

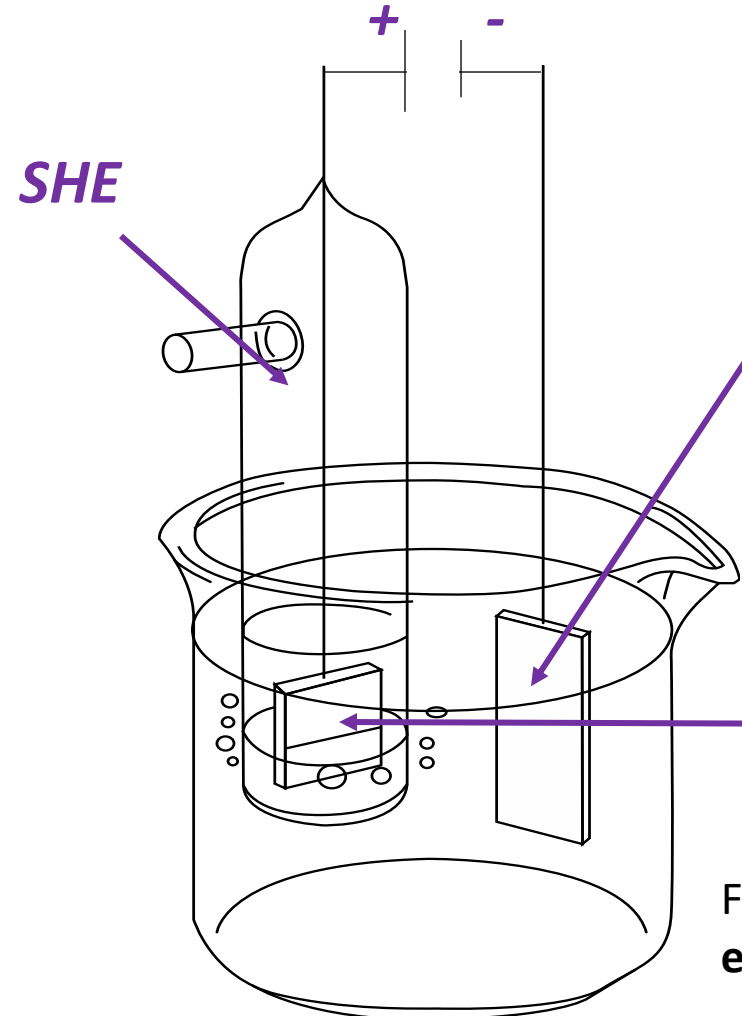
Aplicação de pulsos de potencial

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

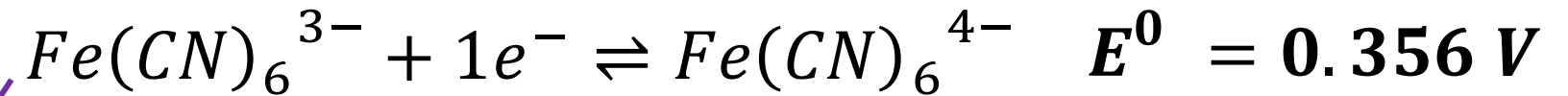
O que acontece quando aplicamos potenciais em células eletroquímicas

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

Fonte externa



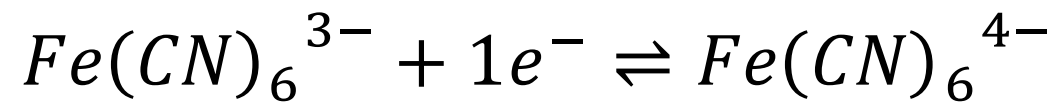
Reações de transferência de elétrons em fase heterogênea



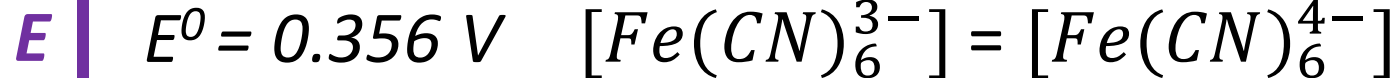
???

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

Diagrama de "Ladder" - Oxiredução



Mais positivo

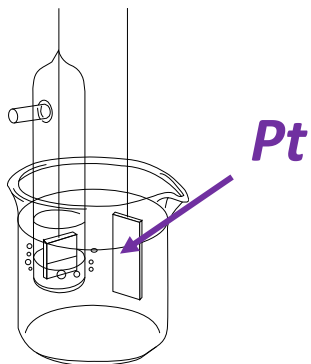


Mais negativo

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

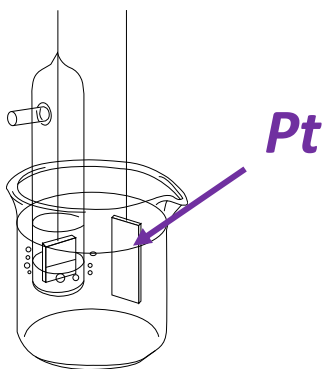
Aplicando $E = 0.560\text{ V}$



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

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

Aplicando $E = 0.297\text{ V}$



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

Mais positivo



E

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



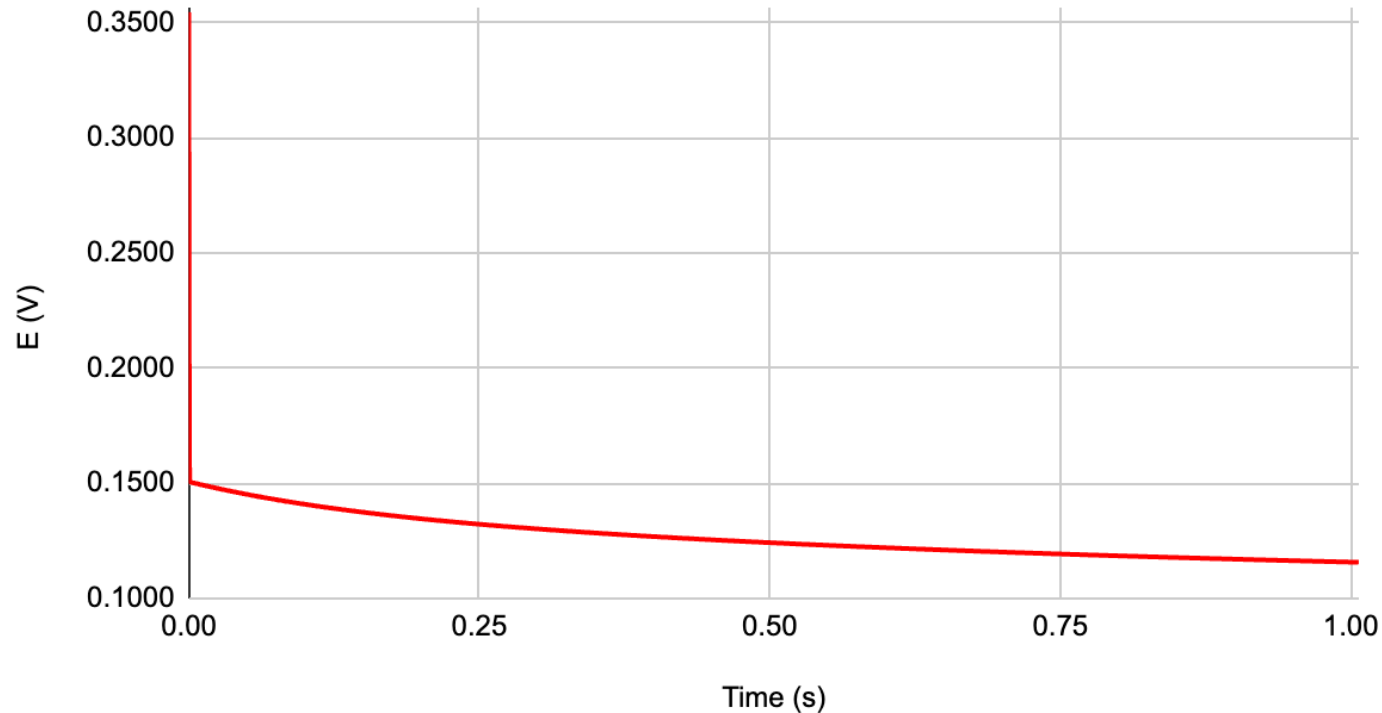
Mais negativo

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!**

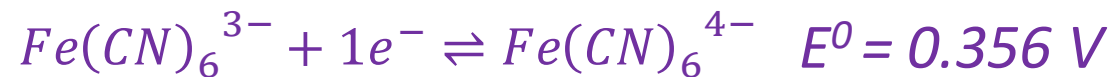


E vs Time

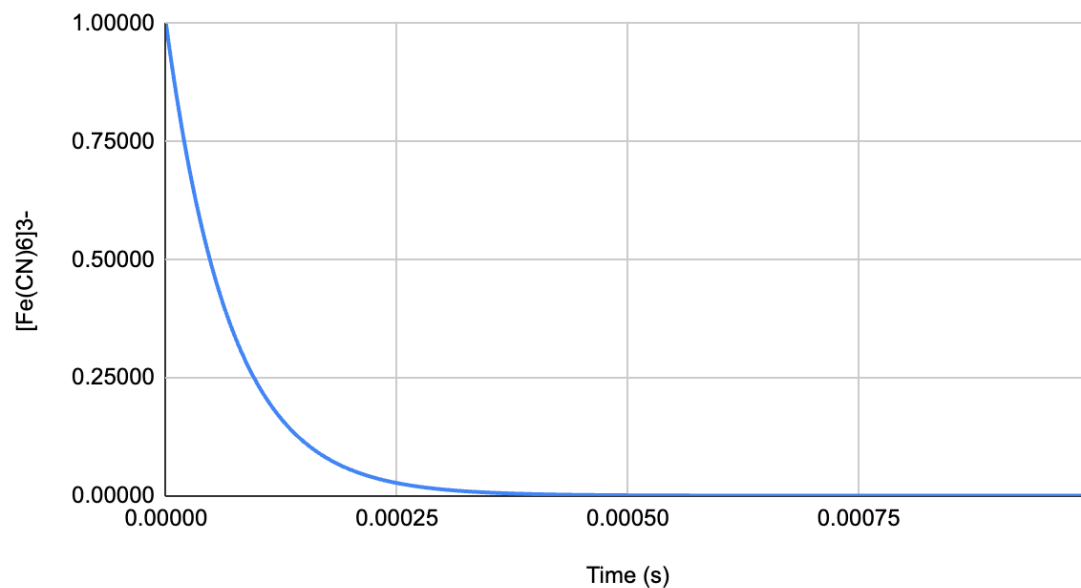


Reações de transferência de elétron – Sistema de 2 eletrodos

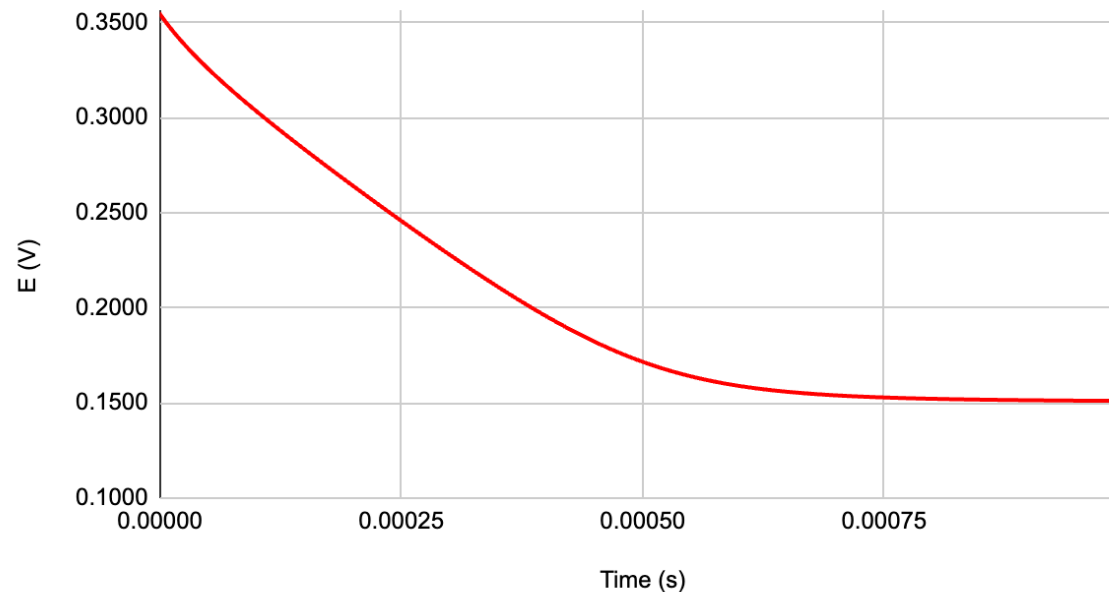
Sistema de dois eletrodos, o potencial do “eletrodo onde ocorre a reação de interesse” não é controlado, apenas o potencial total da célula. **Polarização por concentração e por queda ôhmica são um problema!**



Concentração vs Tempo (s)

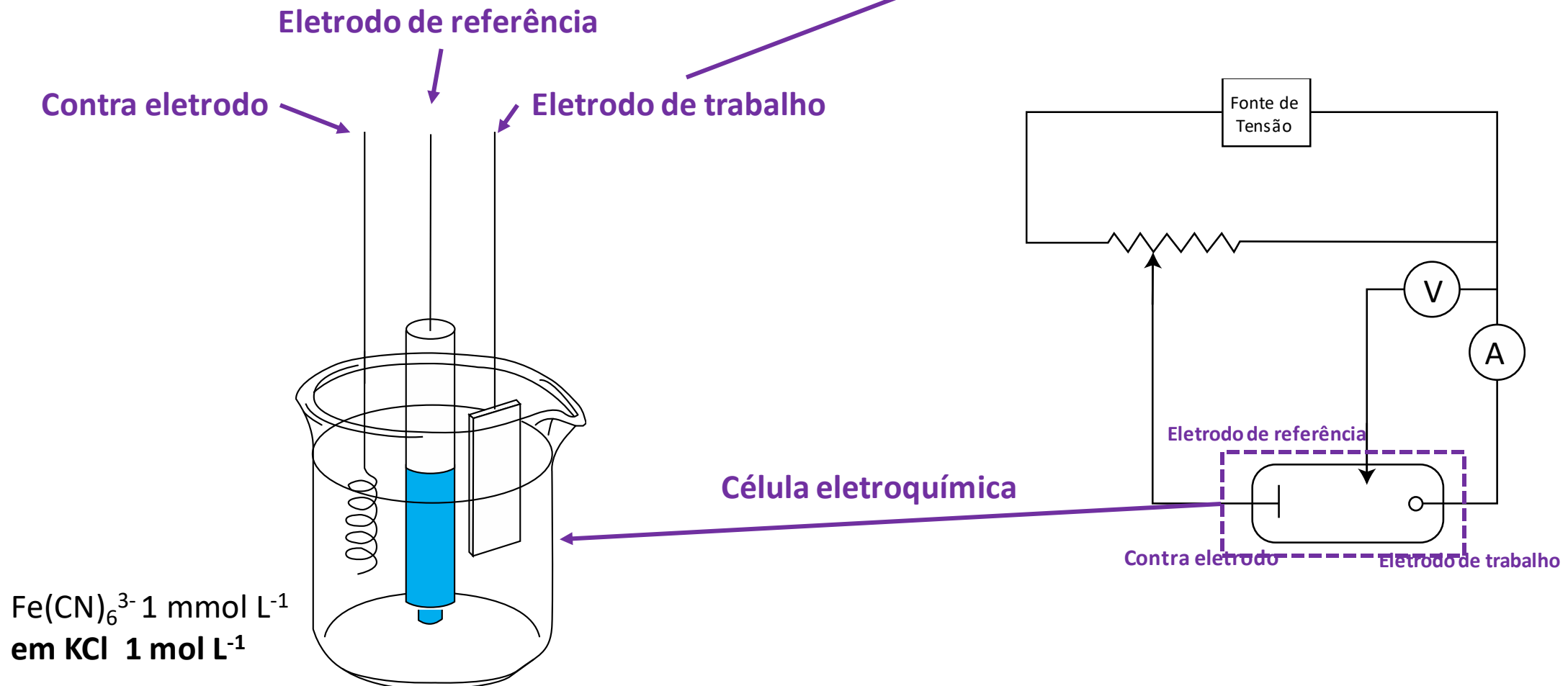


E vs Time



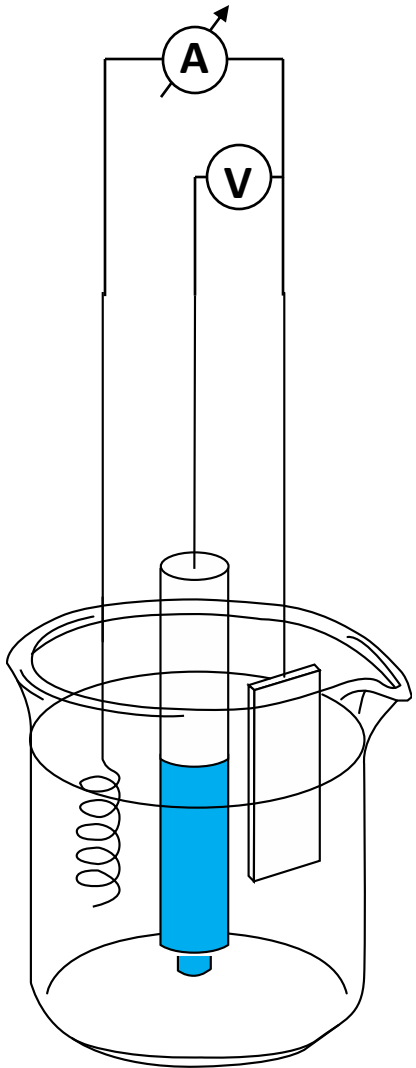
Reações de transferência de elétron – Sistema de 3 eletrodos

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



Reações de transferência de elétron – Sistema de 3 eletrodos

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



Uma diferença de potencial é aplicada, e mantida com precisão, entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

A corrente resultante da reação de oxirredução ocorrendo no eletrodo de trabalho flui entre este e o contra eletrodo (ou eletrodo auxiliar).

Corrente não pode (ou não deveria) fluir pelo eletrodo de referência.

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

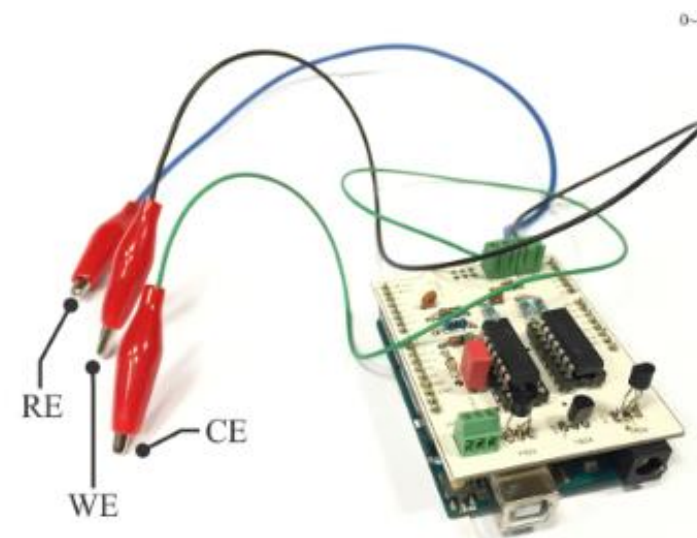
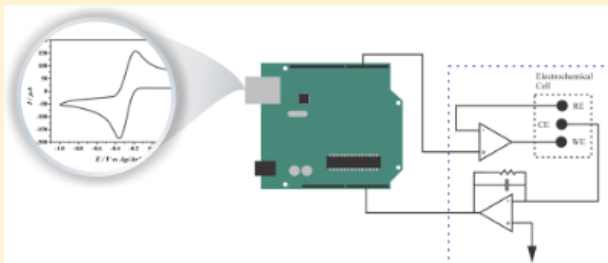
Gabriel N. Meloni*

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 (ou contra eletrodo) – Eletrodo utilizado para fechar o circuito elétrico com o eletrodo de trabalho, por onde passa corrente. Reação oposta a reação que ocorre no eletrodo de trabalho ocorre em sua superfície.

Ex: Pt, grafite, aço inox

Eletrodo auxiliar



Eletrodo de referência



Eletrodo de trabalho



Eletrodo de referência

Por conveniência, a semi-reação de referência é montada em um corpo compacto, onde a ponte salina já está 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

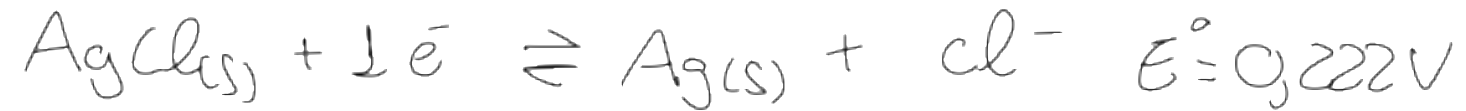
Eletrodo de referência Ag/AgCl



Eletrodos de Ag/AgCl são encontrados com concentração de Cl⁻ de 1 M e 3 M. Qual o potencial destes eletrodos?

Exercício

Eletrodos de Ag/AgCl são encontrados com concentração de Cl⁻ de 1 M e 3 M. Qual o potencial destes eletrodos?



$$E = E^\circ_{\text{Ag/AgCl}} - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

$$E = 0,222 - 0,059 \log 1 \Rightarrow E = 0,222 \text{ V}$$

$$E = 0,222 - 0,059 \log 3 \Rightarrow E = 0,194 \text{ V}$$

Exercício

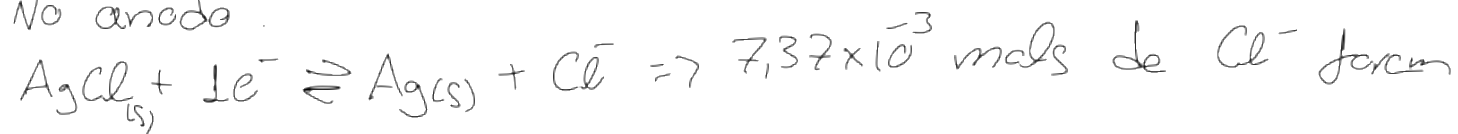
Um eletrodo de referência de Ag/AgCl (1 M) possui um volume interno de 5 mL. Este eletrodo foi utilizado incorretamente como anodo em um experimento de eletrogravimetria para determinação de Cu^{2+} em solução. Sabendo que a massa de cobre pesada foi de 0.234 g, e assumindo que 100 % da corrente foi utilizada para reduzir Cu^{2+} , qual o novo potencial do eletrodo de referência?

$$MM_{\text{Cu}} = 63.5 \text{ g mol}^{-1}, F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

n_{Cu} reduzidas:

$$\begin{array}{l} 63,5 \text{ g} - 1 \text{ mol} \\ 0,234 \text{ g} - x \text{ mol} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} x = 3,685 \times 10^{-3} \text{ mols} \\ \text{O que equivale a } 7,37 \times 10^{-3} \text{ mols de } e^- \end{array} \right. \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$$

No anodo:



liberadas na solução:

$$n_{\text{Cl}^-}^{\text{inicial}} = \frac{1 \text{ mol}}{L} \cdot 0,005 \text{ L} = 5 \times 10^{-3} \text{ mols de } \text{Cl}^-$$

$$n_{\text{Cl}^-}^{\text{final}} = 5 \times 10^{-3} + 7,37 \times 10^{-3} = 1,237 \times 10^{-2} \text{ mols de } \text{Cl}^-$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{final}} = 1,237 \times 10^{-2} \text{ mols} / 0,005 \text{ L} = 2,47 \text{ mols L}^{-1}$$

$$E = E_{\text{AgCl}}^{\circ} - 0,059 \log [\text{Cl}^-]_{\text{final}} \Rightarrow E = 0,222 - 0,059 \log 2,47$$

$$E = 0,199 \text{ V}$$

5 pontos importantes em eletroquímica – Métodos dinâmicos

1 - potencial do eletrodo determina a forma do analito na superfície do eletrodo;

Apenas para processos eletroquímicos reversíveis, onde a reação de oxirredução ocorre muito rapidamente. A relação da concentração da espécie com o potencial é dada pela equação de Nernst.

2 - a concentração de analito na superfície do eletrodo não é a mesma que no seio da solução;

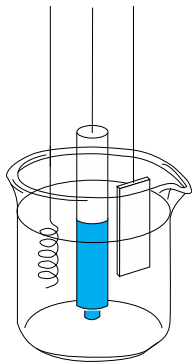
3 - além de uma reação de oxidação-redução, o analito pode participar de outras reações em solução;

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 $E = 0.406\text{ V}$



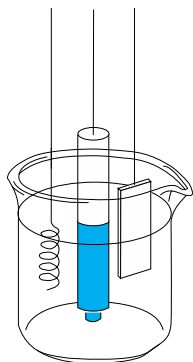
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1 mmol L^{-1}
em $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$

Eletrodo de referência Ag/AgCl



O potencial aplicado no eletrodo de trabalho é referenciado ao potencial do eletrodo de referência!

Aplicando $E = 0.306\text{ V}$



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

Mais positivo



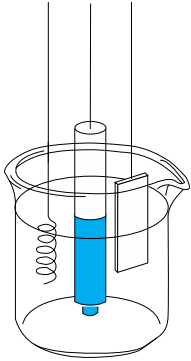
E $E^0 = 0.356\text{ V}$



Mais negativo

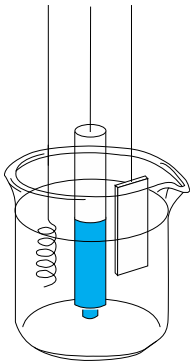
Reações de transferência de elétron – Sistema de 3 eletrodos

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

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

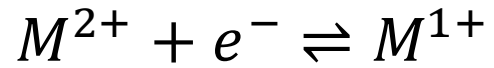


Mais negativo

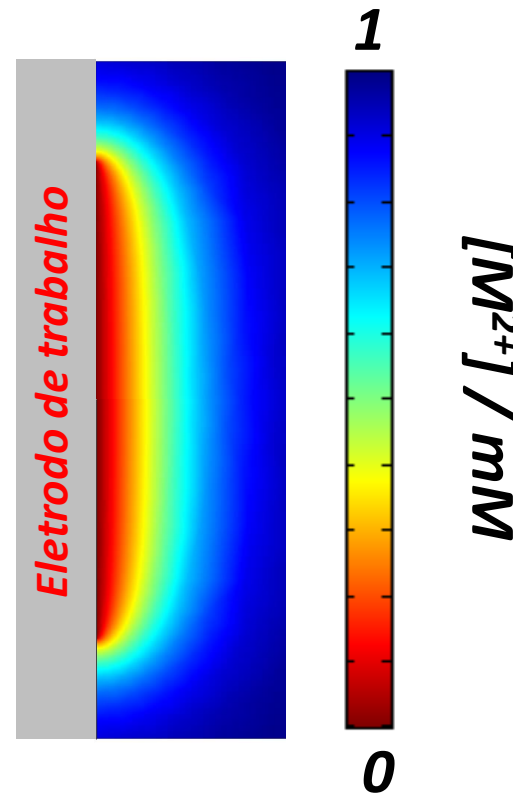
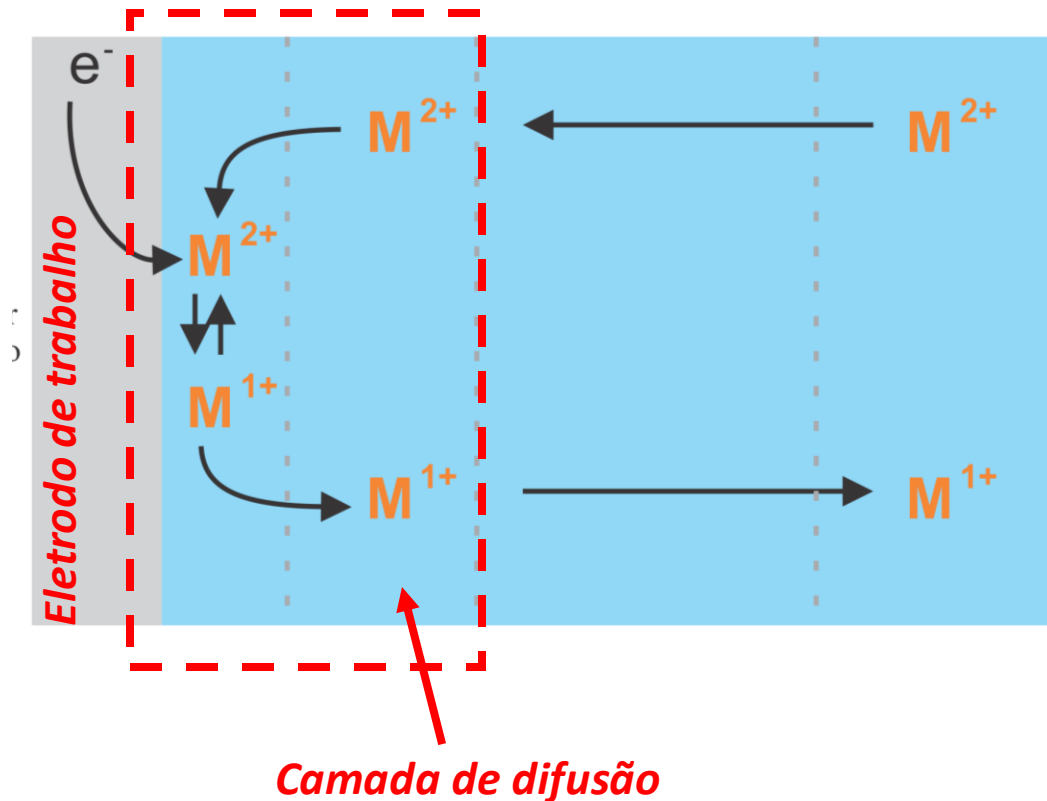
Processos de transporte de massa



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

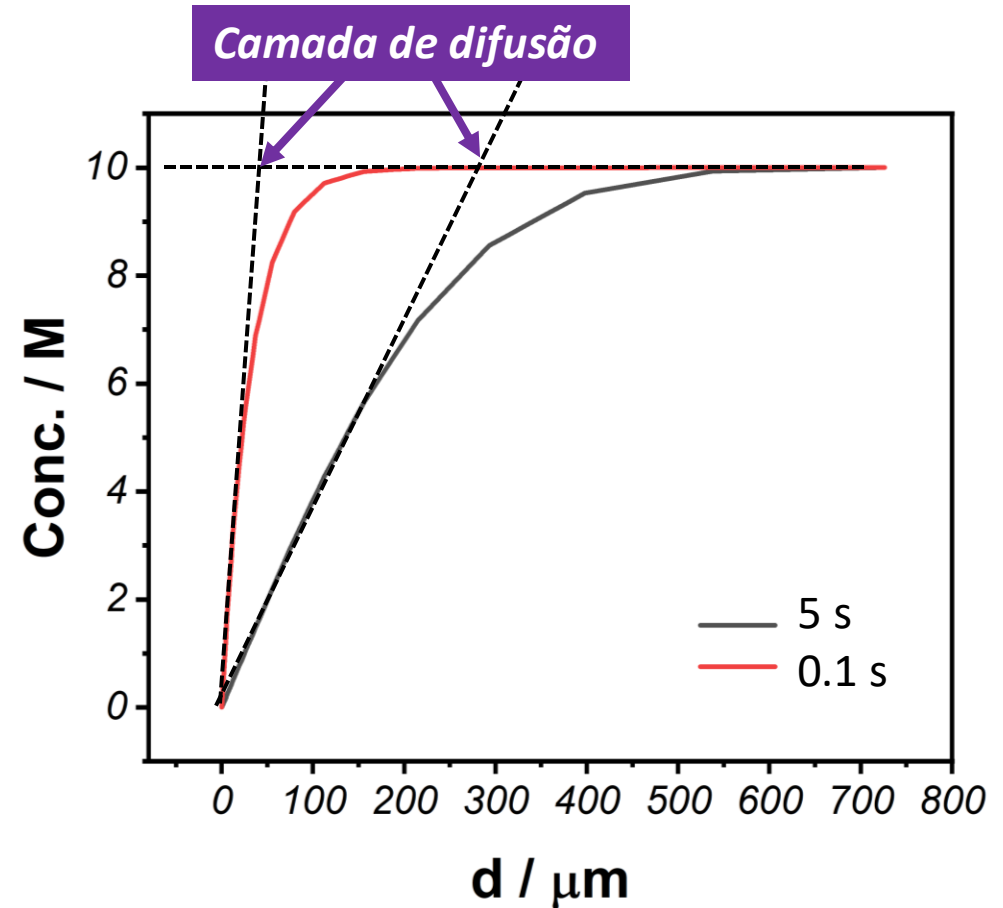
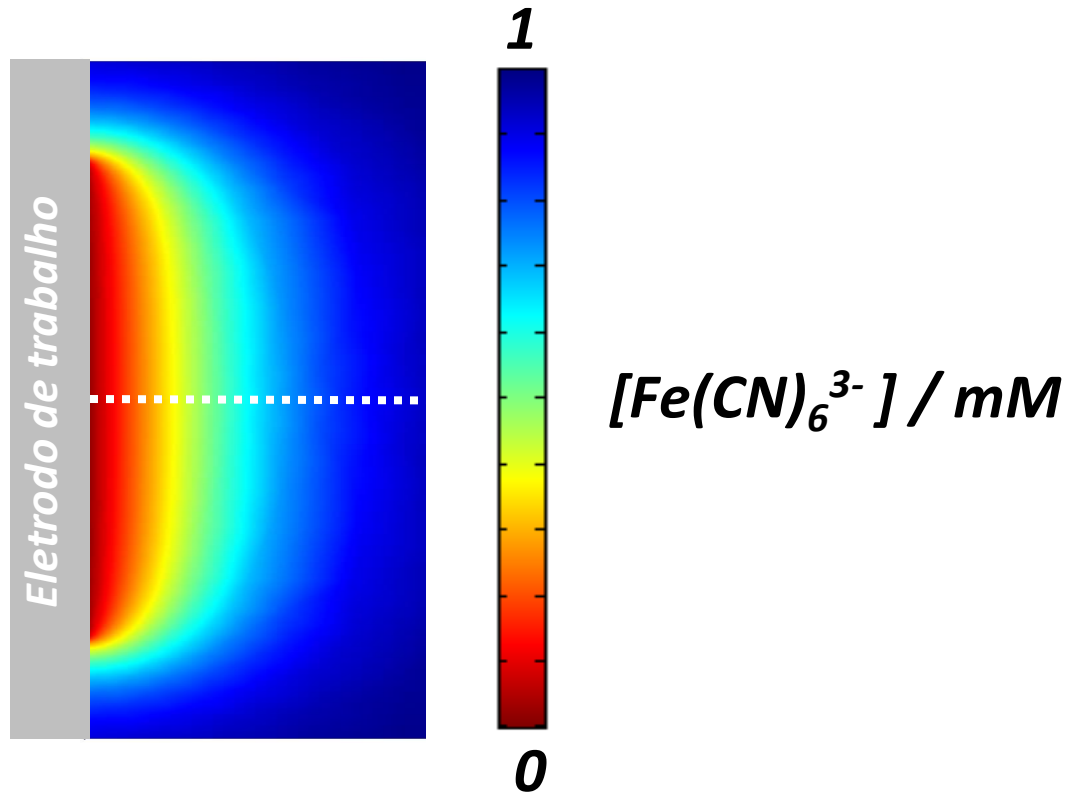


M^{2+} é consumido na superfície do eletrodo, diminuindo sua concentração local em relação ao seio da solução

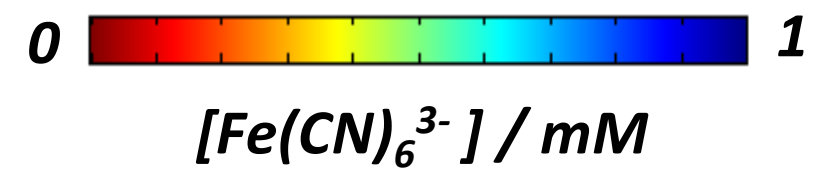
$$E = E_{M^{2+}/M^{1+}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[M^{1+}]}{[M^{2+}]}$$

Processos de transporte de massa - Difusão

Movimento de moléculas ou íons de uma região de maior concentração para uma de menor 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



A espessura da camada de difusão (δ) aumenta com o tempo. Quanto maior o tempo de um experimento, onde um potencial aplicado, maior será a espessura da camada de difusão.

$$\delta \cong \sqrt{Dt}$$

Processos de transporte de massa – Migração e convecção

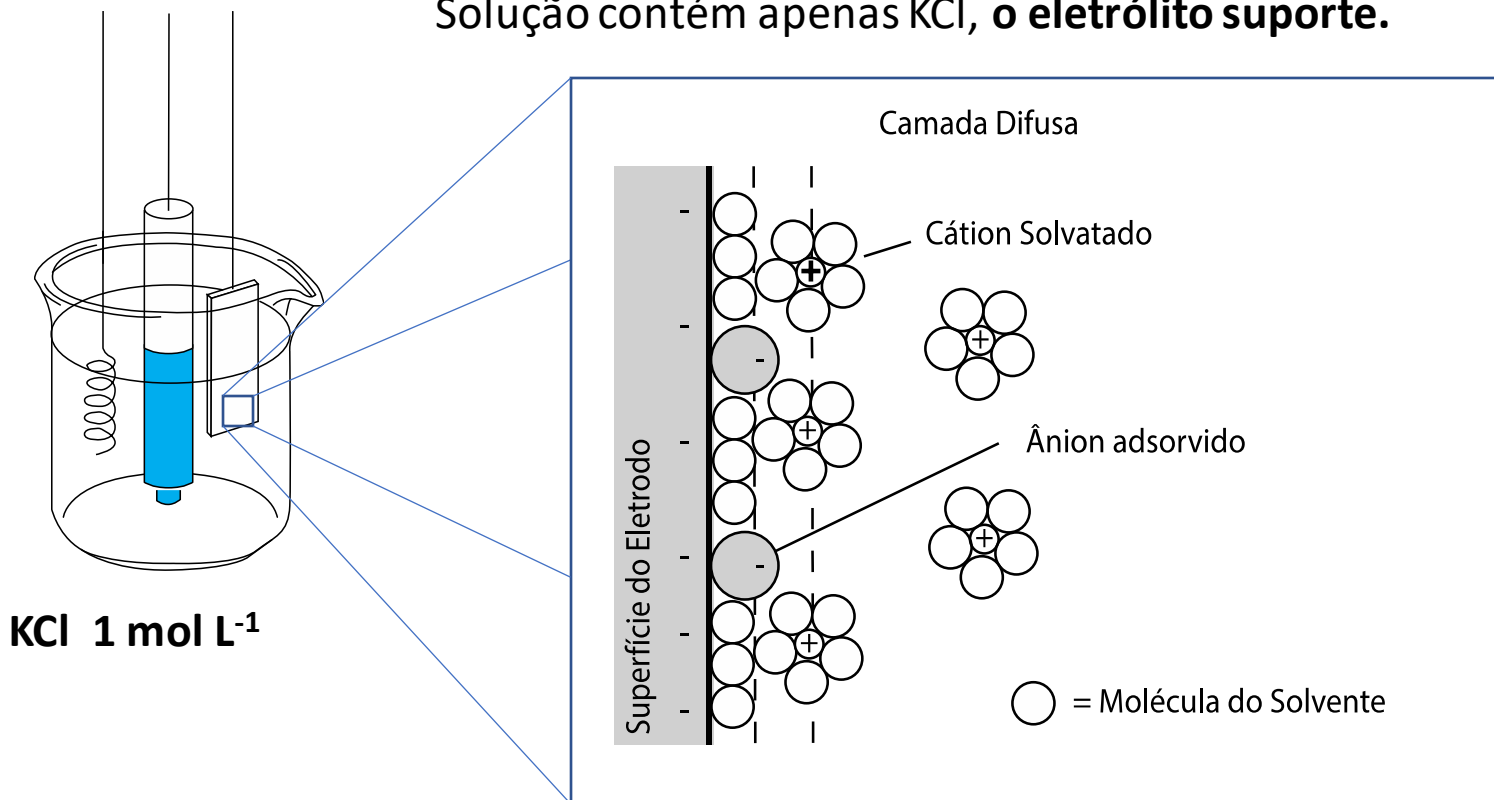
Migração: ocorre quando uma partícula carregada em solução é atraída ou repelida da superfície do eletrodo que está carregada. Se o eletrodo possui uma carga positiva, por exemplo, um ânion se moverá em direção ao eletrodo e um cátion se move para o seio da solução. Ao contrário de difusão e convecção,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

- *Fluxo eletroforético, condutividade*

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**.



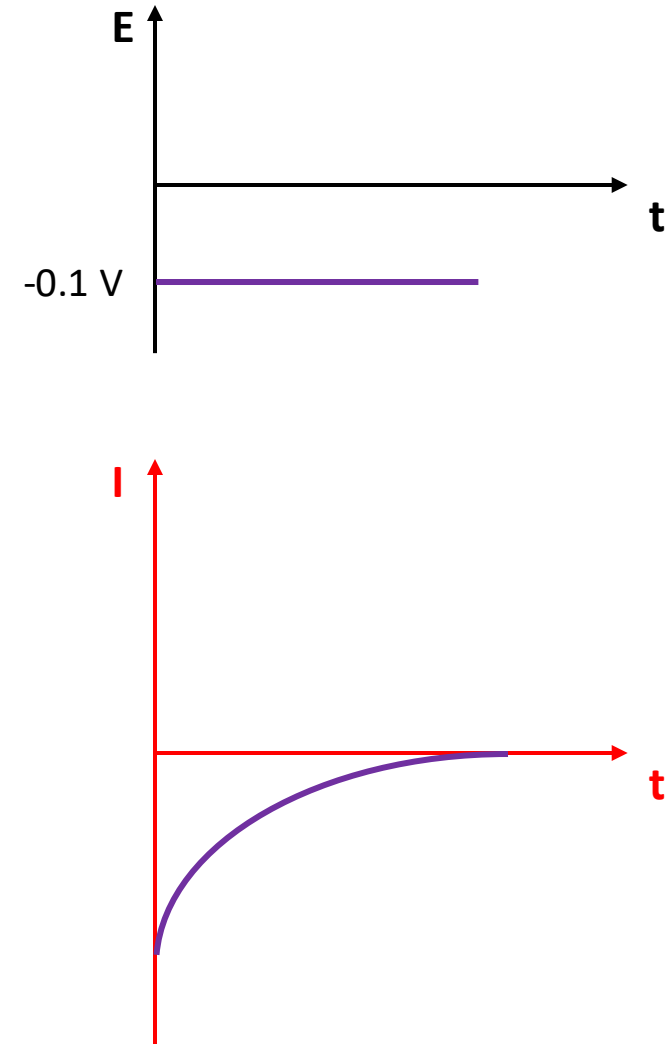
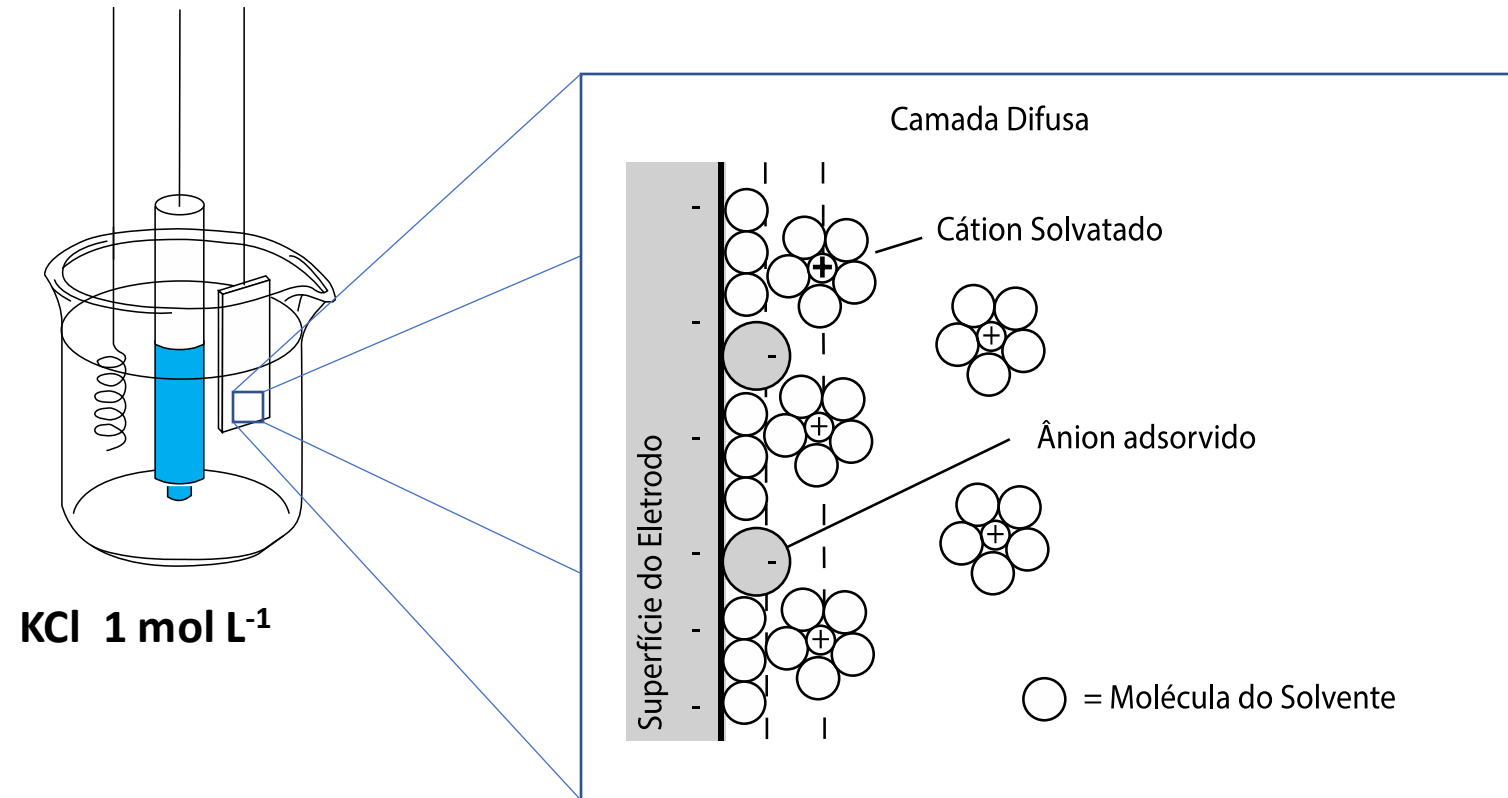
Dupla camada elétrica

Princípio de funcionamento de um capacitor!

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.

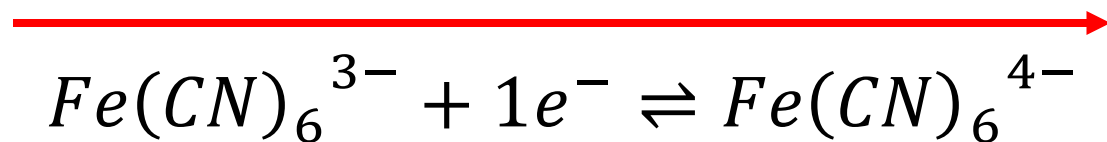
$$[\text{eletrólito suporte}] = 100 \times [\text{analito}]$$

Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

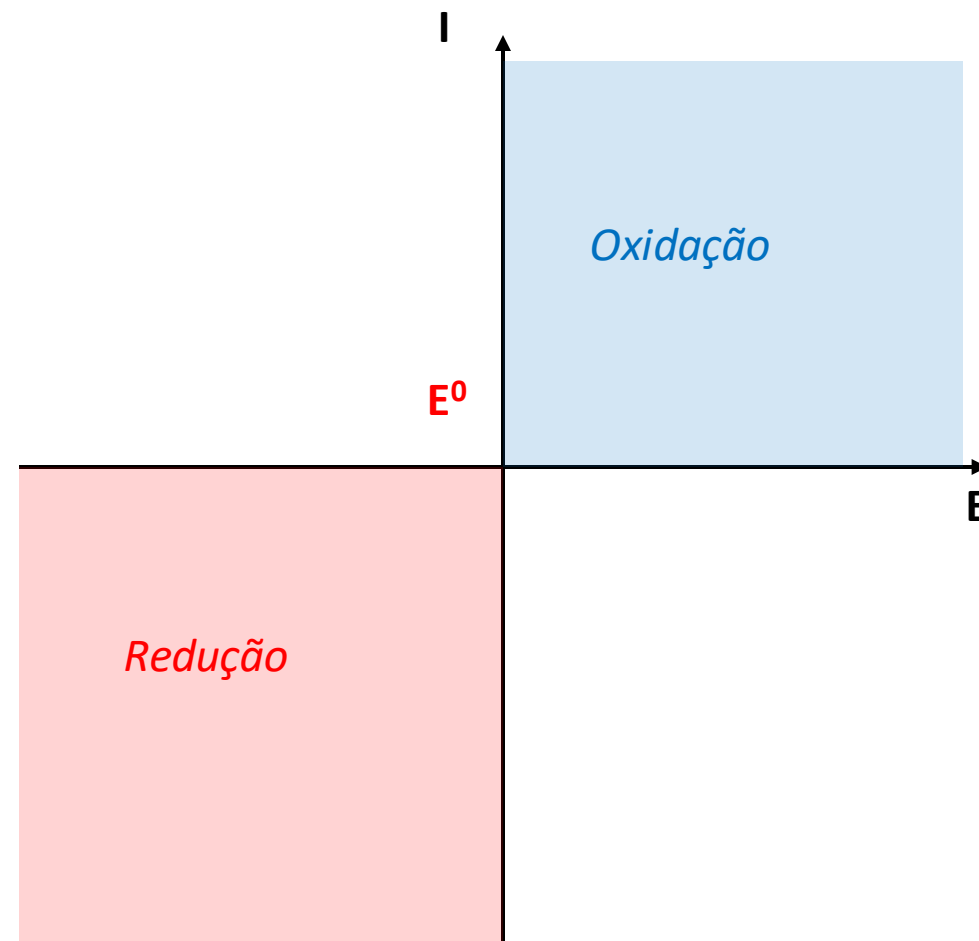
Convenção de sinais de corrente e potencial

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

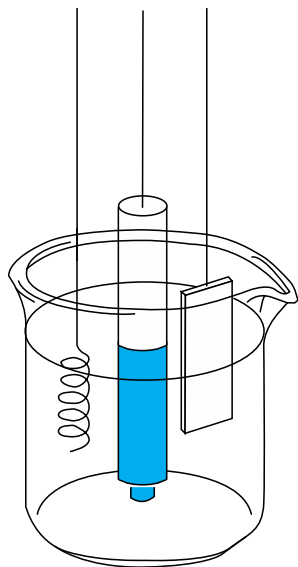
Redução: corrente negativa, potencial menor do que E^0



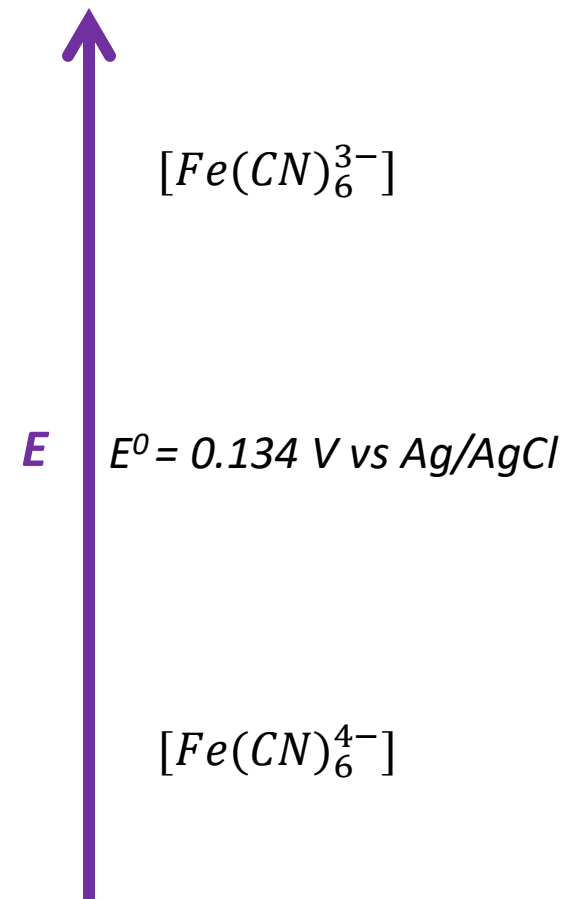
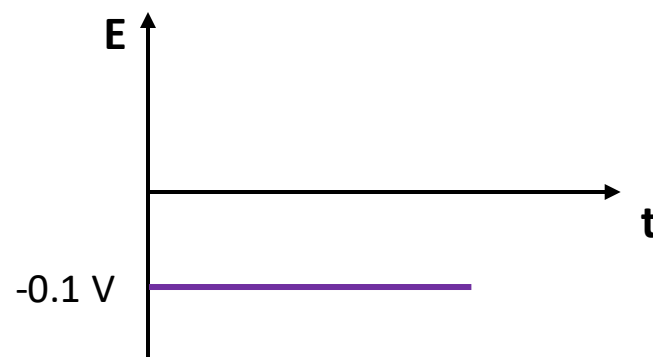
Oxidação: corrente positiva, potencial maior do que E^0



Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa



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



O que acontece com a concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 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



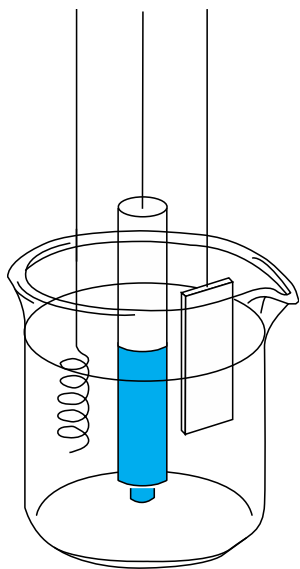
$$\text{Corrente elétrica} = \frac{\text{Carga}}{\text{unidade de tempo}}$$

Lei da velocidade para a redução do ferricianeto de potássio:

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

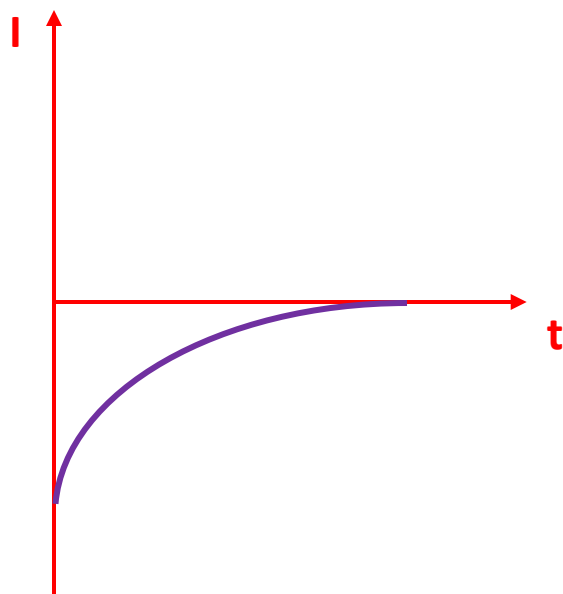
Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

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).

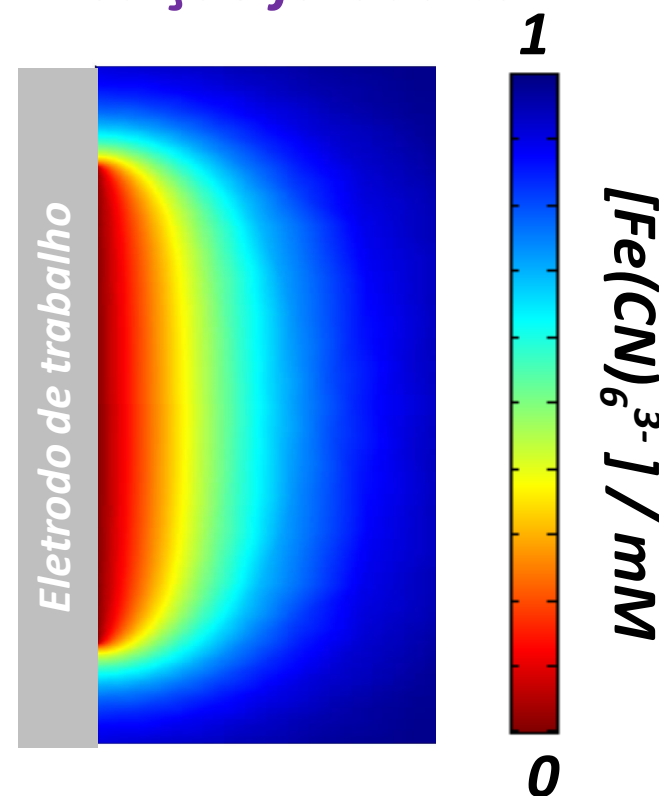


$E_{\text{eletrodo de trabalho}} = -0.1 \text{ v vs Ag/AgCl}$
 $Fe(CN)_6^{3-} 1 \text{ mmol L}^{-1}$
em KCl 1 mol L^{-1}

Corrente capacitiva

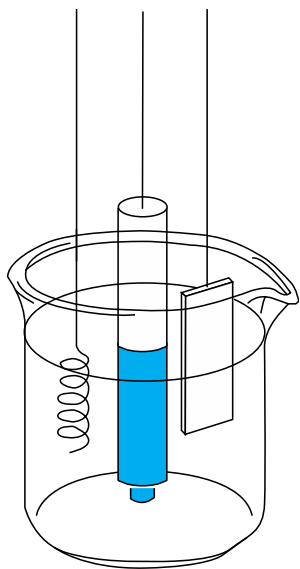


Contribuição faradaica



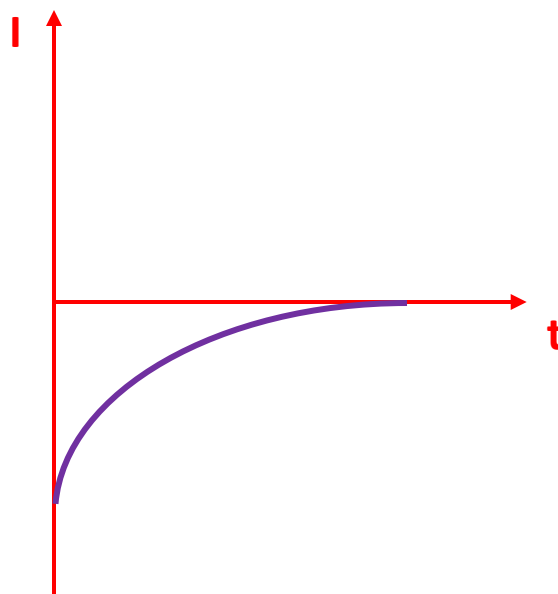
Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

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).

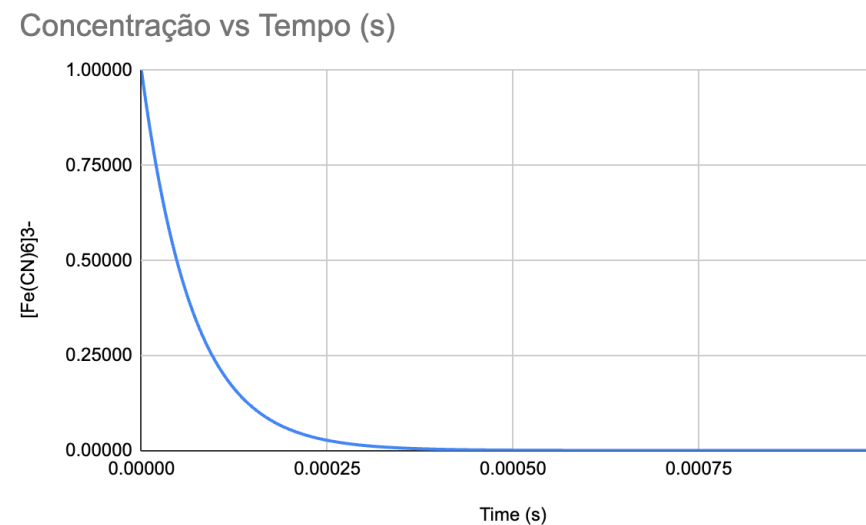


$E_{\text{eletrodo de trabalho}} = -0.1 \text{ v vs Ag/AgCl}$
 $Fe(CN)_6^{3-} 1 \text{ mmol L}^{-1}$
em KCl 1 mol L⁻¹

Corrente capacitiva

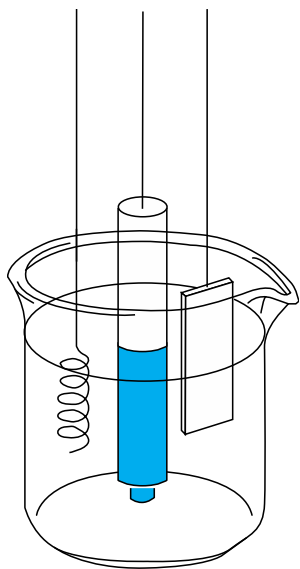


Contribuição faradaica



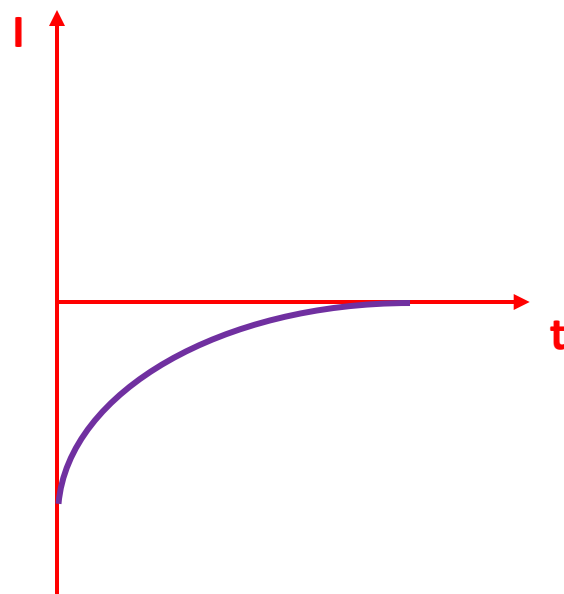
Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

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).

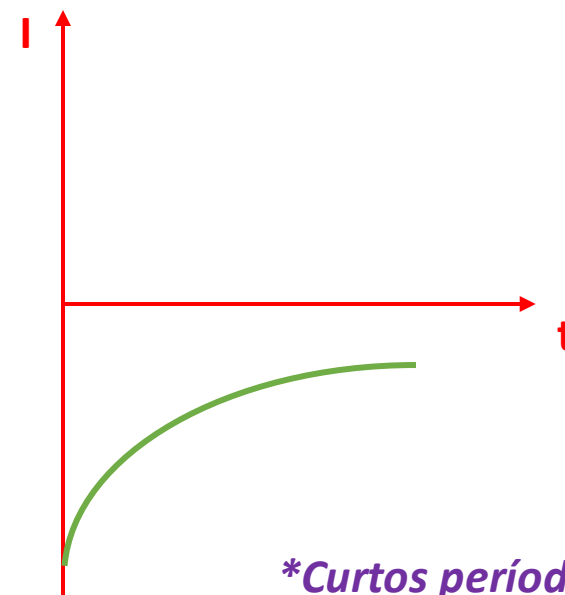


$E_{\text{eletrodo de trabalho}} = -0.1 \text{ v vs Ag/AgCl}$
 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} 1 \text{ mmol L}^{-1}$
em KCl 1 mol L⁻¹

Corrente capacitiva

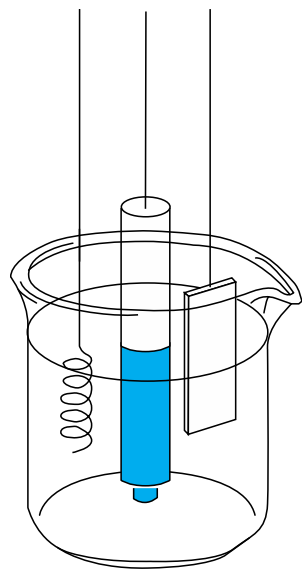


Corrente faradaica

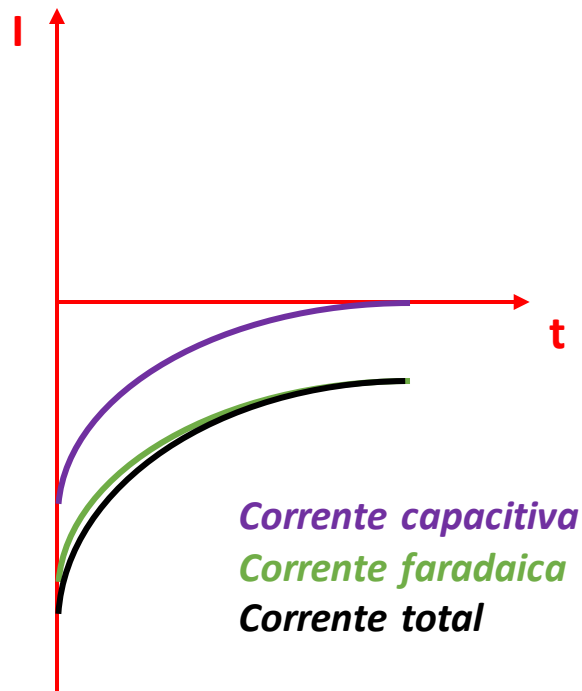


Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

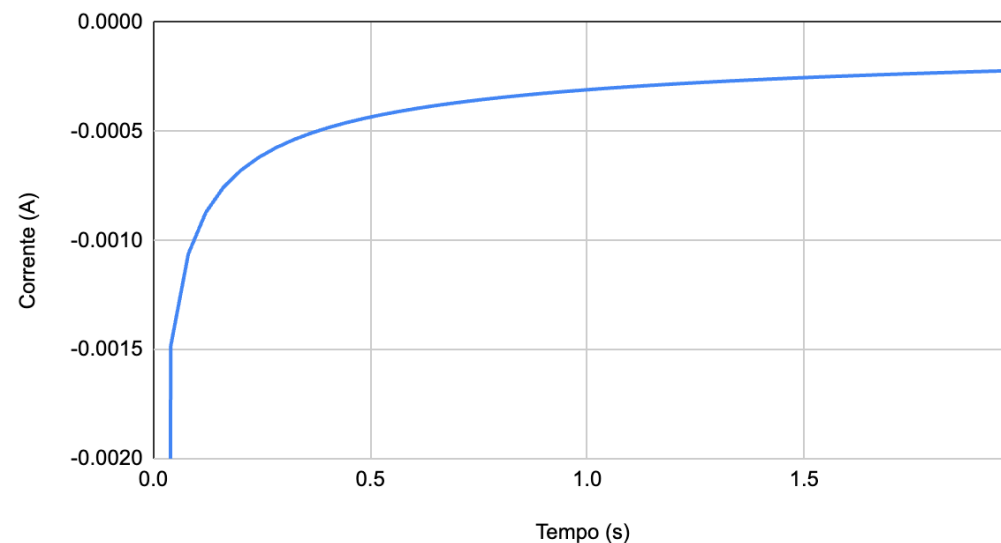
A corrente registrada no potenciostato, que flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, é a somatória das contribuições capacitivas (eletrostáticas) e faradaicas (transferência de carga).



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

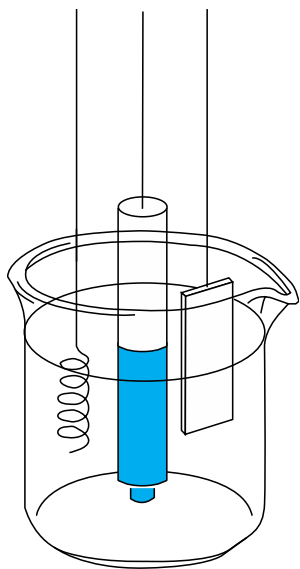


Corrente (A) vs Tempo (s)



Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

O potencial aplicado define a forma do analito na superfície do eletrodo. A concentração superficial é dada pela equação de Nernst.



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

$Fe(CN)_6^{3-} 10 \text{ mmol L}^{-1}$

em KCl 1 mol L^{-1}

Exercício

Qual a concentração de $Fe(CN)_6^{3-}$ e $Fe(CN)_6^{4-}$ na superfície do eletrodo de trabalho quando aplicamos 0 V? e 0.12 V vs. o eletrodo de referência?

Exercício

Qual a concentração de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na superfície do eletrodo de trabalho quando aplicamos 0 V? e 0.12 V vs. o eletrodo de referência?

Da ilustração $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 0,01 \text{ M}$, sendo assim,
em qualquer potencial $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] + [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 0,01 \text{ M}$.

$$E = E^0 - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} \quad Q$$

Para 0V:

$$0 = 0,134 - 0,059 \log Q \Rightarrow Q = 186,7$$

$$\frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} = 186,7 \Rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 186,7 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$$

$$\hookrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 5,32 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \text{e} \quad [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 9,94 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Para 0,12V:

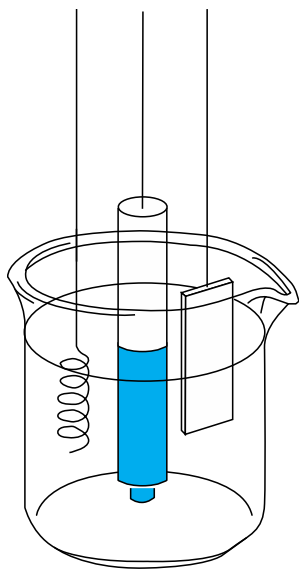
$$0,12 = 0,134 - 0,059 \log Q \Rightarrow Q = 1,72$$

$$\hookrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 5,67 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{e} \quad [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 6,33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

com essa
relação

Pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

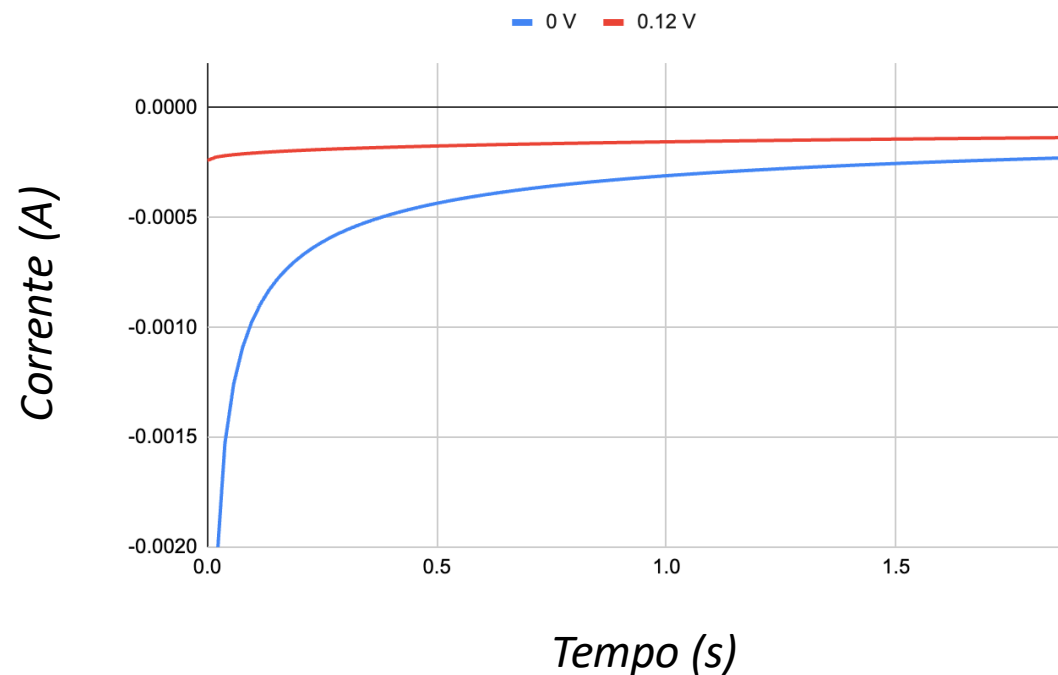
O potencial aplicado define a forma do analito na superfície do eletrodo. A concentração superficial é dada pela equação de Nernst. Como corrente é a velocidade da reação, e essa é proporcional a concentração da espécie na superfície do eletrodo, diferentes potenciais aplicados no eletrodo resultam em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



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

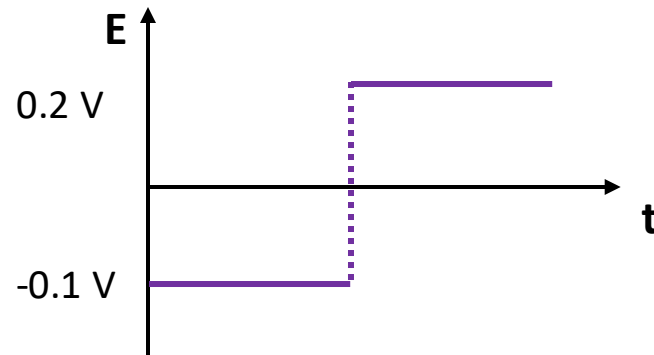
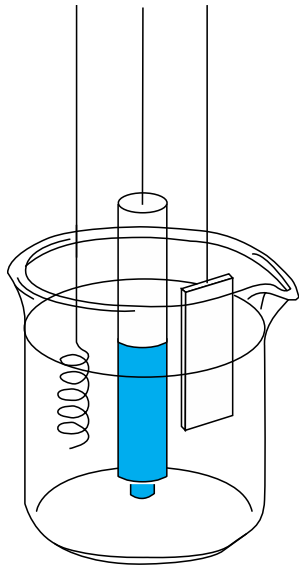
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} 1 \text{ mmol L}^{-1}$

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?



mM

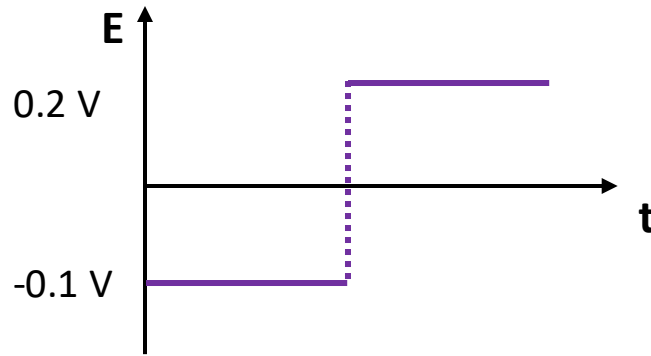
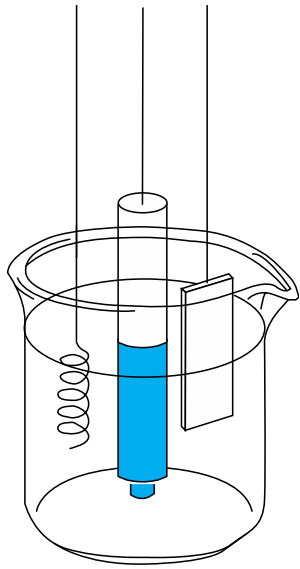
$E_{\text{eletrodo de trabalho}} = -0.1 \text{ v vs Ag/AgCl}$

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

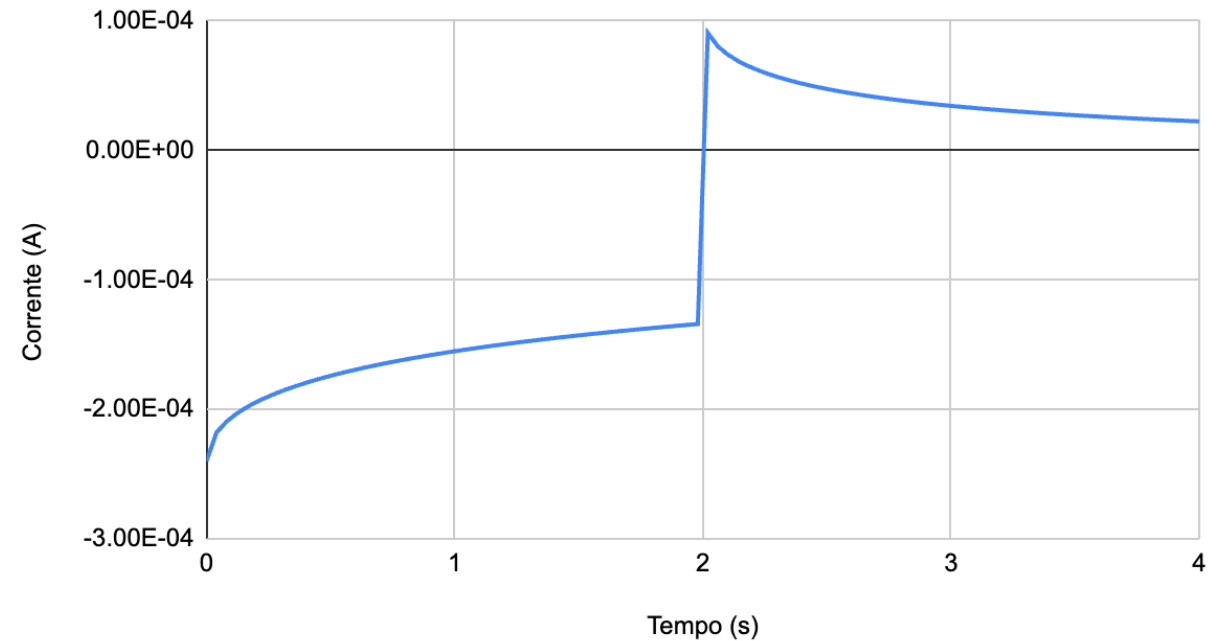
em $KCl 1 \text{ mol L}^{-1}$

Multiplos pulso de potencial em um eletrodo – com espécie eletroativa

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



Corrente (A) vs Tempo (s)



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

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

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