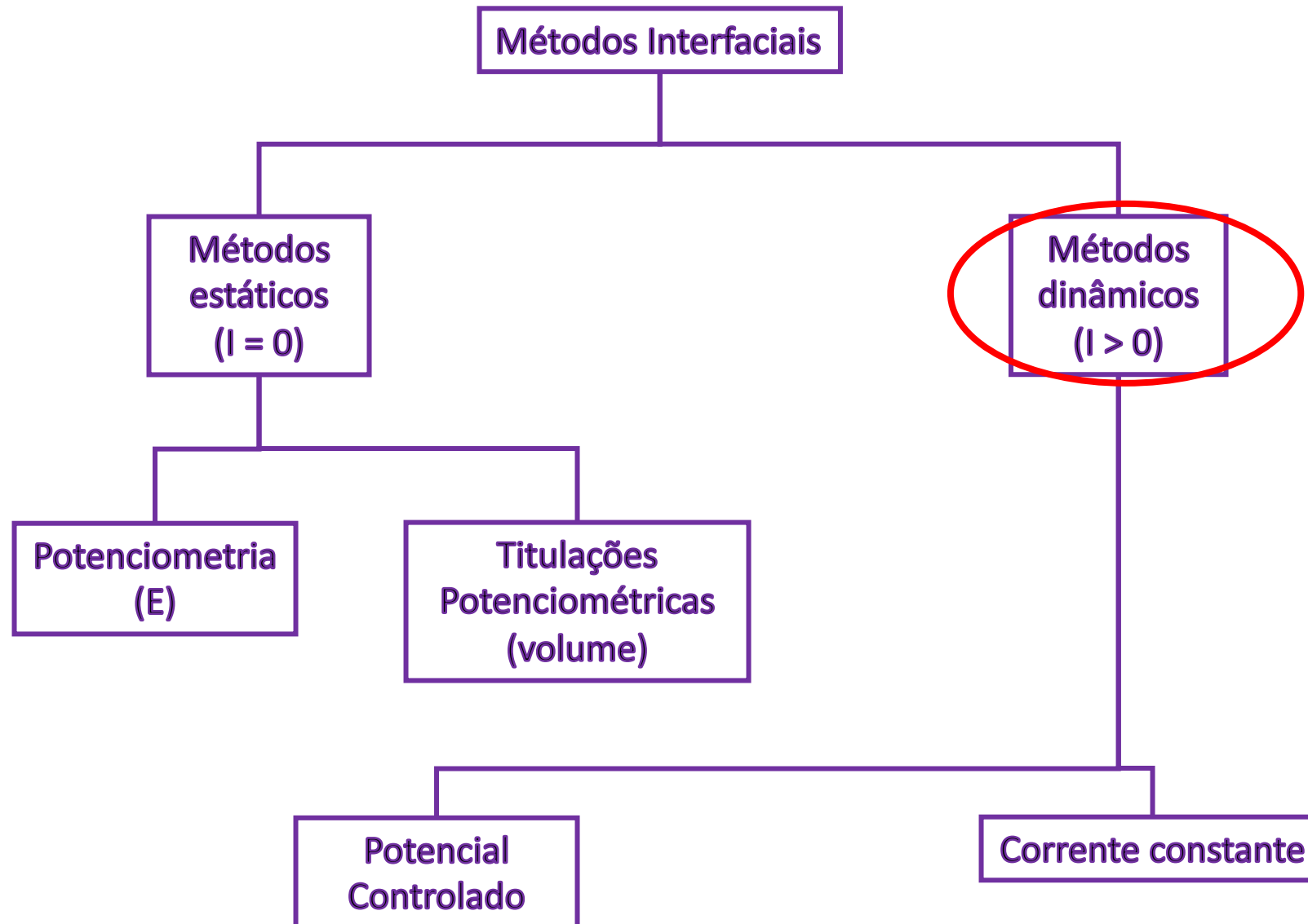


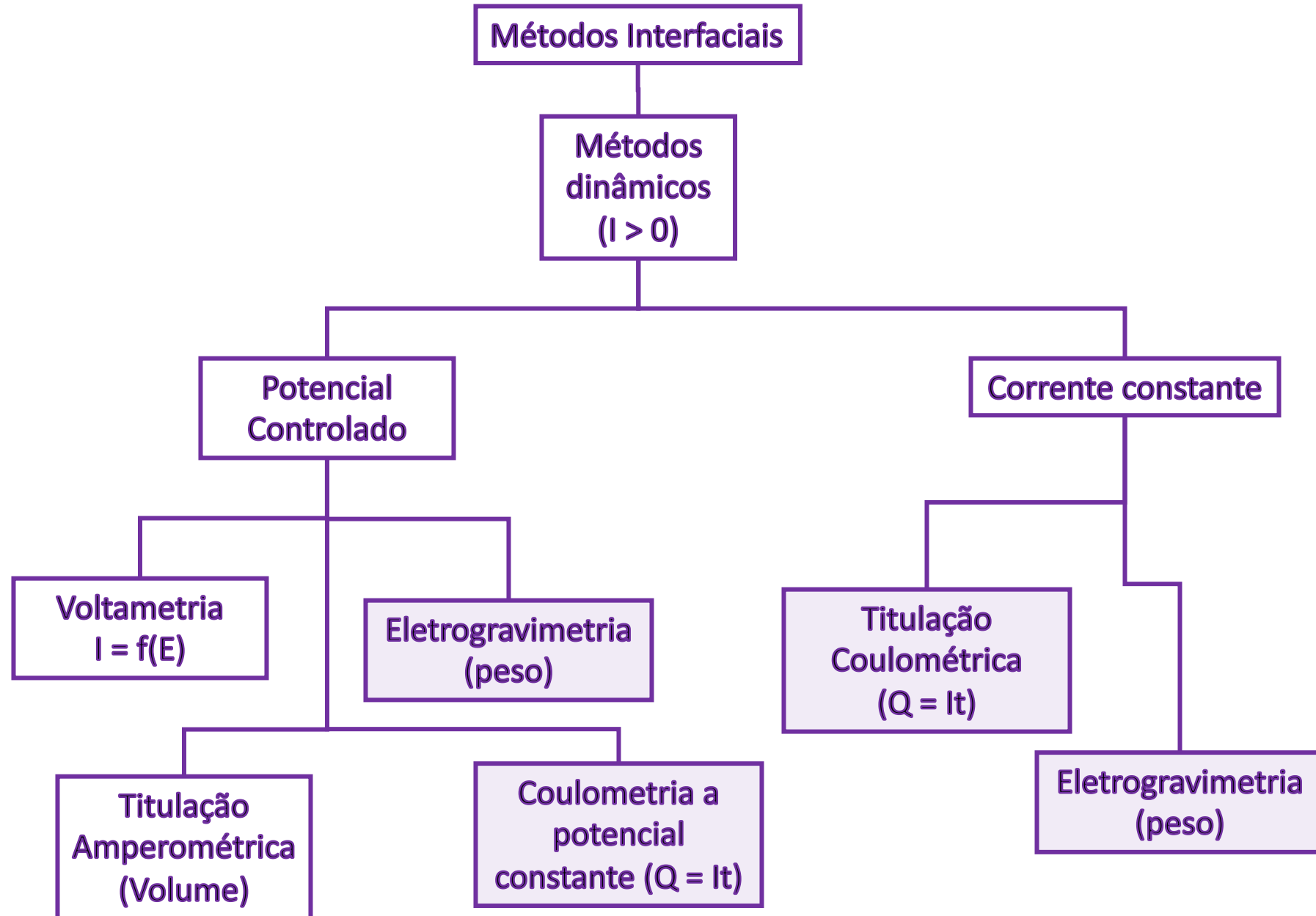
Eletrogravimetria e coulometria

- Tipos de métodos eletroanalíticos (Relembrando)
- Definição: Eletrogravimetria e Coulometria
- O que acontece quando aplicamos potenciais a células eletroquímicas
- Diagrama de "Ladder"
- Sobrepotencial
- Eletrogravimetria
- Coulometria

Técnicas eletroanalíticas



Técnicas eletroanalíticas



Métodos dinâmicos

Em técnicas dinâmicas, potenciais são aplicados a eletrodos para promover uma reação de oxidação ou redução, onde a espécie em solução troca elétrons com um eletrodo (**reação de transferência de carga heterogênea**) gerando assim um fluxo de elétrons, ou seja **corrente elétrica**

$$1 A = 96458 C s^{-1} = 1 mol de e^{-} s^{-1}$$

Constante de Faraday



Fluxo de elétrons e polaridade - convenção

- No cátodo ocorre redução. No anodo ocorre oxida. (**CRAO**)
- Elétrons fluem (saem) do **polo negativo** para (entram) o **polo positivo**

Em uma pilha (“similar” a potenciometria):

Anodo é o polo negativo, cátodo é o polo positivo

Em uma célula eletrolítica (métodos dinâmicos):

Anodo é o polo positivo, cátodo é o polo negativo

É tudo uma questão de referencial

Definição de Eletrogravimetria e Coloumetria

São métodos que se baseiam na oxidação ou redução eletrolítica de um analito por um ***período suficiente que assegure sua conversão química total*** a um novo estado de oxidação.

$$\Delta m \cong n^\circ \text{ de mols}$$

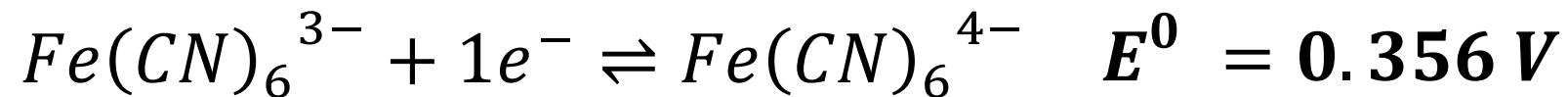
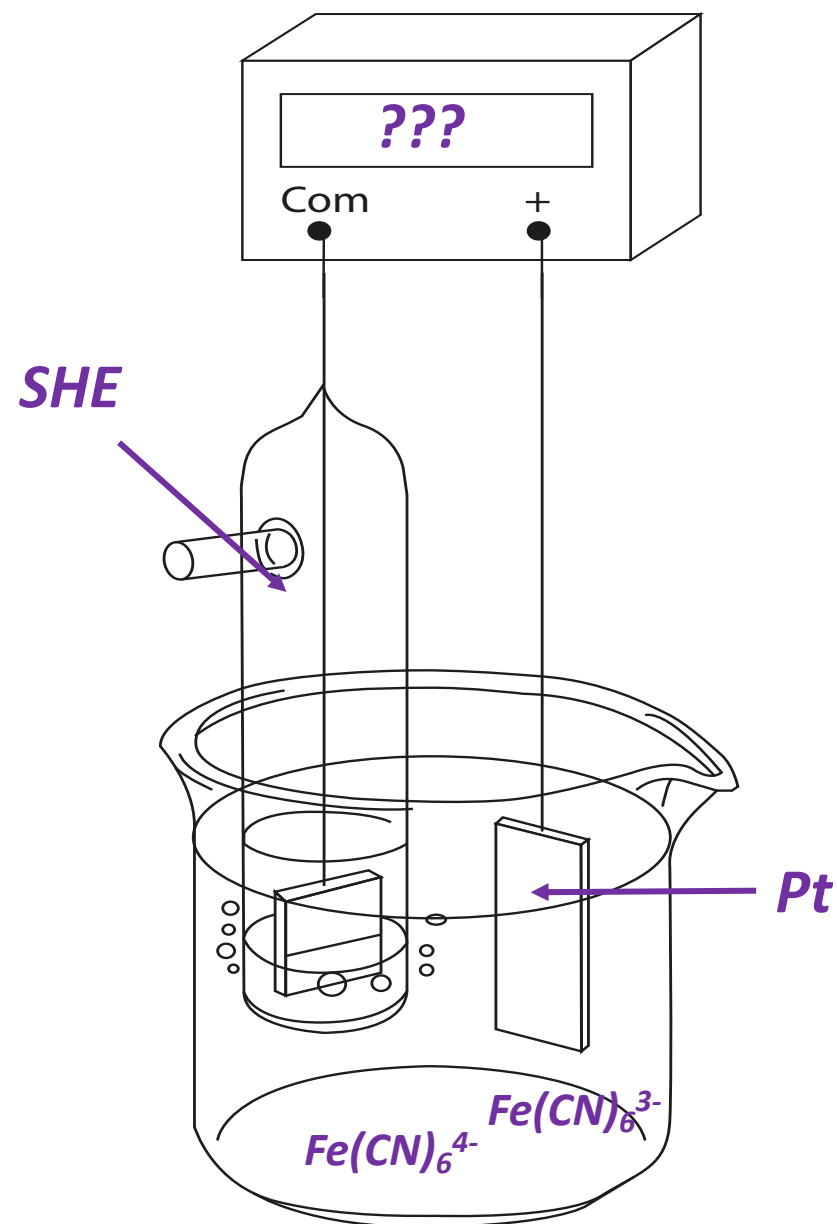
Eletrogravimetria, o produto da eletrólise é pesado como um depósito formado sobre um dos eletrodos.

$$Q \cong n^\circ \text{ de mols}$$

Coulometria, a quantidade de eletricidade necessária para completar a eletrólise é a medida da quantidade do analito presente.

São métodos primários!

O que acontece quando aplicamos potenciais em células eletroquímicas



- Qual o potencial dessa “pilha” desconsiderando qualquer potencial de junção?

$$E = E_{Cat} - E_{an}$$

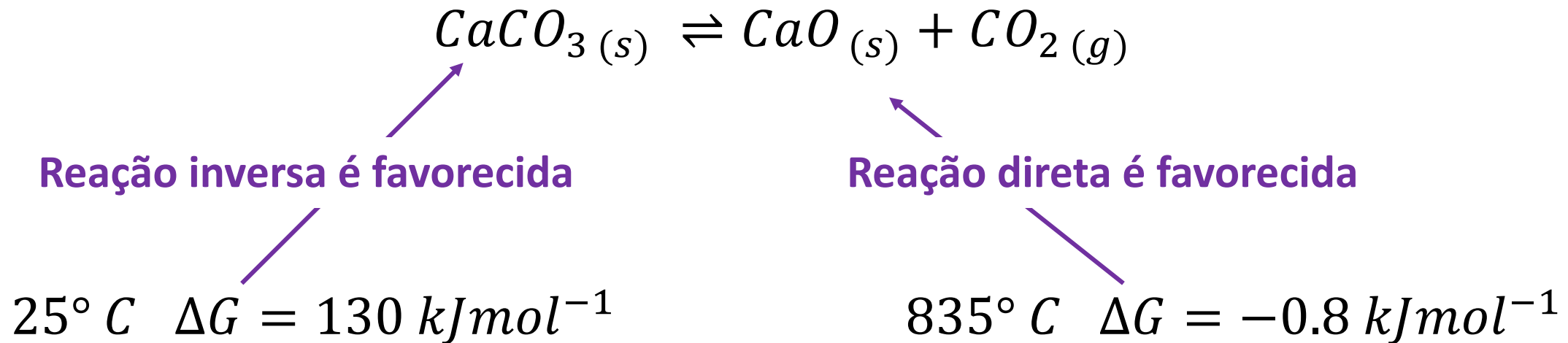
- O que acontece quando aplicamos um potencial externo ao sistema?

$$E = E^0_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

O que acontece quando aplicamos potenciais em células eletroquímicas

Quando fornecemos energia para um sistema, alteramos a posição de equilíbrio, favorecendo a reação direta ou inversa.

Análogo não eletroquímico:

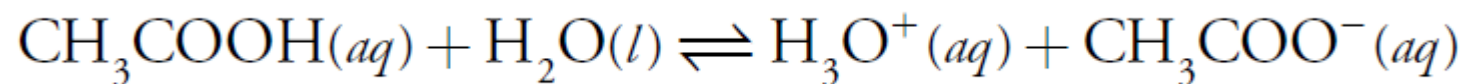


Equilíbrio químico, deslocamento e o diagrama de “Ladder”

O diagrama de “Ladder” é uma representação gráfica que nós permite avaliar um equilíbrio químico.

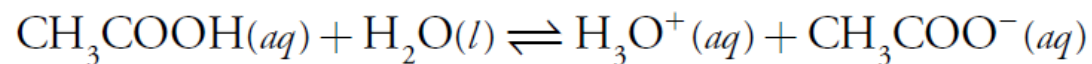
Com ele é possível determinar qual reação está ocorrendo quando combinamos diferentes reagentes e avaliar como mudanças nas condições da solução ou potencial do eletrodo podem afetar o métodos analítico.

Ex. Equilíbrio ácido-base:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

Ex. Equilíbrio ácido-base. diagrama de "Ladder"

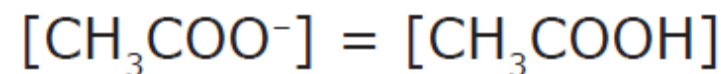


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$-\log K_a = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,76$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,76$$

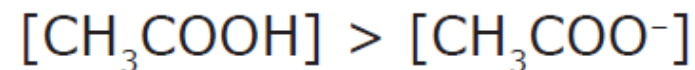
Se: $\text{pH} = \text{p}K_a$



Se: $\text{pH} > 4.76$

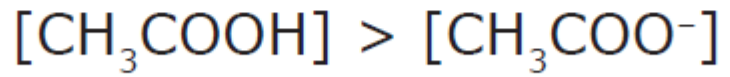
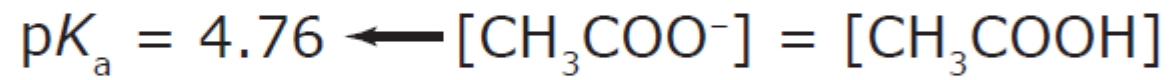
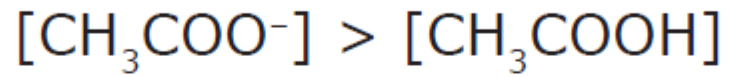


Se: $\text{pH} < 4.76$



Ex. Equilíbrio ácido-base. diagrama de "Ladder"

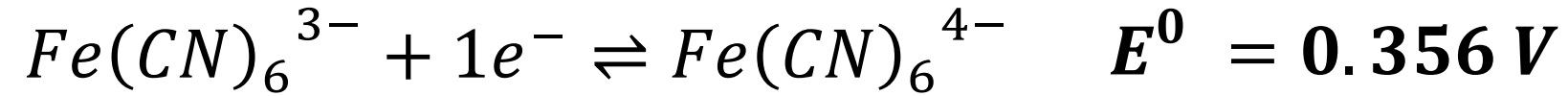
Meio alcalino



pH

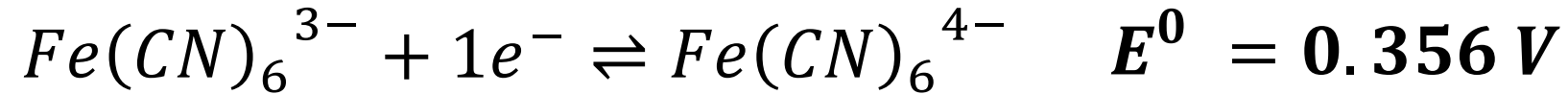
Meio ácido

O que acontece quando aplicamos potenciais em células eletroquímicas



- *Qual é o potencial para reduzir $Fe(CN)_6^{3-}$ para $Fe(CN)_6^{4-}$?*
- *Qual é o potencial para oxidar $Fe(CN)_6^{4-}$ para $Fe(CN)_6^{3-}$?*

O que acontece quando aplicamos potenciais em células eletroquímicas



Equação de Nernst relaciona o potencial da célula eletroquímica com a concentração das espécies.

Quando fixamos o potencial da célula pela aplicação de um potencial externo, mudando a energia do sistema, a concentração das espécies se altera, de modo a satisfazer o novo estado energético do sistema.

$$E = E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

Diagrama de “Ladder” - Oxiredução

Por conveniência, vamos rearranjar a equação de Nernst

$$E = 0.356 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

$$E - 0.356 = - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

$$10^{-(E-0.356)/0.059} = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

E se aplicarmos um potencial de 0.6 V, o que aconteceria com a razão das espécies? E se este potencial fosse 0 V?

Diagrama de "Ladder" - Oxiredução

$$10^{-(E-0.356)/0.059} = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]}$$

$$E = 0.6 \text{ V } (0.244 \text{ V +ve of } E^0)$$

$$\begin{array}{l} \downarrow \\ \uparrow \end{array} \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]} = 7.5 \times 10^{-5}$$

$$E = 0.356 \text{ V } (0 \text{ mV of } E^0)$$

$$\frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]} = 1$$

$$E = 0 \text{ V } (0.356 \text{ V -ve of } E^0)$$

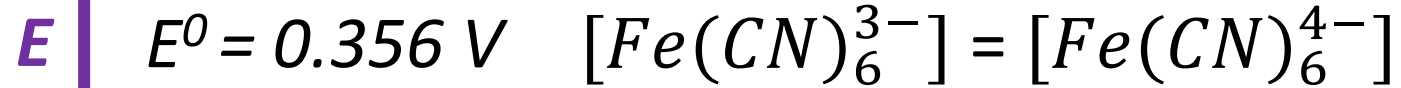
$$\begin{array}{l} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]} = 1041308$$

Se um potencial aplicado a um eletrodo em solução $E > E^0$, a oxidação da espécie é favorecida.
Se um potencial aplicado a um eletrodo em solução $E < E^0$, a redução da espécie é favorecida.

**Concentrações na superfície do eletrodo onde o potencial esta sendo aplicado!*

Diagrama de "Ladder" - Oxiredução

Mais positivo

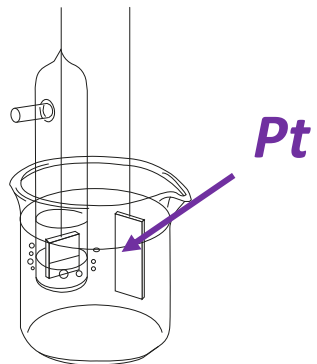


Mais negativo

E se eu aplicar apenas 0.001 V mais positivo, ou negativo, do que o E^0 ?

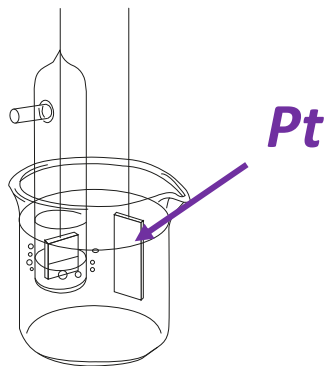
Diagrama de "Ladder" - Oxiredução

Aplicando $E = 0.560 \text{ V}$



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

Aplicando $E = -0.120 \text{ V}$



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

Mais positivo



E

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



Mais negativo

Correntes em células eletroquímicas

Quando existe passagem de corrente elétrica em uma célula eletroquímica, o potencial medido nesta célula se afasta dos valores calculados termodinamicamente (tabela de potenciais padrão)

Isso se deve a alguns fatores, como:

- Polarização por queda ôhmica – Resistência da solução
- Polarização por concentração – Transporte de espécies para a superfície do eletrodo
- Polarização por ativação – Cinética da reação de transferência de elétrons

O grau de polarização de um eletrodo é medido pelo sobrepotencial, η , a diferença entre o potencial real e o termodinâmico

$$\eta = E - E_{eq}$$

A polarização é uma medida da ineficiência do sistema, perda de energia!

Polarização por queda ôhmica – $I \cdot R$

$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,278 \text{ V}$$

Imaginar a seguinte pilha: $Cd | Cd^{2+} (0,01000 \text{ mol L}^{-1}) || Cu^{2+} (0,01000 \text{ mol L}^{-1}) | Cu$

$$E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,462 \text{ V}$$

Queda ôhmica resulta em ineficiência energética no sistema, ou seja:

- Aumenta o potencial necessário para operar uma célula eletrolítica (coulometria, eletrogavimetria, voltametria...)

$$E_{aplicado} = E_{termo} + I \cdot R$$

- Diminui o potencial medido de uma célula galvânica (resistência interna de uma pilha)

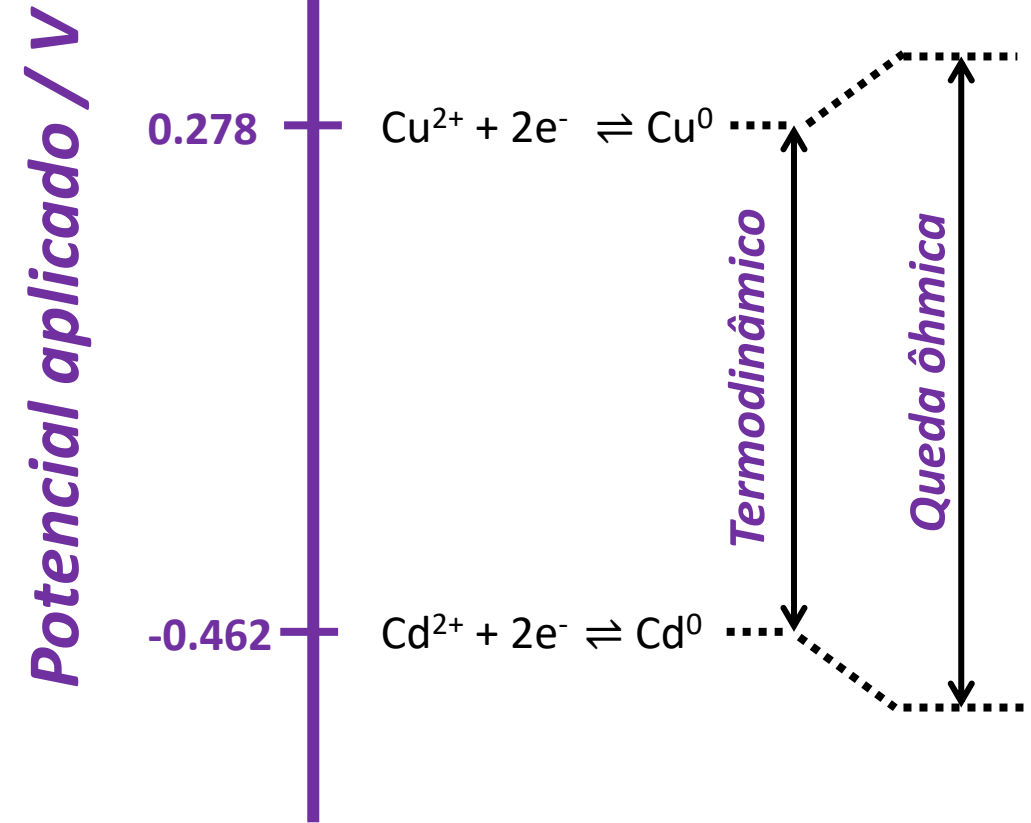
$$E_{galvânico} = E_{termo} - I \cdot R$$

Polarização por queda ôhmica – $I \cdot R$

Exercício

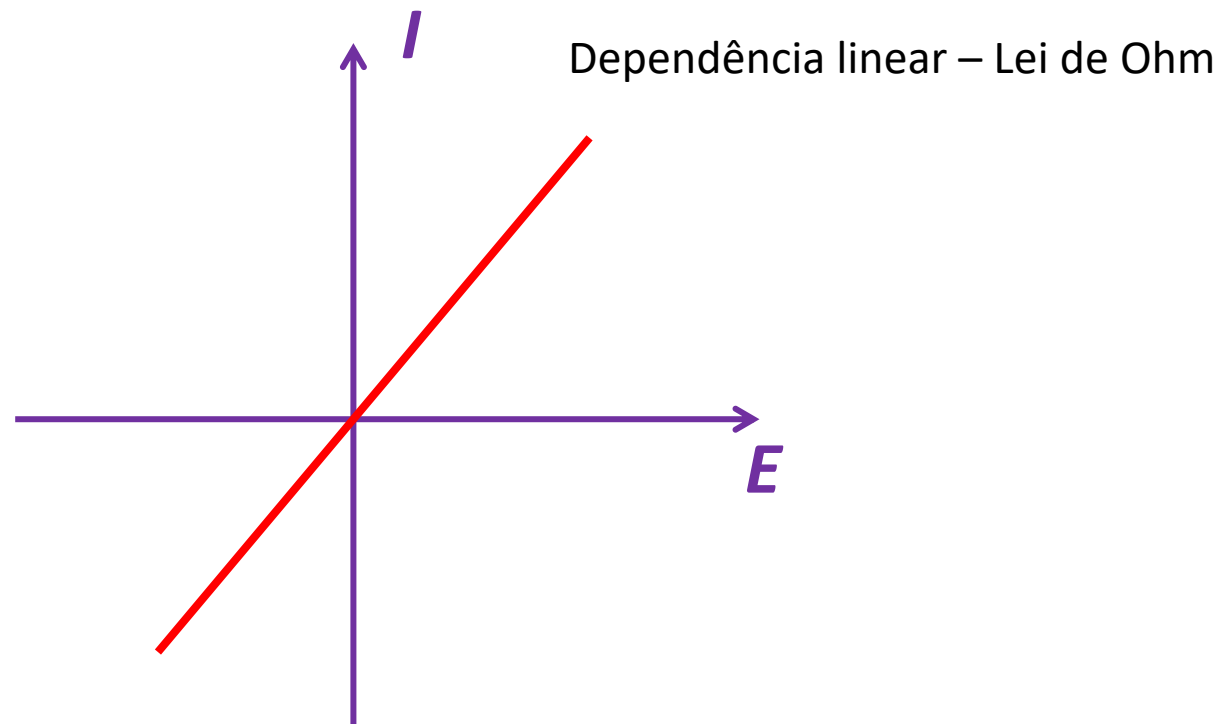
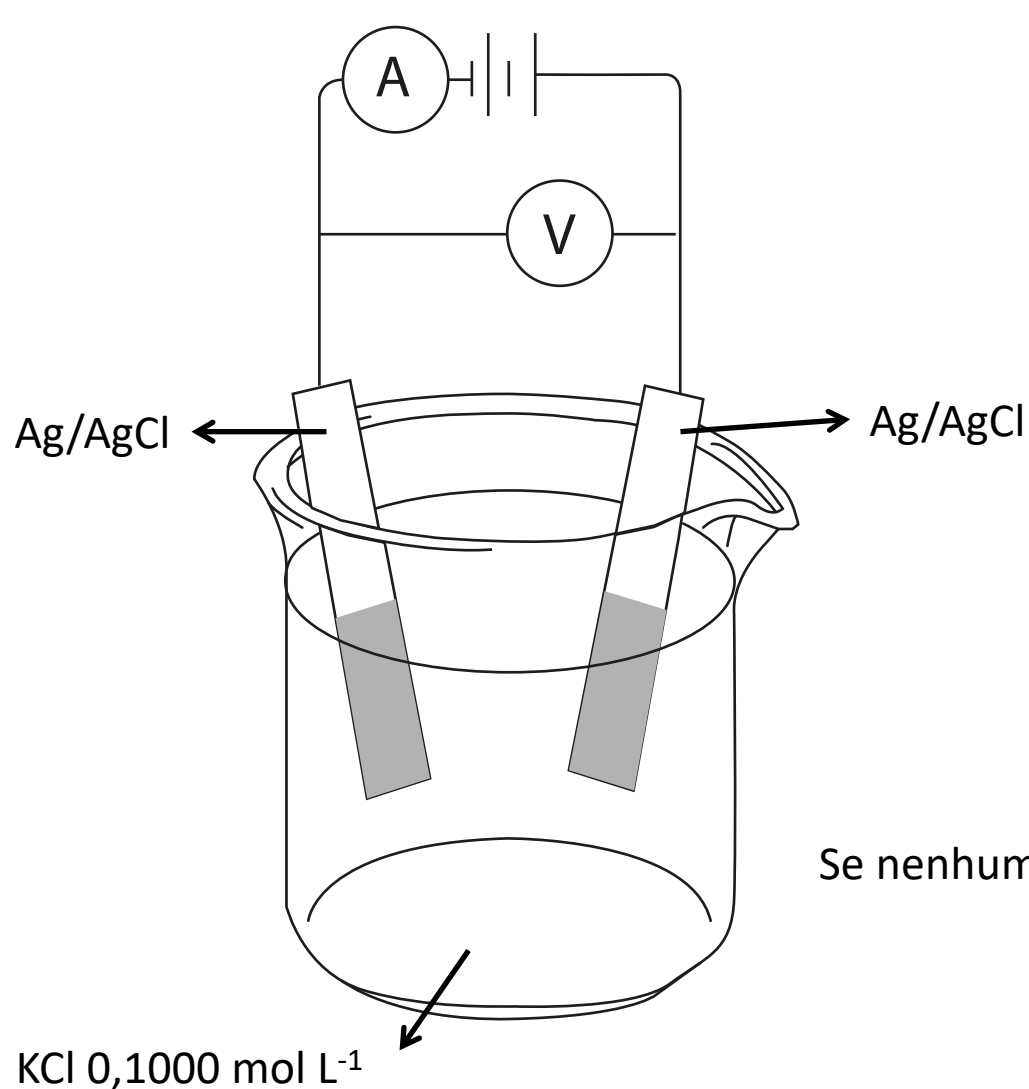
- 1) A célula galvânica do slide anterior possui uma resistência interna de 4 ohms. Calcule seu potencial quando uma corrente de 0.1 A flui pela célula.
- 2) Calcule o potencial necessário a ser aplicado na célula do slide anterior para que uma corrente de 0.1 A seja gerada na direção não espontânea, tornando a célula em uma célula eletrolítica.

Sobrepotenciais (η) na célula eletrolítica

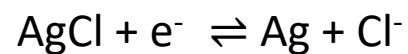


Polarização do eletrodo

Considerando apenas a polarização por queda ôhmica ($U = I \cdot R$)



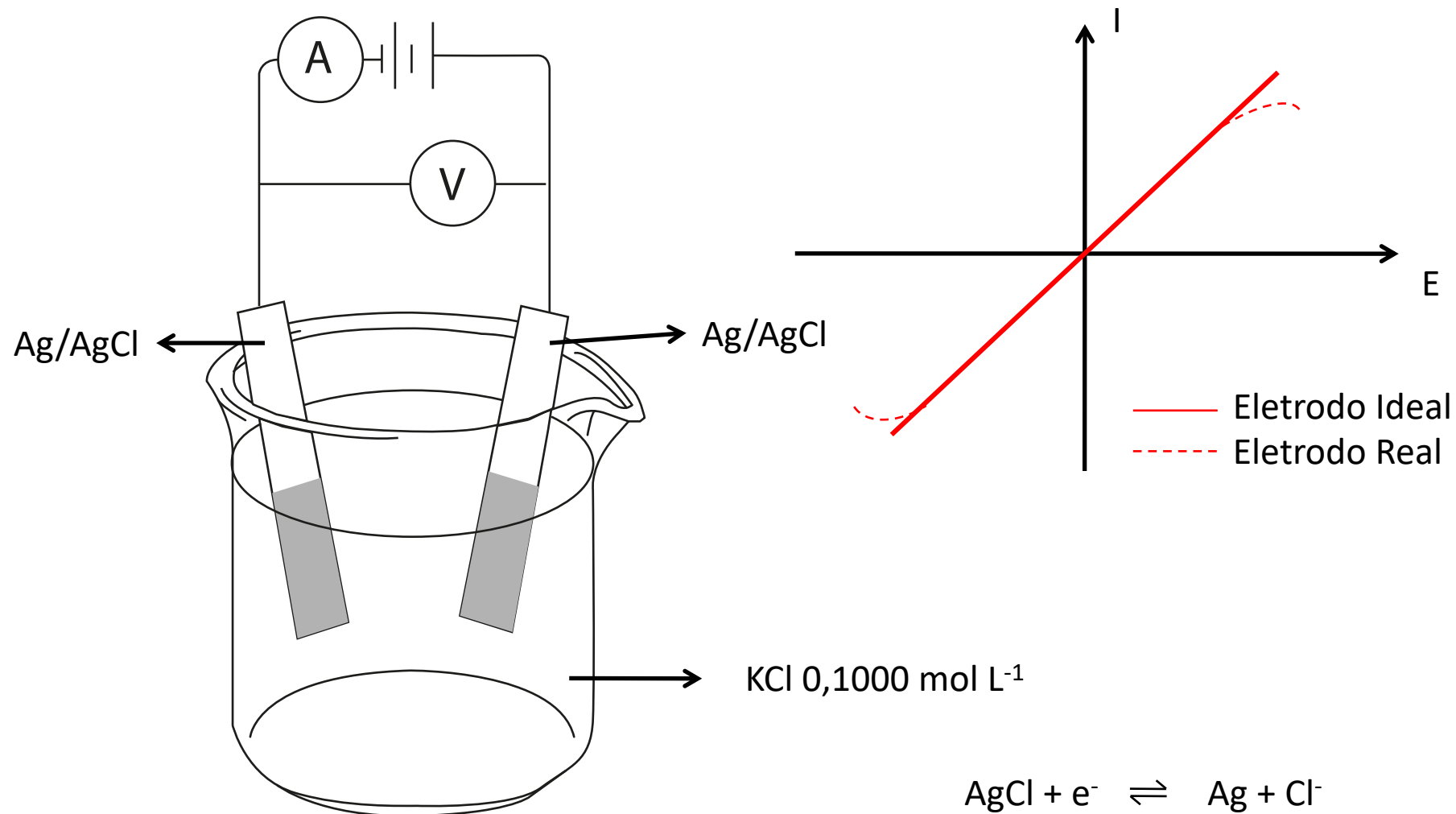
Se nenhum potencial é aplicado o sistema se encontra em equilíbrio ($E = 0$)



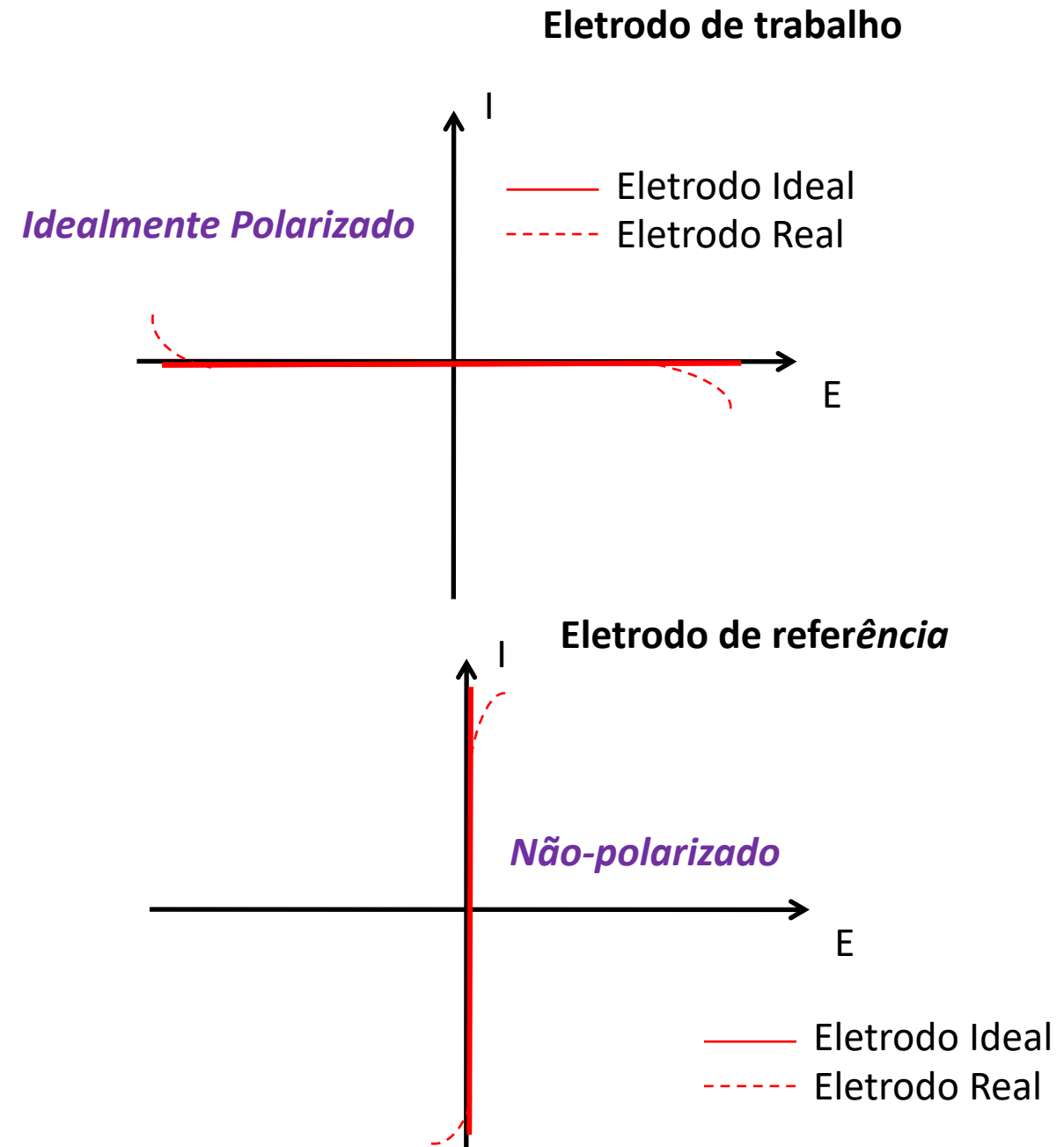
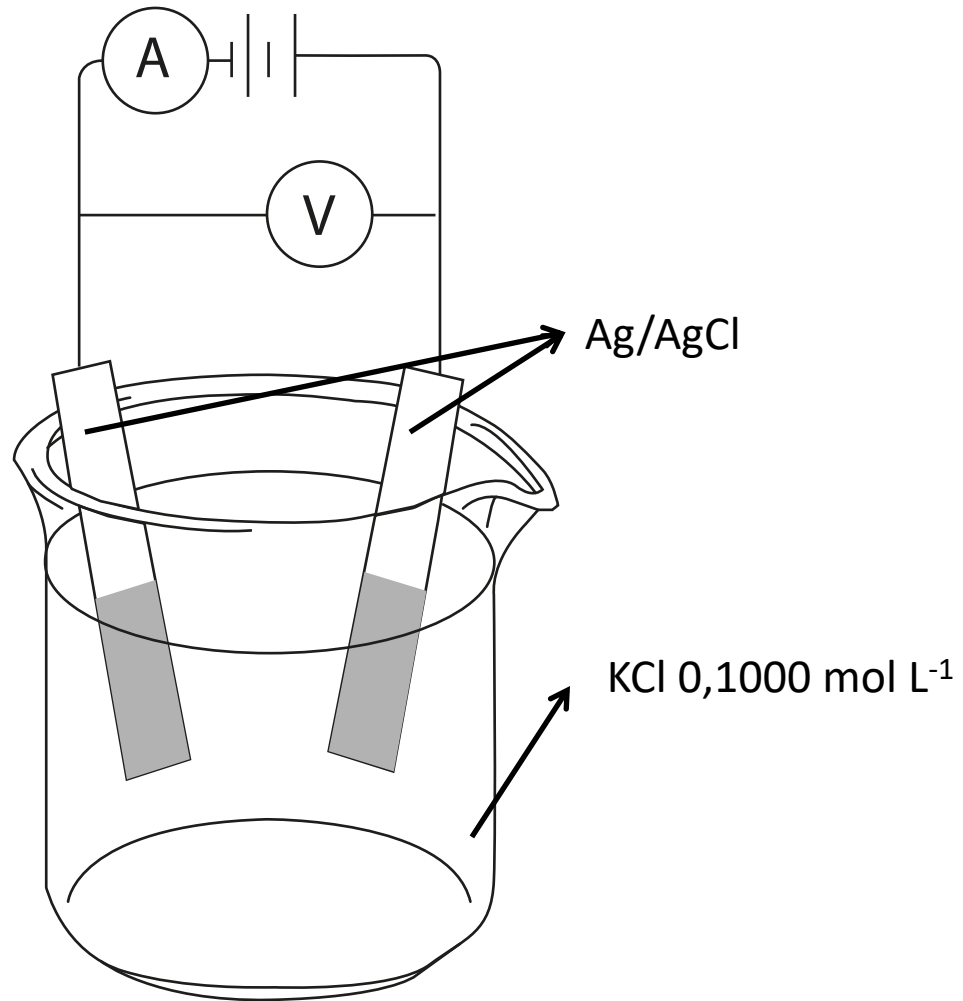
Polarização do eletrodo

$$E_{\text{aplicado}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} + IR$$

$$E_{\text{célula}} = (E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}) - IR$$

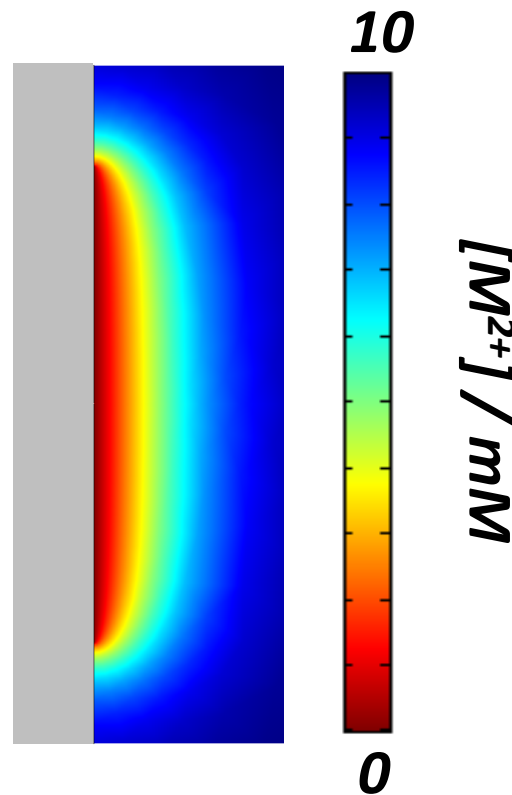
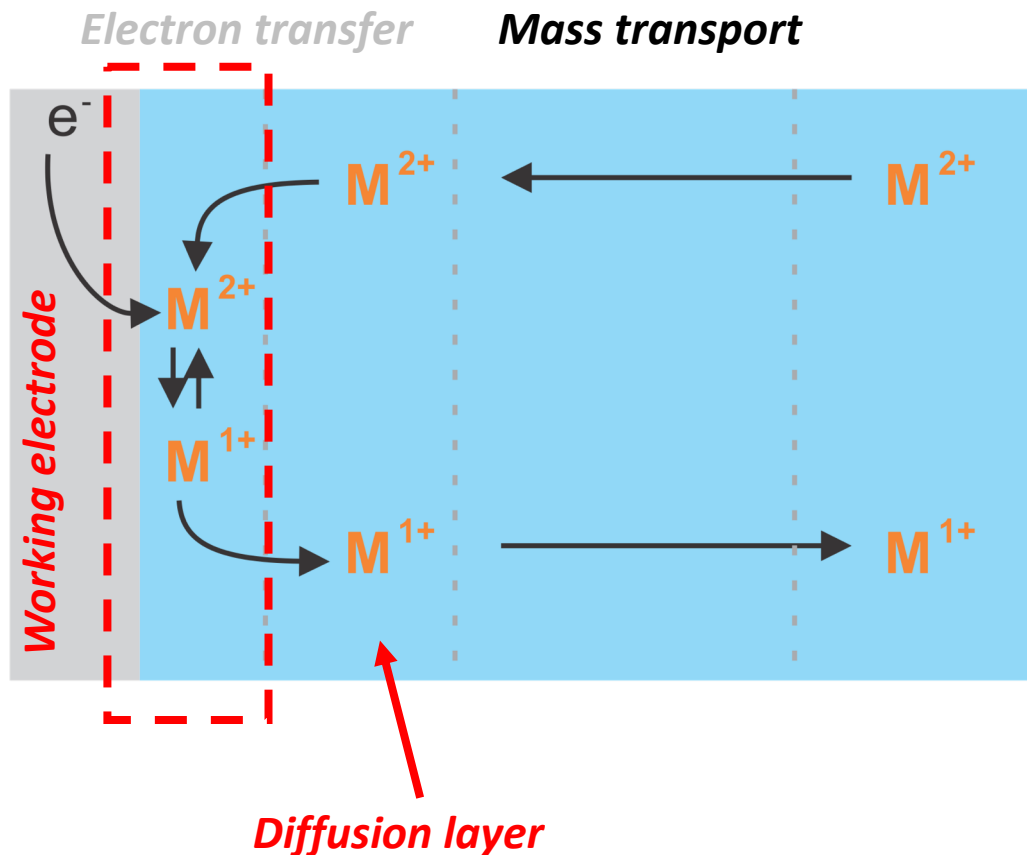
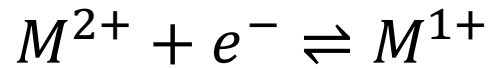


Polarização do eletrodo



Polarização por concentração

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

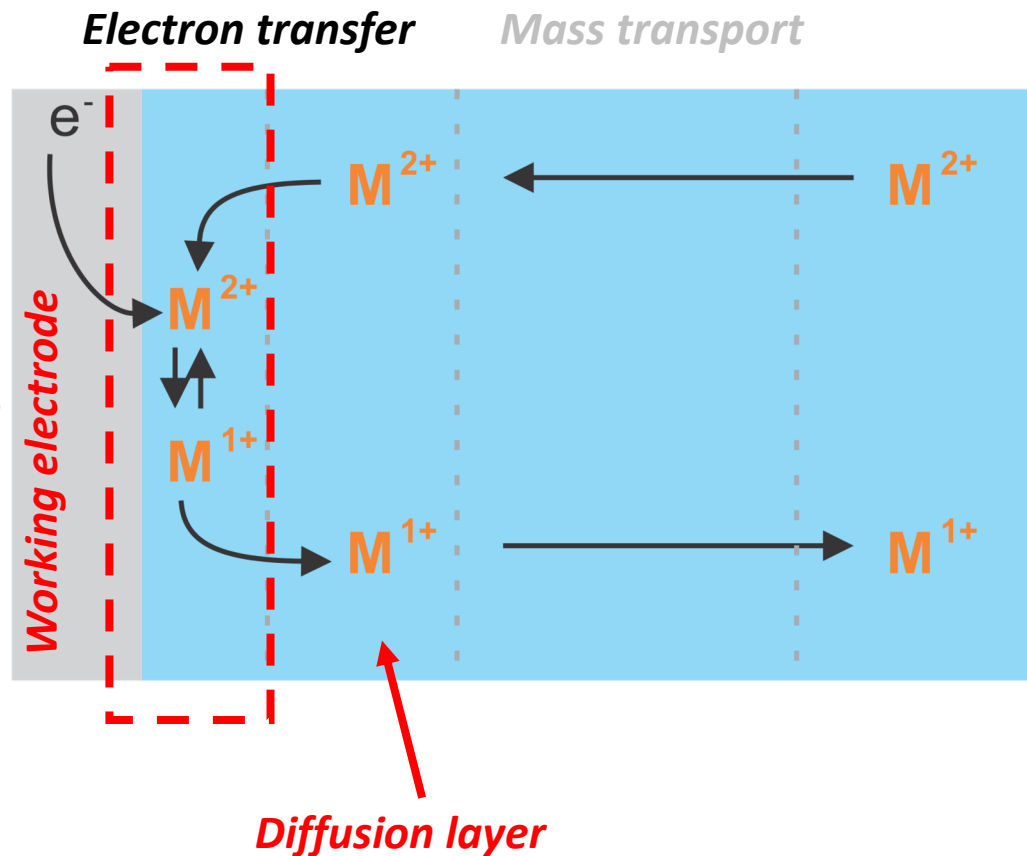


M^{2+} é consumido na superfície do eletrodo, diminuindo sua concentração local em relação ao seio da solução

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

Polarização por ativação

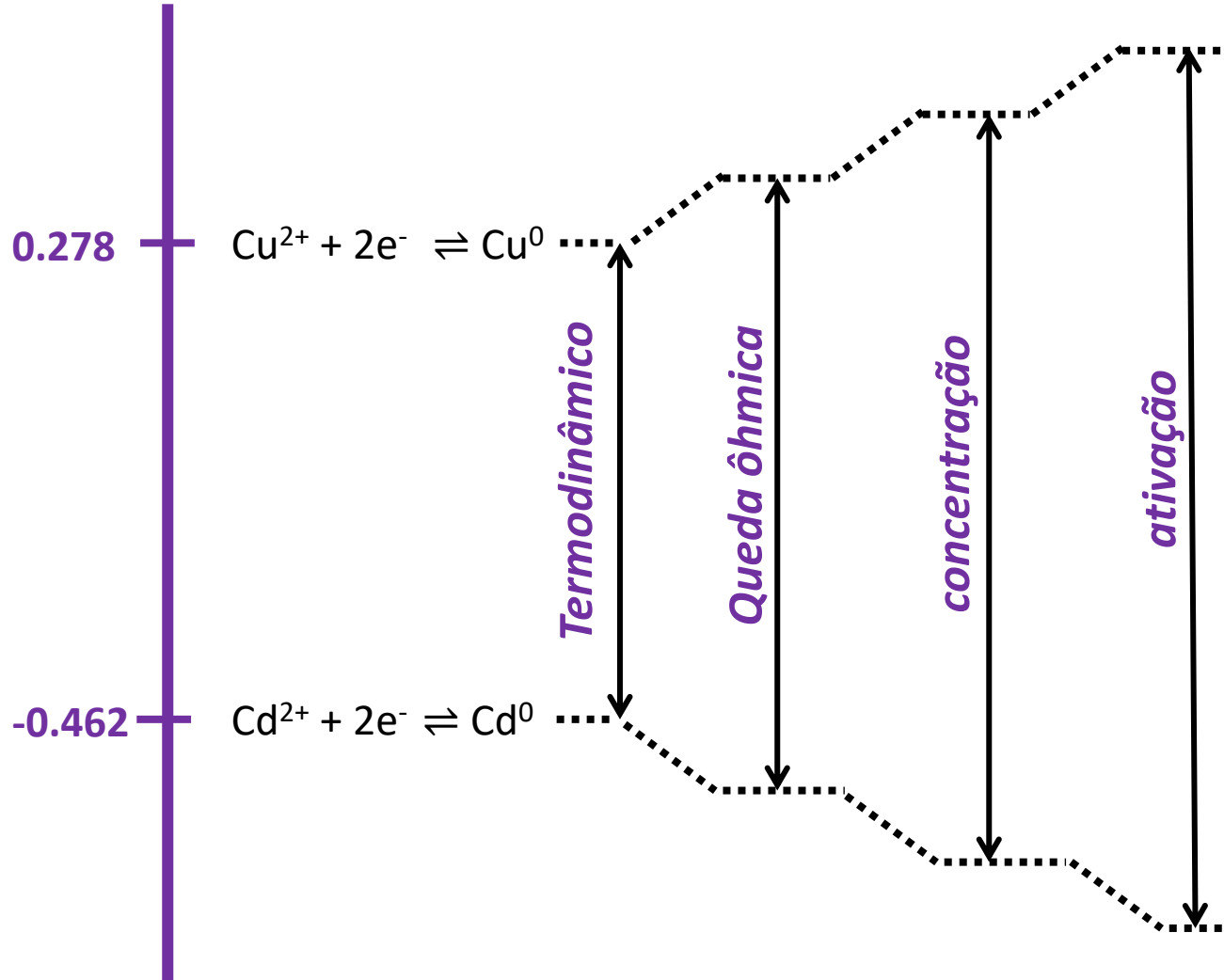
Transferência de elétrons de/para o eletrodo de/para a espécie eletroativa exige uma energia de ativação para que ela ocorra, exigindo a aplicação de mais energia (maior potencial) ao sistema



Sobrepotenciais (η) na célula eletrolítica



Potencial aplicado / V

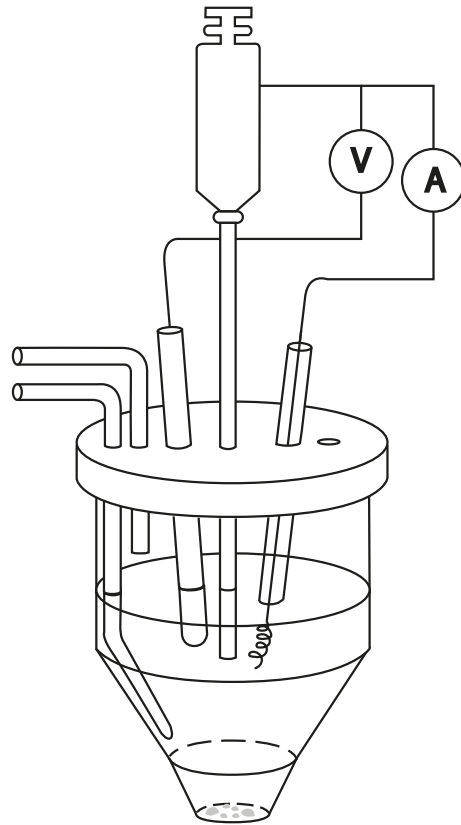


Métodos baseados em conversão quantitativa

Eletrogavimetria e coulometria são métodos absolutos, primários, e não requerem calibração com um padrão

Células eletrolíticas, portanto o potencial aplicado é:

$$E_{\text{aplicado}} = (E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}) + (\eta_{c_conc} + \eta_{c_at}) + (\eta_{a_conc} + \eta_{a_at}) + IR$$



Célula eletroquímica de 3 eletrodos

Eletrgravimetria

Na análise eletrgravimetria, o analito é quantificado como um depósito sólido na superfície do cátodo ou do ânodo.

-A massa do eletrodo antes e após a deposição define a quantidade do analito na amostra

-Somente pode ser usada para analitos que formam um depósito sólido.

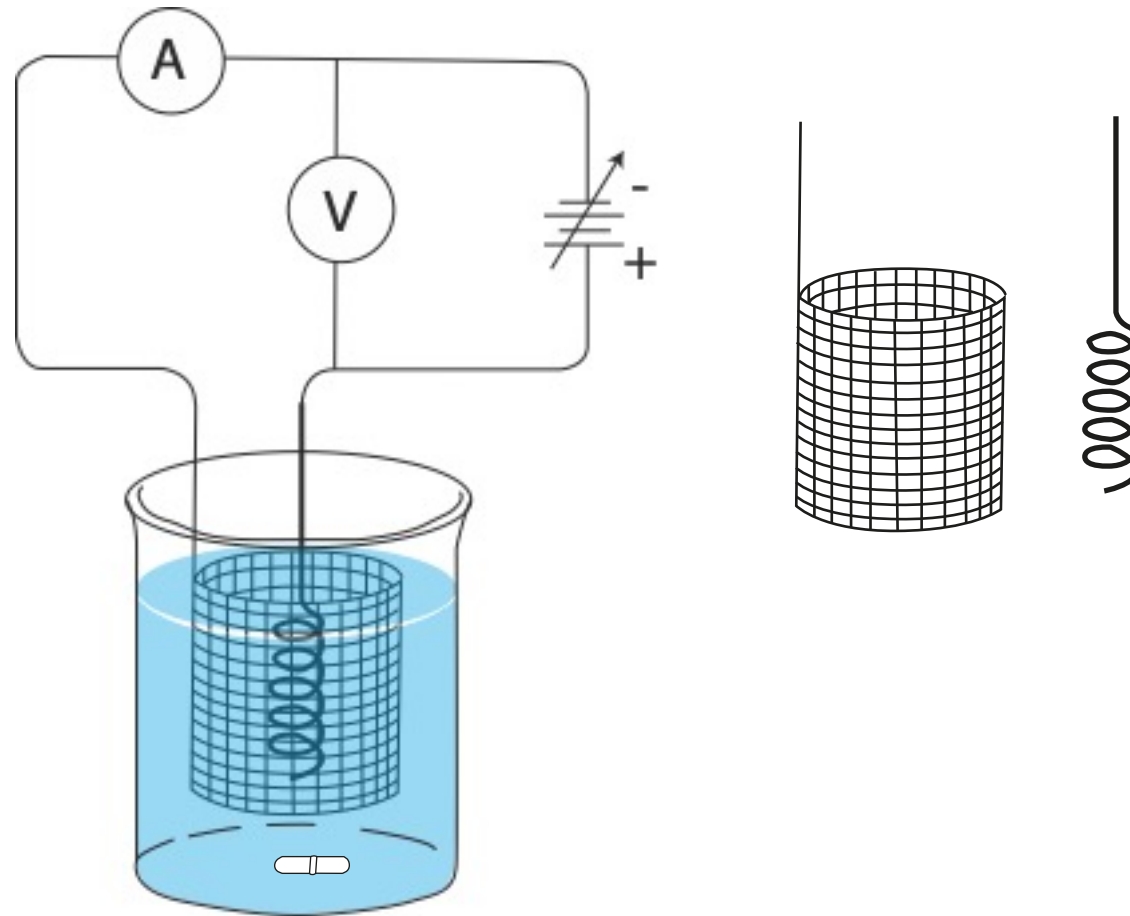
-Cu: é depositado em meio ácido sobre cátodos de Pt

-Ni: é depositado em meio alcalino

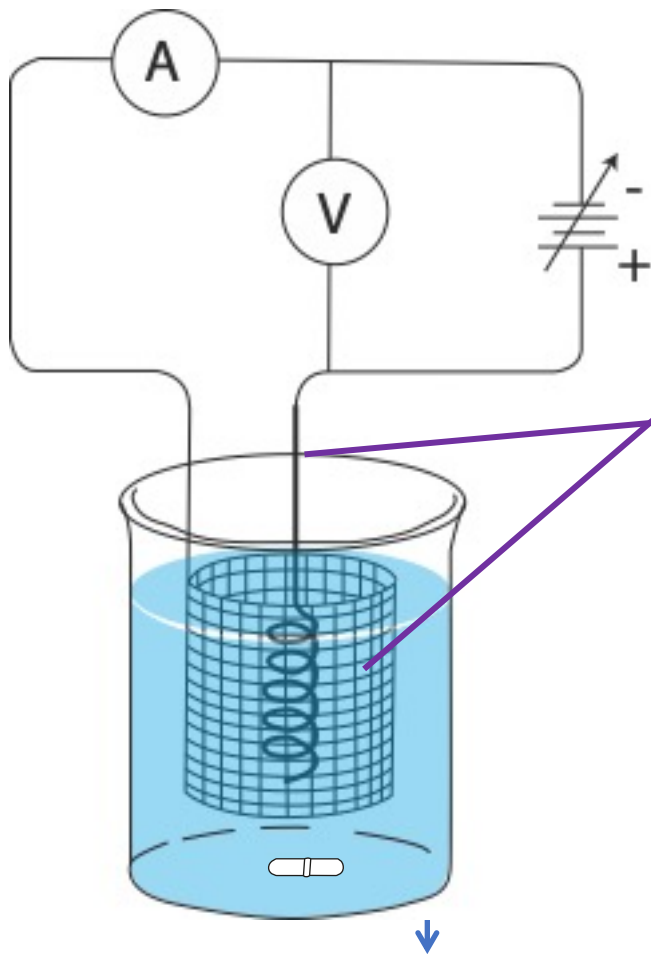
-Zn: é depositado em meio de citrato

-Ag, Cd e Au: é depositado a partir de seus complexos

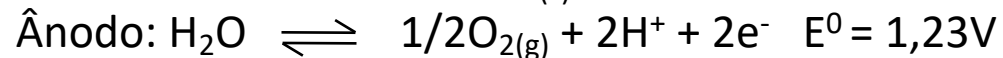
-Pb e Mn: é depositado na forma de PbO_2 e MnO_2



Exemplo: determinação de Cu(II)



Com a aplicação adequada de um potencial entre os eletrodos:



Qual o potencial para depositar o cobre sobre o cátodo de platina???

Célula operando com uma $I = -1,5 \text{ A}$

Ânodo :

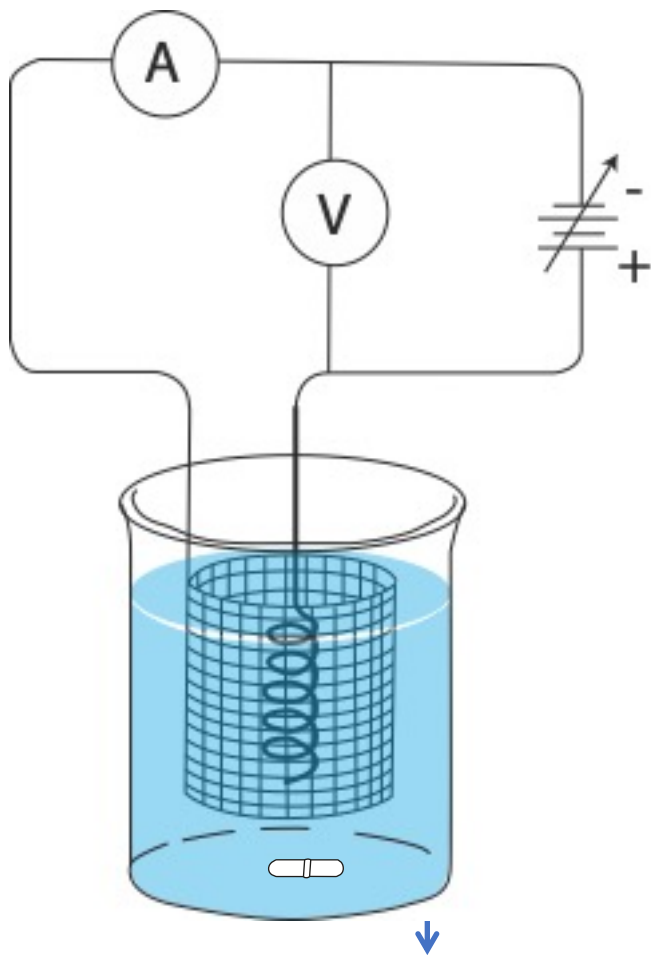
Sem polarização por concentração (água) / $\eta_{a_at} = -0,85 \text{ V}$

Cátodo:

Sem polarização por concentração (agitação) e ativação

$V = 200 \text{ mL}$ de uma solução $0,02220 \text{ mol L}^{-1}$ de Cu(II) e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de íons H^+ . **$R = 0,50 \Omega$.**

Exemplo: determinação de Cu(II)



V = 200 mL de uma solução 0,02220 mol L⁻¹ de Cu(II) e 1,00 mol L⁻¹ de íons H⁺. R = 0,50 Ω

$$E_{apl} = E_{cátodo} - E_{ânodo} + \eta_{a_{conc}} + \eta_{a_{at}} + IR$$

$$= 0,29 - 1,23 + 0 + (-0,85) + (-1,5 \times 0,5) = -2,54V \quad \text{Logo, } E_{apl} = -2,54 V$$

Com o passar do tempo, Cu(II) é consumido, portanto o potencial do cátodo diminui (ausência de controle de potencial do eletrodo)

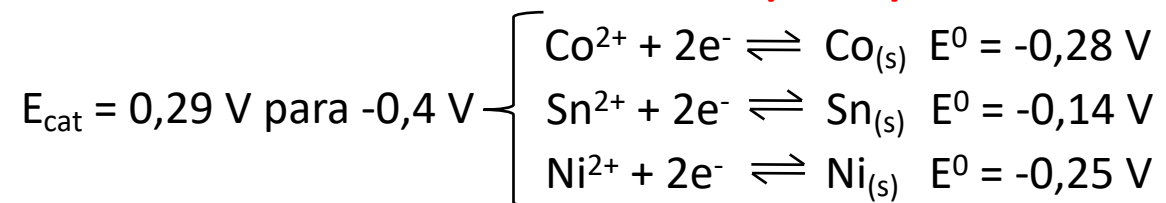
$$E_{apl} = \downarrow E_{cátodo} - E_{ânodo} + \eta_{a_{conc}} + \eta_{a_{at}} + IR$$

Como E_{apl} é constant e fixo pela fonte:

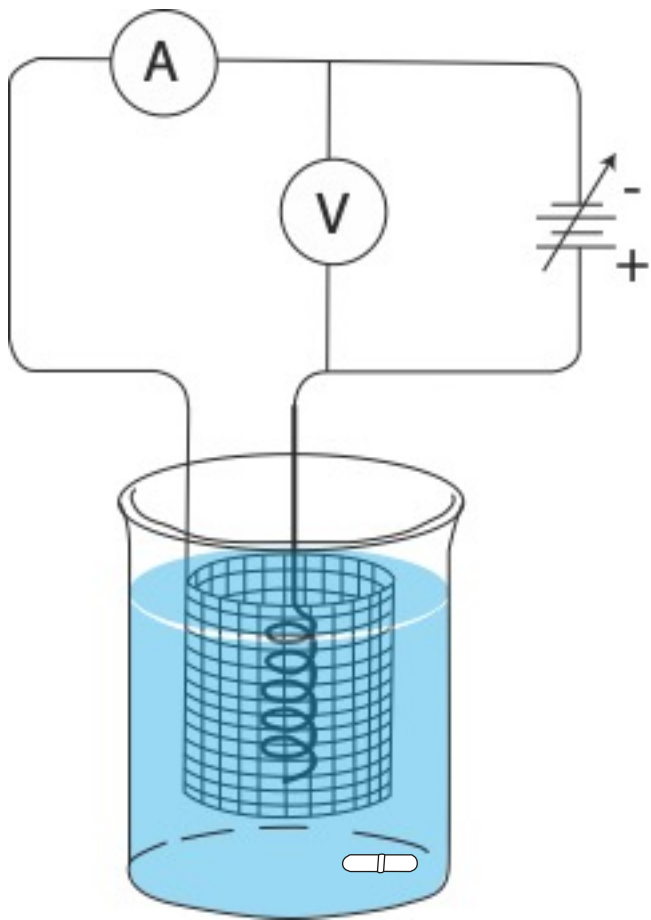
$$E_{apl} = \downarrow E_{cátodo} - E_{ânodo} + \boxed{\eta_{a_{conc}} + \eta_{a_{at}} + IR} \uparrow$$

Problema

Co²⁺ / Sn²⁺ / Ni²⁺



Exemplo: determinação de Cu(II)



$$E_{\text{cat}} = 0,3 \text{ V para } -0,4 \text{ V}$$

Problema
 $\text{Co}^{2+} / \text{Sn}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$

Como resolver o problema:

-Adição de um despolarizador catódico, que é reduzido mais “facilmente” em potenciais maiores do que do analito e não se deposita no eletrodo!:



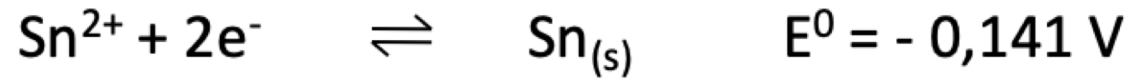
Potencial do eletrodo é definido pela reação que ocorre no eletrodo, neste caso o despolarizador catódico. Como o potencial é mais positivo do que o de redução do analito, o analito também será reduzido

↓
V = 200 mL de uma solução 0,02220 mol L⁻¹ de Cu(II) e 1,00 mol L⁻¹ de íons H⁺. R = 0,50 Ω

- Usar uma célula com 3 eletrodos, com um potenciostato para controlar o potencial do cátodo e prevenir reações secundárias indesejáveis.

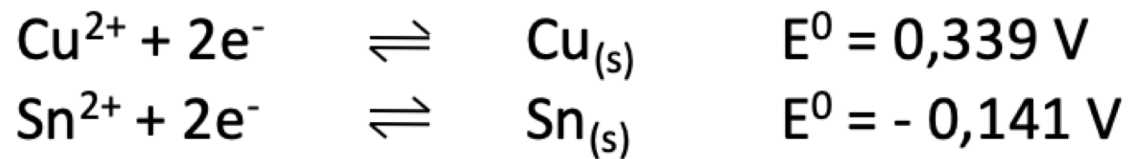
Exemplo: determinação de Cu(II)

Qual o potencial do **cátodo** que é necessário para reduzir 99,99 % de Cu^{2+} 0,10 M para Cu(s) ? É possível remover o Cu^{2+} sem reduzir o Sn^{2+} 0,10 M também presente na mesma solução? (OBS: Desconsiderar sobretensões e presença de despolarizadores catódicos)



Exemplo: determinação de Cu(II)

Qual o potencial do **cátodo** que é necessário para reduzir 99,99 % de Cu^{2+} 0,10 M para $\text{Cu}(s)$? É possível remover o Cu^{2+} sem reduzir o Sn^{2+} 0,10 M também presente na mesma solução? (OBS: Desconsiderar sobretensões e presença de despolarizadores catódicos)

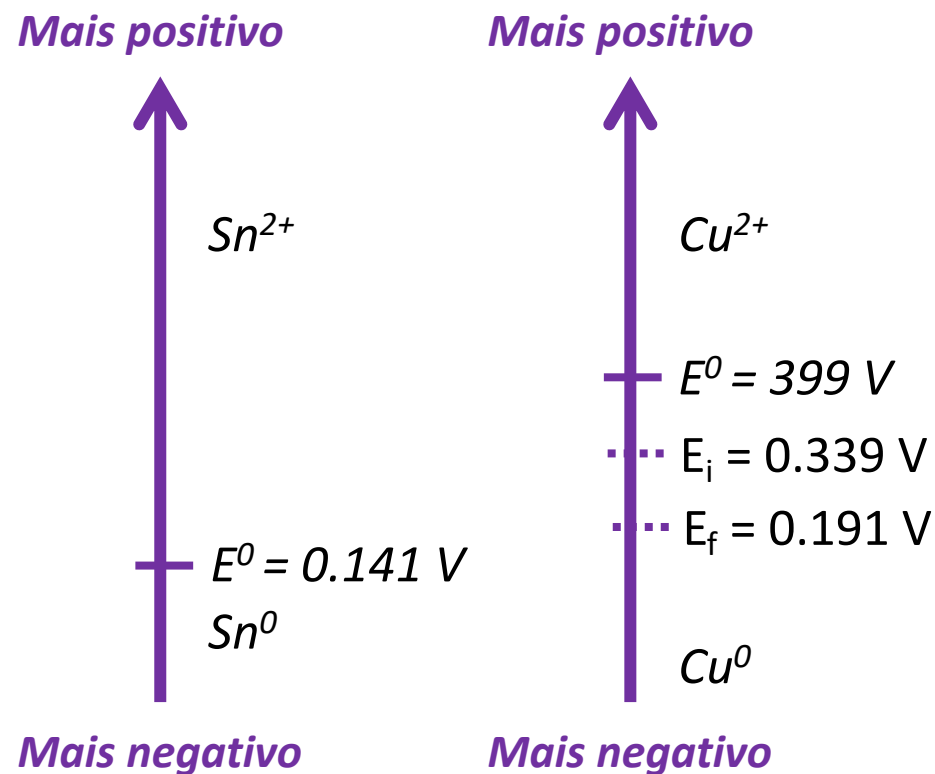


No início, Cu(II) 0.1 M, portanto potencial do cátodo:

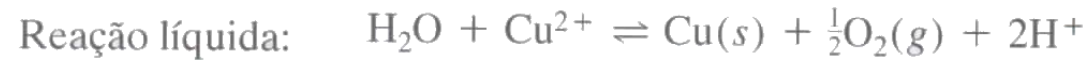
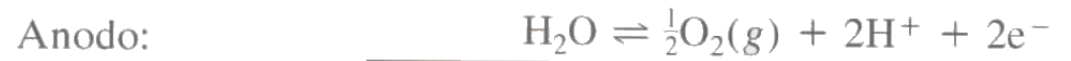
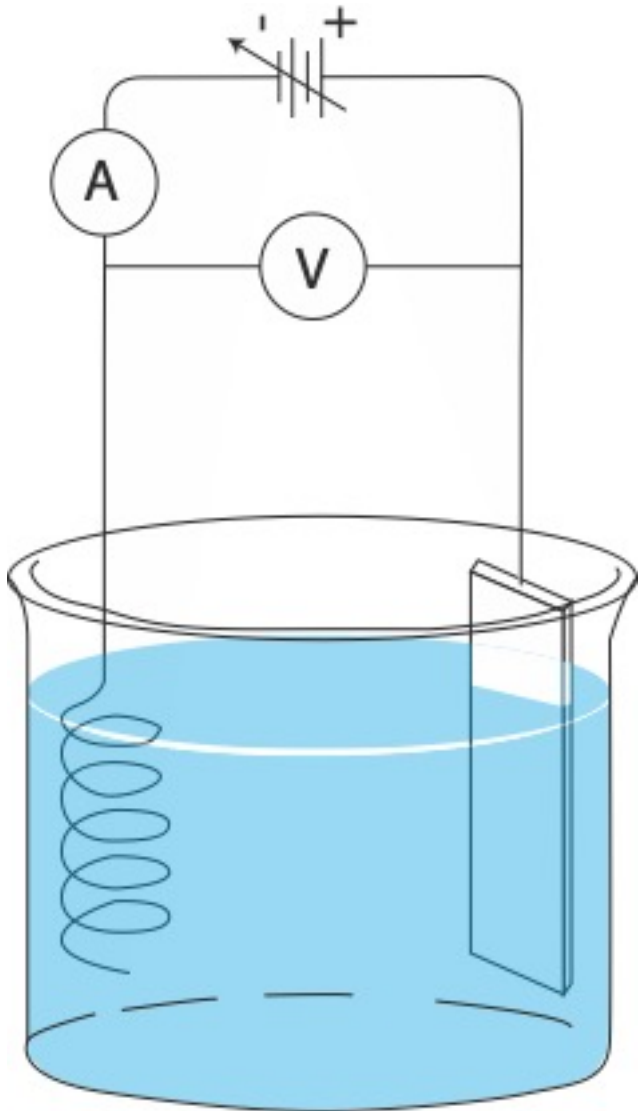
$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad E_i = 0.339 \text{ V}$$

No final, Cu(II) 1×10^{-5} M, portanto potencial do cátodo:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad E_f = 0.191 \text{ V}$$



Eletrogravimetria



Se uma corrente I flui por um tempo t , a carga Q que passa pelo sistema em qualquer ponto no circuito é:

$$Q = I \cdot t$$

Coulombs ← ↓ → tempo
Ampères

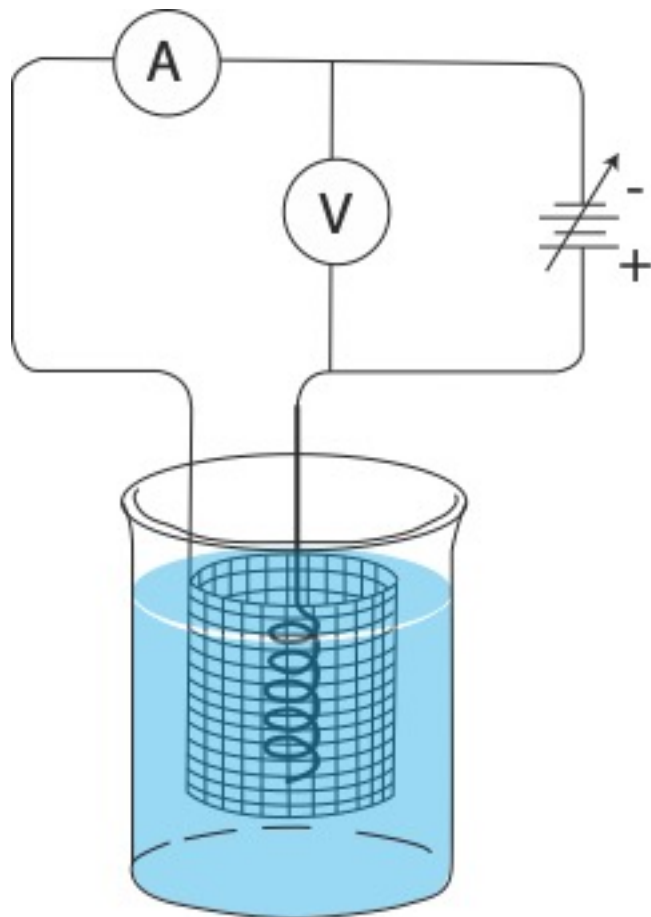
$$F = 96458 \text{ C por mol de } \text{e}^-$$

Pergunta: Se uma corrente de 0,17 A fluir por 16 minutos através da célula eletrolítica ao lado, quantos gramas de $\text{Cu}(s)$ serão depositados???

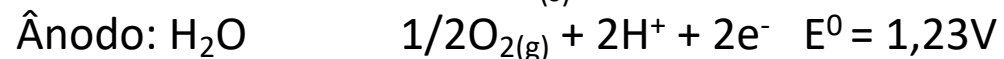
Coulometria a potencial constante

Dois tipos: - Potencial da célula constante

- Potencial do eletrodo de trabalho constante (célula com 3 eletrodos)

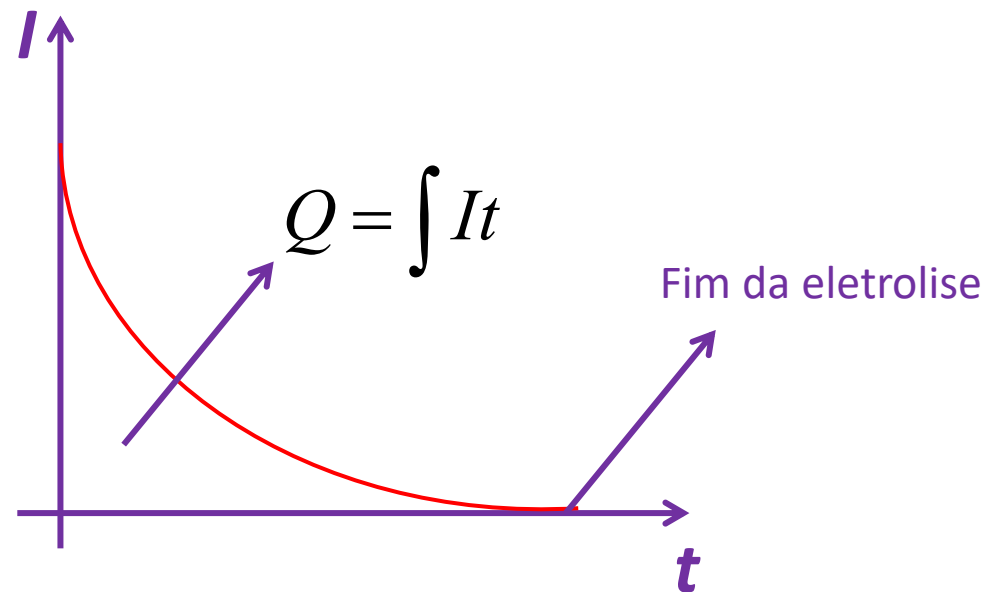


Ao aplicar um potencial entre os eletrodos:



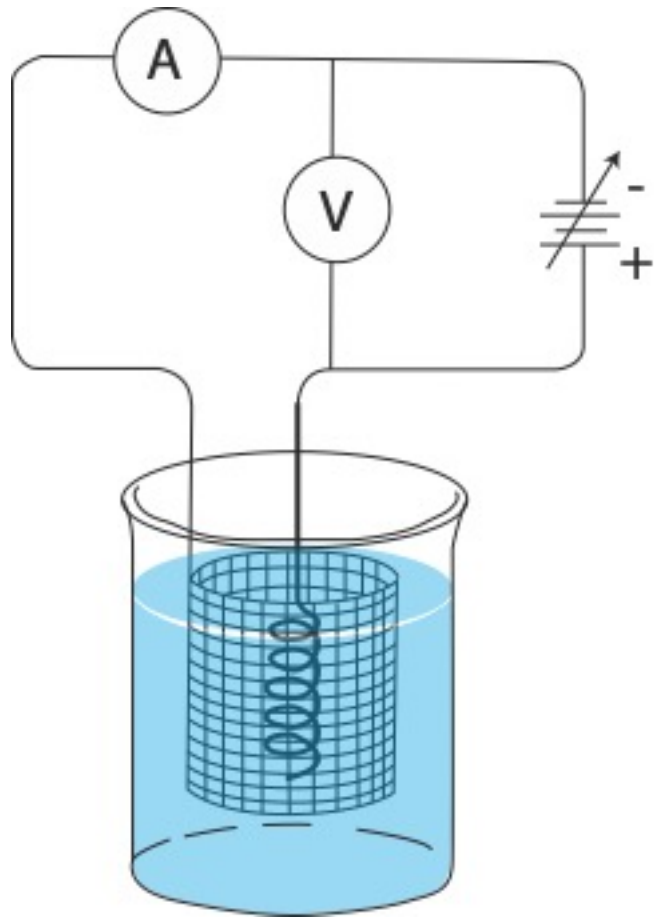
Potencial do eletrodo é definido pela reação que ocorre no eletrodo. Uma vez que toda a espécie foi consumida, a corrente vai a zero. Assumindo que nenhuma outra reação ocorre neste potencial!

$V = 200 \text{ mL}$ de uma solução $0,02220 \text{ mol L}^{-1}$ de Cu(II) e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de íons H^+ . $R = 0,50 \Omega$



Coulometria a potencial constante

Porque não é possível determinar alumínio por coulometria?



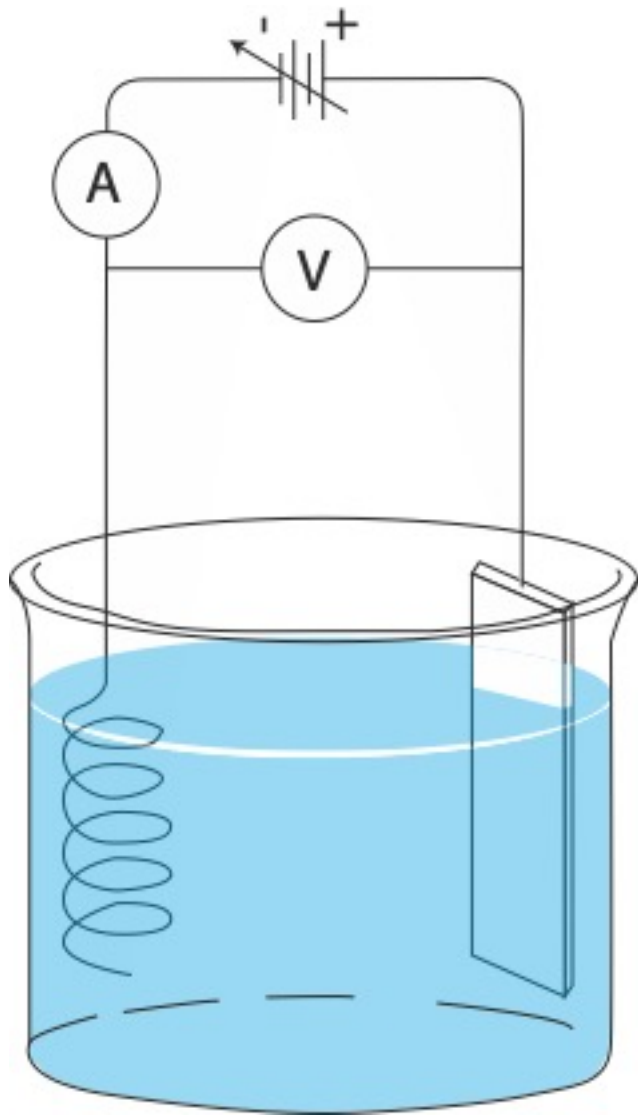
Ag/Ag(I)	+0,799 V
Cu/Cu(II)	+0,337 V
H ⁺ /H ₂	0,000 V
Al/Al(III)	-1,662 V

A redução de alumínio ocorre em potenciais mais negativos do que a de hidrogênio, sendo assim, parte da corrente contabilizada no experiment seria do hidrogênio.

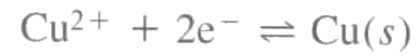
V = 200 mL de uma solução 0,02220 mol L⁻¹ de Cu(II) e 1,00 mol L⁻¹ de íons H⁺. R = 0,50 Ω

Porque isso não é um problema na eletrogravimetria?

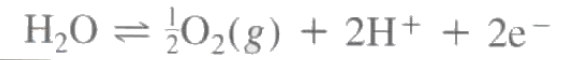
Coulometria a corrente constante



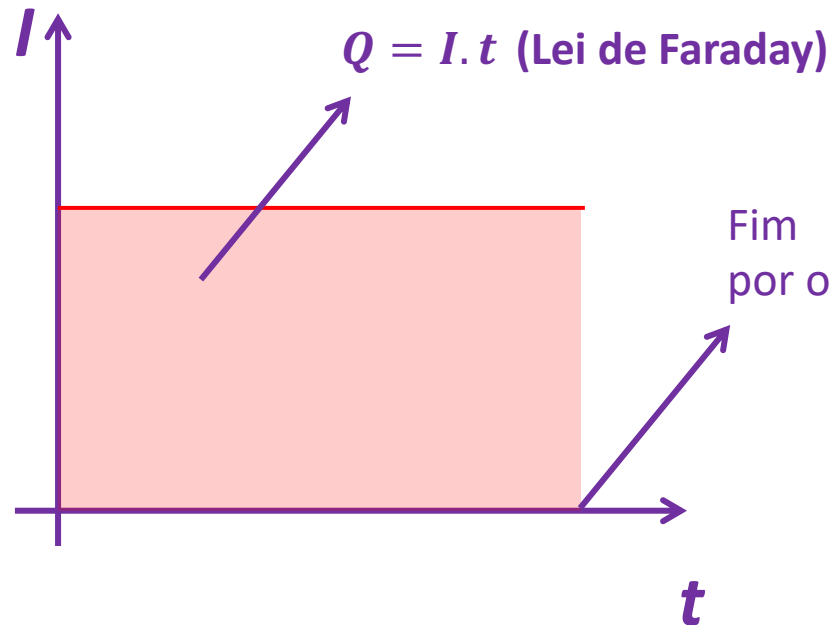
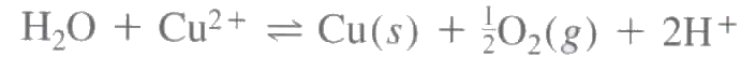
Catodo:



Anodo:

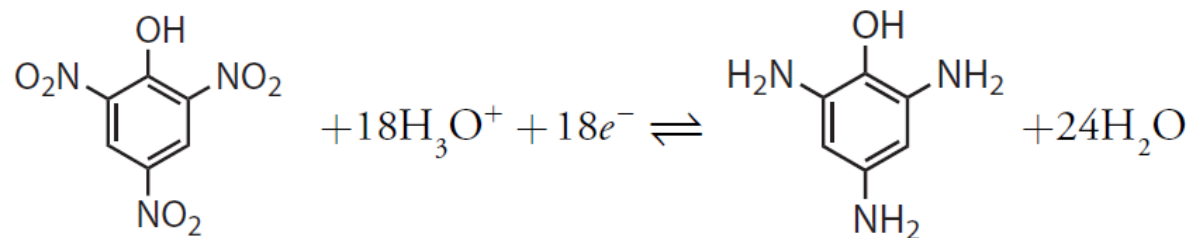


Reação líquida:



Exercício

A pureza de uma amostra de ácido pícrico, $C_6H_3N_3O_7$, é determinada por coulometria com potencial controlado, convertendo o ácido pícrico para triaminofenol, $C_6H_9N_3O$:

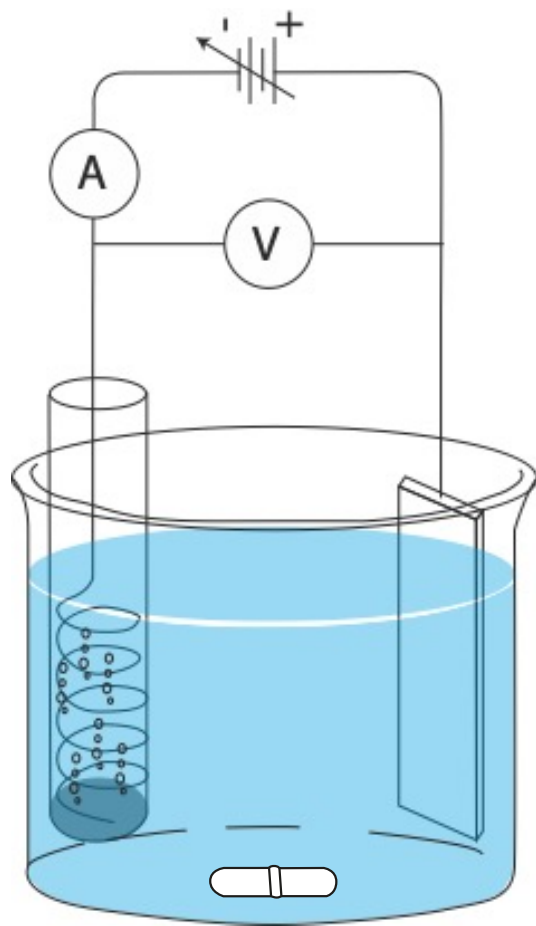


Uma amostra contendo 0,2917 g de ácido pícrico foi preparada em um balão volumétrico de 1000 mL. Uma alíquota de 10,00 mL foi transferida para a célula coulométrica e certa quantidade de água foi adicionada a célula para cobrir totalmente o cátodo de platina. A eletrólise exaustiva consumiu uma carga de 21,67 C. Dados: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; $M_{\text{ácido pícrico}} = 229 \text{ g mol}^{-1}$.

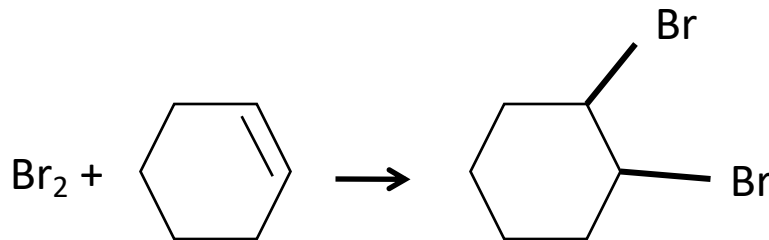
Qual a pureza da amostra de ácido pícrico?

Titulação coulométrica – corrente constante

Utilizado para gerar titulantes que não são estáveis. Geração *in situ* do titulante. Não causa diluição da solução. Por exemplo, o ciclohexeno pode ser titulado com Br_2 , produzido pela oxidação eletrolítica do Br^- .

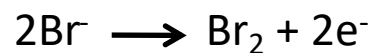


↓
Br⁻ em excesso
Ciclohexeno



Mantendo-se a corrente constante entre os dois eletrodos

Eletrodo gerador (anodo)



Aplicações da Coulometria - Exemplos

TABELA 24-1 Resumo das Aplicações de Titulações Coulométricas Envolvendo Reações de Neutralização, Precipitação e de Formação de Complexos

Espécies Determinadas	Reação do Eletrodo Gerador	Reação Analítica Secundária
Ácidos	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Bases	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Cloreto, Brometo e Iodeto	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}(s)$, etc.
Mercaptanos	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{RSH} \rightleftharpoons \text{AgSR}(s) + \text{H}^+$
Cloreto, Brometo e Iodeto	$2 \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)$, etc.
Zn(II)	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2(s)$
Ca(II), Cu(II)	Veja Equação 24-6	$\text{HY}^{3-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{H}^+$, etc.
Zn(II) e Pb(II)		

Exigências fundamentais

1. A reação eletródica que gera o reagente deve ter eficiência de 100 %
2. O reagente gerado deve reagir estequiometricamente com a substância titulada, preferencialmente com rapidez

Deteção do ponto final

1. Indicadores químicos não eletroativos;
2. Potenciometria;
3. Procedimentos amperométricos;
4. Métodos biamperométricos;
5. Técnicas Espectrofotométricas.

Vantagens da coulometria

1. Não é necessário o uso de solução padrão, no lugar desta, o coulomb se torna padrão primário.
2. Podem ser usados reagentes instáveis, como bromo, o cloro, o íon Ag(II) e o íon titânio(III), pois são gerados e imediatamente consumidos; não há perdas de estocagem.
3. Podem ser gerados, quando necessárias, quantidades muito pequenas de titulantes. Com isto ficam eliminadas as dificuldades pertinentes à padronização e à estocagem de soluções diluídas, e o procedimento se adapta idealmente para o uso em escala micro ou semimicro.
4. Não há diluição da solução amostra no procedimento de geração interna.
5. Possibilidade de automação

Eletrorgravimetria e Coulometria

- SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., CROUCH, S.R. Fundamentos de Química Analítica, 1 ed.; São Paulo: Thomson, 2006. - HARRIS, D.C. Análise Química Quantitativa, 6 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A. Princípios de Análise Instrumental, 5 ed., Porto Alegre, Bookman, 2002.
- Diagrama de Ladder: Runo et al. J. Chem. Educ. 70 (1993) 708-713; Vale et al. J. Chem. Educ. 70 (1993) 790-795 e Vale et al. J. Chem. Educ. 84 (2007) 520-525.