



Princípios de Eletroquímica

O entendimento dos processos eletroquímicos é útil para aplicação e desenvolvimento de uma série de metodologias de análise, conhecidas como método eletroanalíticos (Ex: potenciometria, coulometria e voltametria).

Correntes em Células Eletroquímicas

Quando analisamos uma célula eletroquímica, podemos observar que o seu funcionamento depende do movimento de vários transportadores de cargas presentes nessa célula. Por exemplo, quando uma célula galvânica está em ciclo de descarga, conforme representado na Figura 1. Nesse sistema uma reação espontânea ocorre quando os eletrodos encontram-se conectados externamente por meio de um fio condutor. Os seguintes mecanismos são responsáveis pelo transporte de cargas (Q) através da célula, e assim da corrente elétrica:

1. O transporte é feito pelos elétrons em condutores sólidos como os eletrodos e o fio conector externo.

2. Para um condutor eletrolítico, ou seja, na solução, os ânions e os cátions são os transportadores de cargas. Quando o eletrodo de cobre sofre oxidação, libera íons cobre para a solução, liberando dois elétrons para o circuito externo. Como mostrado na Figura 1, os íons cobre formados movem-se para longe do eletrodo, para o corpo da solução, enquanto os ânions da solução (SO_4^{2-} e HSO_4^{2-}) migram em direção ao ânodo de cobre. Os íons prata da solução à direita se movem em direção ao eletrodo de prata, onde são reduzidos pela injeção de um elétron vindo do circuito externo, e os íons nitrato se movem para longe do eletrodo, na direção do corpo da solução. Na ponte salina, os íons cloreto migram para o compartimento do cobre e os íons potássio se movem na direção oposta para que não haja um desbalanço iônico.

3. A condução iônica da solução (condutor eletrolítico) é acoplada à condução eletrônica nos eletrodos (condutores sólidos) pela reação de redução no cátodo e pela reação de oxidação no ânodo.

Lembre-se a corrente elétrica (I) é definida como a variação de carga com o tempo:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$$

BOX 1 – Convenção de corrente

Por convenção, a corrente (I), tem um fluxo oposto ao da direção dos elétrons. Por convenção o fluxo positivo de corrente segue o mesmo sentido dos portadores de carga positivos.

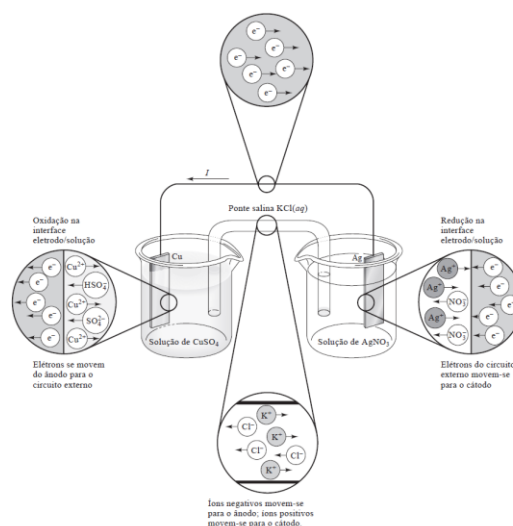


Figura 1. Movimento de carga em uma célula galvânica (Fonte: SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª edição Americana.* Ed. Thomson; São Paulo, 2007. Página 472).

POTENCIAIS DE ELETRODO

A diferença de potencial (d.d.p ou ΔE), também denominada de força eletromotriz (f.e.m) que se desenvolve entre os eletrodos da célula da Figura 1 é um parâmetro da tendência da reação em prosseguir a partir de um estado de não-equilíbrio para a condição de equilíbrio (potencial igual a zero). Dessa forma o potencial da célula (E_{cel}) está relacionado à energia livre da reação ΔG pela seguinte equação, essa equação é derivada da relação entre energia livre e trabalho elétrico:

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

Onde ΔG é a variação da energia livre da reação, n é o número de elétrons envolvidos no processo REDOX, F é a constante de Faraday (96485 C/mol_{elétron})

Com base na equação podemos avaliar a espontaneidade dos sistemas eletroquímicos. Portanto, se o valor medido de $E_{célula}$ for positivo, indica que a variação da energia livre da reação na direção que está sendo considerada deve ocorrer espontaneamente, tratando-se de uma célula galvânica. Por outro lado, se o $E_{célula}$ for negativo, a variação da energia livre é



Métodos instrumentais de Análise I

positiva e a reação na direção que está sendo considerada não é a reação espontânea da célula, logo se trata de uma célula eletrolítica.

Potenciais de Meia-célula

O potencial de uma célula como aquela mostrada na Figura 1 é a diferença entre dois potenciais de meia-célula ou de um eletrodo, um associado com a semirreação do eletrodo da direita (E_{direita}), o outro associado com a semi-reação do eletrodo da esquerda (E_{esquerda}). De acordo com a convenção de sinais da IUPAC, enquanto o potencial de junção líquida for desprezível, podemos escrever o potencial da célula $E_{\text{célula}}$ como:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}}$$

Ou

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}}$$

Lembrando, o potencial de um eletrodo não pode ser obtido de forma absoluta, e sim de forma relativa. Ou seja, a espontaneidade de uma reação dependerá da diferença entre os potenciais de dois materiais, avaliados a partir das duas semirreações em questão, pois para toda reação de redução deve existir uma reação complementar de oxidação, só assim o processo eletroquímico ocorre de forma completa.

O Eletrodo Padrão de Hidrogênio como Referência

Para que os dados de potencial de um eletrodo sejam úteis para diferentes aplicações, é necessário que haja um critério de comparação referenciado. Esse valor de potencial relativo do eletrodo é denominado de potencial padrão de redução (E°). Para obtenção desse valor devemos medir o potencial relativo do eletrodo em relação a uma meia-célula de referência, que deve ser de fácil construção, reversível e que apresente um comportamento altamente reproduzível, sendo essa a definição de um eletrodo de referência.

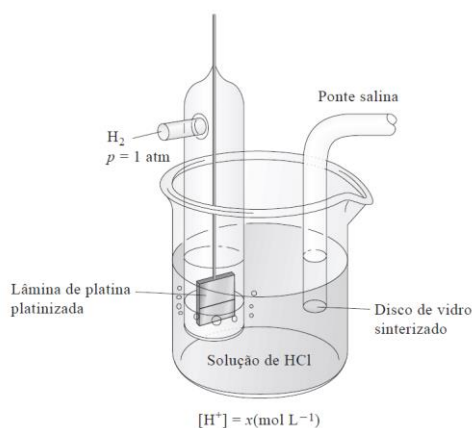
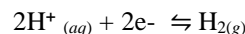


Figura 2. O eletrodo gasoso de hidrogênio (Fonte: SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª edição Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007. Página 477*)

Um eletrodo que preenche todos esses requisitos é o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH ou SHE do inglês – Standard Hydrogen Electrode), também denominado de eletrodo normal de hidrogênio (do inglês NHE - Normal Hydrogen Electrode).

A Figura 2 mostra como um eletrodo de hidrogênio é construído. Como o hidrogênio é gasoso na sua forma reduzida (H_2) é disperso em solução na sua forma oxidada (H^+), um metal condutor inerte como a platina é usado como eletrodo, apenas para condução de elétrons da semirreação envolvida.

Para o seu funcionamento o eletrodo de platina é imerso em uma solução aquosa ácida contendo íons hidrogênio com atividade constante e conhecida (pois o seu potencial deve ser conhecido). A solução é mantida saturada em hidrogênio borbulhando-se o gás sobre a superfície do eletrodo a uma pressão constante. A semi-reação responsável pelo potencial que se desenvolve nesse eletrodo é



Ou representado pelo diagrama de barras como:



O eletrodo de hidrogênio é classificado como um eletrodo reversível. O potencial de um eletrodo de hidrogênio é dependente da temperatura do sistema e das atividades do íon hidrogênio e do hidrogênio molecular na solução. A atividade do H_2 gasoso é por sua vez proporcional à pressão do gás que é usado para manter a solução saturada. Para o eletrodo padrão de hidrogênio, definimos as quantidades padrão de H_2 e H^+ , ou seja, a atividade dos íons hidrogênio é especificada como igual à unidade e a pressão parcial do gás é estabelecida como uma atmosfera.

BOX 2 – Estado Padrão

Para obter grandezas termodinâmicas de um sistema definimos condições de referência para uma dada substância. Por convenção quando a substância encontra-se no seu estado padrão é atribuída a atividade unitária. Para os gases, o estado padrão tem as propriedades de um gás ideal, mas sob uma atmosfera de pressão. Para os solutos presentes em soluções diluídas, o estado padrão é definido com base nas propriedades de uma solução infinitamente diluída, mas com concentração unitária. Portanto, para gases e soluções, são estados hipotéticos. Para os líquidos puros e solventes, o estado padrão são os verdadeiros e correspondem às substâncias puras sob temperatura e pressão definidas. O estado padrão de um sólido é um estado verdadeiro e representa o sólido puro em sua forma cristalina mais estável.

Por convenção, o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio é definido como tendo um valor de 0,000 V sob todas as temperaturas. Como consequência dessa convenção, qualquer potencial medido em um processo



Métodos instrumentais de Análise I

galvânico, consistindo em um EPH e algum outro eletrodo, será atribuído inteiramente ao outro eletrodo. Mas lembre-se o potencial medido continua sendo relativo, nesse caso apenas a referência que é igual a zero. Se o eletrodo que se deseja obter o potencial apresentar no sistema as quantidades padrões das suas espécies estaremos medindo o potencial padrão do eletrodo, por convenção definimos o potencial padrão do eletrodo sempre como uma reação de redução, ou seja, o EPH é sempre usado como ânodo da célula de medida. Por exemplo, se quisermos obter o potencial de um eletrodo de prata em contato com uma solução de Ag^+ construímos uma célula em que o eletrodo de prata é o cátodo e EPH é o ânodo, com isso teremos o seguinte potencial de célula:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{direita}} - E_{\text{esquerda}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{EPH}} = E_{\text{Ag}} - 0,000 = E_{\text{Ag}}$$

O termo potencial padrão é reservado exclusivamente para descrever semi-reações escritas como reduções. Não há objeção ao uso do termo “potencial de oxidação” para indicar um processo escrito no sentido oposto, mas não é apropriado se referir a esse potencial como um potencial de eletrodo. A partir dessa convenção podemos descrever o sinal do potencial padrão para um dado eletrodo. O sinal de um potencial de eletrodo é determinado pelo sinal da meia-célula em questão quando associada ao EPH. Quando a meia-célula de interesse exibe um potencial positivo *versus* o EPH, ela se comporta espontaneamente como o cátodo, sofrendo o processo de redução. Quando a meia-célula de interesse é negativa *versus* o EPH ela se comporta espontaneamente como o ânodo, ou seja, não apresenta uma tendência espontânea para reduzir.

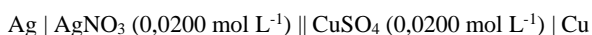
Potencial de Eletrodo e Equilíbrio

Se as espécies envolvidas no processo REDOX (reagentes e produtos) estão em seus estados padrão, o potencial da célula é denominado de potencial padrão da célula ($E^{\circ}_{\text{célula}}$). Uma vez que essa grandeza relaciona-se com a variação da energia livre padrão para uma reação, está diretamente relacionada à constante de equilíbrio pela seguinte equação:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{\text{célula}} = -RT \ln K$$

Onde R é a constante dos gases e T , a temperatura absoluta.

Quando medimos o potencial da célula em circuito-aberto, não há ocorrência de reação, e o que medimos é a tendência da reação ocorrer. Para uma célula construída com cobre e prata, conforme diagrama abaixo, a célula possuiria potencial de circuito-aberto igual a 0,412V.



Se o circuito for fechado e continuarmos medindo a corrente e o potencial dessa célula, veremos

que a corrente diminui exponencialmente com o tempo (Figura 3). Como exposto na Figura 3, quando o equilíbrio é alcançado (potencial igual a zero), não há corrente líquida na célula. A concentração de íons cobre no equilíbrio então é $0,0300 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto a concentração de íons prata diminui para $2,7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

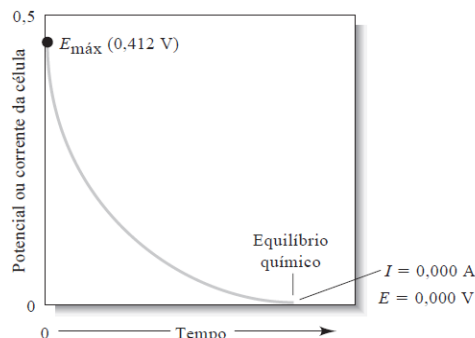
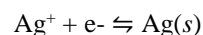


Figura 3 Potencial de uma célula galvânica da em função do tempo. (Fonte: SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª edição Americana.* Ed. Thomson; São Paulo, 2007. Página 475)

Efeito da Concentração Sobre os Potenciais de Eletrodo: a Equação de Nernst

Como vimos anteriormente, o potencial quando a célula atinge o equilíbrio é igual a zero, e temos nesse momento as concentrações de equilíbrio das espécies. Contudo, se desejamos determinar o potencial de um sistema fora do equilíbrio devemos levar em consideração a concentração das espécies fora do equilíbrio. Consideremos a semirreação abaixo:



Pelo princípio de Le Chatelier haverá uma maior tendência da reação ocorrer no sentido direto (redução) quanto maior for a concentração de prata(I) na solução. Dessa forma o potencial do eletrodo para esse processo também precisa tornar-se maior (mais positivo) à medida que a concentração de íons prata de uma solução aumenta.

Vamos avaliar essa idéia de forma quantitativa, para isso, considere a semi-reação genérica reversível:



Onde as letras maiúsculas representam as espécies participantes (átomos, moléculas ou íons), e^- representa os elétrons e as letras minúsculas em itálico indicam o coeficiente estequiométrico de cada espécie que aparece na semirreação. O potencial de eletrodo para esse processo é dado pela equação abaixo, que é derivada da relação entre equilíbrio e potencial:



Métodos instrumentais de Análise I

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

Onde:

E° é o potencial padrão de eletrodo, que é característico para cada semi-reação

R é a constante do gás ideal, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T é a temperatura, K

n é o número de mols de elétrons que aparecem na semi-reação para o processo de eletrodo, da maneira como escrito

F é a constante de Faraday $96485 \text{ C (coulombs)}$ por mol de elétrons

\ln é logaritmo natural que equivale a $2,303 \log$

Em homenagem ao químico alemão Walther Nernst, responsável pelo seu desenvolvimento, essa equação é conhecida como equação de Nernst.

Podemos fazer algumas substituições numéricas, como converter para o logaritmo na base 10 e especificar temperatura de 25°C (298 K), assim teremos a seguinte equação, mais comum, contudo lembre-se ela é aplicável para uma determinada temperatura:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Como já discutido anteriormente, as letras entre os colchetes representam as atividades das espécies, mas por conveniência podemos substituir as atividades pelas concentrações molares (soluções diluídas) e pela pressão parcial de gases (gases ideais) na maioria dos cálculos.

BOX 3: Consideração sobre a Equação de Nernst

Na equação de Nernst por conveniência substituímos as atividades por:

- Se a espécie participante for um soluto, $[x]$ será a concentração de x em mol por litro.
- Se a espécie for um gás, $[x]$ na equação será substituída por p_x , a pressão parcial de x em atmosferas.
- Se a espécie for um líquido puro, um sólido puro ou o solvente, sua atividade será unitária, e poderá ser omitido na equação.

Lembrando que a equação de Nernst pode ser usada para cálculo de potenciais de semirreações ou de potenciais de célula, envolvendo as duas semirreações da célula. Se houver outro equilíbrio no meio, além do equilíbrio REDOX, esse deve ser considerado no cálculo de potencial uma vez que alteram as concentrações das espécies no meio.

REFERÊNCIA

Esse material foi construído com base no texto de:

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8 ed. Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007.