

QUÍMICA ELETROANALÍTICA

A química Eletroanalítica compreende um conjunto de métodos analíticos qualitativos e quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução contendo o analito quando esta faz parte de uma célula eletroquímica.

Técnicas eletroanalíticas são capazes de fornecer limites de detecção excepcionalmente baixos e um amplo conjunto de informações que descrevem e caracterizam um sistema eletroquímico.

Os métodos eletroquímicos oferecem certas vantagens sobre os outros tipos de métodos analíticos.

-As medidas eletroquímicas são com frequência específicas para um estado particular de oxidação de um elemento. Ex: mistura de Ce(IV) e Ce(III)

-Custo relativamente baixo de instrumentação (<US\$30.000,00)

-Oferece informações sobre atividade de uma espécie química em vez de sua concentração. (Ex: em estudos fisiológicos → K^+ e Ca^{2+})

CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

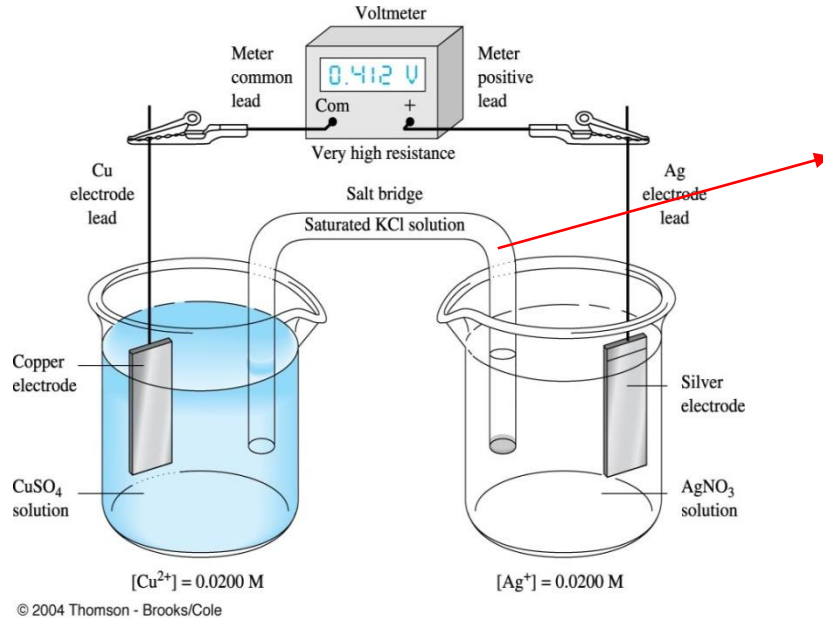
Uma célula eletroquímica de corrente contínua consiste de dois condutores elétricos denominados ELETRODOS, mergulhados em uma solução de eletrólitos selecionados de forma adequada.

Para que uma corrente comece a fluir na célula é necessário:

- (1) que os eletrodos estejam conectados externamente, através de um condutor metálico
- (2) que as duas soluções de eletrólitos estejam em contato, permitindo o movimento de íons entre elas
- (3) que uma reação de transferência de elétrons possa ocorrer em cada um dos eletrodos

CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Célula eletroquímica galvânica com circuito aberto



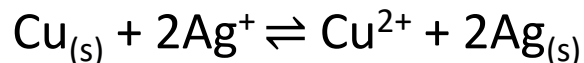
Isola os reagentes,
mas mantém o
contato elétrico
entre as 2 metades
da célula

As soluções precisam ser mantidas separadas para evitar a reação direta entre os reagentes → inserção de uma **ponta salina**

Condução de eletricidade → migração de íons potássio presentes na ponte salina para uma direção e os íons cloreto para outra

TIPOS DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

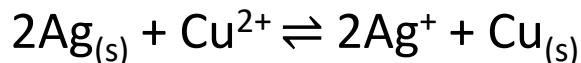
Células galvânicas ou voltaicas: Armazenam energia elétrica. Nessas células, as reações que ocorrem nos eletrodos tendem a prosseguir espontaneamente e produzem um fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo através do condutor externo.



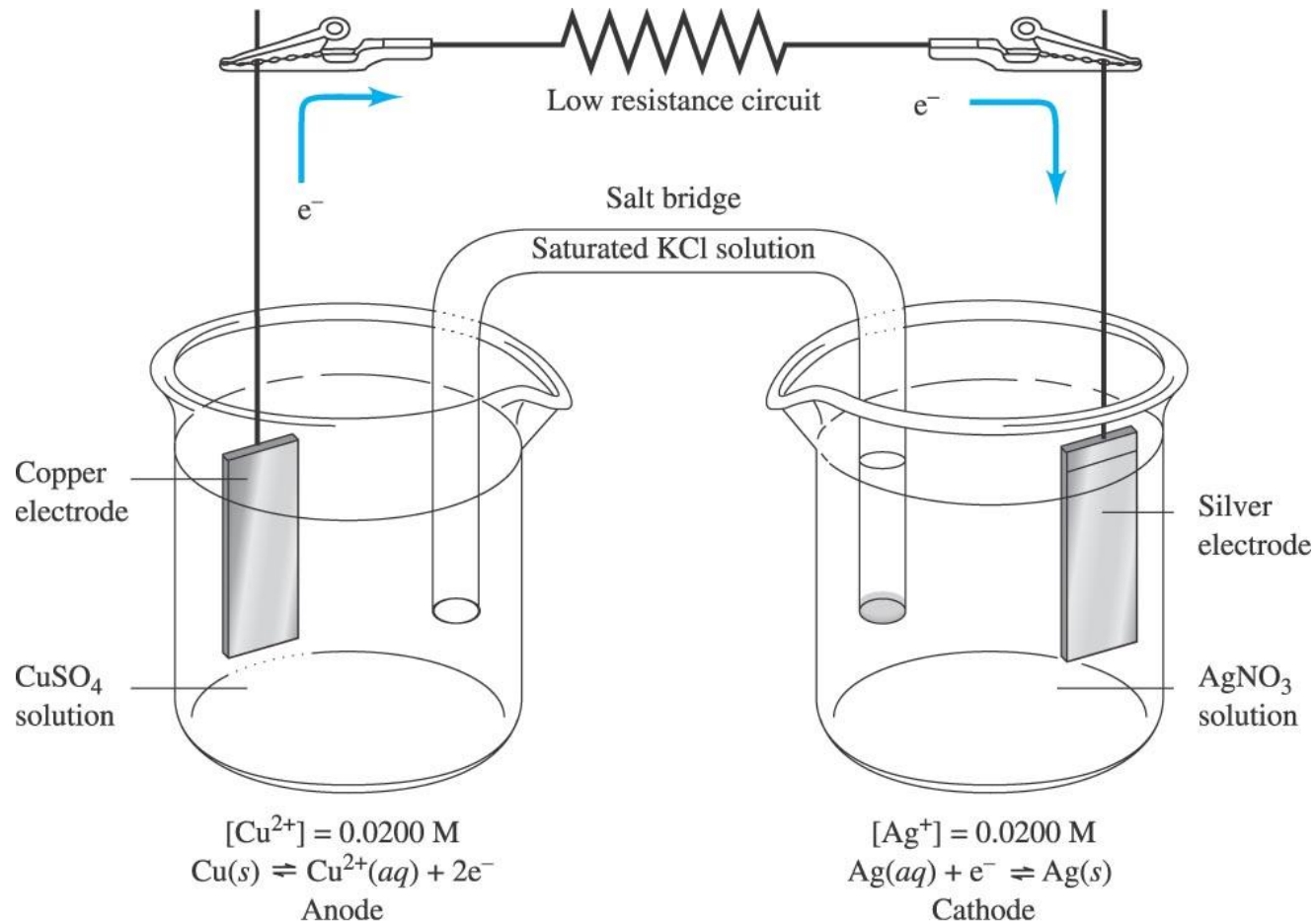
Cátodo: é o eletrodo no qual ocorre a redução.

Ânodo: é o eletrodo no qual ocorre a oxidação.

Célula eletrolítica: requer uma fonte externa de energia elétrica para sua operação.



CÉLULAS GALVÂNICAS

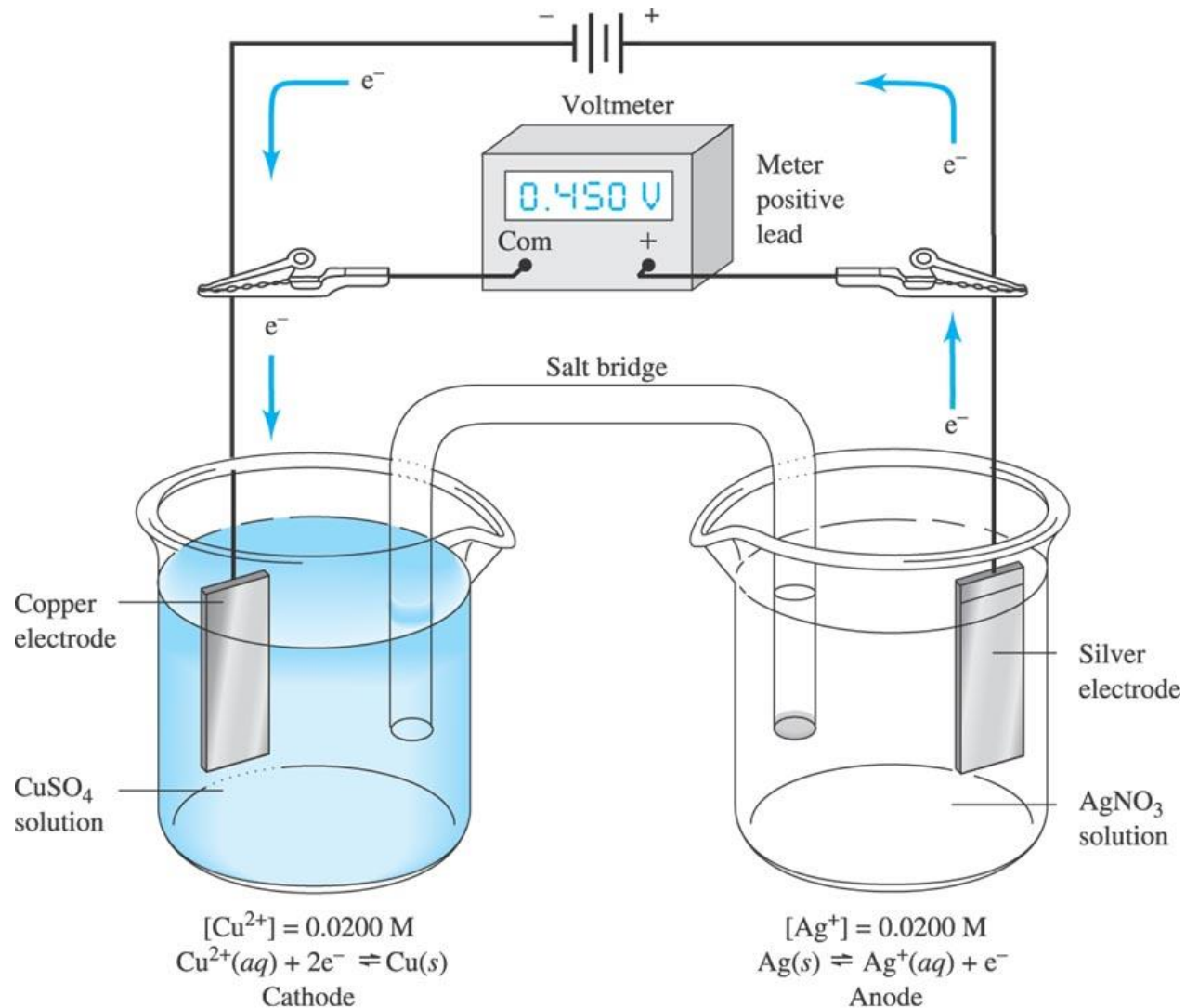


© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Célula eletroquímica galvânica realizando trabalho

Energia potencial da célula é convertida em energia elétrica

CÉLULAS ELETROLÍTICAS



REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA

dois limites, um em cada extremidade da ponte salina

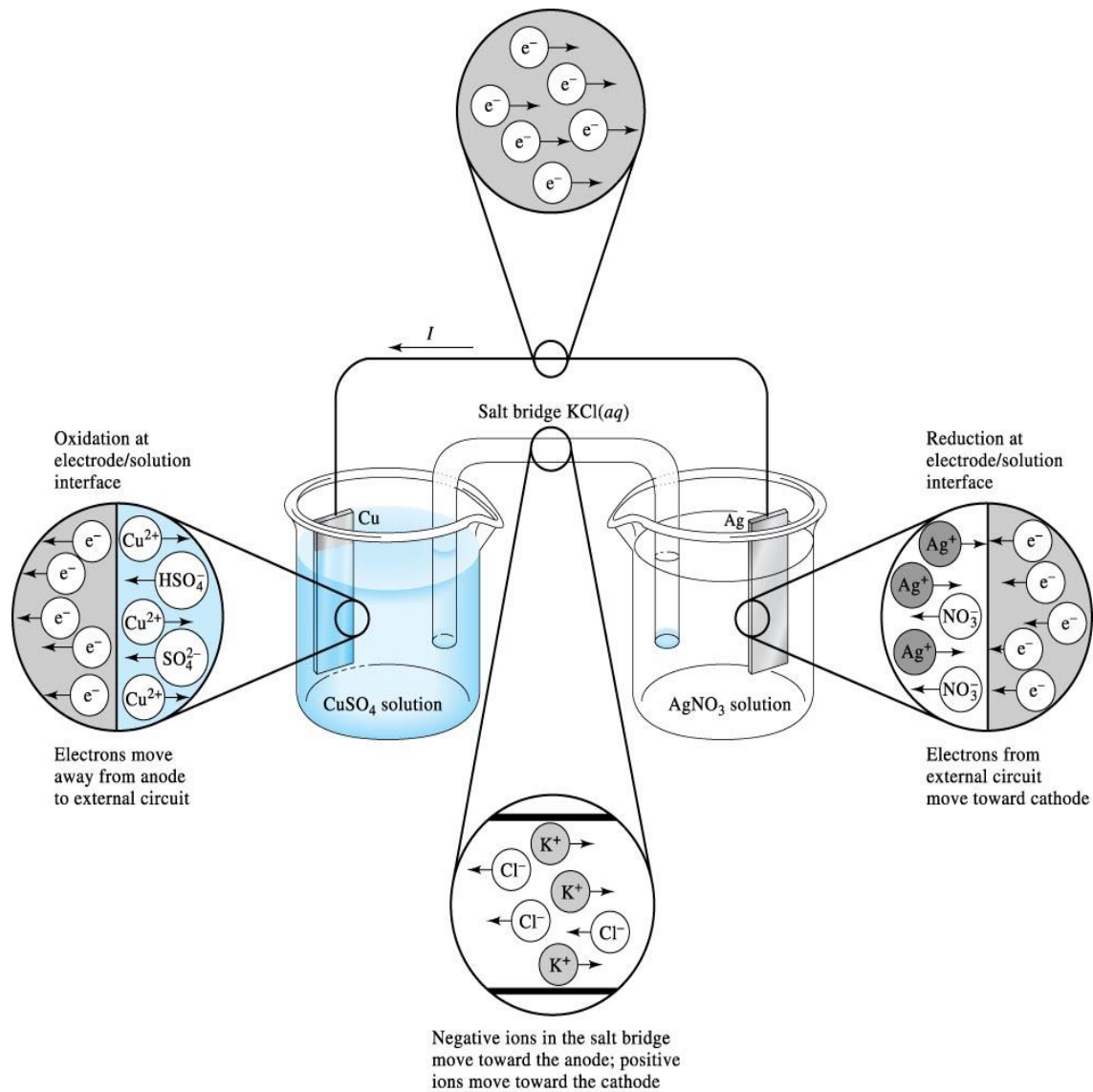


limite entre fases, ou interface, no qual o potencial se desenvolve

Potencial de junção líquida: resulta de diferenças nas velocidades nas quais os íons presentes nos compartimentos das células e na ponte salina migram através das interfaces.

Um potencial de junção líquida pode alcançar valores tão elevados mas também podem ser desprezíveis se o eletrólito da ponte salina tiver um ânion e um cátion que migrem aproximadamente na mesma velocidade.

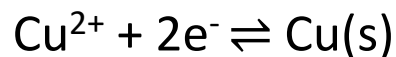
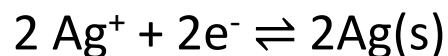
MOVIMIENTO DE CARGAS



POTENCIAIS DE ELETRODO

Célula eletroquímica é composta de 2 reações de meia-cela

Cada reação de meia-cela possui um potencial de eletrodo associado, medido em relação a um padrão de referência

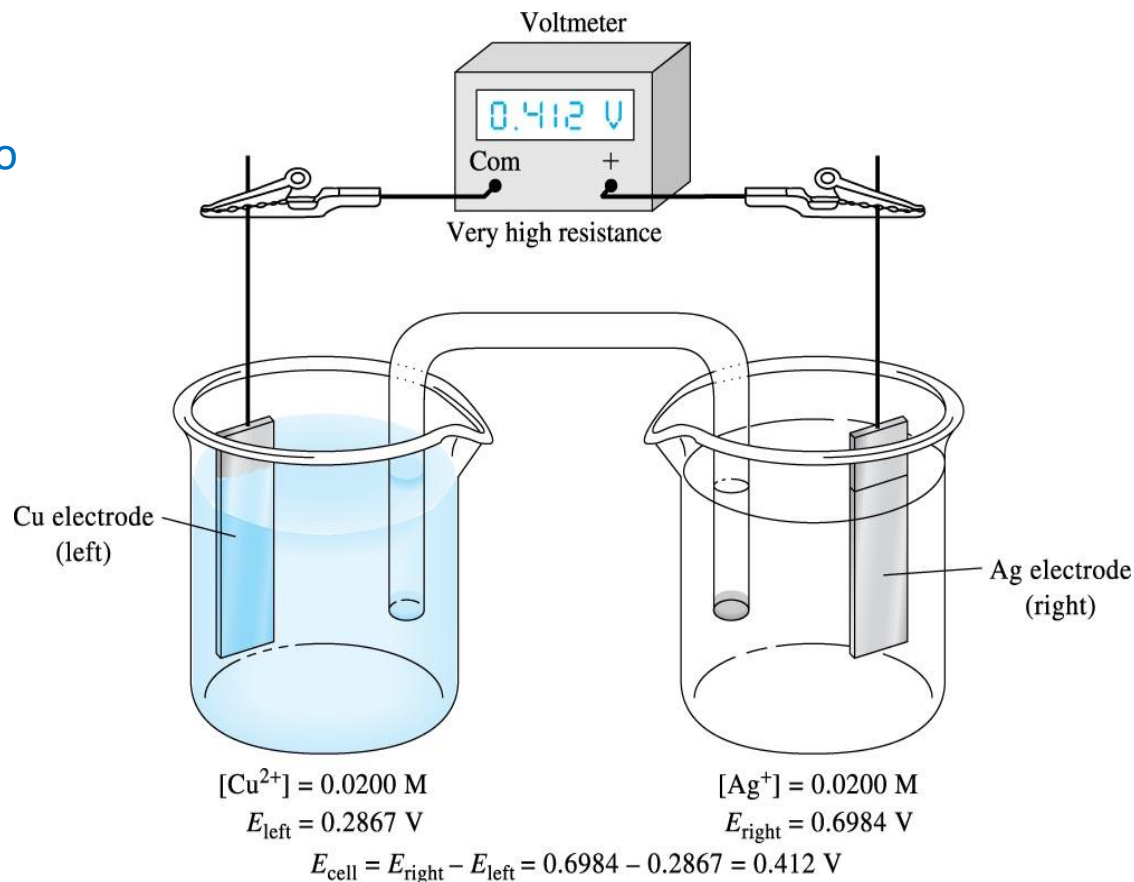


$$E_{\text{cela}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}}$$

Reação espontânea: $E_{\text{cela}} > 0$

POTENCIAIS DE ELETRODO

Circuito aberto

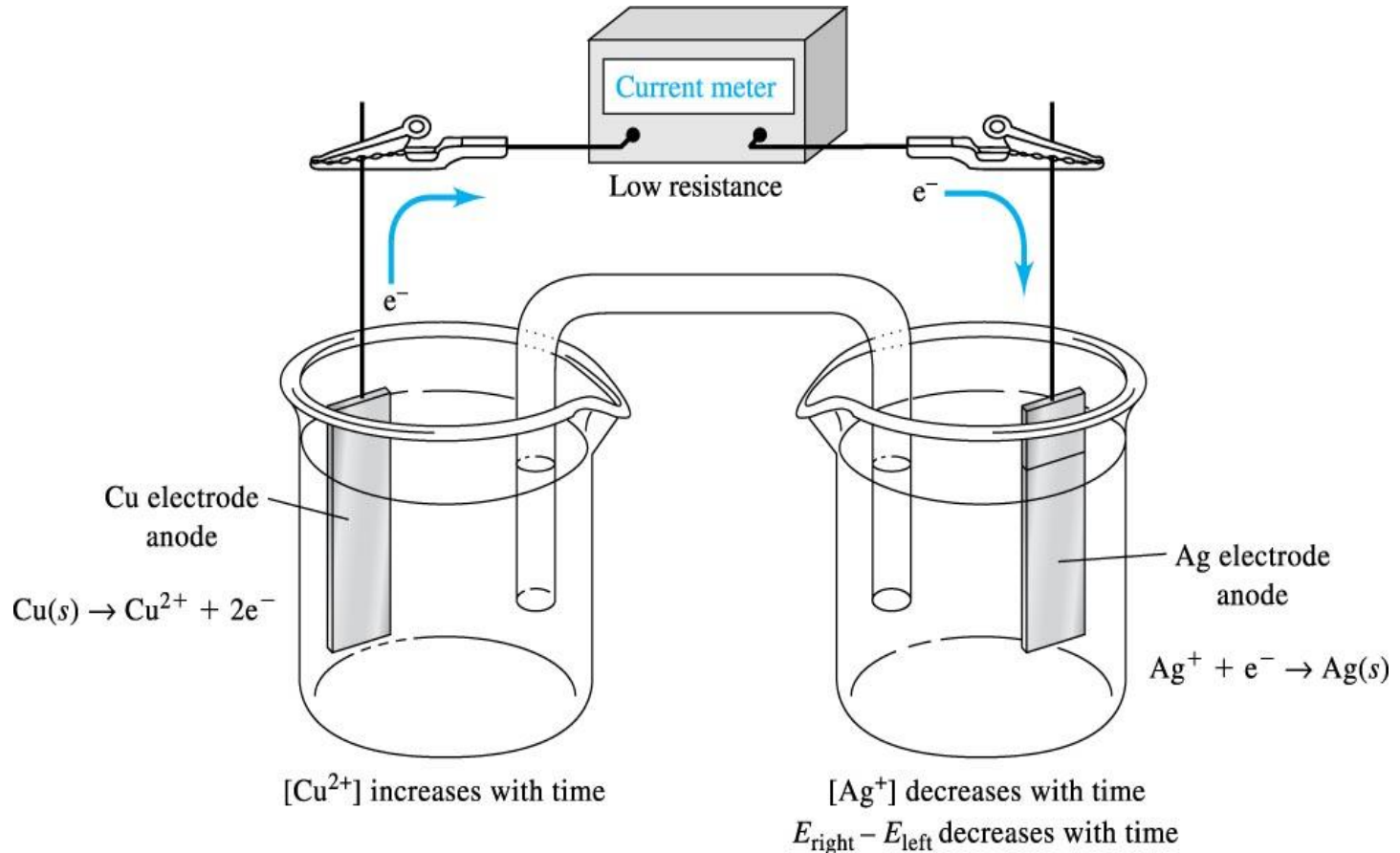


© 2004 Thomson - Brooks/Cole

A diferença de potencial que se desenvolve entre os eletrodos da célula é uma medida da tendência da reação em prosseguir a partir de um estado de não-equilíbrio para a condição de equilíbrio.

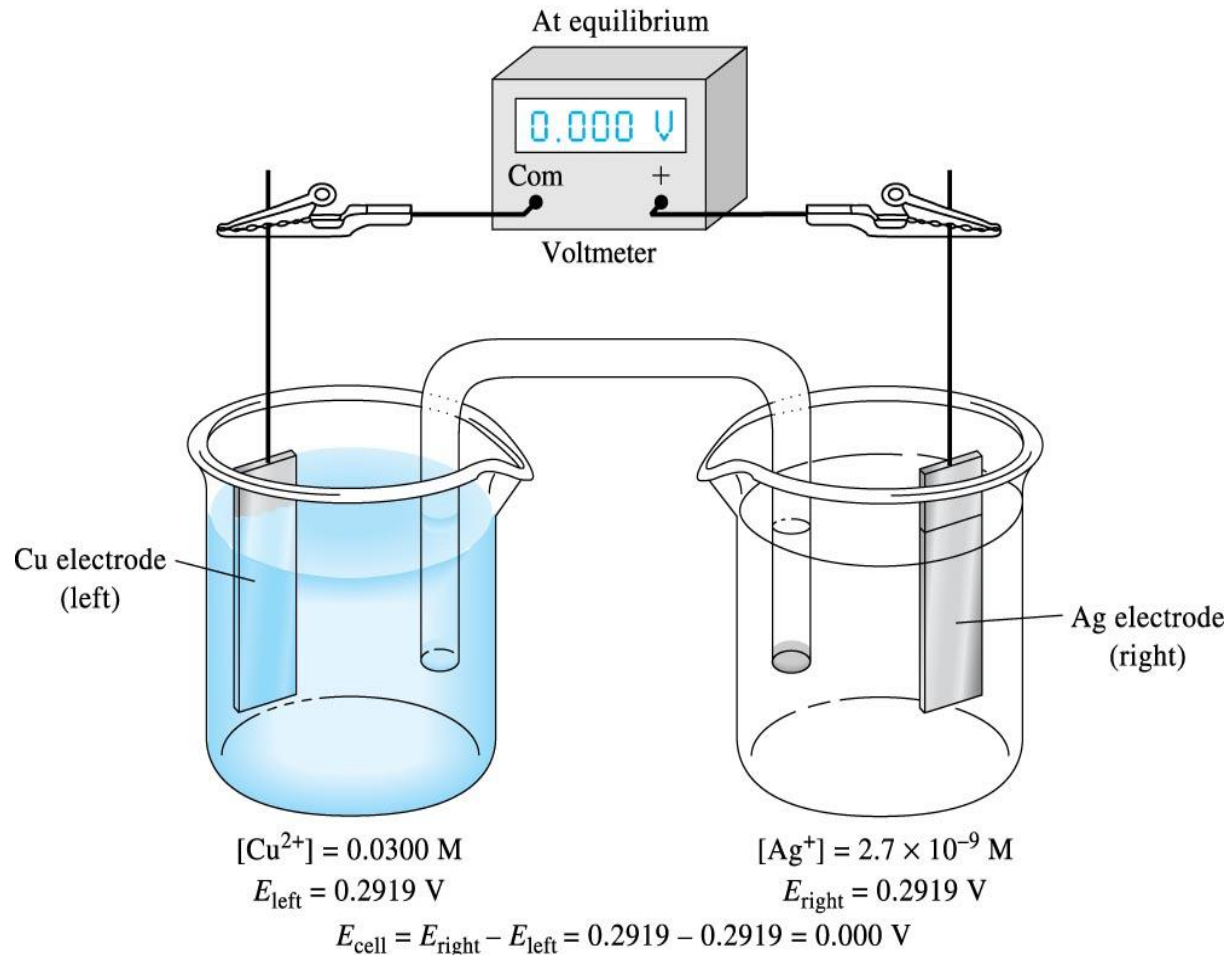
POTENCIAIS DE ELETRODO

Célula descarregando com o tempo até atingir o equilíbrio

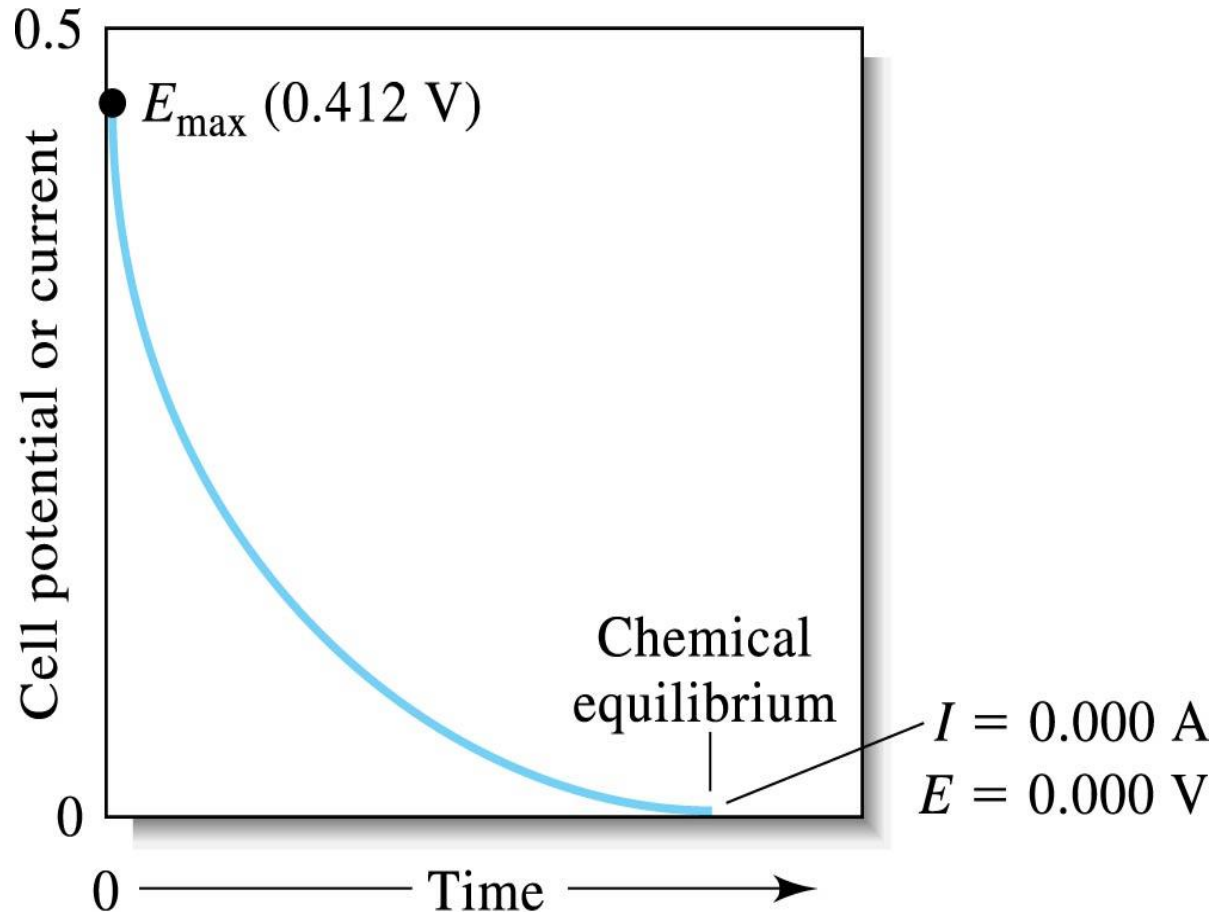


POTENCIAIS DE ELETRODO

Após o equilíbrio ser atingido



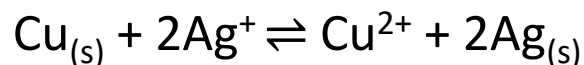
VARIAÇÃO DO POTENCIAL DA CELA APÓS A PASSAGEM DE CORRENTE ATÉ O ALCANCE DE EQUILÍBRIO



DIFERENÇA DE POTENCIAL

O potencial de uma célula eletroanalítica está diretamente relacionado às atividades dos reagentes e dos produtos da reação da célula e indiretamente relacionado às concentrações molares.

$$a_x = \gamma_x[X] \quad \gamma = \text{coef. de atividade}$$



$$\text{Equilíbrio: } K = \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Ag}^+)^2} \quad \text{Fora do equilíbrio: } Q = \frac{a(\text{Cu}^{2+})i}{a(\text{Ag}^+)^2i}$$

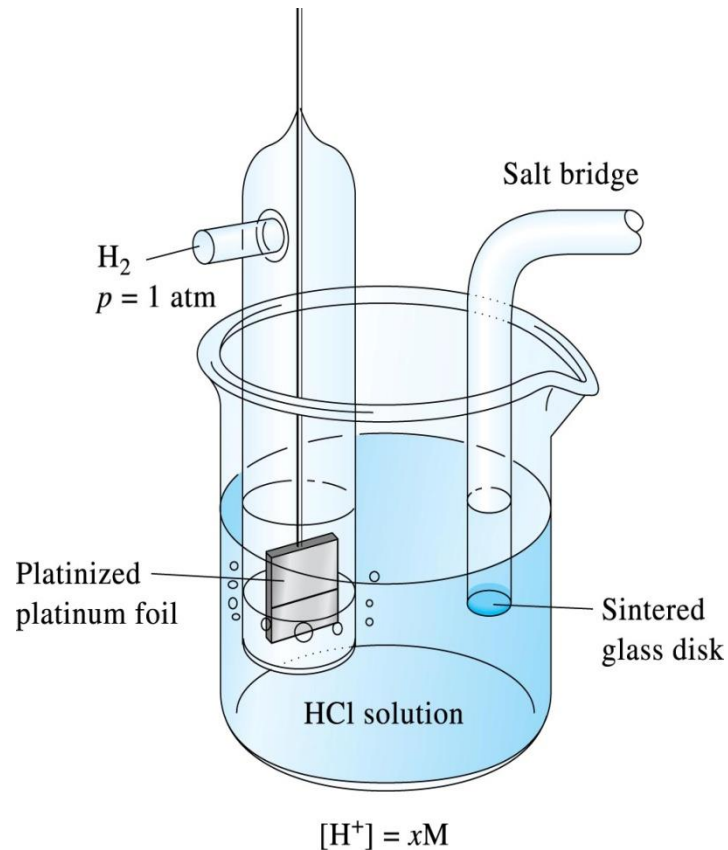
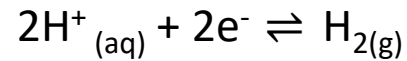
$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K = RT \ln Q/K$$

O potencial da célula E_{cel} está relacionado à energia livre da reação ΔG por:

$$\Delta G = -nFE_{\text{cel}}$$

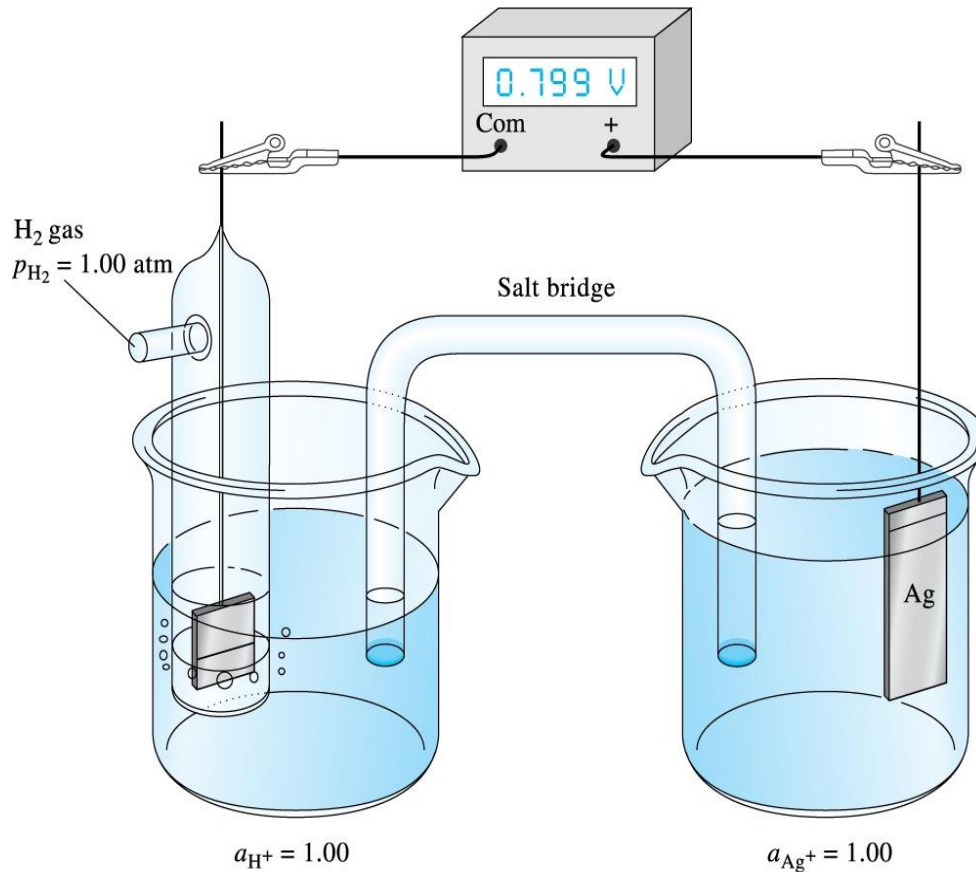
ELETRODO PADRÃO DE HIDROGÊNIO

Potencial desse eletrodo foi associado a zero em todas as temperaturas por convenção.

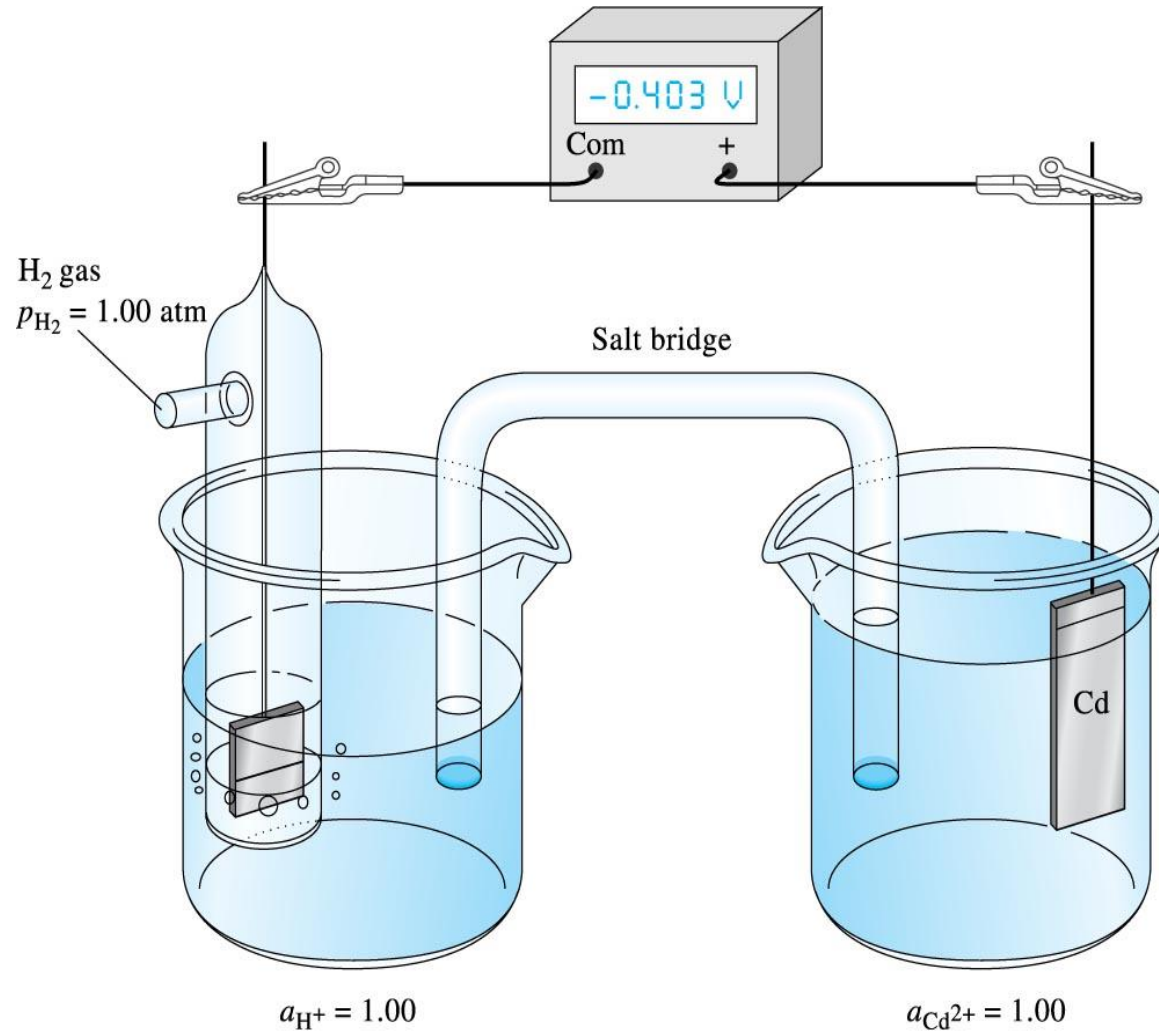


POTENCIAL PADRÃO DE ELETRODO (E^0)

O potencial padrão de eletrodo de uma semi-reação é definido como seu potencial de eletrodo quando as atividades dos reagentes e produtos são todas iguais a unidade.



POTENCIAL PADRÃO DE ELETRODO (E^0)



POTENCIAL PADRÃO DE ELETRODO (E^0)

TABLE 18-1

Standard Electrode Potentials*	
Reaction	E^0 at 25°C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+ 0.799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0.771
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+ 0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+ 0.337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	+ 0.268
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+ 0.222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0.017
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0.000
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	- 0.151
$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	- 0.350
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	- 0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	- 0.763

*See Appendix 5 for a more extensive list.

CONVENÇÕES DE SINAIS IUPAC (1953)

Potencial de eletrodo: exclusivamente para semi-reações representadas na forma de **reduções**.

Termo **potencial de oxidação** pode ser utilizado para representar o processo no sentido contrário, mas jamais pode ser denominado potencial de eletrodo.

Sinal do potencial de eletrodo (+ ou -) indica se a redução é espontânea ou não em relação ao EPH.

EQUAÇÃO DE NERNST



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^{d\dots\dots}}{[A]^a [B]^{b\dots\dots}} = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^{d\dots\dots}}{[A]^a [B]^{b\dots\dots}}$$

onde

E^0 = potencial padrão de eletrodo (característico de cada semi-reação)

R = constante do gás 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

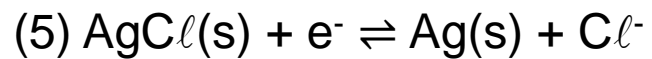
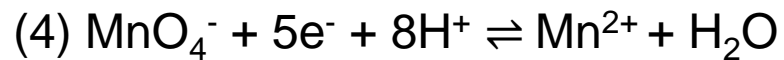
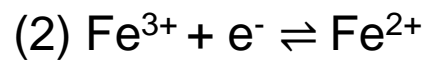
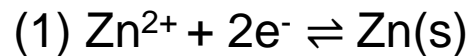
T = temperatura in kelvins

n = número de mols de elétrons envolvidos na semi-reação

F = Faraday = 96.485 C (coulombs)

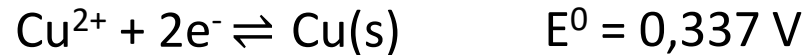
ln = logaritmo natural = 2,303 log

PRATICANDO.....



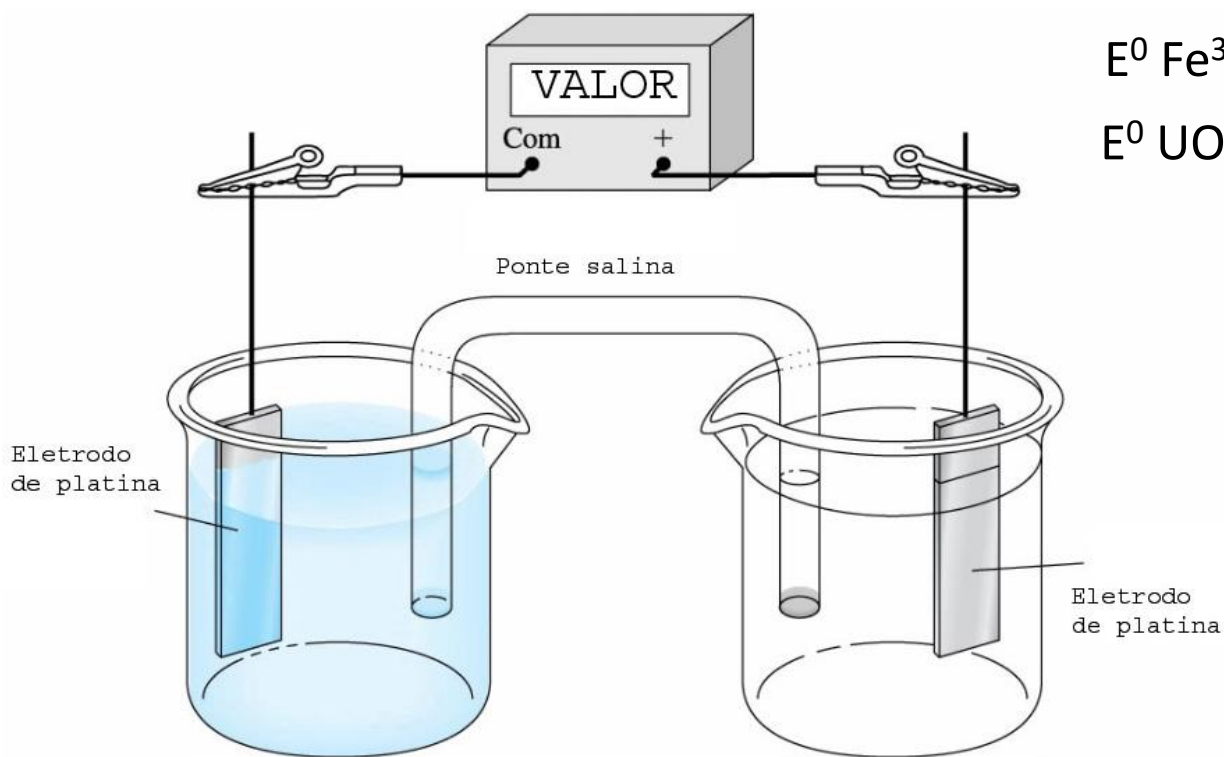
EXERCÍCIO

Calcule o potencial termodinâmico da seguinte célula e a variação de energia livre associada à reação da célula.



EXERCÍCIO

Faça a representação esquemática da seguinte célula, indicando a reação que ocorreria espontaneamente se a célula estivesse em curto circuito e calcule o potencial da mesma.



$$E^0 \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = +0,771 \text{ V}$$

$$E^0 \text{UO}_2^{2+}, \text{H}^+ / \text{U}^{4+} = +0,334 \text{ V}$$

$$[\text{UO}_2^{2+}] = 0,0150 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{U}^{4+}] = 0,200 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}^+] = 0,0300 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,0250 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,0100 \text{ mol L}^{-1}$$

ATIVIDADE VS CONCENTRAÇÃO MOLAR

Equação de Nernst → atividades

Substituição de atividades por concentrações molares → somente para soluções diluídas

Em soluções concentradas, cálculos utilizando-se concentrações molares ao invés de atividades leva a erros consideráveis

EXERCÍCIO

Calcule o potencial para a seguinte célula empregando atividade:



$$E^0 \text{PbSO}_4/\text{Pb} = -0,350 \text{ V}$$

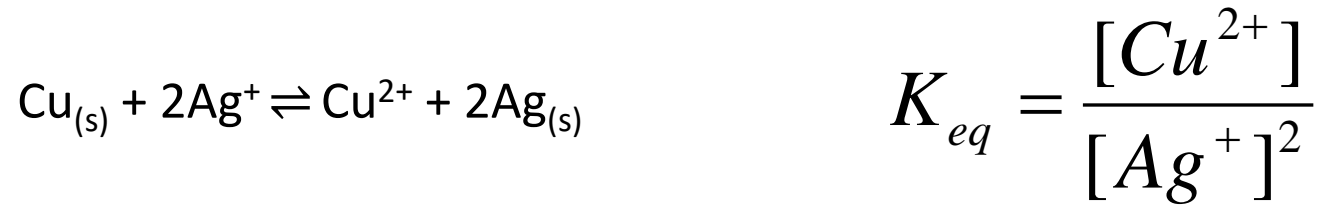
$$E^0 \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,763 \text{ V}$$

$$\alpha \text{SO}_4^{2-} = 0,4 \text{ nm}$$

$$\alpha \text{Zn}^{2+} = 0,6 \text{ nm}$$

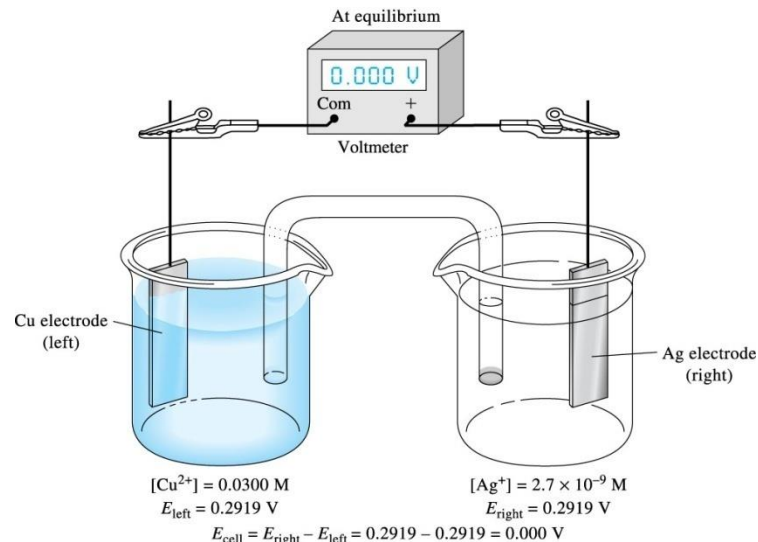
$$\mu = \frac{1}{2} \sum cz^2 \qquad -\log \gamma = \frac{0,509 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3,3\alpha \sqrt{\mu}}$$

CONSTANTES DE EQUILÍBRIO REDOX



$$E_{\text{cela}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

Após o equilíbrio ser atingido

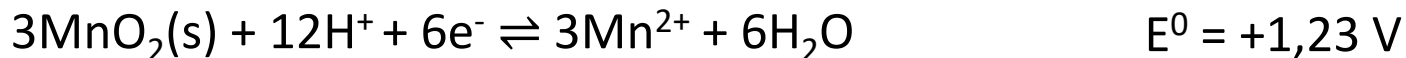
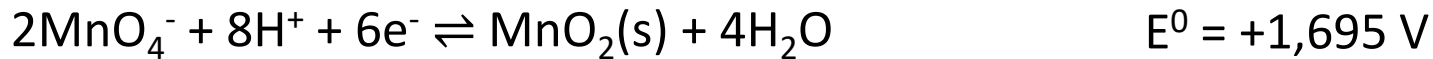
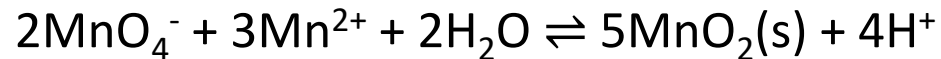


$$E_{\text{cela}} = 0 = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}}$$

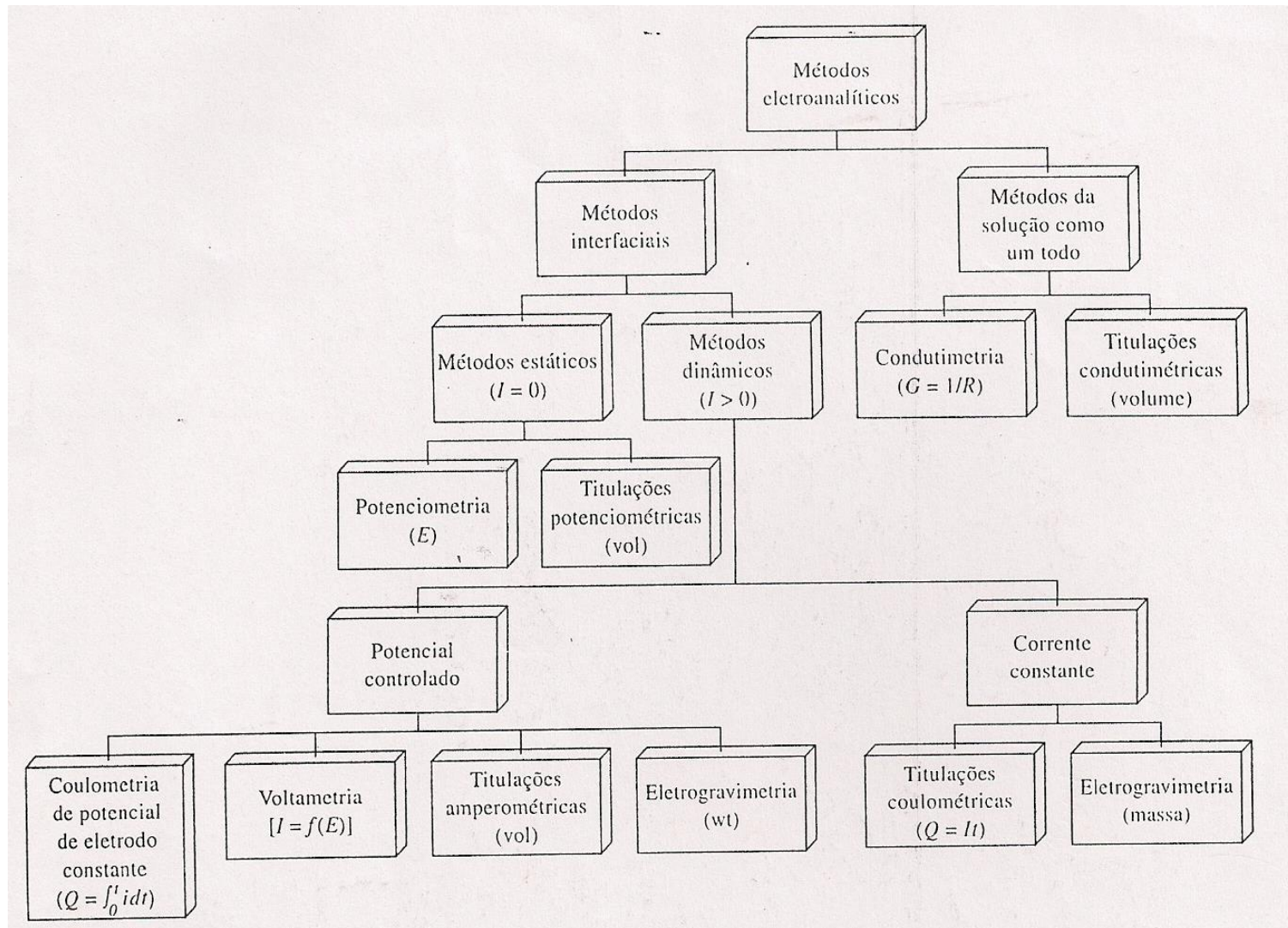
No equilíbrio os potenciais de eletrodo para todas as semi-reações em um sistema de oxidação-redução são iguais.

Exemplo:

Calcule a constante de equilíbrio para a reação:



TIPOS DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS



MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

Estão baseados em medidas de potencial de células eletroquímicas na ausência de correntes apreciáveis.

- Medida de concentração de analitos direta e seletiva
- Ponto final de várias titulações
- Determinação de constante de equilíbrio

Dois métodos distintos: a potenciometria direta e a titulação potenciométrica

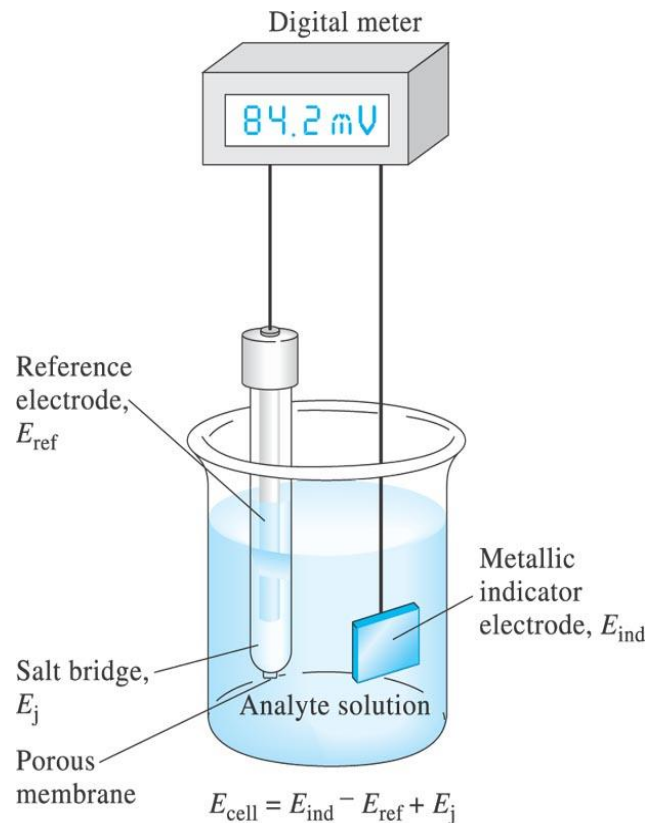
POTENCIOMETRIA DIRETA

Determina a atividade da espécie iônica medindo a f.e.m. da célula. Utiliza, para tanto, uma única medida do potencial do eletrodo para determinar a concentração de uma espécie iônica em solução.

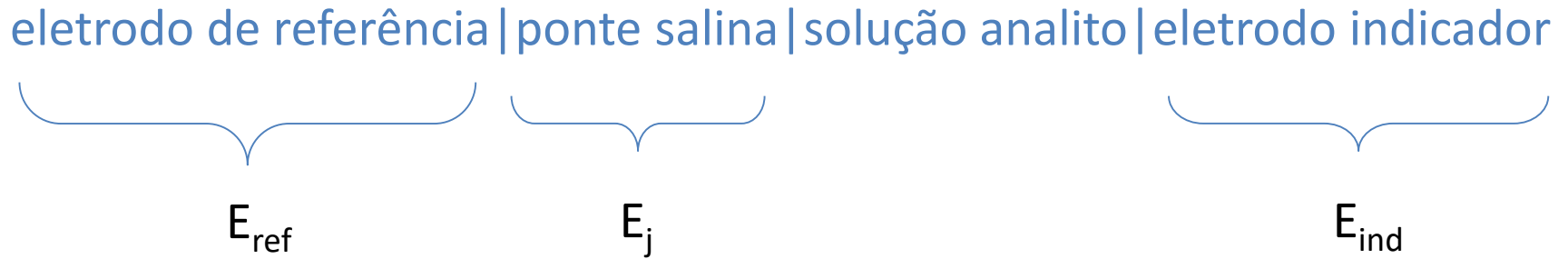
- Rápida, simples
- Raramente necessita-se de etapas de separação
- Facilmente adaptável para monitoramento contínuo e automático de atividades de íons

COMPONENTES

O equipamento necessário para os métodos potenciométricos é simples e barato, e inclui um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo de medida de potencial (célula galvânica).



REPRESENTAÇÃO



Impossível realizar medidas de valores de potencial para semi-células em laboratório → potenciais relativos

Eletrodo de referência → semi-célula cujo potencial (E_{ref}) é conhecido com exatidão e é independente da concentração do analito ou de outros íons presentes na solução

POTENCIAL DA CÉLULA

$$E_{\text{cel}} = (E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}) + E_j$$

E_{ind} → contém a informação que se deseja – a concentração do analito

Determinação potenciométrica:

- Medir o potencial da célula
- Corrigir o seu valor em função do potencial do eletrodo de referência e da junção líquida
- Calcular a concentração do analito em relação ao potencial desenvolvido no eletrodo indicador (calibração apropriada)

Tipos de eletrodos

ELETRODOS DE REFERÊNCIA

- Eletrodo padrão de hidrogênio
- Eletrodo de Ag/AgCl
- Eletrodo calomelano

ELETRODOS INDICADORES

- Eletrodos metálicos
- Eletrodos de membrana

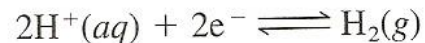
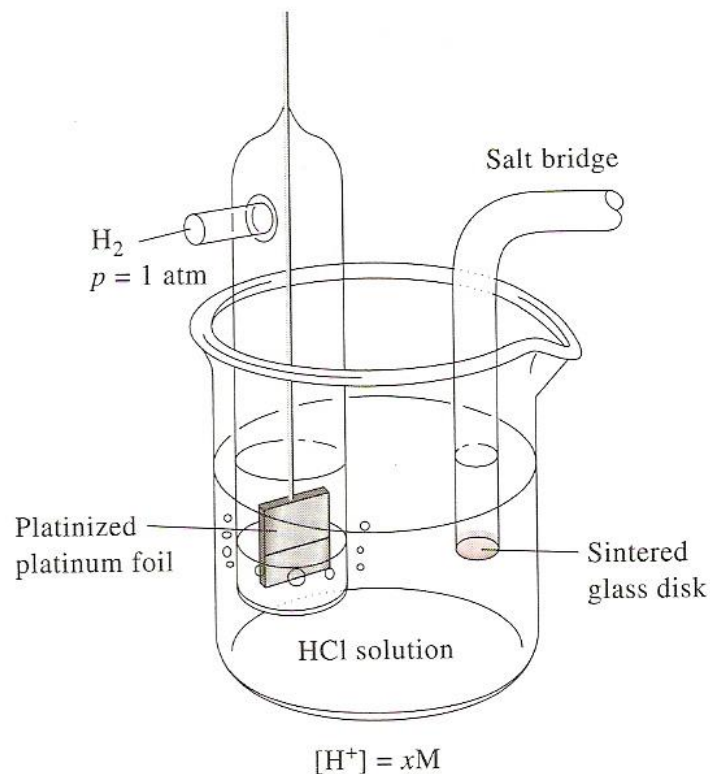
Eletrodo de referência

O eletrodo de referência ideal (1) é reversível e obedece à equação de Nernst, (2) mantém o potencial constante durante a medição e (3) retorna ao seu potencial original após ter sido submetido a correntes pequenas. Deve ser robusto e de fácil construção.

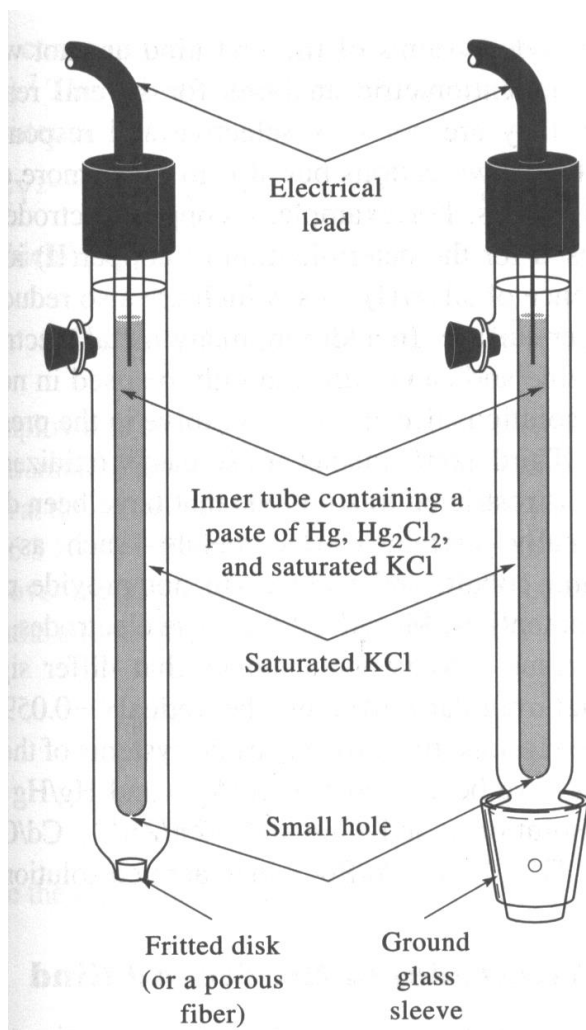
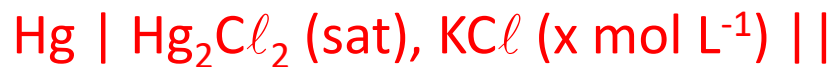
Por convenção, o eletrodo de referência é sempre tratado como sendo a semi-célula da esquerda em medidas potenciométricas.

Eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)

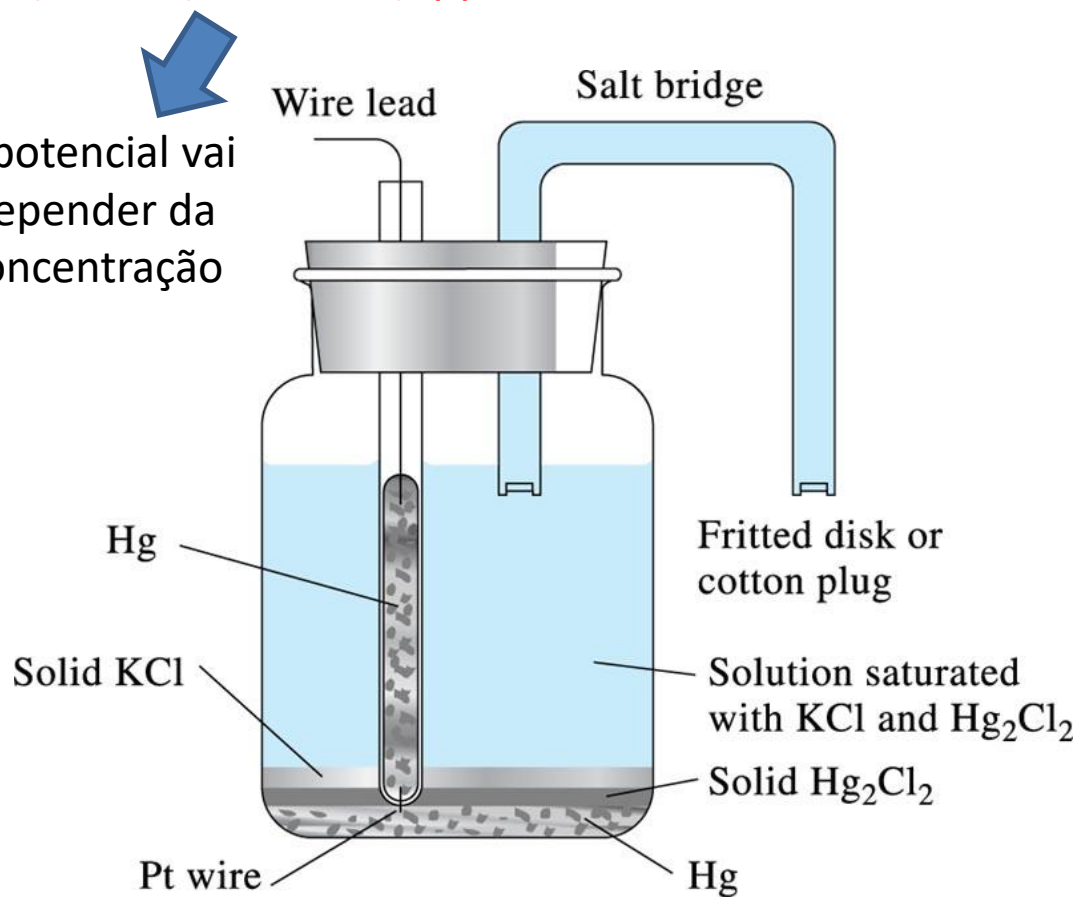
Potencial desse eletrodo foi associado a zero em todas as temperaturas por convenção.



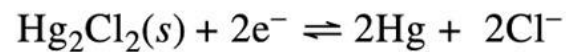
Eletrodo de calomelano



O potencial vai depender da concentração



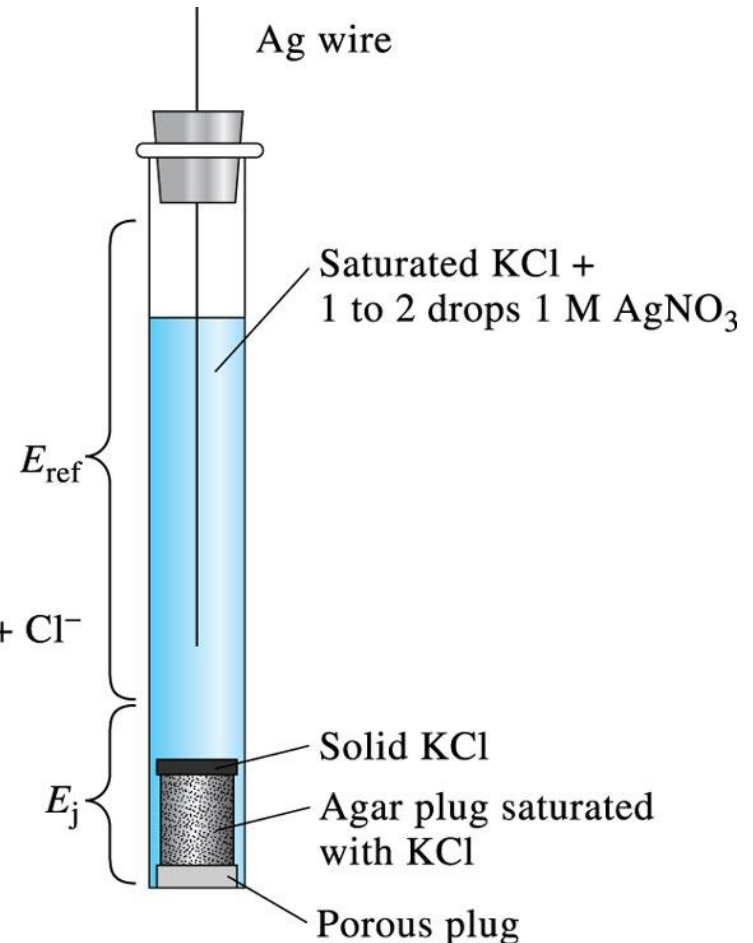
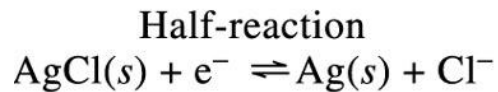
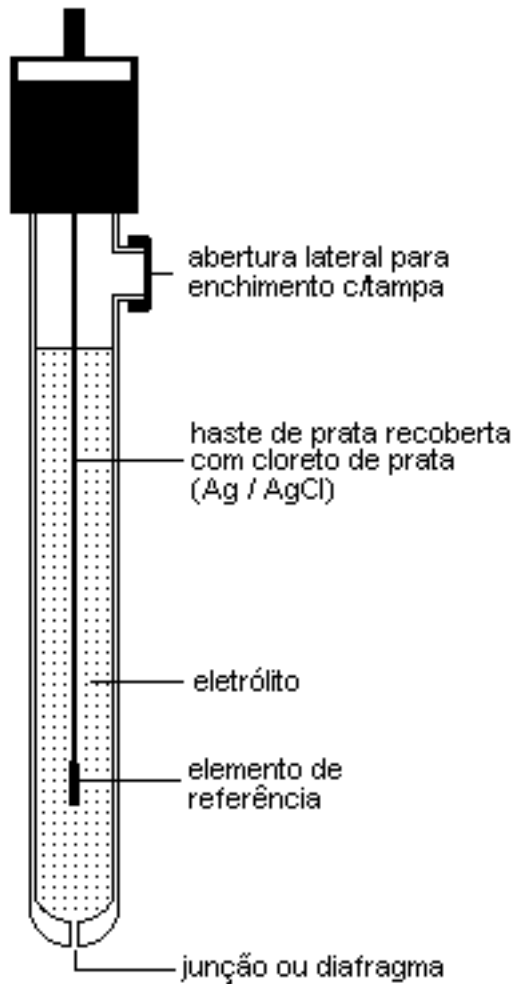
Half-reaction



Eletrodo de calomelano saturado (ECS)

- ✓ Largamente usado → facilmente preparado
- ✓ Desvantagem: potencial varia com a temperatura
- ✓ E (vs EPH) = 0,2444V (25°C)
- ✓ Medidores de pH e seletivos de íons
- ✓ Preocupação com contaminações → atualmente menos usado do que já foi no passado

Eletrodo de Ag/AgCl



Eletrodo de Ag/AgCl

- ✓ Preparado com solução saturada ou $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl
- ✓ Material poroso → responsável pelo contato com a solução do analito
- ✓ Pode ser utilizado até 60°C
- ✓ Íons mercúrio(II) reagem com um menor número de componentes presentes na amostra quando comparados com íons prata → podem provocar o entupimento do material poroso utilizado para fazer a junção entre o eletrodo e a solução do analito
- ✓ E (vs EPH) = $0,205 \text{ V}$ (KCl sat, 25°C)
- ✓ E (vs EPH) = $0,199 \text{ V}$ (KCl $3,5 \text{ mol L}^{-1}$, 25°C)

Cuidados no uso do eletrodo de referência

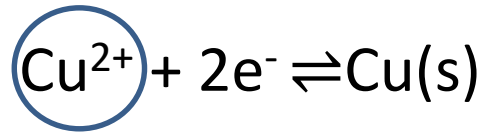
Quando os eletrodos de referência estão sendo utilizados é importante que o nível da solução interna esteja sempre acima da solução do analito, garantindo, desta forma, que não ocorra contaminação da solução do eletrodo e do material poroso da junção devido a possíveis reações.

Eletrodo indicador metálico

- ✓ É um eletrodo sensível à espécie iônica interessada
- ✓ Quando imerso na solução de estudo, responde assumindo um potencial que é função da atividade daquela espécie iônica.
- ✓ Muitos eletrodos usados em potenciometria apresentam respostas seletivas.
- ✓ São classificados como: eletrodos de primeira classe, eletrodos de segunda classe, eletrodos de terceira classe e eletrodos redox.

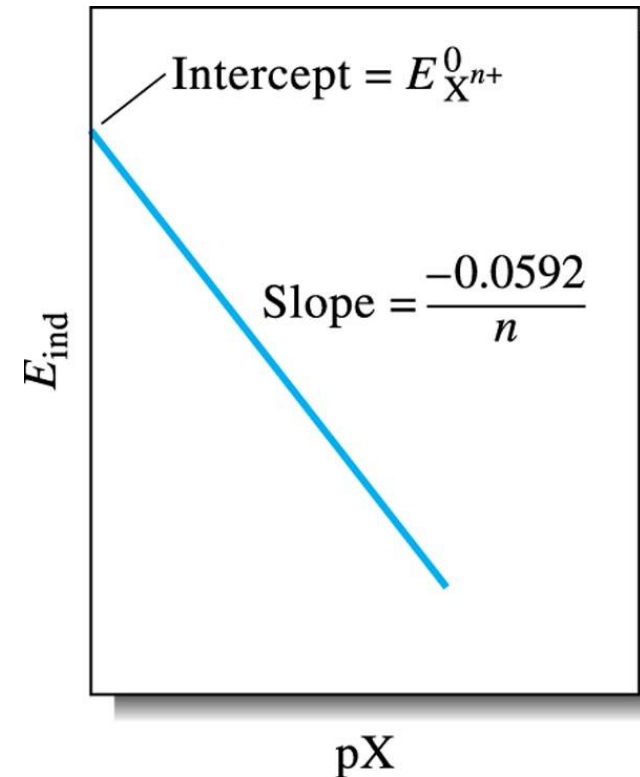
Eletrodo de primeira classe

Está em equilíbrio direto com o cátion derivado do metal do eletrodo



$$E_{ind} = E_{Cu^{2+}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$E_{ind} = E_{Cu^{2+}}^0 - \frac{0,0592}{2} pCu$$

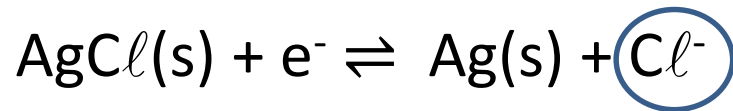


Limitações

- ✓ Não são muitos seletivos e não respondem somente para os seus cátions, mas também para outros cátions que são facilmente reduzidos.
- ✓ Alguns eletrodos de primeira classe só podem ser empregados em meio neutro ou básico porque eles se dissolvem na presença de ácidos (ex: Zn e Cd).
- ✓ Alguns metais são tão facilmente oxidados que seu uso restringe-se a soluções desaeradas.
- ✓ Certos metais duros (Fe, Cr, Co, Ni) não apresentam potencial reprodutível.

Eletrodo de segunda classe

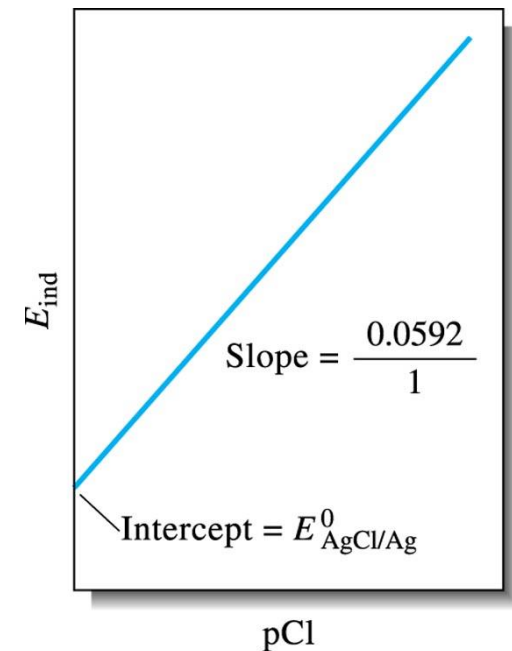
Responde à atividade com o qual o seu íon forme um precipitado ou um complexo estável



$$E^0 = 0,222 \text{ V}$$

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

$$E_{ind} = 0,222 + 0,0592 p\text{Cl}$$



EXERCÍCIO

A seguinte célula foi usada para determinação de $p\text{CrO}_4$:



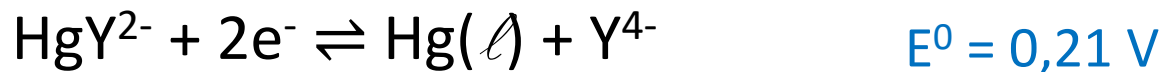
Calcule $p\text{CrO}_4$, se o potencial de célula for igual a $-0,386 \text{ V}$.

(Em cada caso assuma que as atividades são aproximadamente iguais às concentrações molares e que a temperatura é igual a 25°C , considere também potencial de junção desprezível)



Outro exemplo

Um importante eletrodo de segunda classe para medidas da atividade do EDTA é baseado na resposta de um eletrodo de mercúrio na presença de uma pequena concentração do complexo estável de EDTA com Hg(II).



$$E_{ind} = 0,21 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{a_{\text{Y}^{4-}}}{a_{\text{HgY}^{2-}}}$$

$$E_{ind} = K - \frac{0,0592}{2} \log a_{\text{Y}^{4-}} = K + \frac{0,0592}{2} pY$$

Eletrodo de terceira classe

Um eletrodo metálico pode, sob determinadas circunstâncias, ser construído para responder a um cátion distinto

Ex: um eletrodo de mercúrio para determinar cálcio



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

$$E_{ind} = K - \frac{0,0592}{2} \log a_{\text{Y}^{4-}}$$

$$E_{ind} = K - \frac{0,0592}{2} \log \frac{K_f a_{\text{CaY}^{2-}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}$$