

# **PRINCÍPIOS BÁSICOS DE** **ELECTROQUÍMICA**

Victor C. Diclescu

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química,  
Universidade de Coimbra

# INTRODUÇÃO

## Electroquímica

A electroquímica envolve o estudo dos fenómenos químicos associados à separação das cargas. Muitas vezes, esta separação de cargas leva à transferência de carga, que pode ocorrer homogeneamente em solução, ou heterogeneamente na superfície do eléctrodo.

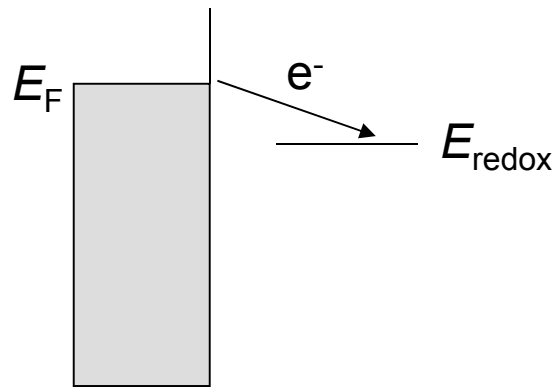
## **Metodos electroanalíticos**

Conductimétricos – a concentração de carga eléctrica é obtida através de medidas de resistência eléctrica da solução.

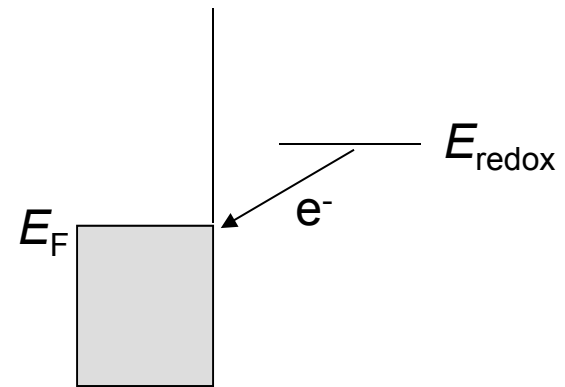
Potenciométricos – o potencial de equilíbrio de um eléctrodo é medido a corrente zero (eléctrodos de pH).

Amperométricos – aplicação de um potencial fixo que causa as reacções redox de algumas espécies e em consequência a passagem de corrente eléctrica (que é proporcional a concentração).

**Voltamétricos – a corrente é registada em função do potencial aplicado (várias espécies reagem em simultâneo).**



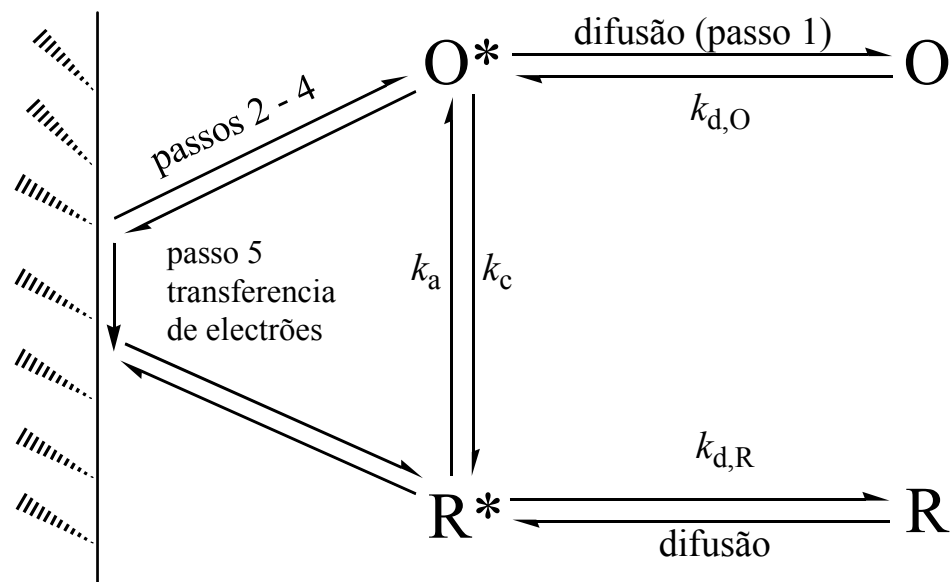
Redução  
Reacção catódica  
Potencial negativo



Oxidação  
Reacção anódica  
Potencial positivo

$$E_{eq} = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{O_i}^{\nu_i}}{\prod a_{R_i}^{\nu_i}}$$

## Esquema da transferência de electrão num eléctrodo



$k_d$  – o coeficiente de transferência de massa

$k_a$  e  $k_c$  – as constantes de velocidade de transferência de carga anódica e catódica

$$k_a = k_0 \exp [\alpha_a n F (E - E^{\theta'}) / RT]$$

$$k_c = k_0 \exp [-\alpha_c n F (E - E^{\theta'}) / RT]$$

$k_0$  é a constante de velocidade padrão

Passo 1 - difusão;

Passo 2 - rearranjo da atmosfera iónica;

Passo 3 – reorientação dos dipolos do solvente;

Passo 4 – alterações nas distâncias entre o ião central e os ligandos;

Passo 5 – transferência do electrão.

**$k_d \ll k_0$  – reacção reversível**

**$k_d \gg k_0$  reacção irreversível**

## Técnicas de voltametria

A voltametria consiste na medição da corrente que flui através do eléctrodo de trabalho em função de um potencial aplicado. A aplicação de um potencial a um eléctrodo origina uma: corrente faradaica,  $I_f$ , que está directamente relacionada a transferência de carga, e uma corrente capacitiva  $I_c$ , que é necessária para organizar as moléculas e os iões presentes na dupla camada do eléctrodo. A corrente total registada é:

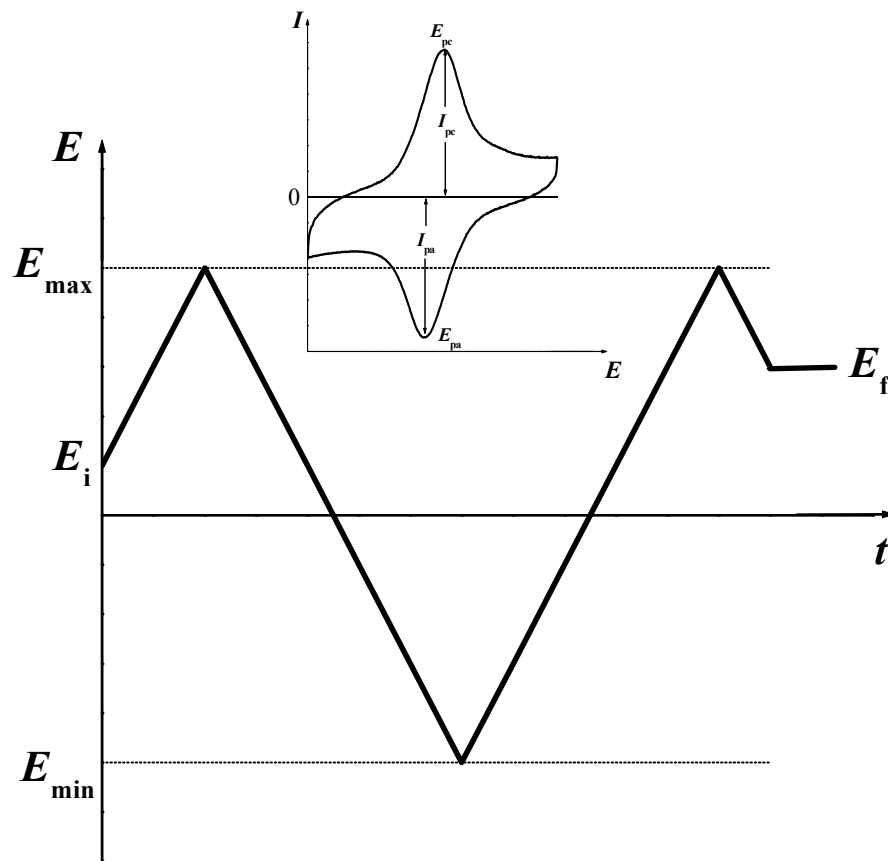
$$I_t = I_c + I_f$$

***métodos de varrimento cíclico de potencial***

***métodos de degrau e impulso***

# Voltametria cíclica (CV)

Nesta técnica, o potencial aplicado ao eléctrodo varia de forma linear a uma velocidade de varriamento constante,  $v = dE / dt$ , entre um potencial inicial ( $E_i$ ), e um potencial final ( $E_f$ ), previamente escolhidos



## Sistema reversível

$$I_{pa}(A) = 0.4463 (F^3/RT)^{1/2} n^{3/2} A [R]_{\infty} D_O^{1/2} v^{1/2}$$

---


$$I_p \sim v^{1/2}$$

$$E_p \text{ independente de } v$$

$$|E_p - E_{p/2}| = 56 / n \text{ mV}$$

$$E_{pa} - E_{pc} = 57 / n \text{ mV}$$

$$|I_{pa} / I_{pc}| = 1$$

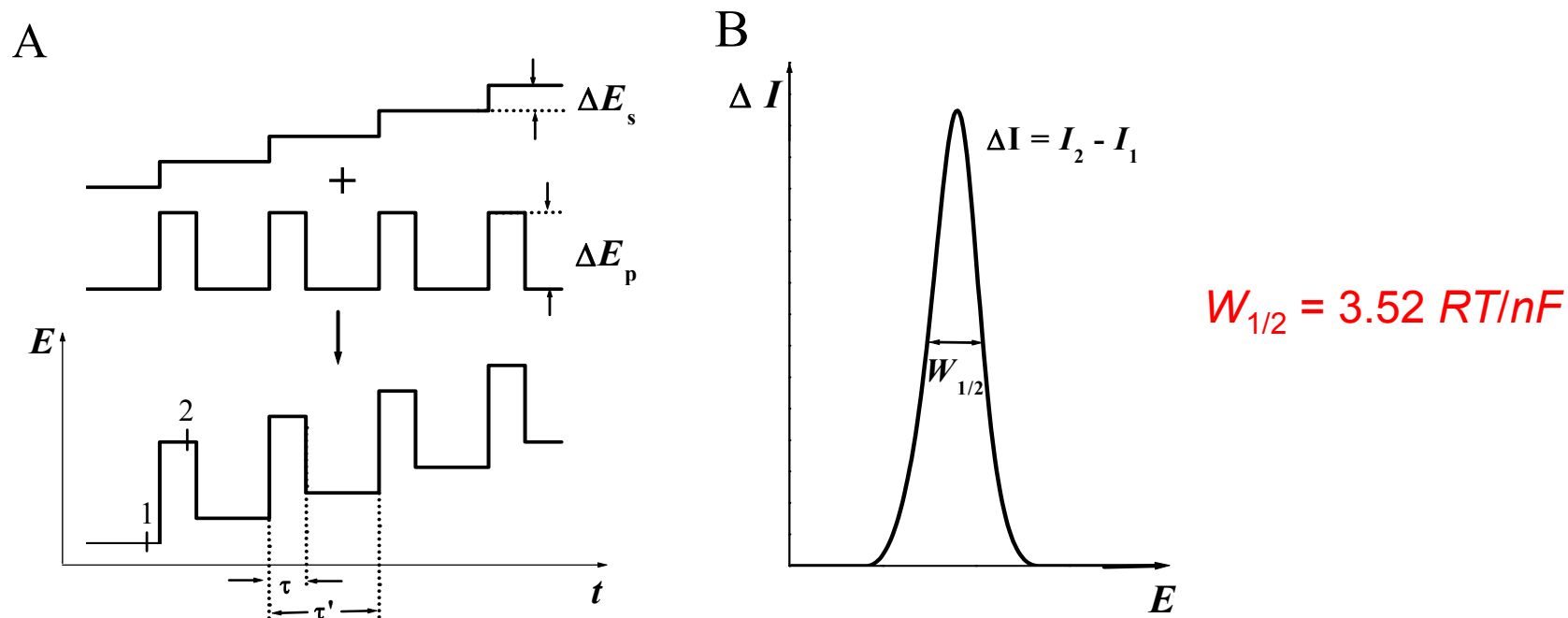

---

## Sistema irreversível

$$I_{pa}(A) = 0.4463 (F^3/RT)^{1/2} n (\alpha_c n')^{1/2} A [R]_{\infty} D_O^{1/2} v^{1/2}$$

## Voltametria de impulso diferencial (DPV)

DPV. **A)** Esquema de aplicação de potenciais; **B)** Resposta típica.



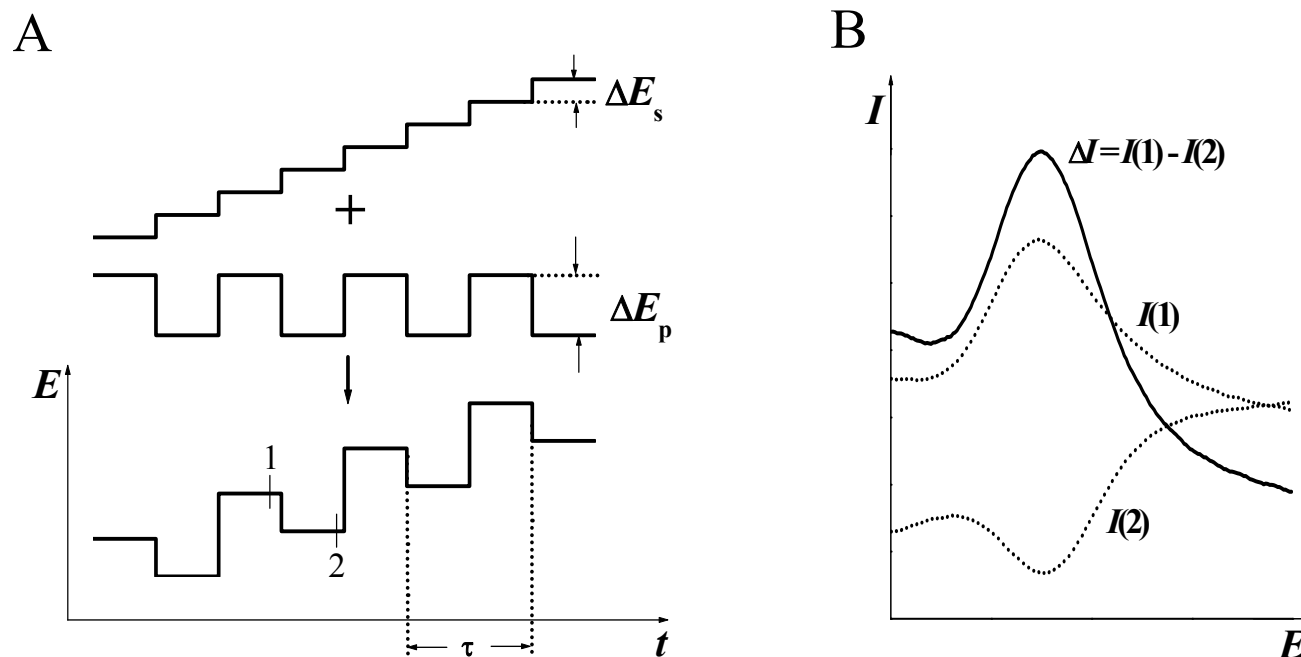
Em voltametria de impulso diferencial (DPV – “*Differential Puls Voltammetry*”) aplicam-se impulsos de potencial sucessivos com uma amplitude  $\Delta E_p$  (*amplitude de impulso*) em intervalos periódicos de tempo  $\tau$ , sobre uma rampa ou escada de potencial com degrau de  $\Delta E_s$ .

*velocidade de varrimento*  $v = \Delta E_s / t$



## Voltametria de onda quadrada (SWV)

SWV: **A)** Esquema de aplicação de potenciais; **B)** Resposta típica.



A forma de onda resulta da adição de uma onda quadrada de amplitude de impulso  $\Delta E_p$  a uma escada de potencial com degraus de amplitude  $\Delta E_s$  e com um período  $\tau$ . Devido à construção da onda, durante cada ciclo de frequência  $f = \tau^{-1}$

A amostragem da corrente é efectuada antes do fim de ambos os impulsos, positivo e negativo.

A corrente total ( $I_t$ ) corresponde à diferença entre a corrente registrada no final do impulso de potencial - corrente directa ( $I_f$ ), e a corrente registrada no final do impulso inverso - corrente inversa ( $I_b$ )

# RESULTADOS

## Voltametria Cíclica

1) Definir os parâmetros para o registo de voltamogramas

- Equilibration time 5s
- Number of scans 2
- Start potential -0.300 V
- First vertex potential +0.800 V
- Second vertex potential -0.300 V
- Scan rate (variable) 0.100 mV s<sup>-1</sup>

2) Registrar os voltamogramas

3) Variar a scan rate e a concentração

$$I_p \sim v^{1/2}$$

$E_p$  independente de  $v$

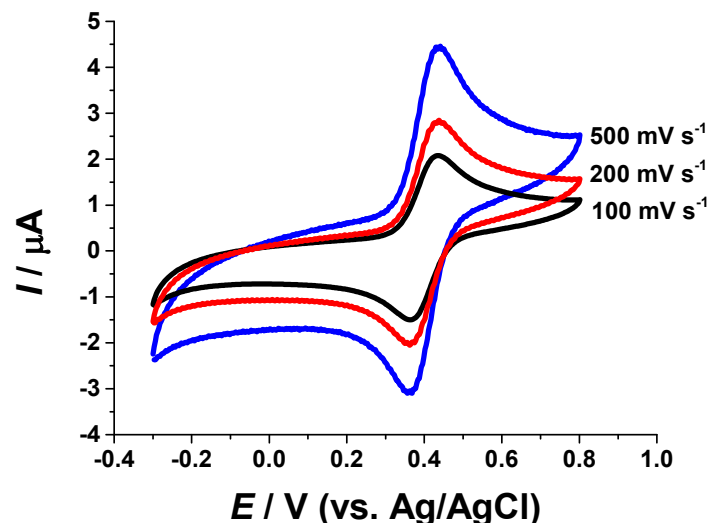
4) Verificar:

$$|E_p - E_{p/2}| = 56 / n \text{ mV}$$

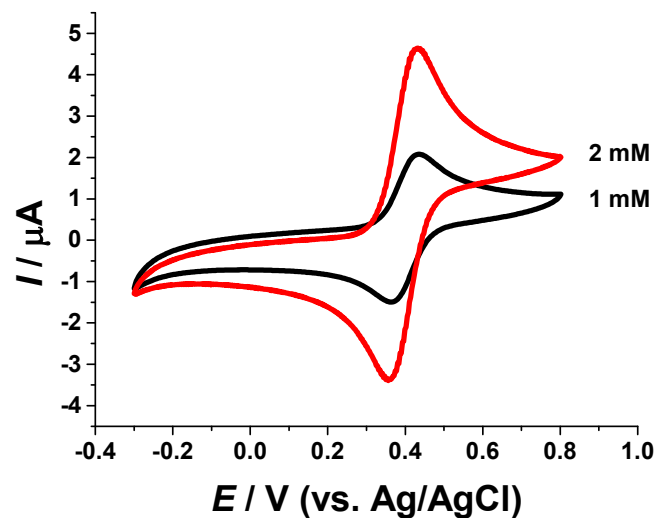
$$E_{pa} - E_{pc} = 57 / n \text{ mV}$$

$$|I_{pa} / I_{pc}| = 1$$

1 mM K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 100 mV s<sup>-1</sup>

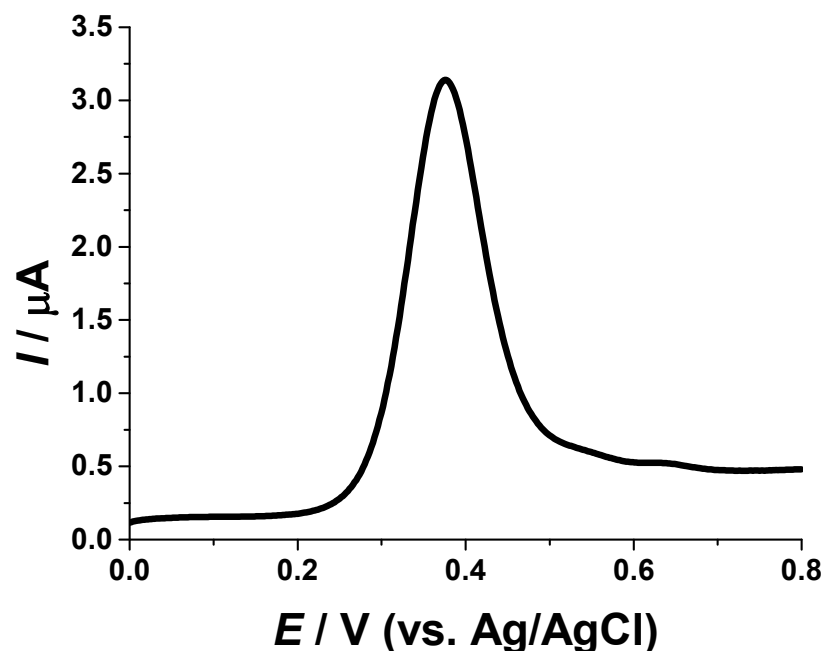


# Voltametria de impulso diferencial

1) Definir os parâmetros para o registo de voltamogramas

- Equilibration time 5s
- Modulation time 0.070 s
- Interval time 0.400 s
- Initial potential +0.000 V
- End potential +0.800 V
- Step potential 0.002 mV
- Modulation amplitude 0.050 mV
- Determinar scan rate 5 mV s<sup>-1</sup>

2 mM K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



2) Registrar os voltamogramas

3) Verificar  $W_{1/2} \sim 90$  mV para a transferência de 1 electrão

# Voltametria de onda quadrada

1) Definir os parâmetros para o registo de voltamogramas

- Equilibration time 5s
- Frequency (variable) 25 Hz
- Initial potential +0.000 V
- End potential +0.800 V
- Step potential 0.002 mV
- Amplitude 0.050 mV
- Determinar scan rate 50 mV s<sup>-1</sup>

2) Registrar os voltamogramas

3) Verificar a reversibilidade através das componentes de corrente  $I_t$ ,  $I_f$  e  $I_b$

4) Variar a frequência e consequentemente a scan rate

2 mM K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$f = 50$  Hz e  $\nu = 100$  mV s<sup>-1</sup>

