

Tópicos Avançados em Ciências – Química Inorgânica Avançada

Aula 02 – Eletroquímica

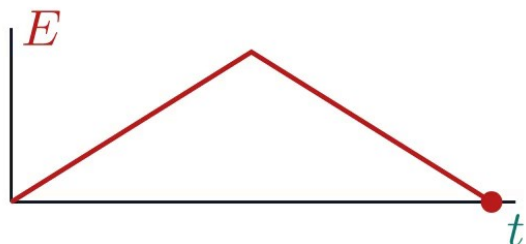
Transporte de massa: voltametria cíclica e disco rotatório

James Moraes de Almeida

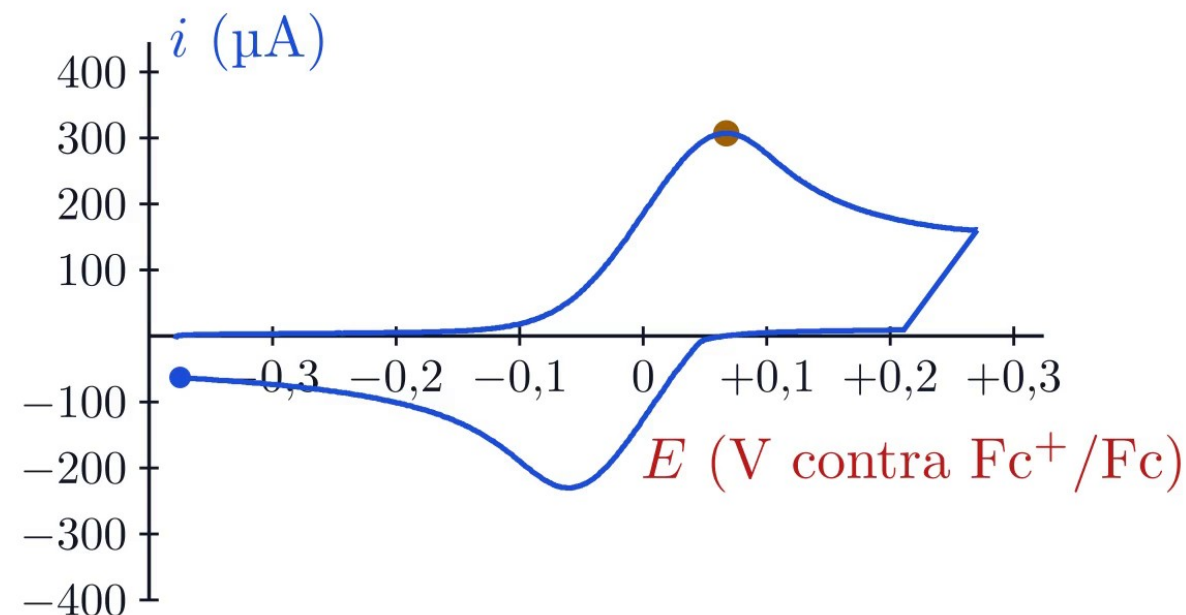


O enigma: o potencial sobe e a corrente cai

A corrente medida, enquanto o potencial sobe



- Até $-0,1$ V, quase nada.
- Perto de 0 V, sobe.
- Pico em $+0,07$ V.
- Depois, cai.
- Na volta, o mesmo.



A pergunta da aula

- O potencial sobe o tempo todo; a corrente passa por um pico e cai.

A pergunta da aula

- O potencial sobe o tempo todo; a corrente passa por um pico e cai.
- Na Aula 01, mais sobretensão era mais corrente.

A pergunta da aula

- O potencial sobe o tempo todo; a corrente passa por um pico e cai.
- Na Aula 01, mais sobretensão era mais corrente.
- A aula constrói, nesta ordem:

A pergunta da aula

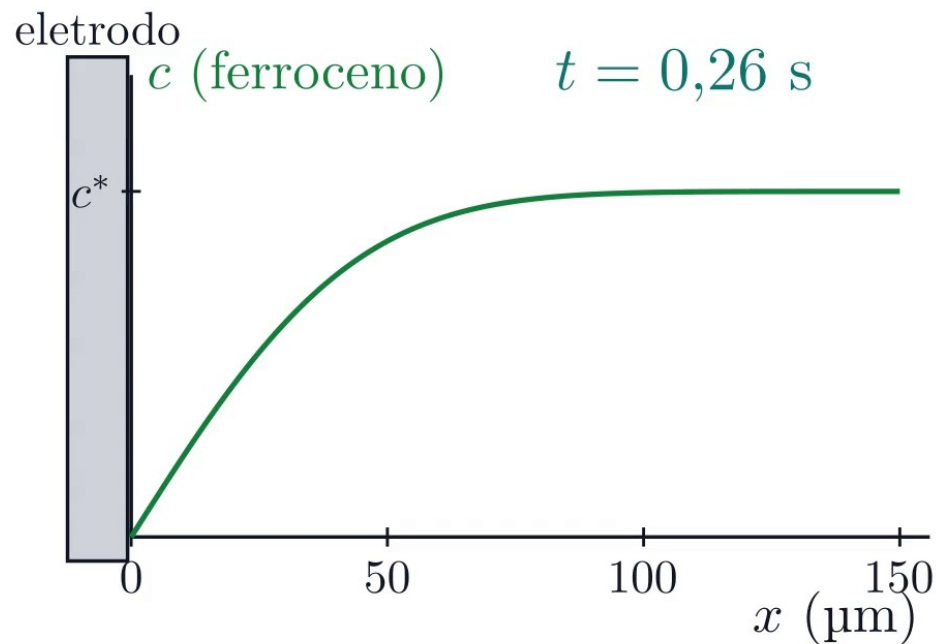
- O potencial sobe o tempo todo; a corrente passa por um pico e cai.
- Na Aula 01, mais sobretensão era mais corrente.
- A aula constrói, nesta ordem:
 - difusão e a camada de difusão;

A pergunta da aula

- O potencial sobe o tempo todo; a corrente passa por um pico e cai.
- Na Aula 01, mais sobretensão era mais corrente.
- A aula constrói, nesta ordem:
 - difusão e a camada de difusão;
 - o voltamograma: Nernst na superfície, Fick na solução;

- O potencial sobe o tempo todo; a corrente passa por um pico e cai.
- Na Aula 01, mais sobretensão era mais corrente.
- A aula constrói, nesta ordem:
 - difusão e a camada de difusão;
 - o voltamograma: Nernst na superfície, Fick na solução;
 - o disco rotatório: a camada fixada pela rotação.

Um salto de potencial



- O potencial salta: a superfície oxida todo ferroceno que chega, $c(0, t) = 0$.
- Solução das duas leis de Fick: um perfil que se espalha como $\sqrt{Dt}$.

- $J = -D \partial c / \partial x$

- $J = -D \partial c / \partial x$
- Primeira lei de Fick. Hipótese da aula: só a difusão move o ferroceno.

- $J = -D \partial c / \partial x$
- Primeira lei de Fick. Hipótese da aula: só a difusão move o ferroceno.
- $i = FAD(\partial c / \partial x)$ em $x = 0$

- $J = -D \partial c / \partial x$
- Primeira lei de Fick. Hipótese da aula: só a difusão move o ferroceno.
- $i = FAD(\partial c / \partial x)$ em $x = 0$
- A corrente é o fluxo na superfície; $i = jA$.

- $J = -D \partial c / \partial x$
- Primeira lei de Fick. Hipótese da aula: só a difusão move o ferroceno.
- $i = FAD(\partial c / \partial x)$ em $x = 0$
- A corrente é o fluxo na superfície; $i = jA$.
- Salto de potencial: $i = FAc^*(D/\pi t)^{1/2}$ (Cottrell). A camada $\delta = (\pi Dt)^{1/2}$ cresce; a corrente cai.

O ΔE_p de um par reversível

- Aqui a rampa inverte a 0,30 V de $E^{\circ'}$: picos a uns 29 mV de cada lado, $\Delta E_p = 2,25 RT/F$.
- Invertendo longe de $E^{\circ'}$: $2,22 RT/F$ exatos (Nicholson e Shain, 1964), 57 mV a 25 °C: o número do artigo.
- $\Delta E_p \approx 57 \text{ mV}$ é a marca de um par reversível.

- Nernst na superfície: $c_{\text{Ox}}(0)/c_{\text{Red}}(0) = \exp[F(E - E^{\circ'})/RT]$.

- Nernst na superfície: $c_{\text{Ox}}(0)/c_{\text{Red}}(0) = \exp[F(E - E^{\circ'})/RT]$.
 - $E^{\circ'}$, o potencial formal: a Nernst com concentrações; aqui 0 V, porque Fc^+/Fc é a própria referência.

- Nernst na superfície: $c_{\text{Ox}}(0)/c_{\text{Red}}(0) = \exp[F(E - E^{\circ'})/RT]$.
 - $E^{\circ'}$, o potencial formal: a Nernst com concentrações; aqui 0 V, porque Fc^+/Fc é a própria referência.
 - A corrente sobe enquanto a superfície esvazia; depois do pico, δ cresce e a corrente cai.

- Nernst na superfície: $c_{\text{Ox}}(0)/c_{\text{Red}}(0) = \exp[F(E - E^{\circ'})/RT]$.
 - $E^{\circ'}$, o potencial formal: a Nernst com concentrações; aqui 0 V, porque Fc^+/Fc é a própria referência.
 - A corrente sobe enquanto a superfície esvazia; depois do pico, δ cresce e a corrente cai.
 - $i_p = 0,446 FAc^*(FvD/RT)^{1/2}$

- Nernst na superfície: $c_{\text{Ox}}(0)/c_{\text{Red}}(0) = \exp[F(E - E^{\circ'})/RT]$.
 - $E^{\circ'}$, o potencial formal: a Nernst com concentrações; aqui 0 V, porque Fc^+/Fc é a própria referência.
 - A corrente sobe enquanto a superfície esvazia; depois do pico, δ cresce e a corrente cai.
 - $i_p = 0,446 FAc^*(FvD/RT)^{1/2}$
 - Randles–Ševčík: o 0,446 sai da simulação de Fick com Nernst.

- Nernst na superfície: $c_{\text{Ox}}(0)/c_{\text{Red}}(0) = \exp[F(E - E^{\circ'})/RT]$.
 - $E^{\circ'}$, o potencial formal: a Nernst com concentrações; aqui 0 V, porque Fc^+/Fc é a própria referência.
 - A corrente sobe enquanto a superfície esvazia; depois do pico, δ cresce e a corrente cai.
 - $i_p = 0,446 FAc^*(FvD/RT)^{1/2}$
 - Randles–Ševčík: o 0,446 sai da simulação de Fick com Nernst.
- Par reversível: separação dos picos $\Delta E_p = 2,22 RT/F$ (57 mV a 25 °C); potencial de meia-onda $E_{1/2} \approx E^{\circ'}$; $i_{pc}/i_{pa} = 1$, da linha de base.

- Nernst na superfície: $c_{\text{Ox}}(0)/c_{\text{Red}}(0) = \exp[F(E - E^{\circ'})/RT]$.
 - $E^{\circ'}$, o potencial formal: a Nernst com concentrações; aqui 0 V, porque Fc^+/Fc é a própria referência.
 - A corrente sobe enquanto a superfície esvazia; depois do pico, δ cresce e a corrente cai.
 - $i_p = 0,446 FAc^*(FvD/RT)^{1/2}$
 - Randles–Ševčík: o 0,446 sai da simulação de Fick com Nernst.
- Par reversível: separação dos picos $\Delta E_p = 2,22 RT/F$ (57 mV a 25 °C); potencial de meia-onda $E_{1/2} \approx E^{\circ'}$; $i_{pc}/i_{pa} = 1$, da linha de base.
 - ΔE_p acima de 57 mV: transferência lenta, ou queda ôhmica iR_u , que cresce com i e por isso com $\sqrt{v}$.

O que o artigo mede

- 1 mM de ferroceno em CH_3CN , 0,25 M de $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$; carbono vítreo de 3 mm; 303 K; v de 0,05 a 10 V/s.

O que o artigo mede



- 1 mM de ferroceno em CH_3CN , 0,25 M de $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$; carbono vítreo de 3 mm; 303 K; v de 0,05 a 10 V/s.
 - As figuras do SI põem a corrente catódica para cima; a aula desenha a oxidação positiva, como na Aula 01.

O que o artigo mede

- 1 mM de ferroceno em CH_3CN , 0,25 M de $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$; carbono vítreo de 3 mm; 303 K; v de 0,05 a 10 V/s.
 - As figuras do SI põem a corrente catódica para cima; a aula desenha a oxidação positiva, como na Aula 01.
 - Inclinações de i_p contra $\sqrt{v}$ (Fig. S4.1 do SI): 97,4 e 102,5 $\mu\text{A}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{V}^{-1/2}$; $D = 2,7$ e $2,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

O que o artigo mede

- 1 mM de ferroceno em CH_3CN , 0,25 M de $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$; carbono vítreo de 3 mm; 303 K; v de 0,05 a 10 V/s.
 - As figuras do SI põem a corrente catódica para cima; a aula desenha a oxidação positiva, como na Aula 01.
 - Inclinações de i_p contra $\sqrt{v}$ (Fig. S4.1 do SI): 97,4 e 102,5 $\mu\text{A}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{V}^{-1/2}$; $D = 2,7$ e $2,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.
 - Literatura (Wang e Compton, 2010): $D = 2,24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

A equação de Levich

- Bem acima de $E^{\circ'}$, $c(0) = 0$: a corrente é a maior que a camada deixa passar, $F A D c^* / \delta$.
- Com o δ de Levich:

$$i_L = F A \frac{D c^*}{\delta} = 0,620 F A D^{2/3} \nu^{-1/6} c^* \omega^{1/2}$$

- i_L : a corrente-limite do transporte.

- A convecção fixa a camada: $\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$. ν é a viscosidade cinemática; $\omega = 2\pi f$.

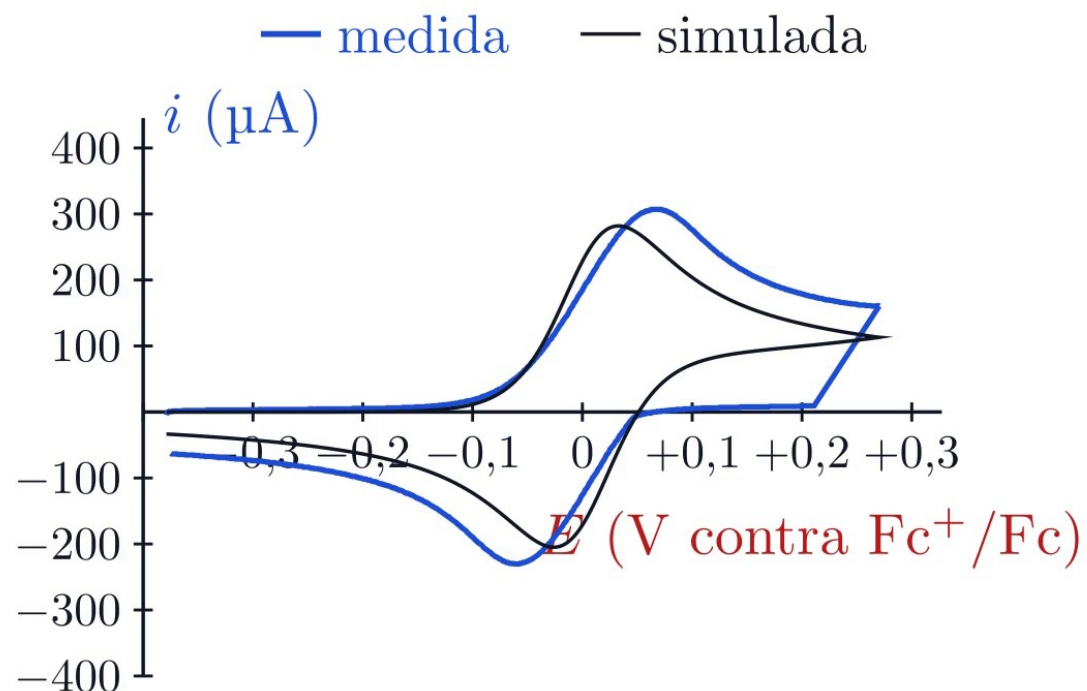
- A convecção fixa a camada: $\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$. ν é a viscosidade cinemática; $\omega = 2\pi f$.
 - $i_L = 0,620 FAD^{2/3} \nu^{-1/6} c^* \omega^{1/2}$

- A convecção fixa a camada: $\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$. ν é a viscosidade cinemática; $\omega = 2\pi f$.
 - $i_L = 0,620 FAD^{2/3} \nu^{-1/6} c^* \omega^{1/2}$
 - Levich: um patamar em vez de um pico.

- A convecção fixa a camada: $\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$. ν é a viscosidade cinemática; $\omega = 2\pi f$.
 - $i_L = 0,620 FAD^{2/3} \nu^{-1/6} c^* \omega^{1/2}$
 - Levich: um patamar em vez de um pico.
 - $1/i = 1/i_k + 1/i_L$

- A convecção fixa a camada: $\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$. ν é a viscosidade cinemática; $\omega = 2\pi f$.
 - $i_L = 0,620 FAD^{2/3} \nu^{-1/6} c^* \omega^{1/2}$
 - Levich: um patamar em vez de um pico.
 - $1/i = 1/i_k + 1/i_L$
 - Koutecký–Levich: o intercepto é i_k , a corrente cinética: Butler-Volmer com $c(0) = c^*$, sem transporte.

De volta ao enigma: a curva medida a 10 V/s



- Medida (Elgrishi et al., 2018) e simulada, sem ajuste.
- Mesma forma; pico a 9 %: 282 contra 307 μA .
- $E_{1/2}$ medido: +0,004 V, o zero da escala.

A inclinação, em número

- A previsão de Randles–Ševčík, sem voltamograma: $0,446 FAc^*(FD/RT)^{1/2}$
com o D da literatura: $89,1 \mu A \cdot s^{1/2} \cdot V^{-1/2}$.

A inclinação, em número

- A previsão de Randles–Ševčík, sem voltamograma: $0,446 FAc^*(FD/RT)^{1/2}$ com o D da literatura: $89,1 \mu A \cdot s^{1/2} \cdot V^{-1/2}$.
- Os oito picos medidos (Fig. S4.1 do SI): 97,4 e 102,5 $\mu A \cdot s^{1/2} \cdot V^{-1/2}$. Retas pela origem: é difusão.

A inclinação, em número

- A previsão de Randles–Ševčík, sem voltamograma: $0,446 FAc^*(FD/RT)^{1/2}$ com o D da literatura: $89,1 \mu A \cdot s^{1/2} \cdot V^{-1/2}$.
- Os oito picos medidos (Fig. S4.1 do SI): 97,4 e 102,5 $\mu A \cdot s^{1/2} \cdot V^{-1/2}$. Retas pela origem: é difusão.
 - 9 % e 15 % acima; causas, as do SI: concentração, área, queda ôhmica.

A inclinação, em número

- A previsão de Randles–Ševčík, sem voltamograma: $0,446 \text{ FAc}^*(\text{FD}/\text{RT})^{1/2}$ com o D da literatura: $89,1 \mu\text{A}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{V}^{-1/2}$.
- Os oito picos medidos (Fig. S4.1 do SI): 97,4 e 102,5 $\mu\text{A}\cdot\text{s}^{1/2}\cdot\text{V}^{-1/2}$. Retas pela origem: é difusão.
 - 9 % e 15 % acima; causas, as do SI: concentração, área, queda ôhmica.
- A 10 V/s a simulação dá a forma e o pico; ΔE_p não: 128 mV contra 58 mV.

A inclinação, em número

- A previsão de Randles–Ševčík, sem voltamograma: $0,446 FAc^*(FD/RT)^{1/2}$ com o D da literatura: $89,1 \mu A \cdot s^{1/2} \cdot V^{-1/2}$.
- Os oito picos medidos (Fig. S4.1 do SI): 97,4 e 102,5 $\mu A \cdot s^{1/2} \cdot V^{-1/2}$. Retas pela origem: é difusão.
 - 9 % e 15 % acima; causas, as do SI: concentração, área, queda ôhmica.
- A 10 V/s a simulação dá a forma e o pico; ΔE_p não: 128 mV contra 58 mV.
 - R_u não muda com v ; i_p vai de 32 a 307 μA : por isso iR_u só aparece nas varreduras rápidas, mesmo com 0,25 M de eletrólito (SI, Módulo 3).

A inclinação, em número

- A previsão de Randles–Ševčík, sem voltamograma: $0,446 FAc^*(FD/RT)^{1/2}$ com o D da literatura: $89,1 \mu A \cdot s^{1/2} \cdot V^{-1/2}$.
- Os oito picos medidos (Fig. S4.1 do SI): 97,4 e 102,5 $\mu A \cdot s^{1/2} \cdot V^{-1/2}$. Retas pela origem: é difusão.
 - 9 % e 15 % acima; causas, as do SI: concentração, área, queda ôhmica.
- A 10 V/s a simulação dá a forma e o pico; ΔE_p não: 128 mV contra 58 mV.
 - R_u não muda com v ; i_p vai de 32 a 307 μA : por isso iR_u só aparece nas varreduras rápidas, mesmo com 0,25 M de eletrólito (SI, Módulo 3).
 - R_u aparente: $70 \text{ mV} / (2 \times 307 \mu A) \approx 114 \Omega$ (215 Ω no SI, com 50 mM). É um teto: transferência finita também alarga ΔE_p .

- N. Elgrishi et al., “A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry”, J. Chem. Educ. 95, 197 (2018), doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361. Acesso aberto, com Material Suplementar.

- Notebook “Atividade em Python - Aula 02”. Formativa, sem nota.

- Notebook “Atividade em Python - Aula 02”. Formativa, sem nota.
 - O voltamograma por diferenças finitas: o 0,446 saindo da simulação.

- Notebook “Atividade em Python - Aula 02”. Formativa, sem nota.
 - O voltamograma por diferenças finitas: o 0,446 saindo da simulação.
 - A reta de i_p contra $\sqrt{v}$ com os picos digitalizados.

- Notebook “Atividade em Python - Aula 02”. Formativa, sem nota.
 - O voltamograma por diferenças finitas: o 0,446 saindo da simulação.
 - A reta de i_p contra $\sqrt{v}$ com os picos digitalizados.
 - Levich e Koutecký–Levich num conjunto fornecido e simulado.

OBRIGADO

James Moraes de Almeida
james.almeida@ilum.cnpem.br

ilum.cnpem.br