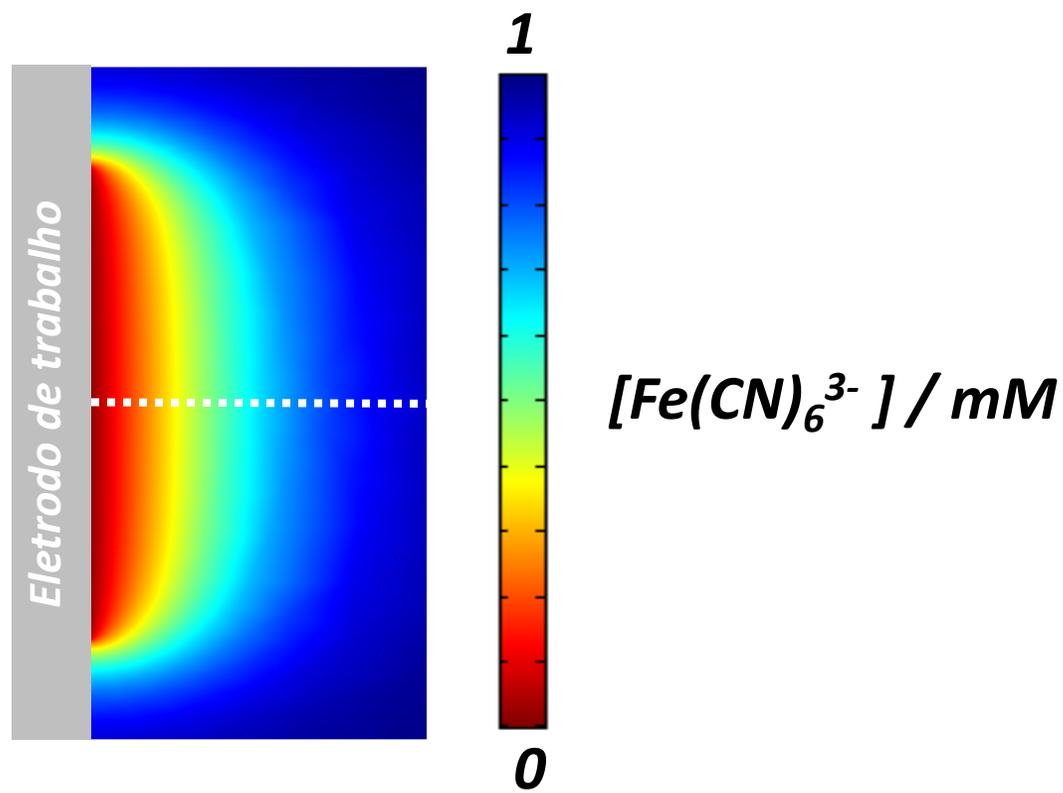


M^{2+} é consumido na superfície do eletrodo, diminuindo sua concentração local em relação ao seio da solução

$$E = E_{M^{2+}/M^{1+}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[M^{1+}]}{[M^{2+}]}$$

Processos de transporte de massa - Difusão

Movimento de moléculas ou íons de uma região de maior concentração para uma de maior concentração. Se aplicarmos um potencial suficiente para reduzir completamente o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ na superfície do eletrodo (**concentração superficial é zero**), temos o seguinte gradiente de concentração que evolui com o tempo



Processos de transporte de massa - Difusão



Eletrodo de trabalho



$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] / \text{mM}$

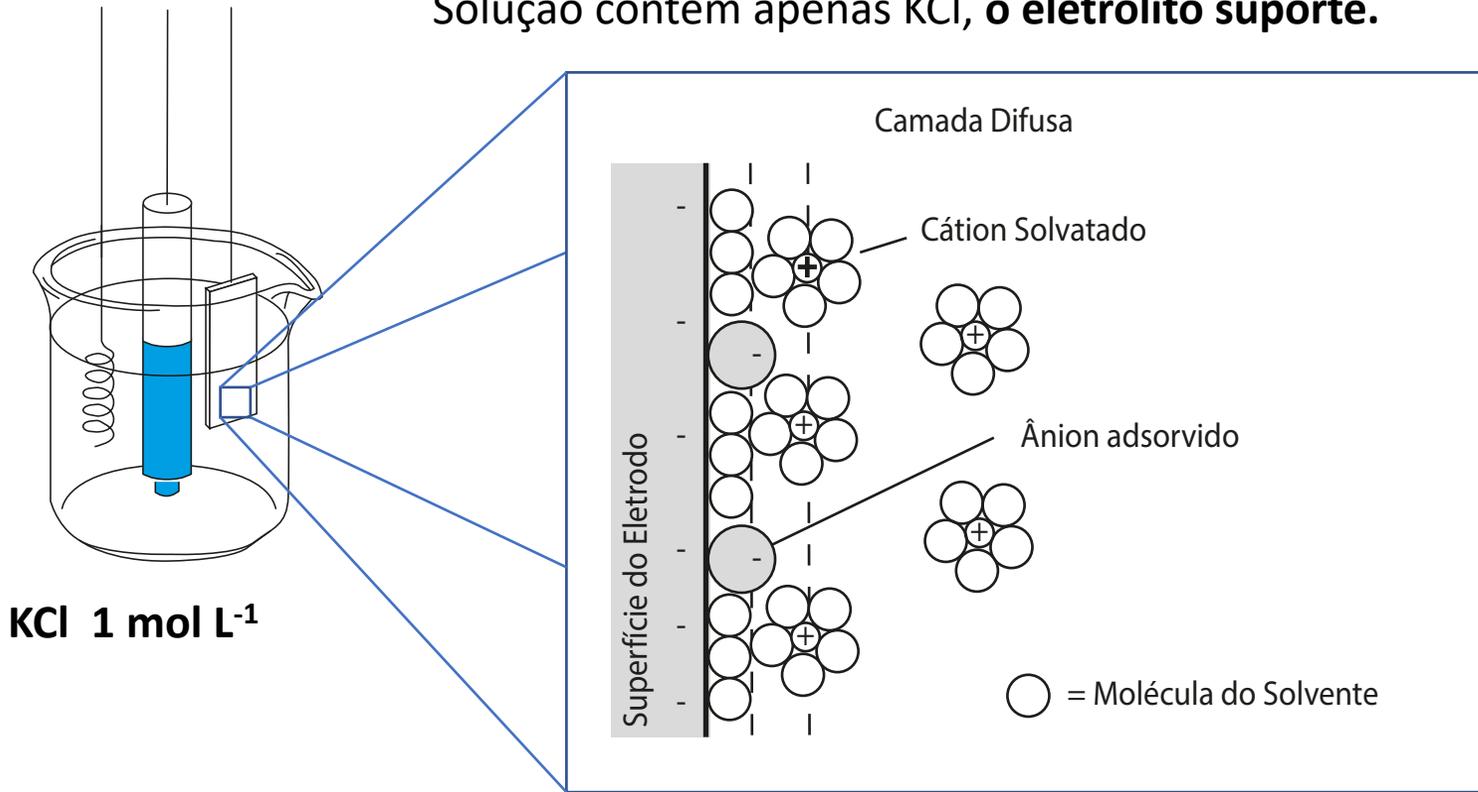
Processos de transporte de massa – Migração e convecção

Migração: ocorre quando uma partícula carregada em solução é atraída ou repelida da superfície do eletrodo que está carregada. Se o eletrodo possui uma carga positiva, por exemplo, um ânion se moverá em direção ao eletrodo e um cátion se move para o seio da solução. Ao contrário de difusão e convecção, a migração só (**em geral**) afeta o transporte de massa de partículas carregadas.

Convecção: A convecção ocorre quando agitamos a solução levando o analito para a superfície do eletrodo e removendo o produto da redução ou oxidação da superfície do eletrodo. A forma mais comum de convecção é agitar a solução com um agitador magnético. Outros métodos que têm sido utilizados são eletrodos rotativos e procedimentos utilizando análise por injeção em fluxo.

Pulso de potencial em um eletrodo – sem espécie eletroativa

Eletrodo de trabalho é polarizado brevemente em um potencial de -0.1 V vs Ag/AgCl.
Solução contém apenas KCl, **o eletrólito suporte.**

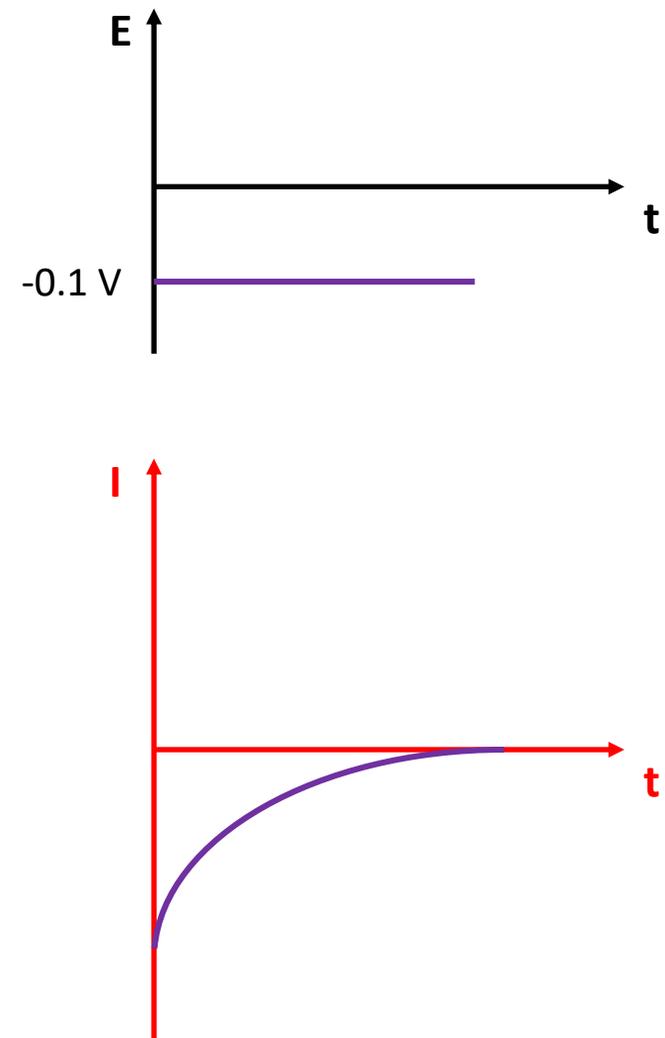
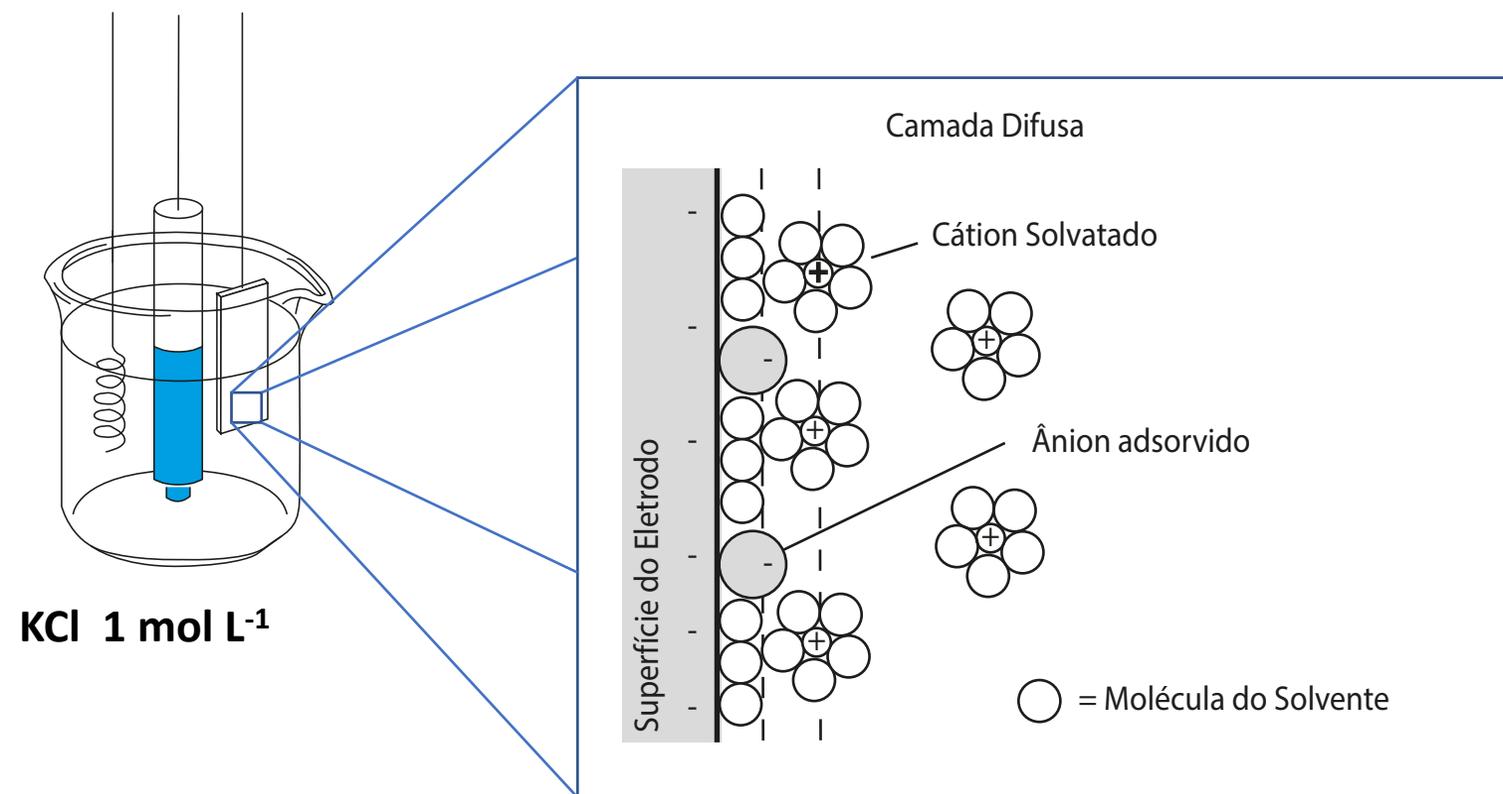


Dupla camada elétrica

Qual o perfil do potencial pelo tempo?

Quais espécie se movimentam em direção ao eletrodo? Quais em direção ao seio da solução?

Pulso de potencial em um eletrodo – sem espécie eletroativa



A aplicação de um potencial em um eletrodo em solução leva a migração de íons e ao rearranjo da dupla camada elétrica. O movimento de íons (carga) gera uma corrente elétrica, a **corrente capacitiva**

Pulso de potencial em um eletrodo – sem espécie eletroativa

Eletrólito suporte é uma espécie iônica (sal) muito solúvel, que não interage com o analito em solução ou com os eletrodos.

Sua função é diminuir a resistência da solução, diminuindo assim problemas associados a polarização por queda ôhmica.

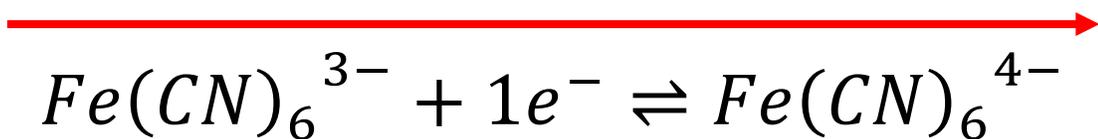
Por ser uma espécie iônica, seu transporte de massa majoritário é por migração, estando em excesso em relação ao analito, garante que o mesmo seja transportado majoritariamente por difusão.

$$[\text{eletrólito suporte}] = 100 \times [\text{analito}]$$

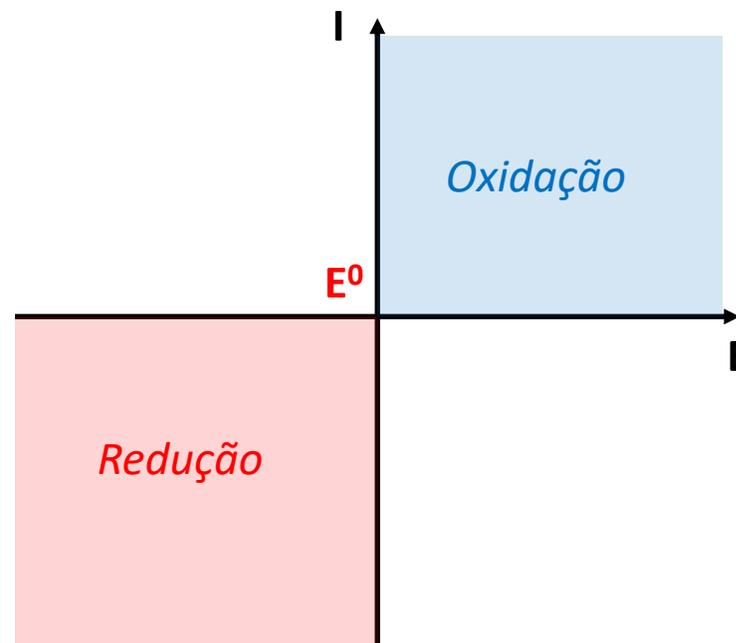
Convenção de sinais de corrente e potencial

Os sinais de corrente e potencial são convencionados pela IUPAC. Existem outras convenções!

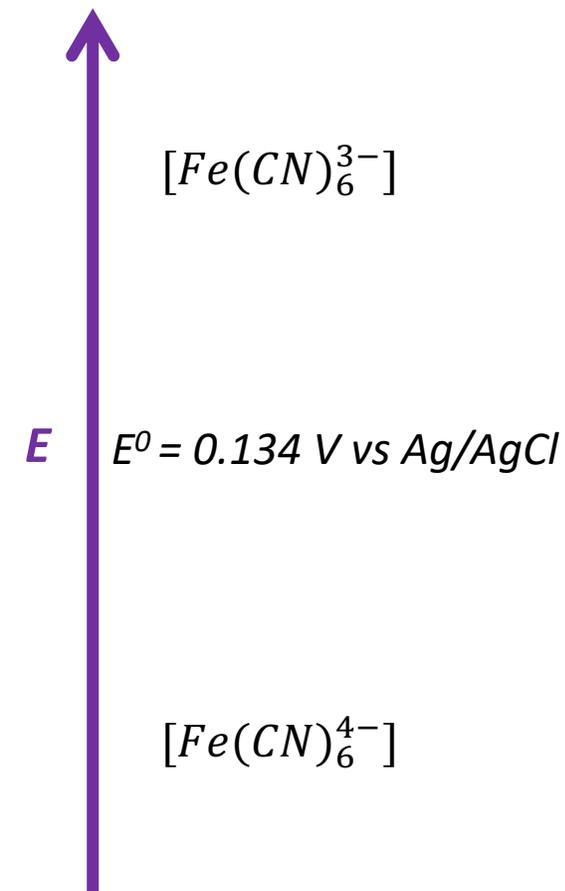
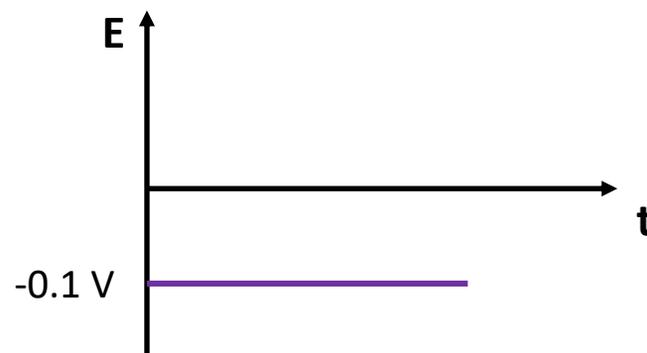
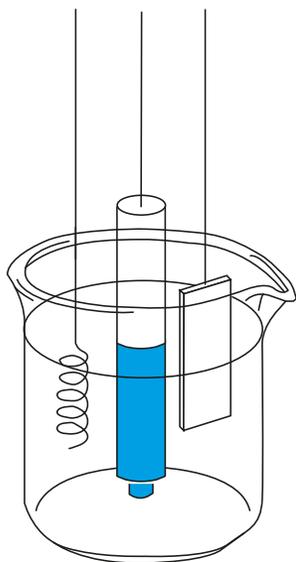
Redução: corrente negativa, potencial menor do que E^0



Oxidação: corrente positiva, potencial maior do que E^0



Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa



Eletrodo de Ref. Ag/AgCl
 $Fe(CN)_6^{3-}$ 1 mmol L⁻¹
em KCl 1 mol L⁻¹

O que acontece com a concentração de $Fe(CN)_6^{3-}$ na superfície do eletrodo com o tempo?

O que acontece com a corrente ao longo do tempo?

Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

Para reações faradaicas (transferência de elétron), a corrente faradaica é uma medida de velocidade de reação



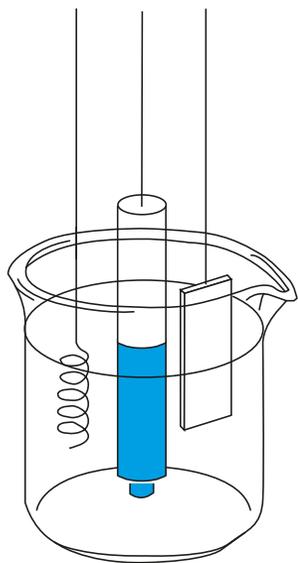
$$\text{Corrente elétrica} = \frac{\text{Carga}}{\text{unidade de tempo}}$$

Lei da velocidade para a redução do ferricianeto de potássio:

$$v = - \frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dt} = - \frac{dQ_{e^-}}{dt}$$

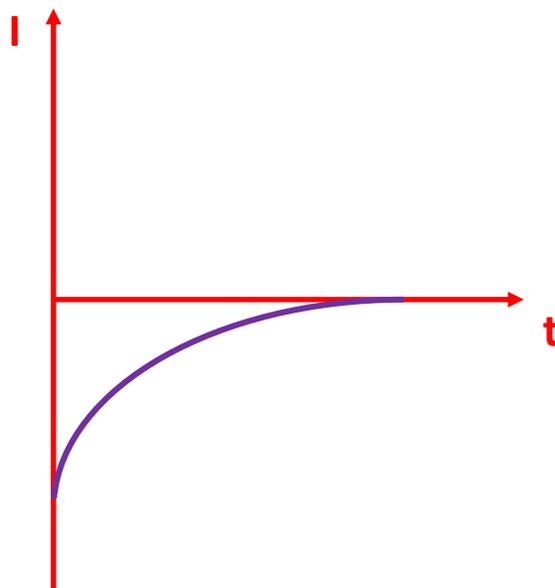
Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

A corrente registrada no potenciostato, que flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, é a somatória das contribuições capacitivas (eletrostáticas) e faradaicas (transferência de carga).

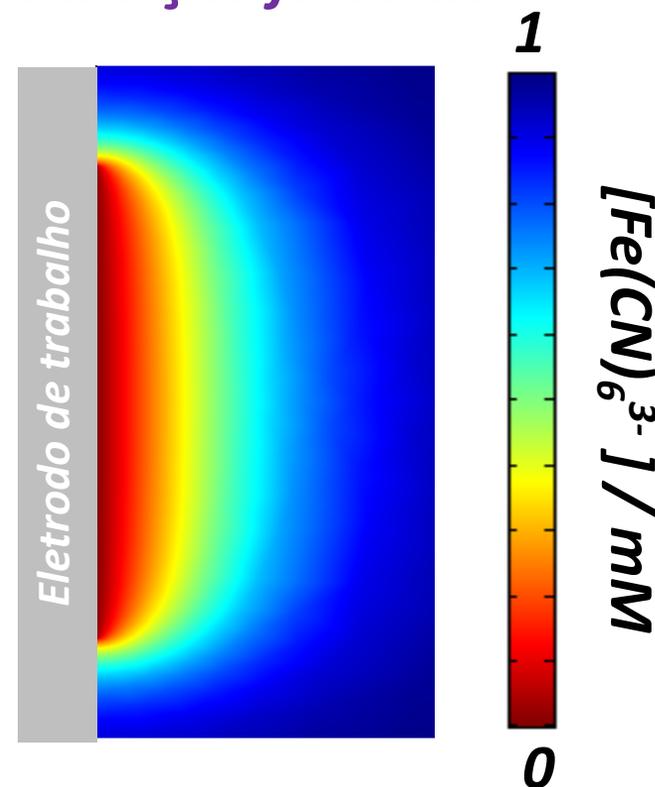


$E_{\text{eletrodo de trabalho}} = -0.1 \text{ v vs Ag/AgCl}$
 $Fe(CN)_6^{3-} 1 \text{ mmol L}^{-1}$
em KCl 1 mol L⁻¹

Corrente capacitiva

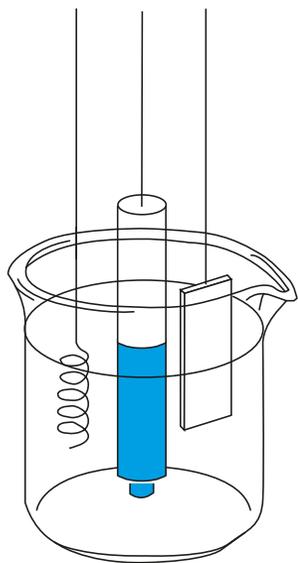


Contribuição faradaica



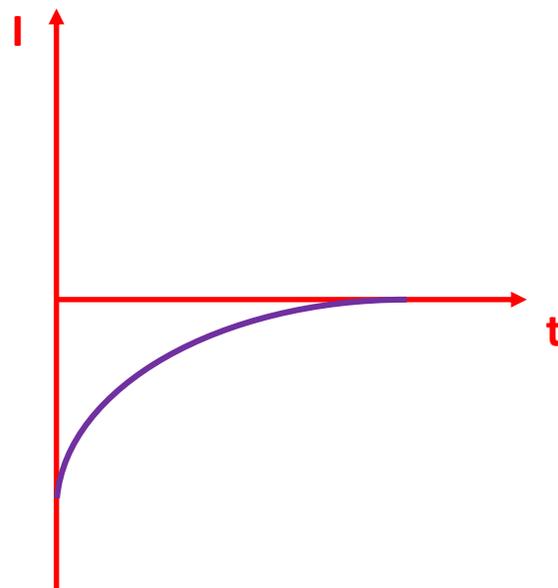
Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

A corrente registrada no potenciostato, que flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, é a somatória das contribuições capacitivas (eletrostáticas) e faradaicas (transferência de carga).

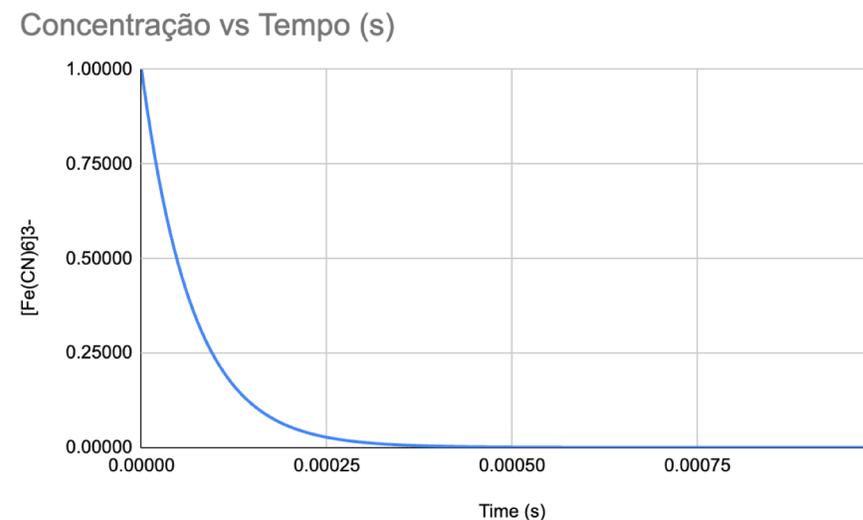


$E_{\text{eletrodo de trabalho}} = -0.1 \text{ v vs Ag/AgCl}$
 $Fe(CN)_6^{3-} \text{ } 1 \text{ mmol L}^{-1}$
em KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}

Corrente capacitiva

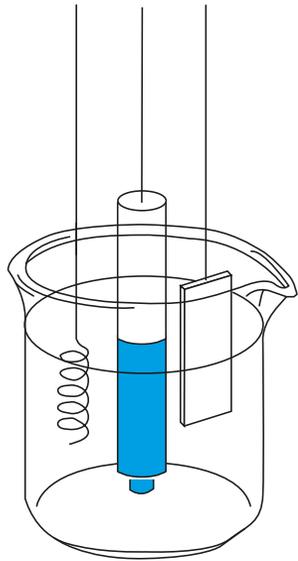


Contribuição faradaica



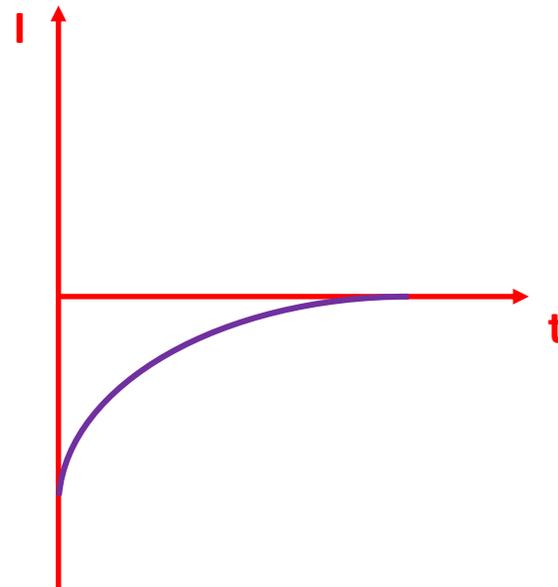
Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

A corrente registrada no potenciostato, que flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, é a somatória das contribuições capacitivas (eletrostáticas) e faradaicas (transferência de carga).

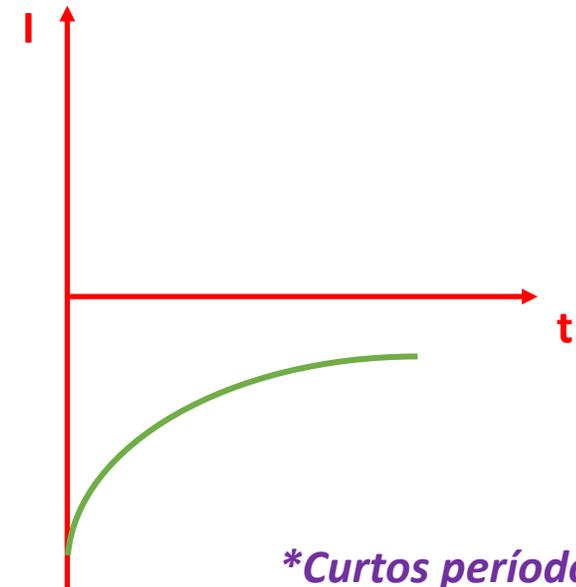


$E_{\text{eletrodo de trabalho}} = -0.1 \text{ v vs Ag/AgCl}$
 $Fe(CN)_6^{3-} \text{ } 1 \text{ mmol L}^{-1}$
em KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}

Corrente capacitiva



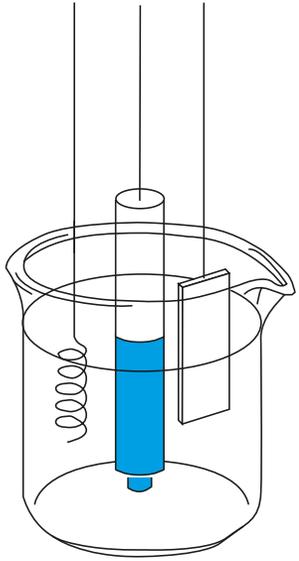
Corrente faradaica



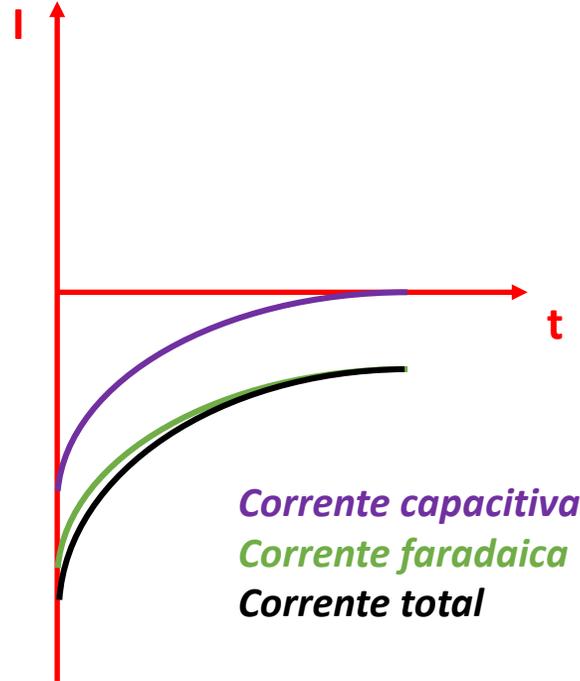
**Curtos períodos de tempo*

Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

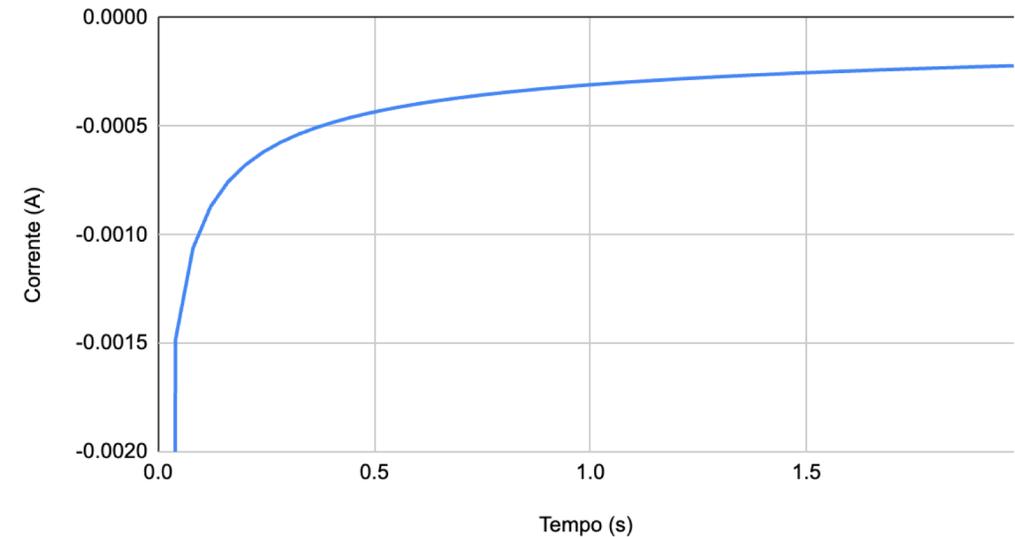
A corrente registrada no potenciostato, que flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, é a somatória das contribuições capacitivas (eletrostáticas) e faradaicas (transferência de carga).



$E_{\text{eletrodo de trabalho}} = -0.1 \text{ v vs Ag/AgCl}$
 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} 1 \text{ mmol L}^{-1}$
em KCl 1 mol L⁻¹

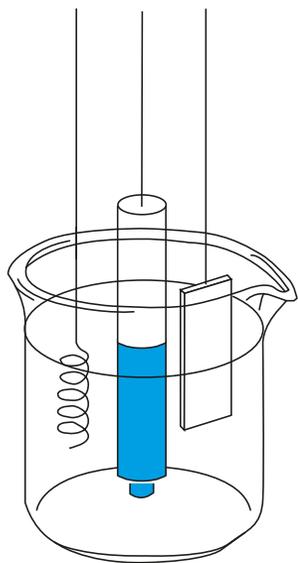


Corrente (A) vs Tempo (s)



Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

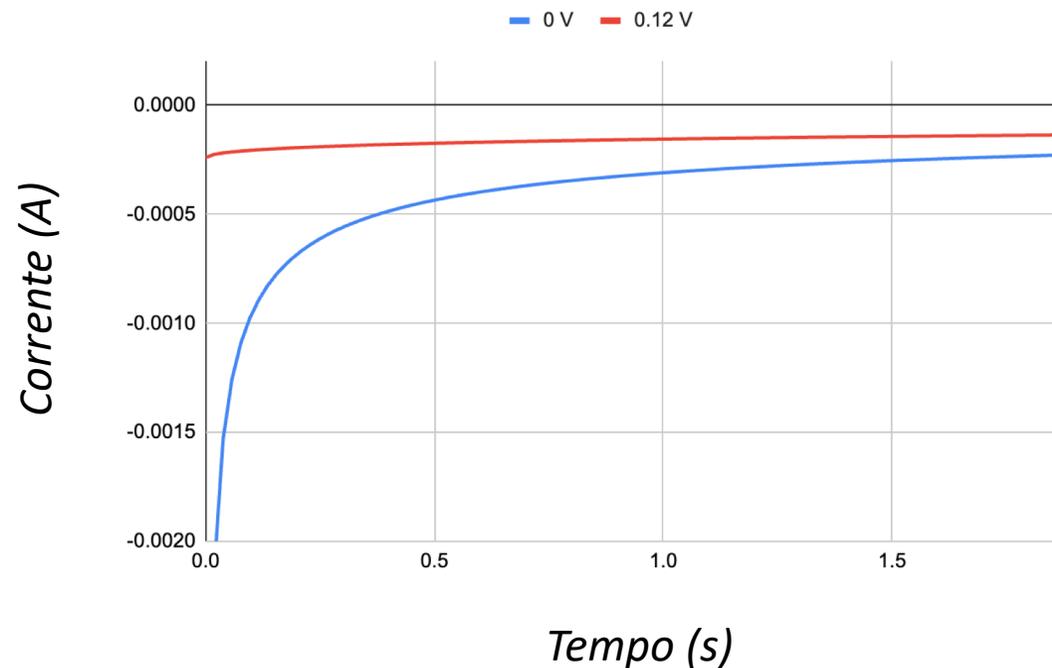
O potencial aplicado define a forma do analito na superfície do eletrodo. Em equilíbrio, a concentração superficial é dada pela equação de Nernst. Como corrente é a velocidade da reação, e essa é proporcional a concentração da espécie na superfície do eletrodo, diferentes potenciais aplicados no eletrodo resultam em diferentes correntes.



$E_{\text{eletrodo de trabalho}} = -0.1 \text{ v vs Ag/AgCl}$

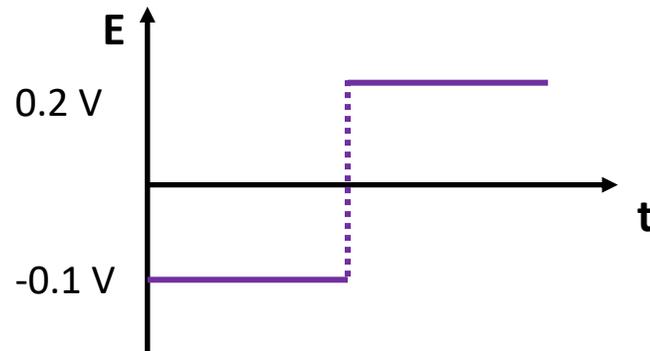
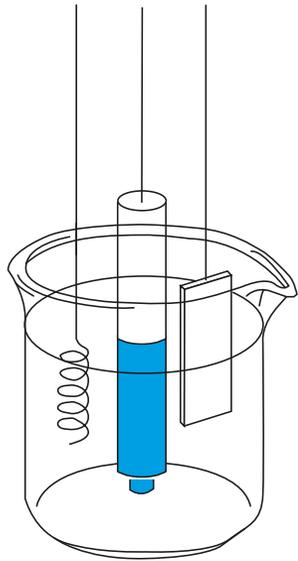
$\text{Fe(CN)}_6^{3-} 1 \text{ mmol L}^{-1}$

em KCl 1 mol L⁻¹



Multiplos pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

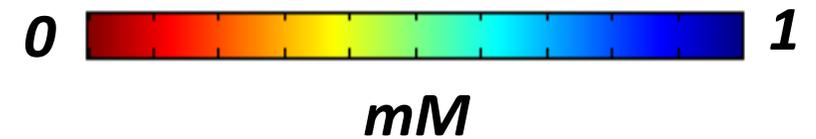
O que ocorre com a concentração das espécies e com a corrente registrada caso um segundo pulso seja aplicado no sistema?



$E_{\text{eletrodo de trabalho}} = -0.1 \text{ v vs Ag/AgCl}$

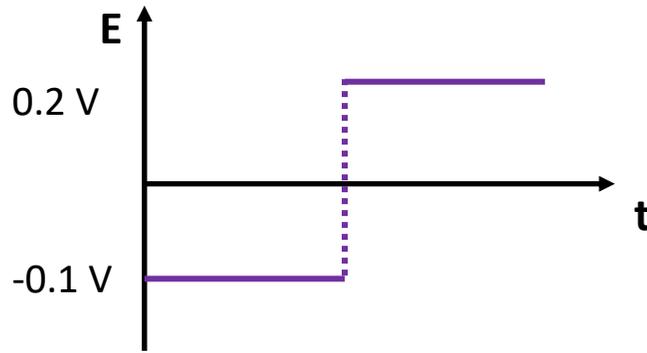
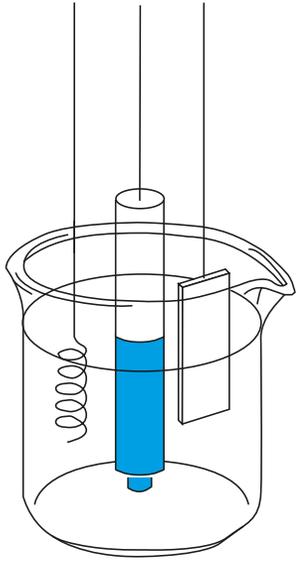
$Fe(CN)_6^{3-} 1 \text{ mmol L}^{-1}$

em $KCl 1 \text{ mol L}^{-1}$



Multiplos pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

O que ocorre com a concentraçao das espécies e com a corrente registrada caso um segundo pulso seja aplicado no sistema?



$E_{\text{eletrodo de trabalho}} = -0.1 \text{ v vs Ag/AgCl}$
 $Fe(CN)_6^{3-} 1 \text{ mmol L}^{-1}$
em KCl 1 mol L⁻¹

Corrente (A) vs Tempo (s)

