

ANÁLISE INSTRUMENTAL

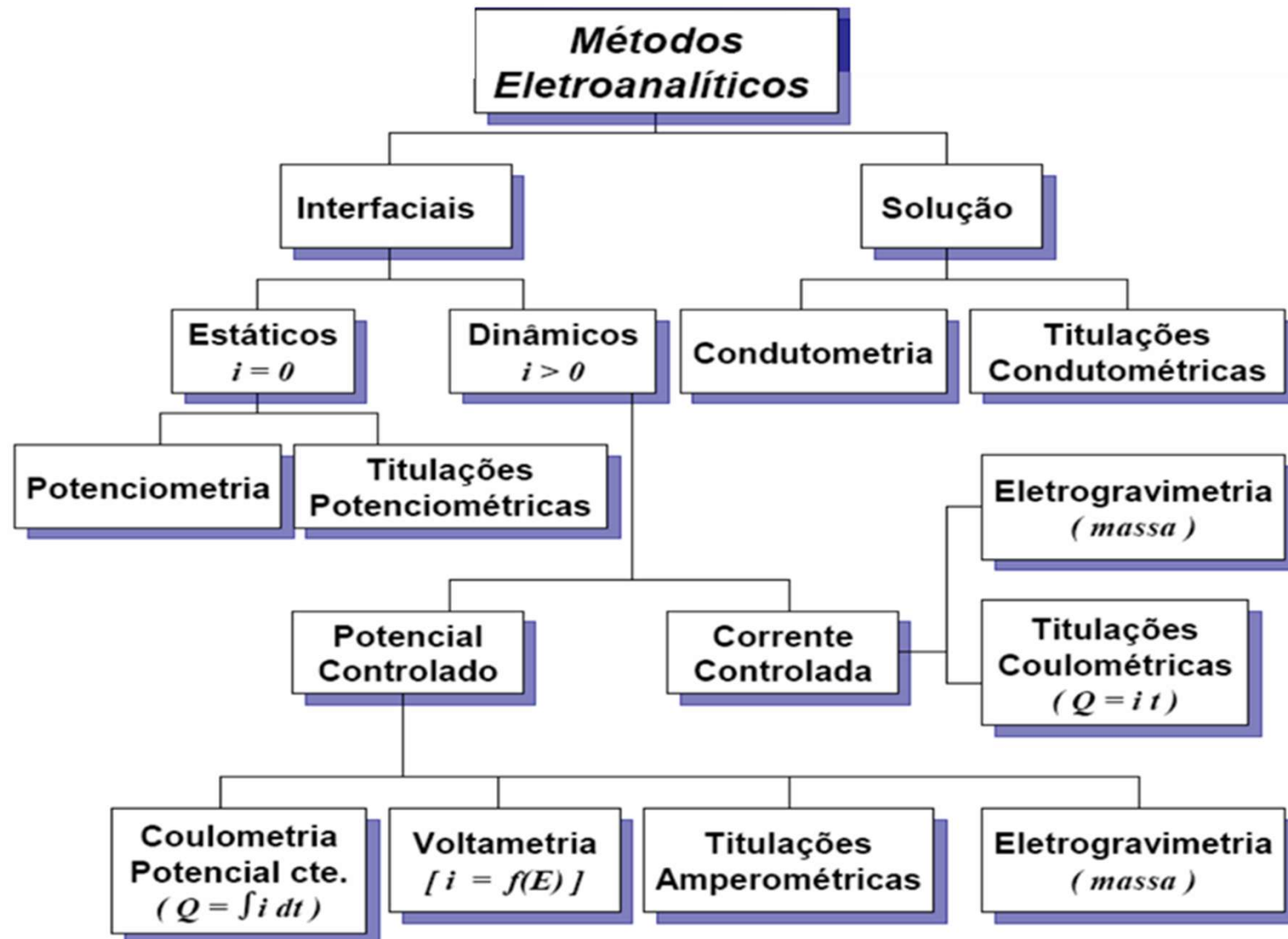
- **MÉTODOS ELÉTROANALÍTICOS**

- **Prof. Dr. Antônio Aarão Serra**

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

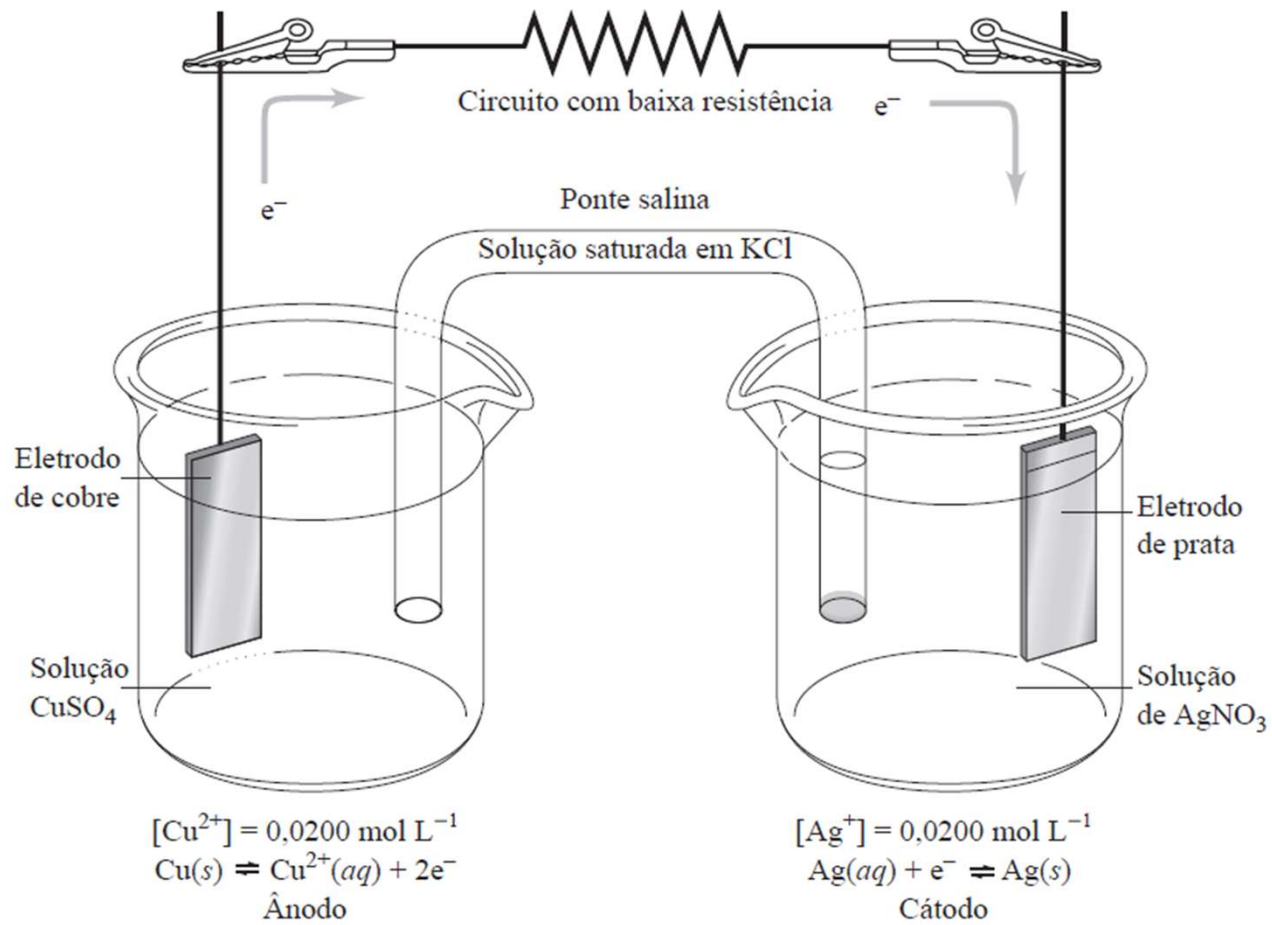
- **INTRODUÇÃO:**
- Conceito geral dos **métodos eletroanalíticos**;
Conceitos e classificação de células eletroquímicas;
- Representação das células eletroquímicas;
- Classificação dos eletrodos;
- Distinguir entre uma célula galvânica e eletrolítica;
- Estudar a **potenciometria** e a **condutimetria**;
- **PRÉ-REQUISITO:** Saber os fundamentos de eletroquímica.

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS



MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

CÉLULA ELETROQUÍMICA



MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

Exemplo:



• > Potencial de oxidação > Maior Tendência de Ceder Elétrons

• > Potencial de redução > Maior Tendência de Ganhar Elétrons

Oxidação (NOX aumenta)

Redução (NOX diminui)

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

CÉLULA ELETROQUÍMICA



REAÇÃO ELETROQUÍMICA / REAÇÃO DE OXI-REDUÇÃO / TRANSFERÊNCIA DE ELETRONS

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

CÉLULA ELETROQUÍMICA (GALVÂNICA OU VOLTAICA)

MECANISMO DE FUNCIONAMENTO

POLO NEGATIVO	POLO POSITIVO
ÂNODO	CATODO
OXIDAÇÃO	REDUÇÃO
PARTE ELÉTRONS	GOSTA DE ELÉTRONS (CHEGA ELÉTRONS)
ELETRODO CONSUMIDO	DEPOSIÇÃO NO ELETRODO

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

Os métodos eletroanalíticos se baseiam em reações de redox.

CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Oxidação e Redução

- $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$
- $\uparrow E_{\text{ox}} = \uparrow$ Capacidade de Perder elétrons
- Sofre Oxidação \rightarrow Agente Redutor
- $\uparrow E_{\text{red}} = \uparrow$ Capacidade de Ganhar elétrons
- Sofre Redução \rightarrow Agente Oxidante

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

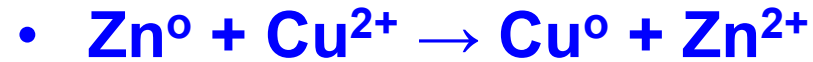
- POTENCIAIS PADRÃO DE REDUÇÃO 25° C

Meia-Reação	E°(V)
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + e$	+0,80
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2e$	+0,34
$2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2e$	0,00
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2e$	-0,76
$\text{Li}^+_{(\text{aq})} + e$	-3,05

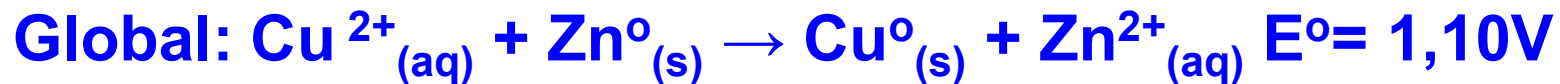
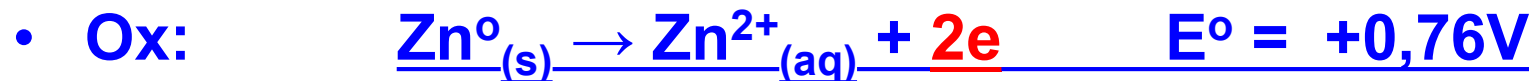
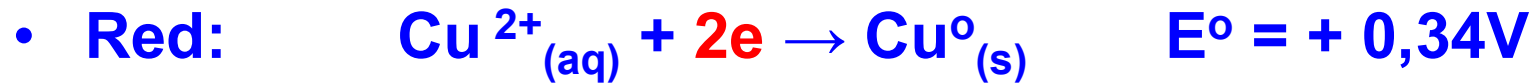
AO = Aumenta de baixo para cima

AR = Aumenta de cima para baixo

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS



- **SEPARAR AS DUAS MEIA-REAÇÃO:**



MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- Olhar a tabela de Potencial Padrão de Redução:
- $(2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})})$ É ATRIBUÍDO $E^\circ = 0,00\text{V}$
- (VIRA REFERÊNCIA)
- Agora pode ser Determinado do Potencial de Redução ($E^\circ_{\text{red}} + ?$) do Zinco.
 - $\Delta E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$
 - $\Delta E = E_{\text{EPH}} - E_{\text{Zn}}$
 - ΔE (Valor do voltímetro) = E_{EPH} (Valor Atribuído) – E_{Zn}
 - Valor do Voltímetro (0,78) = 0,00 – E_{Zn}
 - $E_{\text{Zn}} = -0,76\text{V}$

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- **EXERCÍCIO 1:** Um metal pode sofrer corrosão quando em soluções aquosas que contem íons de outro metal. Exemplos de metais que sofrem corrosão em presença de uma solução contendo íons Ni^{2+} , nas condições-padrão, são:
- Exemplo de metais: Dado os potenciais padrão (V)
- $\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}$ $E^\circ = -2,36\text{V}$
- $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$ $E^\circ = -0,44\text{V}$
- $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$ $E^\circ = -0,25\text{V}$
- $\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$ $E^\circ = -0,14\text{V}$
- $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ $E^\circ = +0,34\text{V}$
- $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ $E^\circ = +0,80\text{V}$

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- **RESPOSTA:**
- **Sabemos que Corrosão = Oxidação**
- **Redução:** $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}^0_{(\text{s})}$ $E^0_{(\text{Ni})} = -0,25\text{V}$
- **Oxidação:** $\text{X}^0_{(\text{s})} \rightarrow \text{X}^{y+}_{(\text{aq})} + ye$
- $E^0_{\text{Ni}} > E^0_{\text{X}}$
- ou $E^0_{\text{X}} < E^0_{\text{Ni}}$
- $E^0_{\text{X}} < -0,25\text{V}$
- **Olhando a tabela do Exercício1:**
- (Somente o **Mg** e o **Fe** satisfazem as condições na tabela dada e sofrem oxidações)

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

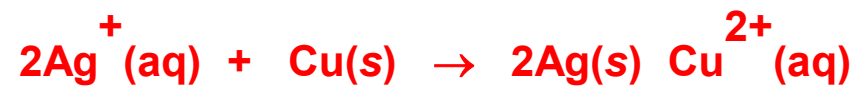
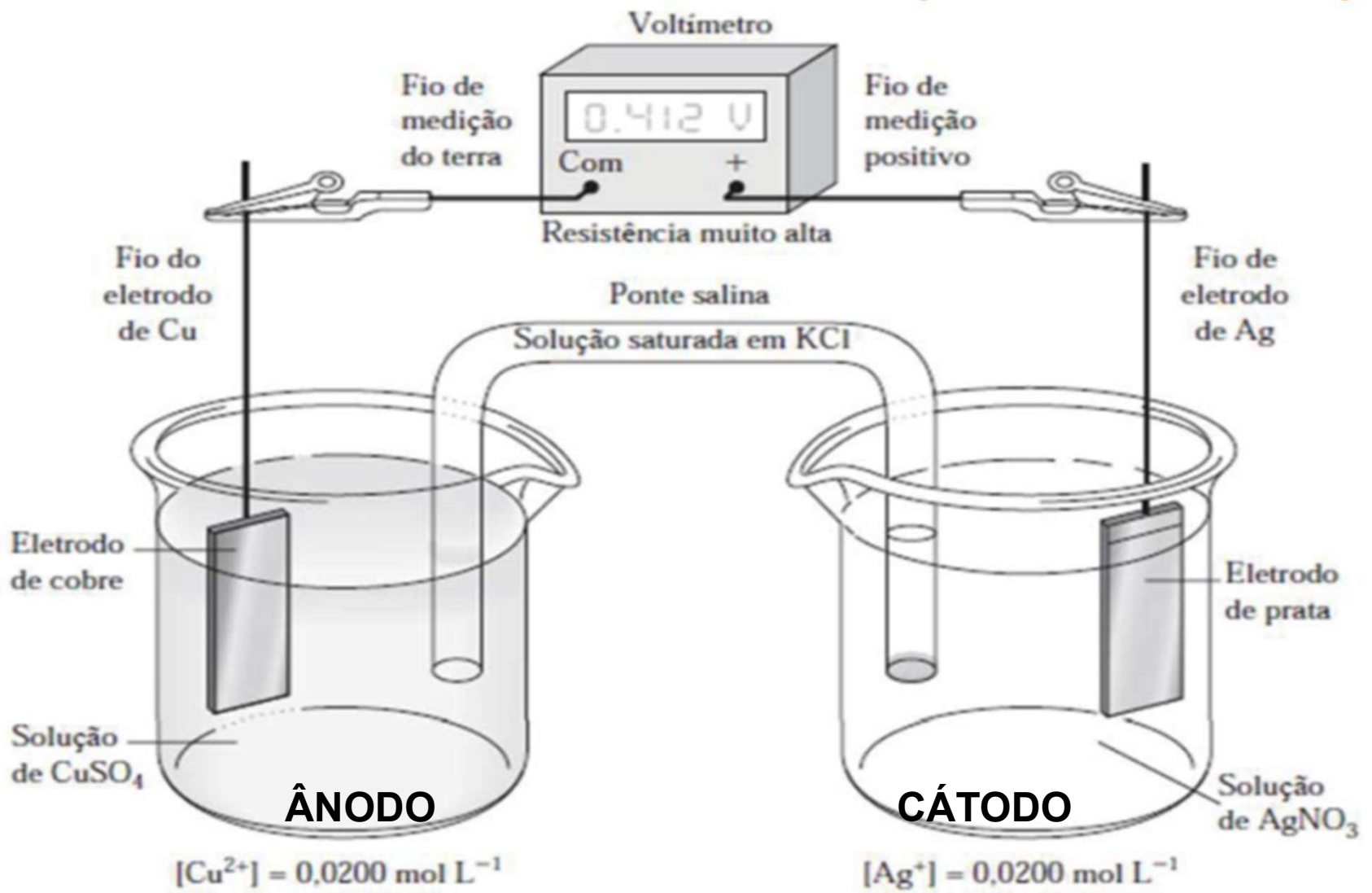
TIPOS DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

GALVÂNICAS (IRREVERSÍVEIS)

OU

ELETROLÍTICAS (REVERSÍVEIS)

CÉLULA ELETROQUÍMICA (GALVÂNICA)



MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

CÉLULAS GALVÂNICAS ou VOLTAICAS (SÃO IRREVERSÍVEL)

- Armazenam energia elétrica (Pilhas).
- A reação espontânea é dada pela

Equação:



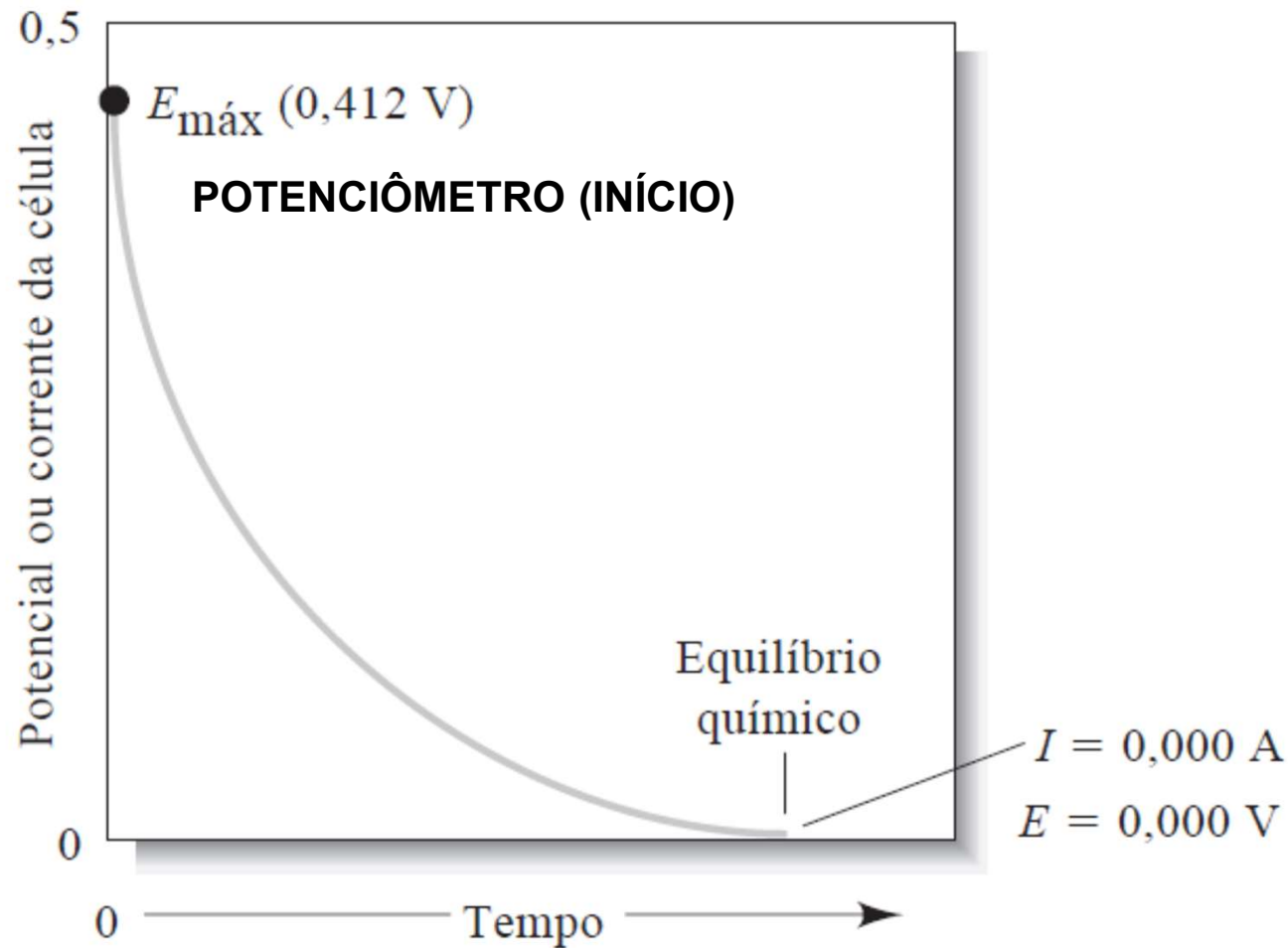
MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

• CÁTODOS E ÂNODOS

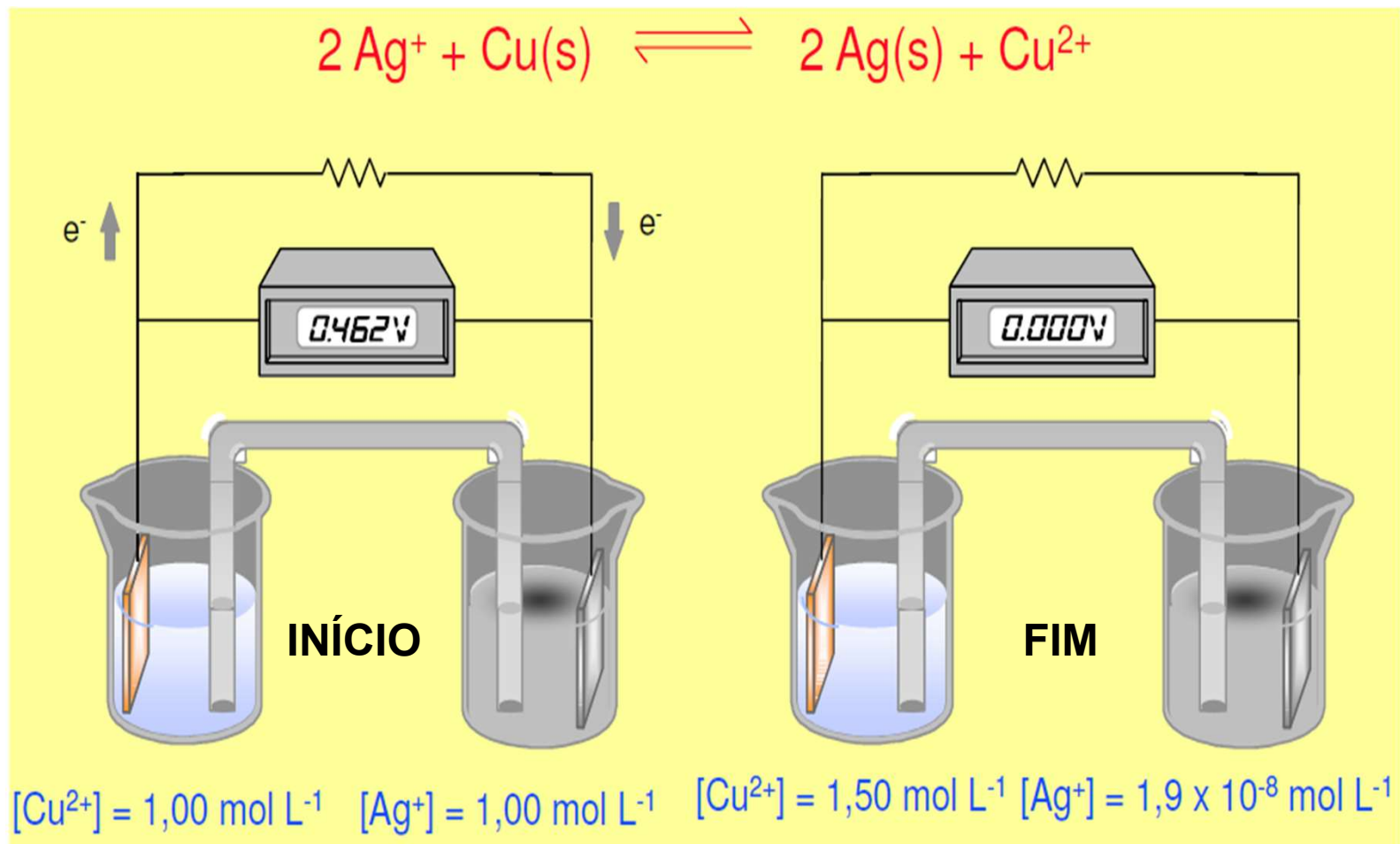
- Para ambas as células, galvânicas e eletrolíticas, lembre-se de que:
 - - A redução sempre ocorre no cátodo.
 - - A oxidação sempre acontece no ânodo.
- **OBS:** O cátodo da célula galvânica se torna o ânodo quando a célula eletrolítica.

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

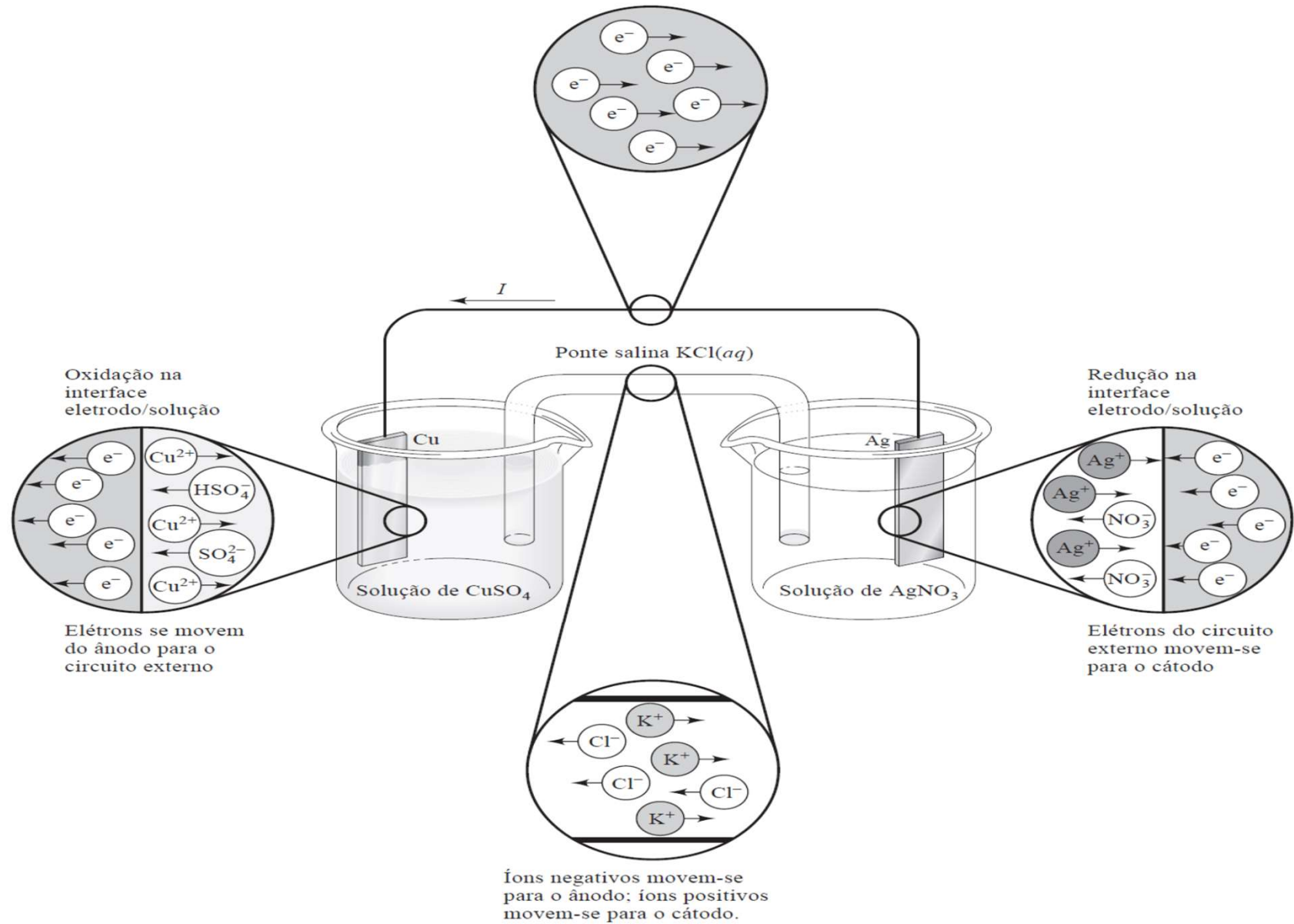
POTENCIAL DA CÉLULA GALVÂNICA EM FUNÇÃO DO TEMPO



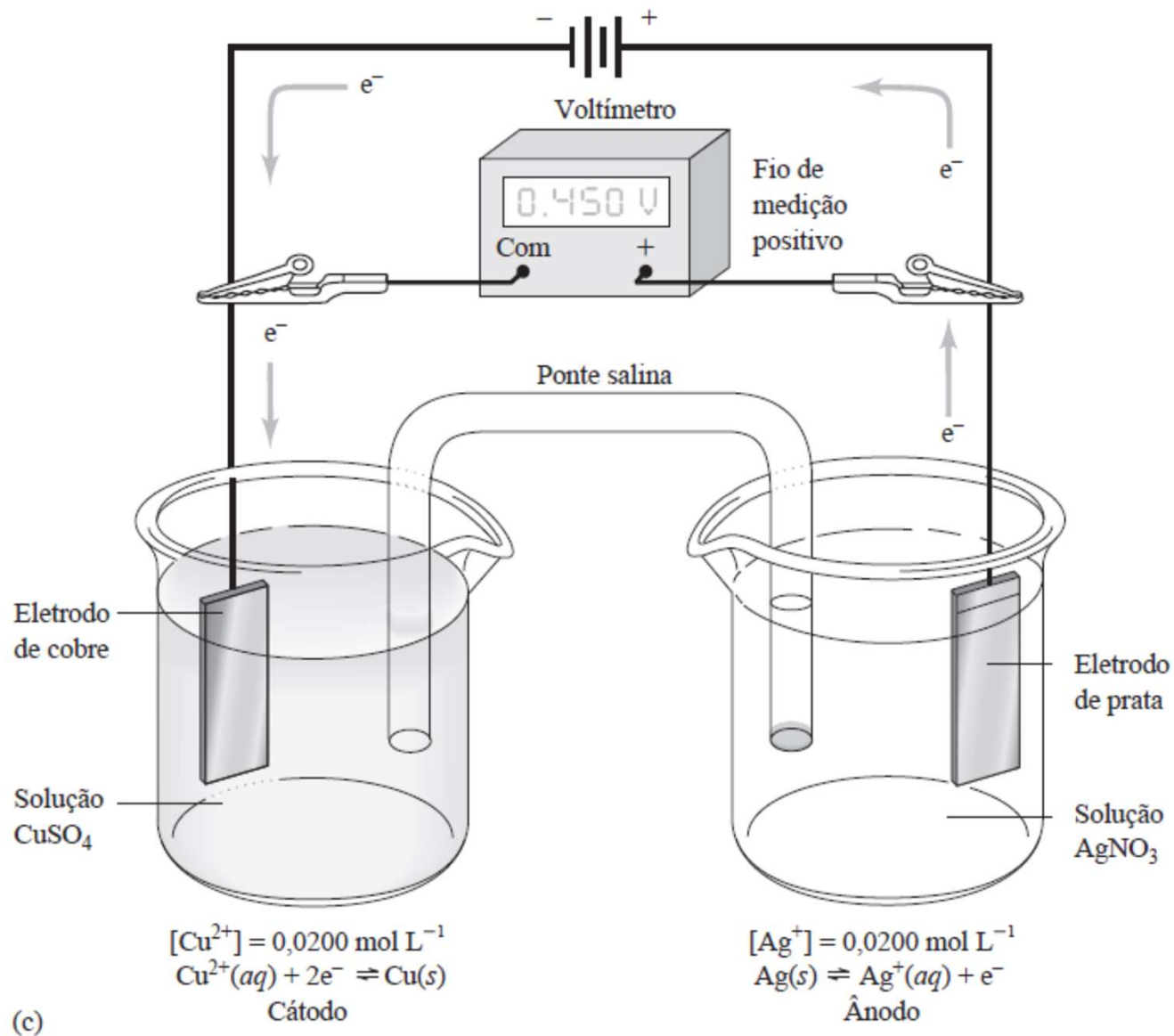
EQUILÍBRIO DA REAÇÃO



MOVIMENTO DE CARGA EM UMA CÉLULA GALVÂNICA



CÉLULA ELETROQUÍMICA (ELETROLÍTICA)



(c)

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

CÉLULA ELÉTROLÍTICA (REVERSÍVEL)

- **Note que, na célula eletrolítica, a direção da corrente é inversa àquela da célula galvânica (espontânea) mostrada anteriormente e que as reações nos eletrodos também são invertidas.**



MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

REPRESENTAÇÃO DE UMA CE

- $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} (0,0200 \text{ mol L}^{-1}) \parallel \text{Ag}^{+} (0,0200 \text{ mol L}^{-1}) \mid \text{Ag}$
- Onde / indica o limite entre as fases ou interface a qual o potencial se desenvolve e // representa a ponte salina.

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

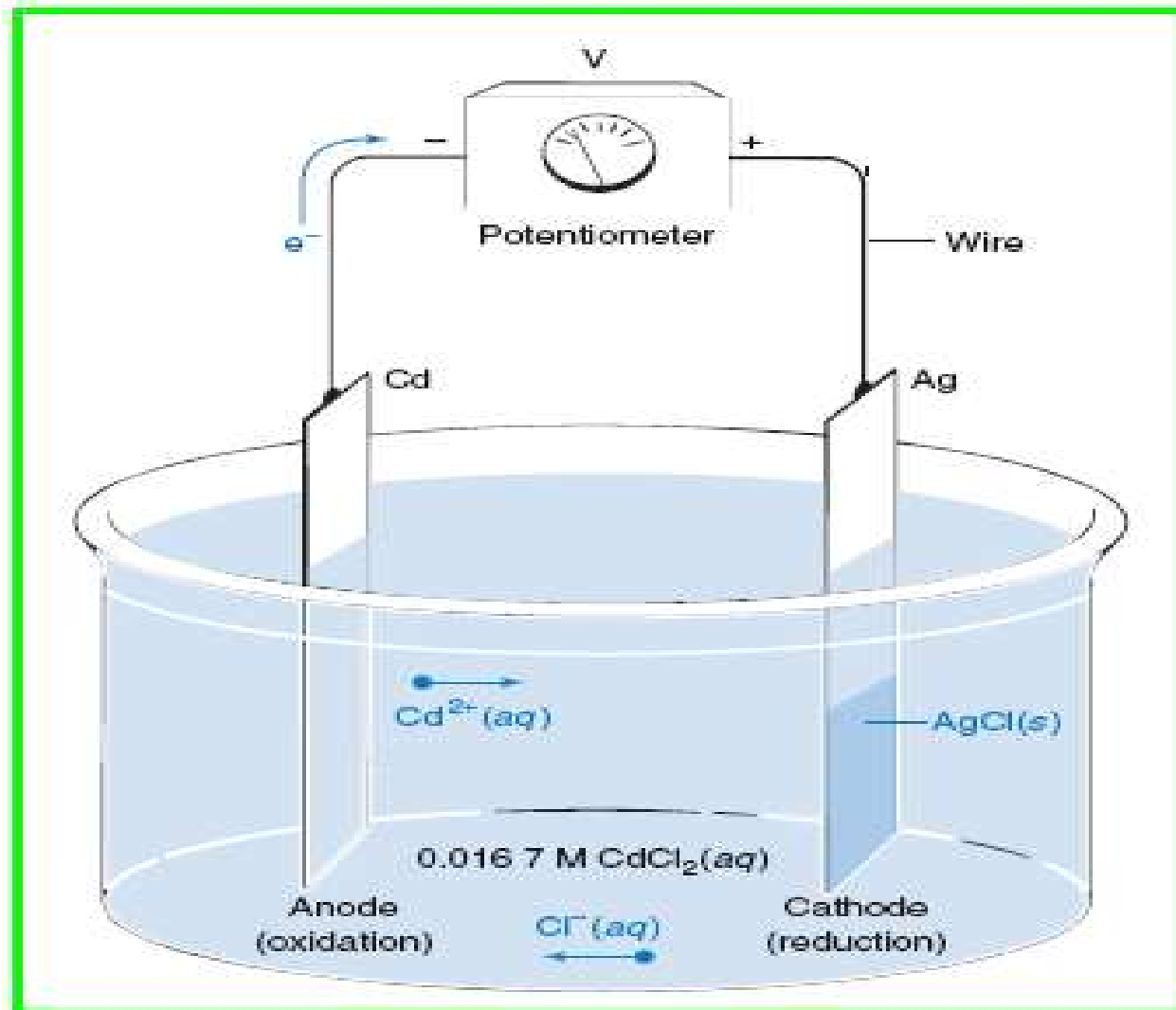
POTENCIAL DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA

- O potencial da célula, $E_{\text{célula}}$, de uma célula eletroquímica é calculado a partir dos potenciais de eletrodo (**potenciais de redução**) das semi-reação respectivas:

- $$E_{\text{cela}} = E_{\text{direita(catodo)}} - E_{\text{esquerda(anodo)}}$$

MÉTODOS ELETROANALÍTICO

- CÉLULA GALVÂNICA EM AÇÃO (Figura: É uma célula galvânica simples.



MÉTODOS ELETROANALÍTICO

CÉLULA GALVÂNICA EM AÇÃO

- As reações que ocorrem nessas células são:
- Redução: $2\text{AgCl (s)} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag (s)} + 2\text{Cl}^- \text{ (aq)}$
- Oxidação: $\text{Cd (s)} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} \text{ (aq)} + 2\text{e}$
- REAÇÃO GLOBAL:
- $\text{Cd(s)} + 2\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)} + 2\text{Cl}^- \text{ (aq)}$
- A reação global não tem elétrons livres.

MÉTODOS ELETROANALÍTICO

• CÉLULA GALVÂNICA EM AÇÃO

Exemplo sobre Diferença de Potencial Elétrico Produzido por uma Reação Química.

- **Exemplo:** Sabe-se que o ΔG global = -150KJ/mol de Cd. Calcule a diferença de potencial elétrico que seria medido pelo potenciômetro da **Figura anterior?**

MÉTODOS ELETROANALÍTICO

- CÉLULA GALVÂNICA EM AÇÃO
- Resposta-Exemplo:
- Como o $\Delta G = -150\text{KJ/Mol}$ de Cd podemos utilizar a equação ($\Delta G = -nFE$), na qual n é número de moles de elétrons transferidos na reação global balanceada. Pode ser escrita: (Lembre-se $1\text{J/C} = 1\text{Volt}$)



$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{-150 \times 10^3 \text{ J}}{2 \text{ mol} \left(9,649 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)}$$

$$E = +0,777 \frac{\text{J}}{\text{C}} = +0,777\text{V}$$

MÉTODOS ELETROANALÍTICO

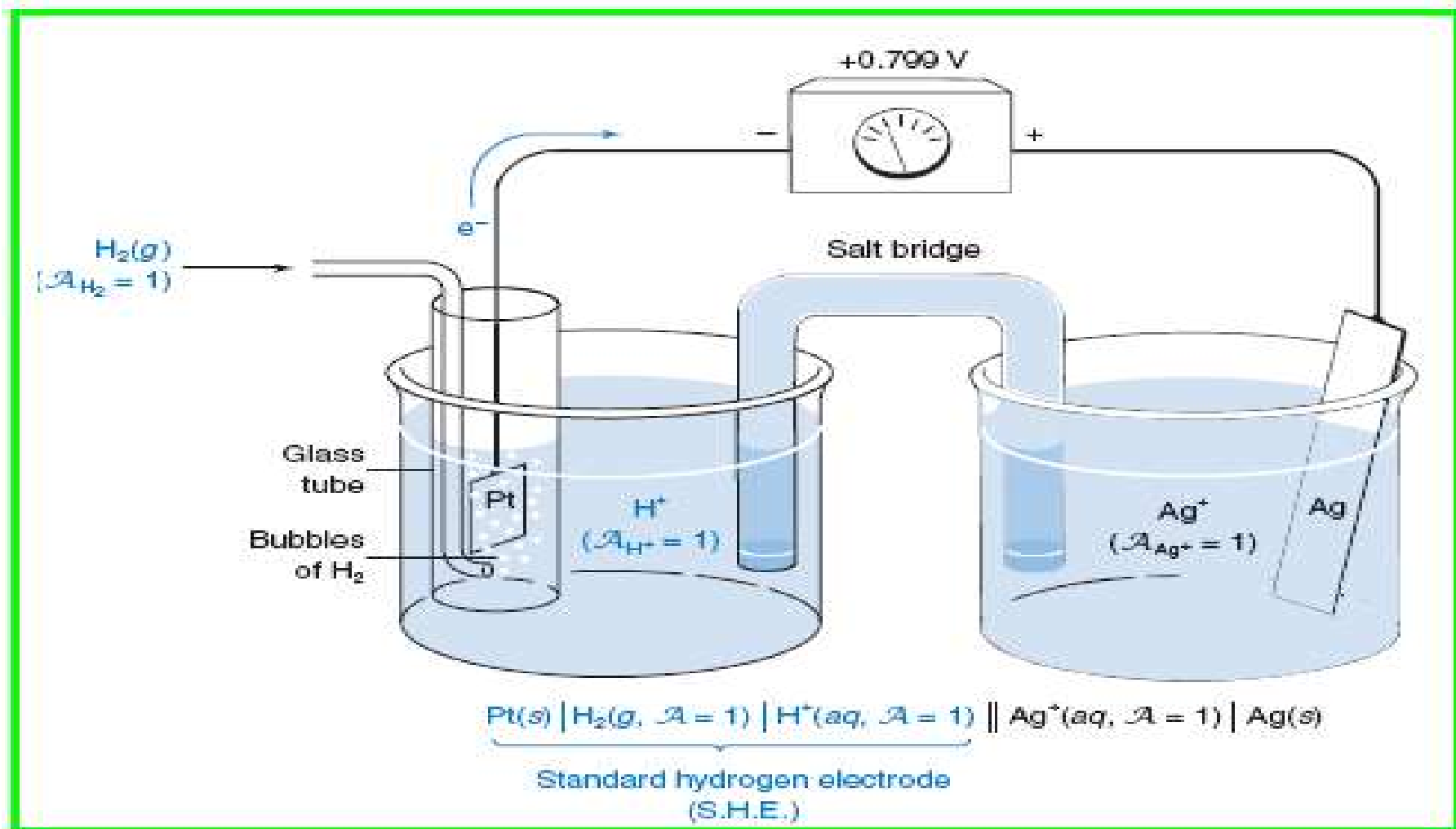
- **CÉLULA GALVÂNICA EM AÇÃO**
- **Resposta-Exemplo: (Cont.)**
- **Na Figura anterior**

- **A Ag é o catodo**, porque a redução ocorre na sua superfície:
$$(2\text{AgCl} + 2e \rightarrow 2\text{Ag}(s) + 2\text{Cl}^-)$$

- **O Cd é o anodo** porque ele é oxidado
$$(\text{Cd}(s) \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e).$$

POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- **Figura Potencial Padrão:** Célula usada para medir o potencial padrão da reação .



POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- A meia-reação de interesse é a que ocorre na **meia célula da direita**, conectada ao terminal positivo do potenciômetro.
- $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$
-
- Nesta **reação**, significa que $\mathcal{A}_{\text{Ag}^+} = 1$ e, por definição, que a **atividade da Ag(s)** também é unitária.

POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- A meia-célula da esquerda, conectada no terminal negativo do potenciômetro, é chamada de eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH).
- A reação que atinge o equilíbrio, na superfície do eletrodo de platina é:



POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- **Figura da célula de Potencial Padrão de hidrogênio)**
- A diferença de potencial medido pelo instrumento pode ser então atribuída a reação $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$ que ocorre na meia-célula a direita.
- O valor medido de $E^0 = +0,799$ é o potencial-padrão da redução da reação $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$.
- O **sinal positivo** nos informa que os elétrons fluem da esquerda para a direita.

POTENCIAL PADRÃO (E.P.H.)

- Se quisermos medir o potencial-padrão da meia reação



- Devemos construir a célula eletroquímica



- Com a **meia-célula de cádmio** conectada ao terminal **positivo** do potenciômetro. Neste caso, observamos, para a célula eletroquímica, uma diferença de potencial negativa de **-0,402V**. O **sinal negativo** significa que os elétrons se transferem do **Cd** para a **Pt**, uma direção **oposta** à da célula eletroquímica da **célula anterior** (Figura do Potencial Padrão).
- **Obs.:** Os valores dos potenciais padrões encontram-se tabelados.

EQUAÇÃO DE NERNST

- Usa o princípio de **Le Châtelier** .
- A **força motriz** resultante para uma **reação química** é expressa **pela equação de Nernst**, cujos dois termos incluem a **força motriz** sob condições padrões e um termo e mostrando a dependência em relação às concentrações dos reagentes.
- .

EQUAÇÃO DE NERNST

- EQUAÇÃO DE NERNST PARA UMA MEIA-REAÇÃO



$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a} \quad (13)$$

- E^0 = Potencial-padrão ($\mathcal{A}_A = \mathcal{A}_B = 1$)
- R = Constante dos gases ($8,314\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) = 8,314$
($\text{V}\cdot\text{C}/(\text{k}\cdot\text{mol})$)
- T = Temperatura (0K)
- n = Número de elétrons na meia reação
- F = Constante de faraday ($9,649 \times 10^4 \text{C}/\text{mol}$)
- ◇ \mathcal{A}_i = Atividade

EQUAÇÃO DE NERNST

- EQUAÇÃO DE NERNST PARA UMA MEIA-REAÇÃO
- O termo logarítimo da equação de Nernst é o quociente Q .

$$Q = \frac{\mathcal{A}_B^b}{\mathcal{A}_A^a} \quad (14)$$

- Q possui a mesma forma de uma **constante de equilíbrio**, mas as atividade não precisam corresponder aos valores de equilíbrio.
- Quando todas as atividades são unitárias, $Q = 1$ e $\log Q = 0$, resultando, assim, em $E = E^0$.

EQUAÇÃO DE NERNST

- EQUAÇÃO DE NERNST PARA UMA MEIA-REAÇÃO

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log Q \quad (15)$$

- **Obs.:** Em resumo o potencial varia de 59,16/n mV para cada variação de 10 vezes de Q.

EQUAÇÃO DE NERNST

- EQUAÇÃO DE NERNST PARA UMA MEIA-REAÇÃO
- Exemplo: Escrevendo a Equação de Nernst para uma meia-reação
- Vamos escrever a equação de Nernst para a meia-reação (redução do fósforo branco para fosfina gasosa)
- Resposta-Exemplo:
- A meia-reação é:
- $\frac{1}{4}\text{P}_4(\text{s,branco}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{PH}_3(\text{g}) \quad E^0 = -0,046\text{V}$

EQUAÇÃO DE NERNST

- Equação de Nernst para uma meia-reação
- Resposta-Exemplo: (Cont.)
- Omitimos os sólidos da quociente e exprimimos as concentrações dos gases pelas suas respectivas pressões. Portanto, a equação de Nernst é:
- $\frac{1}{4}P_4(s,branco) + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons PH_3(g) \quad E^0 = -0,046V$

$$E = -0,046 - \frac{0,05916}{3} \log \frac{P_{PH_3}}{[H^+]^3}$$

EQUAÇÃO DE NERNST

- Equação de Nernst para uma meia-reação
- Exemplo Cont.:
- A multiplicação de uma meia-reação não muda o valor de E^0 .
- Multiplicar a reação da preparação da fosfina a partir do fósforo branco por 2(dois) fica:
- $\frac{1}{2}P_4(s, \text{branco}) + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons 2PH_3(g) \quad E^0 = -0,046V$

EQUAÇÃO DE NERNST

- Equação de Nernst para uma meia-reação
- Resposta-Exemplo Cont.:
- $\frac{1}{2}P_4(s,branco) + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons 2PH_3(g) \quad E^0 = -0,046V$

$$E = -0,046 - \frac{0,05916}{6} \log \frac{P_{PH_3}^2}{[H^+]^6}$$

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

EXERCÍCIOS GERAL

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- **Exercício 1:** Por que é necessário borbulhar hidrogênio na solução do eletrólito em um eletrodo de hidrogênio para achar o potencia padrão?

EQUAÇÃO DE NERNST

- **Constante de Equilíbrio e o valor de E^0**
- **Exercício 2: Utilizando o valor de E^0 para calcular a constante de equilíbrio.**
- **Determine a constante de equilíbrio para a reação:**



-

EQUAÇÃO DE NERNST

- **Constante de Equilíbrio e o valor de E^0**
- **Determinação do valor de K para reações Globais que não são Redox.**
- **Exemplo 3: Relacionando E^0 com K.**
- **A partir da constante de formação global do $\text{Ni}(\text{glicina})_2$ e do valor de E^0 para o par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})$,**
- **$\text{Ni}^{2+} + 2\text{glicima}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{glicima})_2 \quad K = \beta_2 = 1,2 \times 10^{11}$**
- **$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s}) \quad E^0 = -0,236\text{V}$**
- **Calcule o valor de E^0 para a reação:**
- **$\text{Ni}(\text{glicima})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s}) + 2\text{glicima}$**

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

EXERCÍCIOS

E

RESPOSTAS

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- **Exercício 1:** Por que é necessário borbulhar hidrogênio na solução do eletrólito em um eletrodo de hidrogênio para achar o potencia padrão?
- **Resposta-Exercício 1:** Para manter a solução saturada com $H_2(g)$. Somente então a atividade do hidrogênio é constante e o potencial de eletrodo é constante e reprodutível.

EQUAÇÃO DE NERNST

- **Constante de Equilíbrio e o valor de E^0**
- **Exercício 2: Utilizando o valor de E^0 para calcular a constante de equilíbrio.**
- **Determine a constante de equilíbrio para a reação:**



-

EQUAÇÃO DE NERNST

- **Constante de Equilíbrio e o valor de E^0**
- **Resposta-Exemplo 2: Utilizando o valor de E^0 para calcular a constante de equilíbrio.**
- A reação é dividida em duas meias-reações que encontram se tabeladas:
- Meia reação: $\text{Fe}^{3+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}$
- Meia reação: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$
- Reação global: $\text{Cu(s)} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$
- Determinamos o valor de E^0 para a reação global: (ver Tabela)

$$E^0 = E^0_+ + E^0_- = 0,771 - 0,339 = 0,432\text{V}$$

EQUAÇÃO DE NERNST

- Constante de Equilíbrio e o valor de E^0
- Resposta-Exemplo 2: Utilizando o valor de E^0 para calcular a constante de equilíbrio
- Calculando a constante de equilíbrio (K) utilizando a **Equação.24.**

$$K = 10^{\frac{nE^0}{0,05916}} = 10^{\frac{(2)(0,432)}{0,05916}} = 4 \times 10^{14}$$

- Devemos observar que um valor pequeno de E^0 leva a uma constante de equilíbrio muito grande.
- O valor de K esta expresso corretamente com apenas um algarismo significativo, pois E^0 tem três algarismos significativos depois da vírgula. Dois são usados para o expoente (**14**), e resta apenas um algarismo para multiplicador (**4**).

EQUAÇÃO DE NERNST

- **Constante de Equilíbrio e o valor de E^0**
- **Determinação do valor de K para reações Globais que não são Redox.**
- **Exemplo 3: Relacionando E^0 com K.**
- **A partir da constante de formação global do $\text{Ni}(\text{glicina})_2$ e do valor de E^0 para o par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})$,**
- **$\text{Ni}^{2+} + 2\text{glicima}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{glicima})_2 \quad K = \beta_2 = 1,2 \times 10^{11}$**
- **$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s}) \quad E^0 = -0,236\text{V}$**
- **Calcule o valor de E^0 para a reação:**
- **$\text{Ni}(\text{glicima})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s}) + 2\text{glicima}$**

EQUAÇÃO DE NERNST

- Constante de Equilíbrio e o valor de E^0
- **Resposta-Exemplo 3:**
- Precisamos verificar qual a relação entre as três reações:
- $Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni(s) \quad E^0_+ = -0,236$
- $Ni(glicima)_2 + 2e \rightleftharpoons Ni(s) + 2glicima \quad E^0_- = ?$
- $Ni^{2+} + 2glicima^- \rightleftharpoons Ni(glicima)_2 \quad E^0 = ? \quad K=1,2 \times 10^{11}$
- Sabemos que o valor de $E^0_+ - E^0_-$ deve ser igual a E^0 , de modo que podemos calcular o valor de E^0 . Mas E^0 pode ser determinado através da constante de equilíbrio da reação global.

EQUAÇÃO DE NERNST

- Constante de Equilíbrio e o valor de E^0
- **Resposta-Exemplo 3: (Cont.)**
- Como podemos ver:

$$E^0 = \frac{0,05916}{n} \log K = \frac{0,05916}{2} \log(1,2 \times 10^{11}) = 0,328V$$

- Logo o potencial padrão de redução para a meia-reação abaixo é:
- **$\text{Ni(glicima)}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Ni(s)} + 2\text{glicima}$**
- $E^0_- = E^0_+ - E^0 = -0,236 - 0,328 = -0,564V$

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

Principais Bibliografias:

HARRIS, D. C. . *Análise Química Quantitativa*,
Sétima Edição, Itc (Livros Técnicos e
Científicos Editora Ltda), Rio de Janeiro,
(Tradução de 7th ed Quantitative Chemical
Analysis), 2008.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J. ; NIEMAN, T. A. .
Fundamentos de Química Analítica. (Tradução
da 8th ed. Norte Americana), Editora
Cengage Learning, 2008.

VOGEL. . *Análise Inorgânica Quantitativa*. Editora
Guanabara dois S.A., Rio de Janeiro, 1981.