

Dinâmica da transferência de elétrons: reações em eletrodos

Velocidade de reação nos eletrodos

A velocidade de reação nos eletrodos de uma pilha determina o fluxo de corrente no eletrodo.

É representada pela equação de Tafel:

$$\ln j = \ln j_0 + (1-\alpha)f\eta \quad \text{ou} \quad \Delta V = A \ln(i/i_0)$$

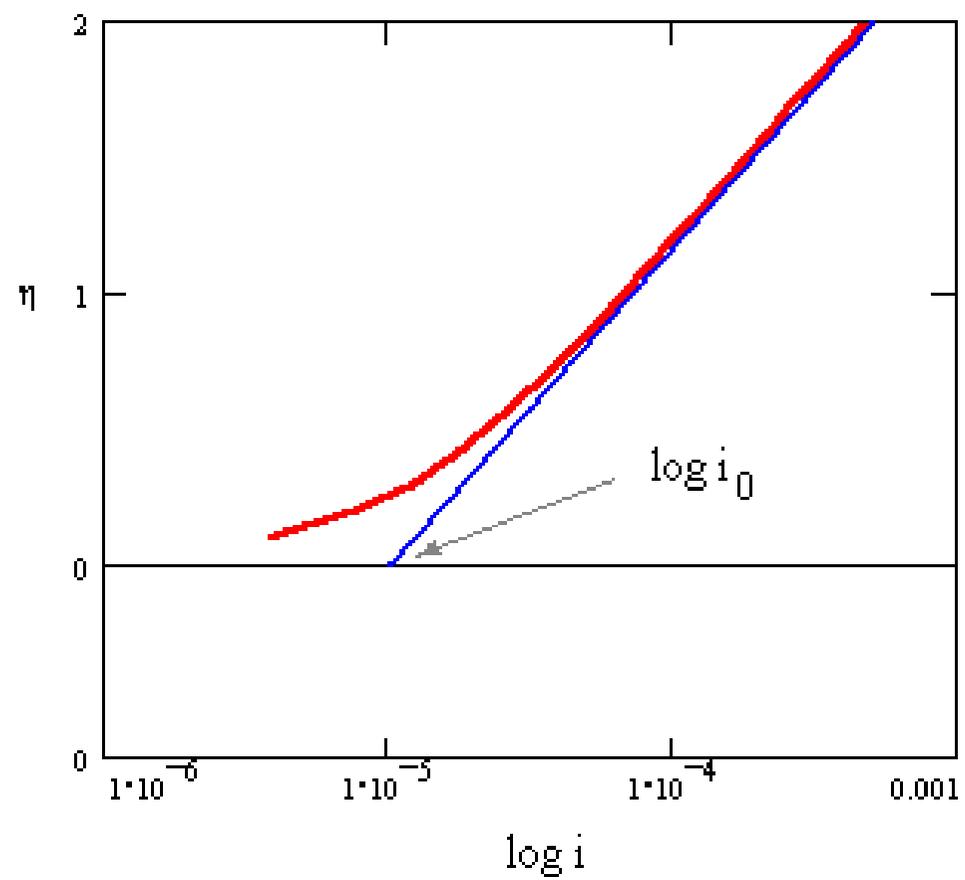
$\Delta V, \eta$: sobretensão; $f=F/RT$;

α =coeficiente de transferência; A = coeficiente de Tafel

i, j : corrente ou densidade de corrente;

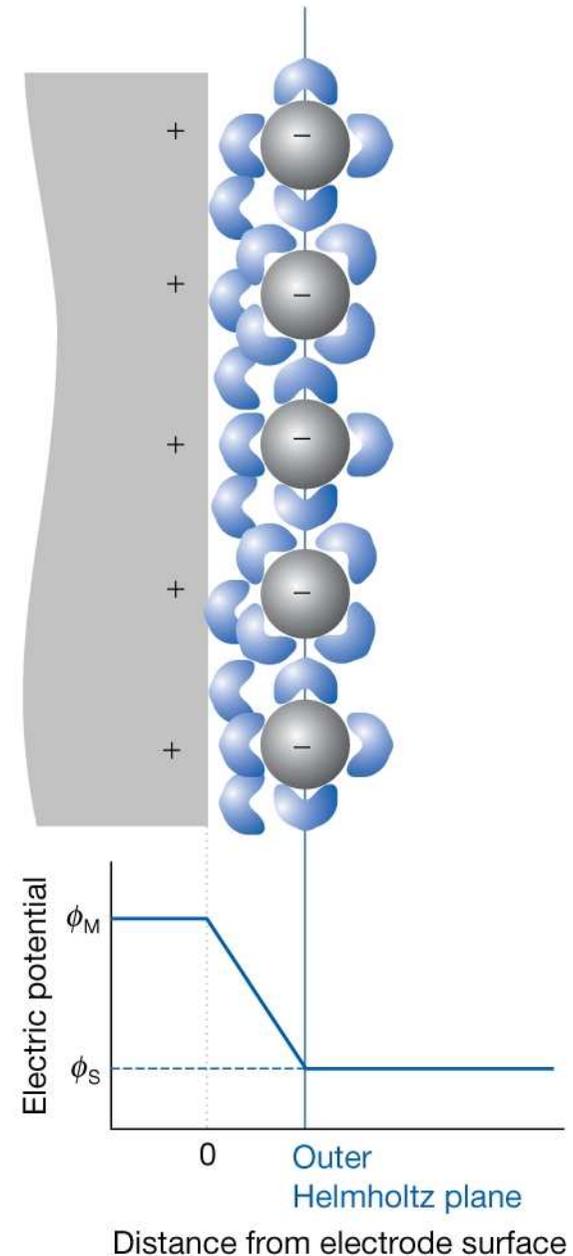
i_0, j_0 : corrente ou densidade de corrente quiescente.

Curva de Tafel: $\log j$ vs. η ou $\ln I$ vs. ΔV



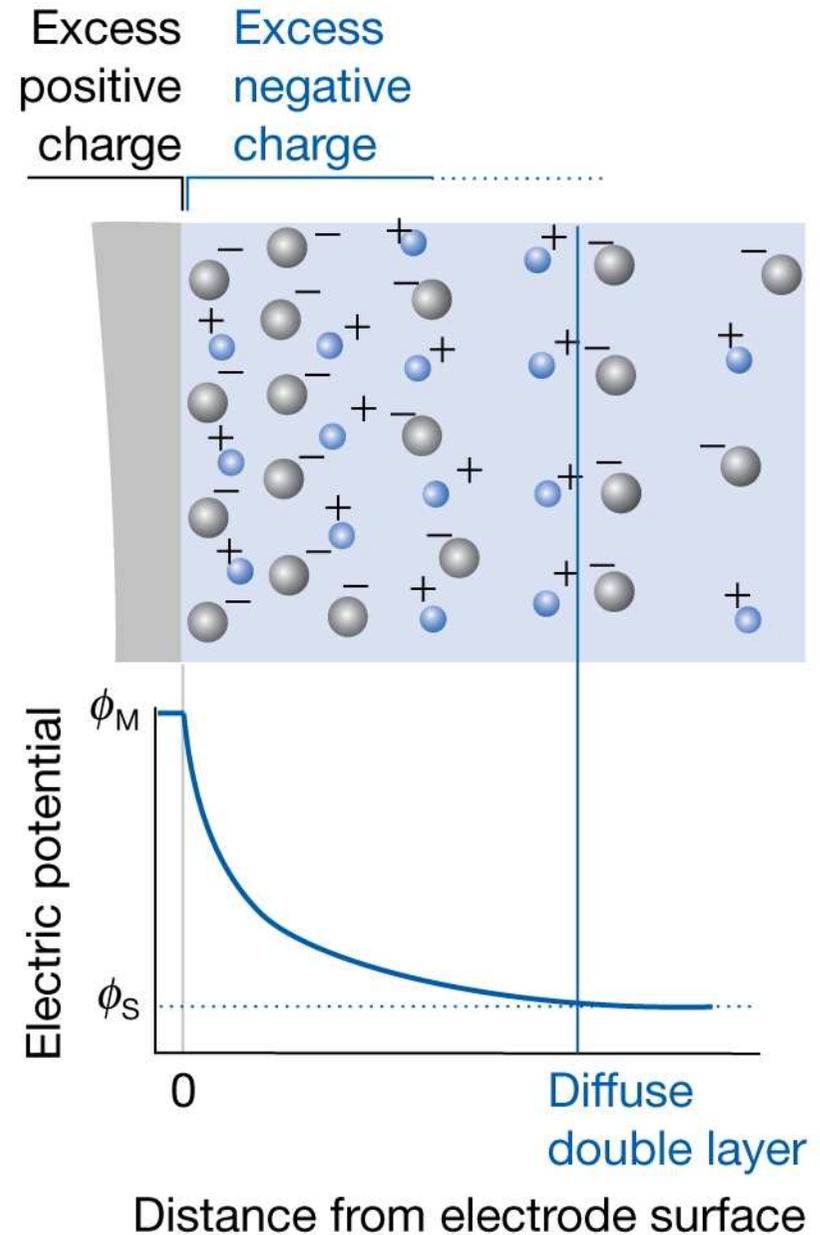
Dupla camada elétrica: onde tudo acontece

- Modelo mais simples:
- Superfície do eletrodo + plano externo de Helmholtz (PEH): íons mais camada de solvatação
- Vale quando a camada externa é rígida (atração supera a agitação térmica)



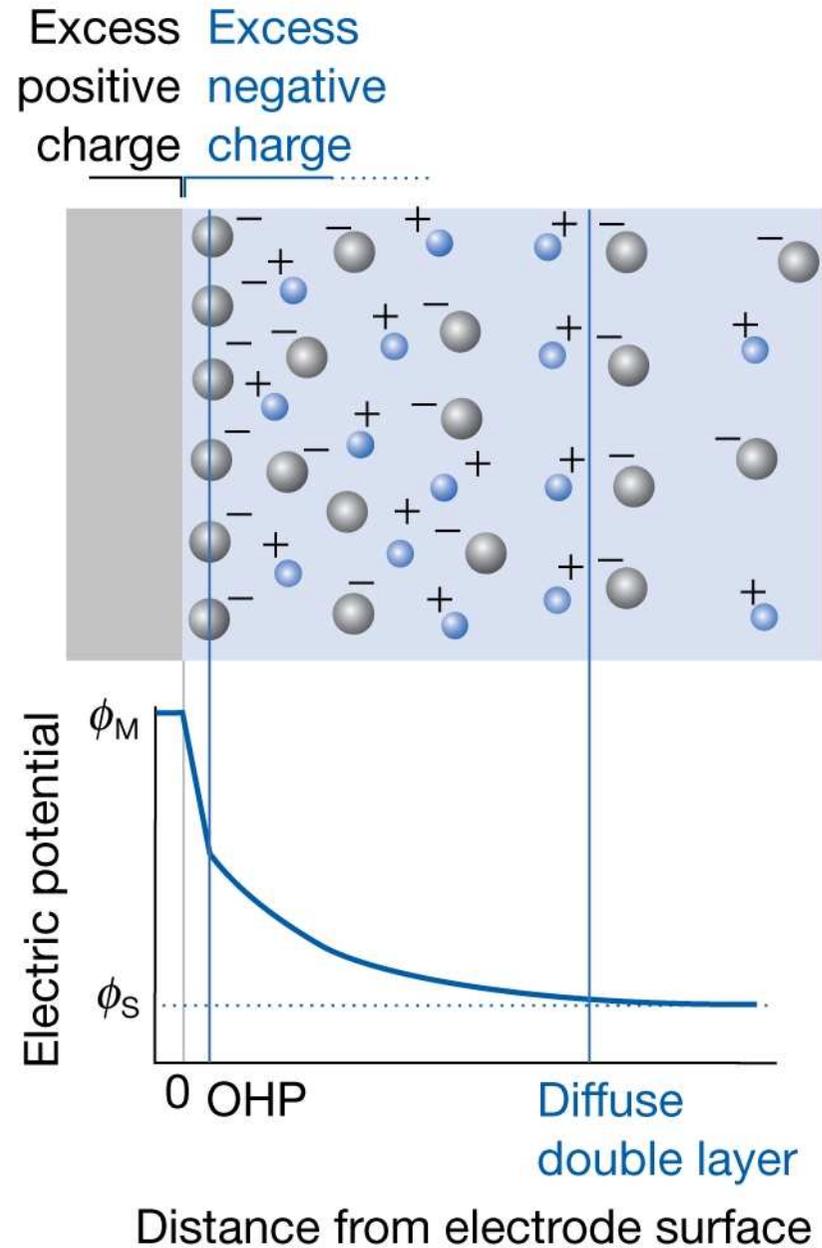
Dupla camada elétrica

- Modelo de Gouy-Chapman:
- Superfície do eletrodo + atmosfera difusa de contra-íons (como em DH).
- O potencial varia gradualmente, no líquido.

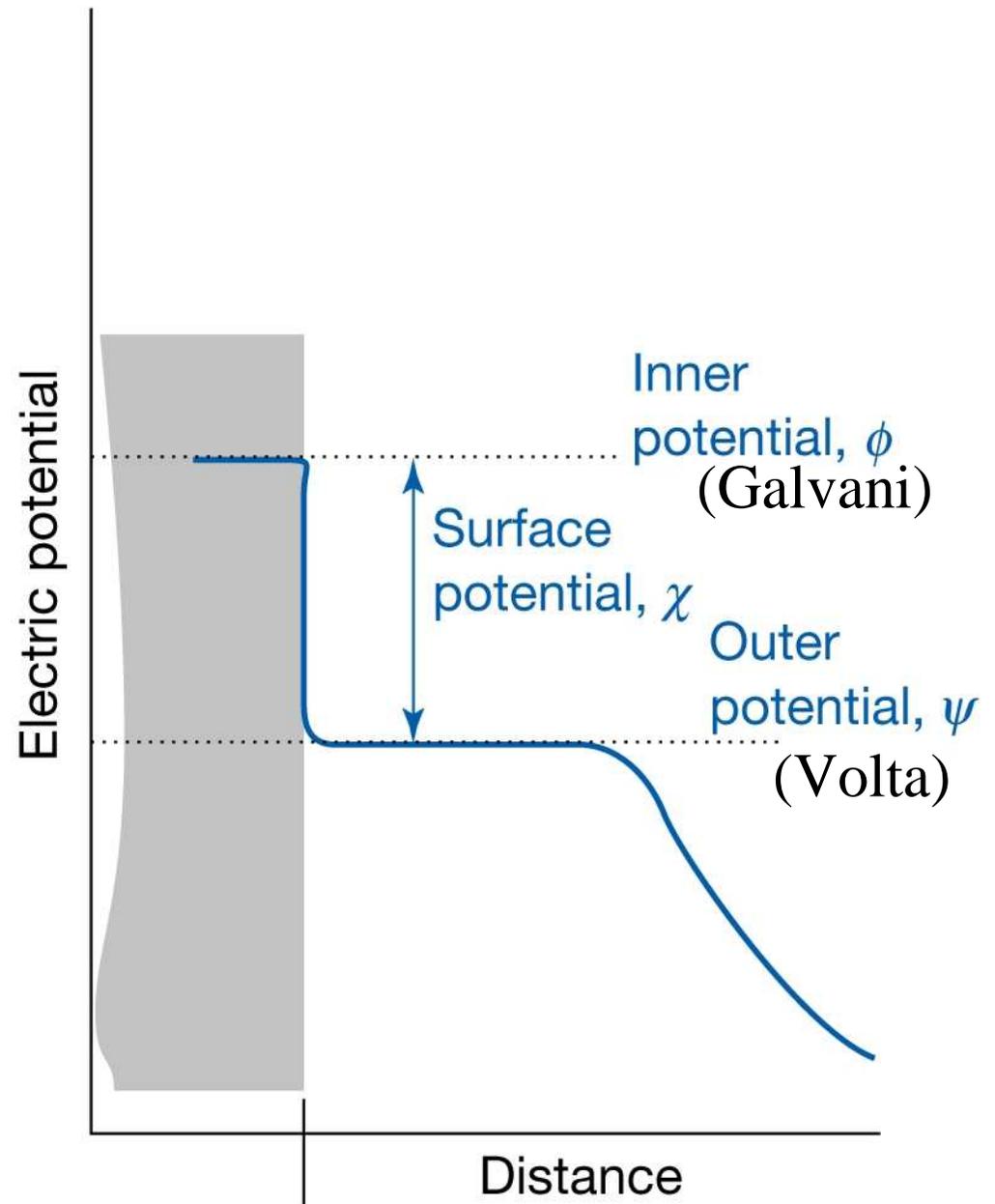


Dupla camada elétrica

- Modelo de Stern:
- Uma camada firmemente ligada ao eletrodo, seguida por uma camada difusa de contra-íons.
- O potencial varia abruptamente até o PEH (OHP), depois gradualmente, no líquido.

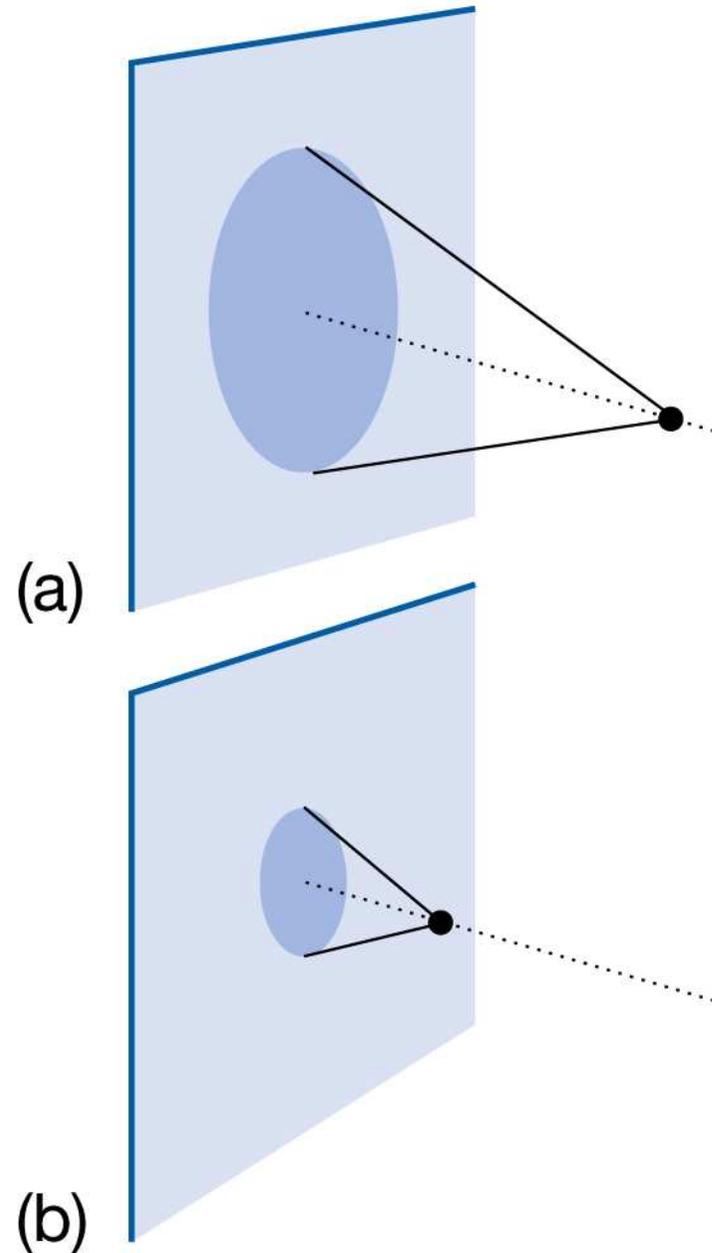


- Em uma pilha, a diferença entre os potenciais dos dois eletrodos é a diferença entre os potenciais de Galvani de cada eletrodo.



Potencial vs. distância

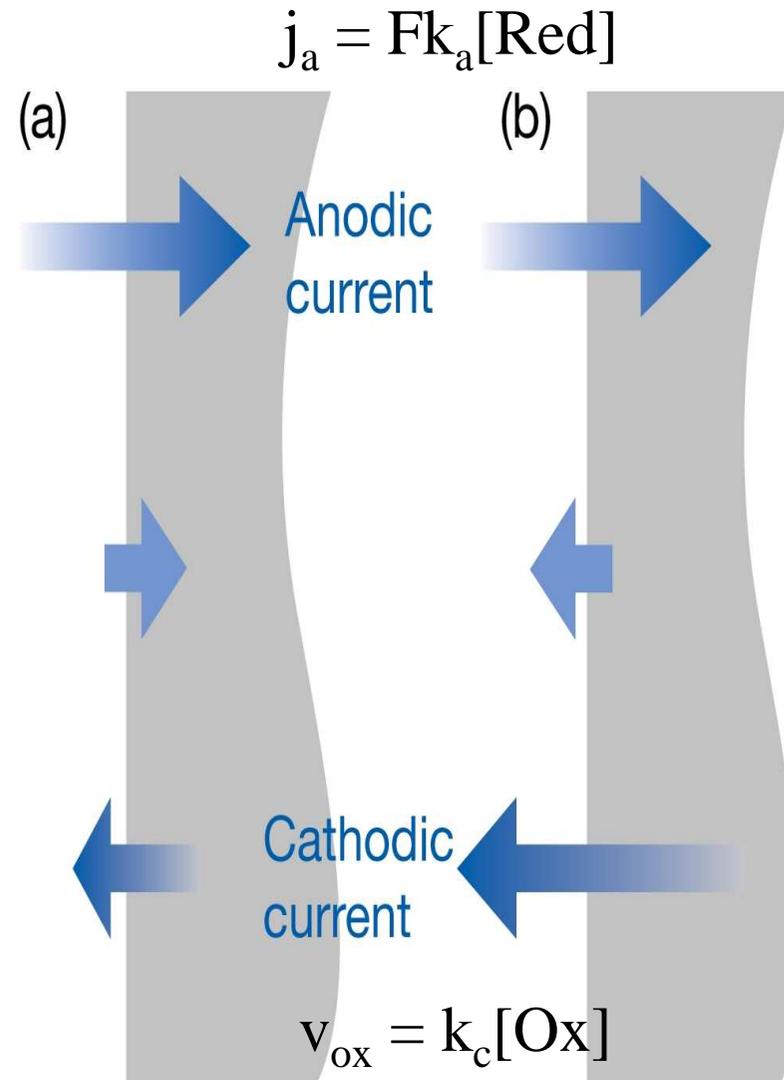
- Próximo à superfície, o potencial varia pouco com a distância.
- ...devido à mudança na área de interação.



Corrente na pilha

- Depende da cinética das reações nos eletrodos.
- Velocidade = fluxo de produtos = quantidade de material/(A.t)
- Fluxo = $k[\text{espécie ativa}]$
- $v_c = k_c[\text{Ox}]$ e $v_{\text{red}} = k_a[\text{Red}]$
- Fluxo de elétrons (reações de transferência de 1 elétron):
$$-j_c = Fk_c[\text{Ox}] \quad \text{e} \quad j_a = Fk_a[\text{Red}]$$
- Densidade de corrente líquida: $j = j_a - j_c$

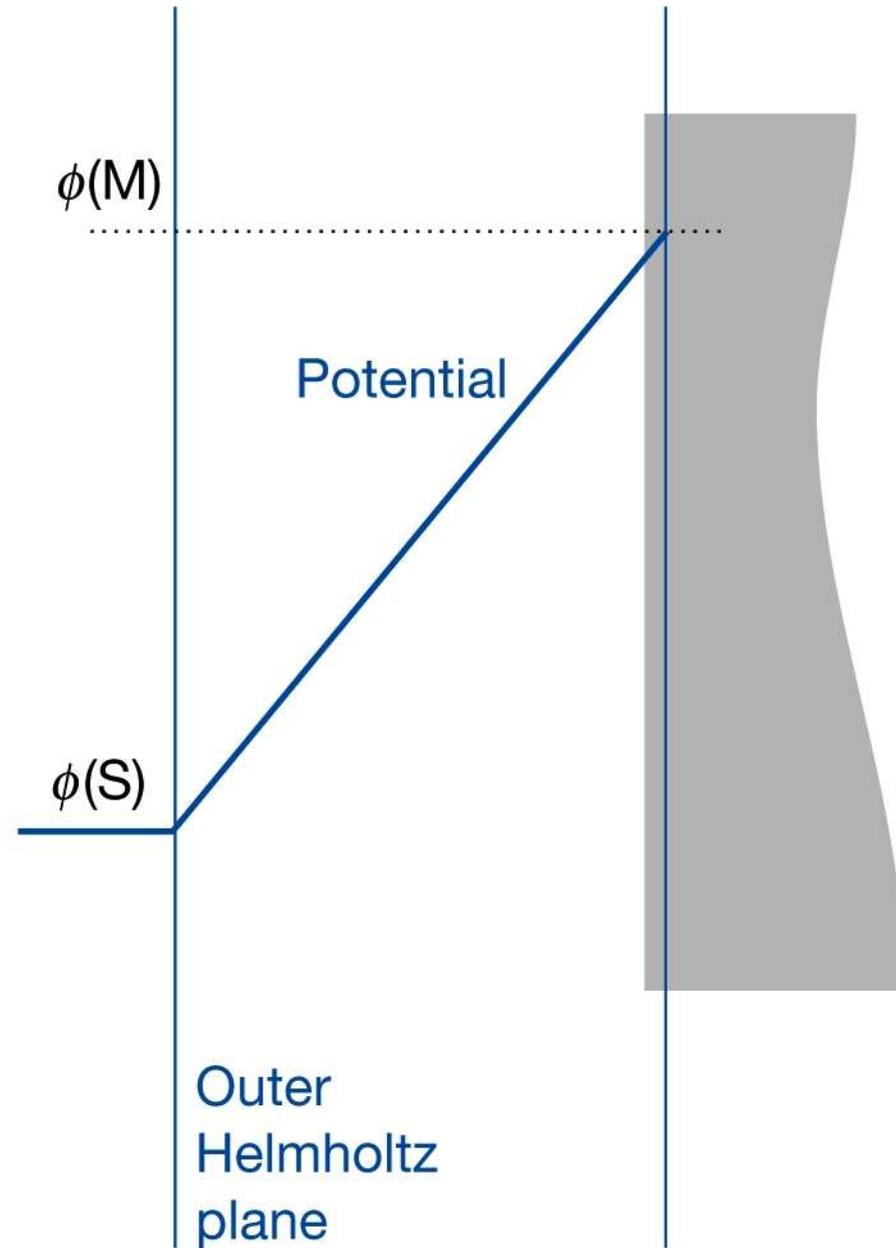
- Quando a corrente anódica predomina, o processo global é uma **oxidação**.
- Quando a corrente catódica predomina, o processo global é uma **redução**.



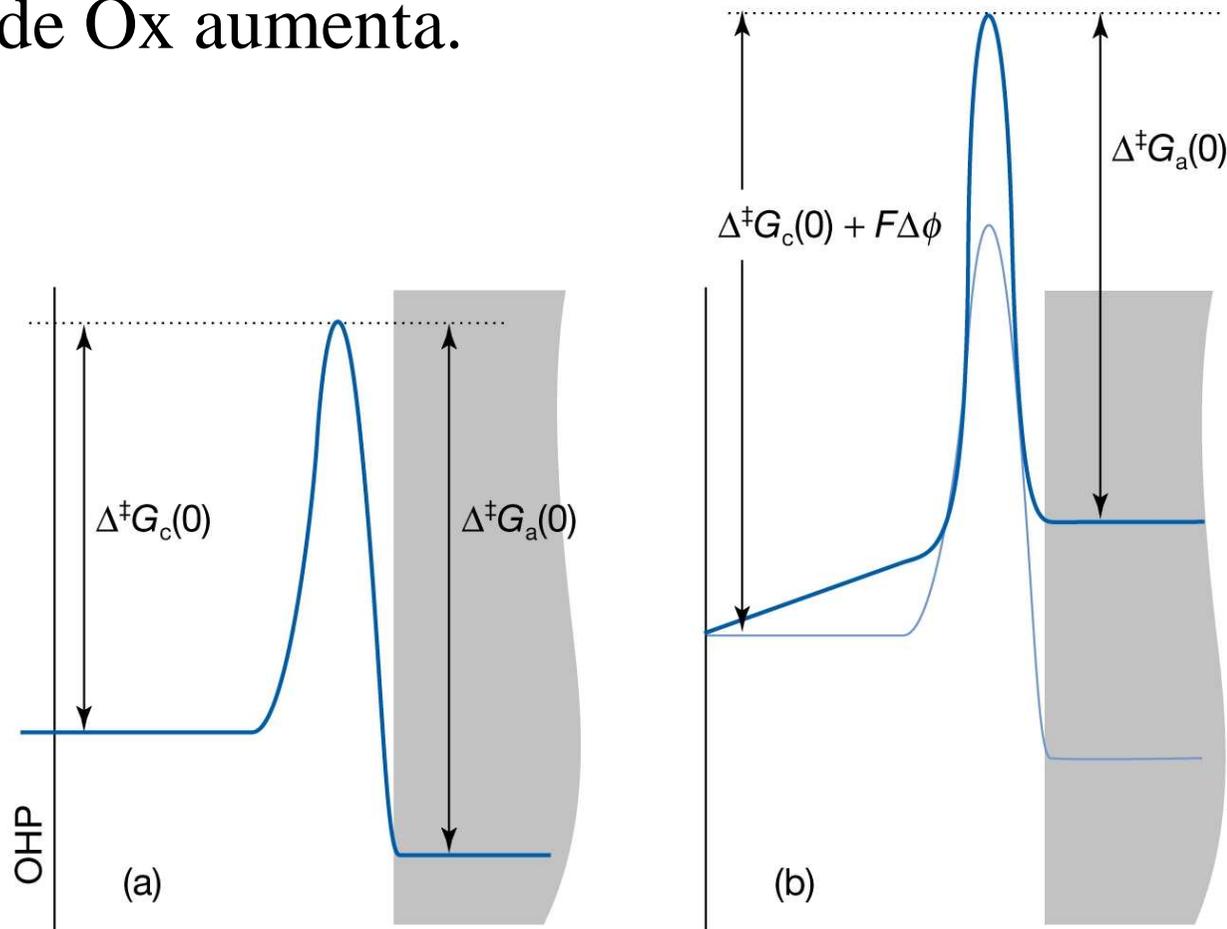
Energia de Gibbs de ativação

- Para que haja oxidação ou redução, as espécies devem:
 - Separar-se do solvente ou do eletrodo
 - Migrar do eletrodo para a solução ou da solução para o eletrodo.
- Usando a teoria de Eyring: $k = B \exp(-\Delta^\ddagger G/RT)$
- Resulta: $j = j_a - j_c =$
 $FB_a [\text{Red}] \exp(-\Delta^\ddagger G_a/RT) - FB_c [\text{Ox}] \exp(-\Delta^\ddagger G_c/RT)$

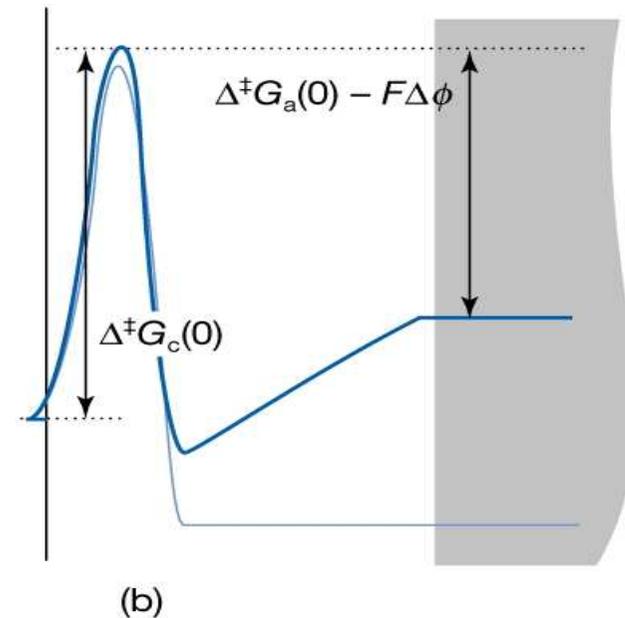
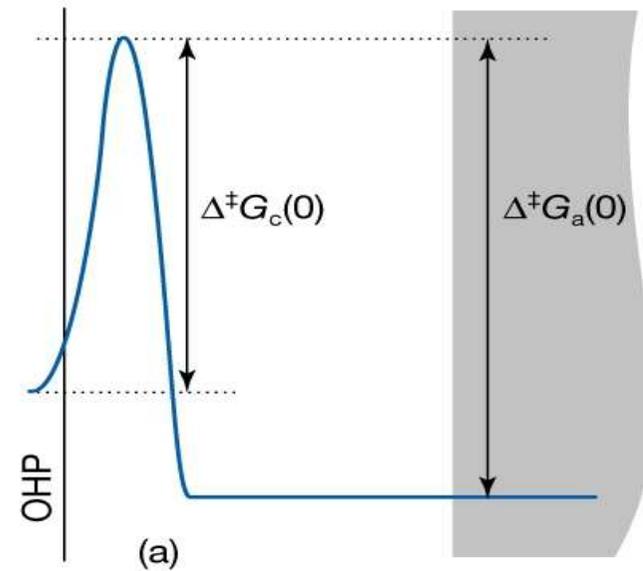
- Como o potencial elétrico muda entre a solução e o eletrodo, $\Delta^\ddagger G_c = \Delta^\ddagger G_c(0) + F\Delta\phi$



- $\text{Ox} + e \rightarrow \text{Red}$, estado de transição semelhante ao produto
- Se o eletrodo for mais positivo que a solução, $\Delta\phi > 0$ e a energia de formação do complexo a partir de Ox aumenta.



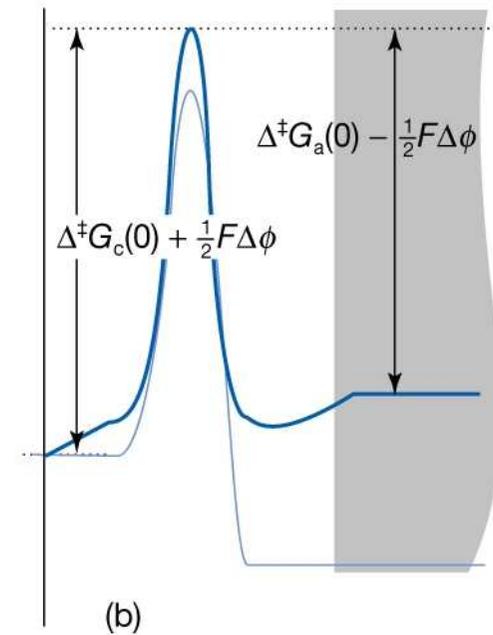
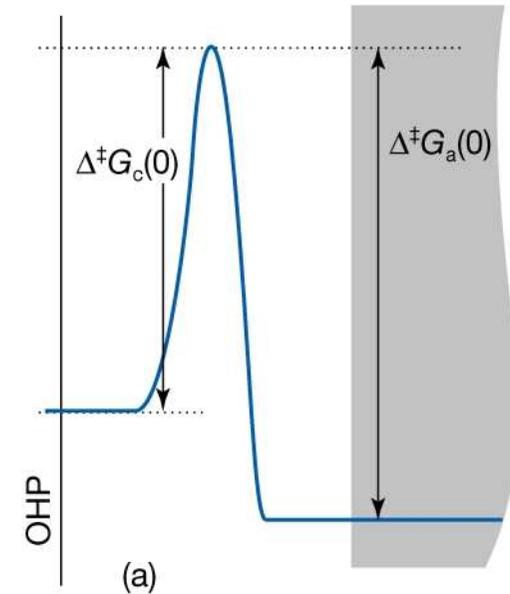
- Quando o estado de transição é semelhante à espécie que sofreu oxidação:
 - Energia de Gibbs de ativação da corrente catódica quase não se altera.
 - Energia de Gibbs de ativação da corrente anódica é muito alterada.



- Quando o estado de transição é intermediário:
 - As duas energias de ativação são afetadas:

$$\Delta^\ddagger G_c = \Delta^\ddagger G_c(0) + \alpha F \Delta \phi$$

$$\Delta^\ddagger G_a = \Delta^\ddagger G_a(0) - (1 - \alpha) F \Delta \phi$$



Equação de Butler-Volmer

- j em função da sobretensão do eletrodo, $\eta = E' - E$

$$j = j_0 \{ e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta} \}$$

onde $f = F/RT$.

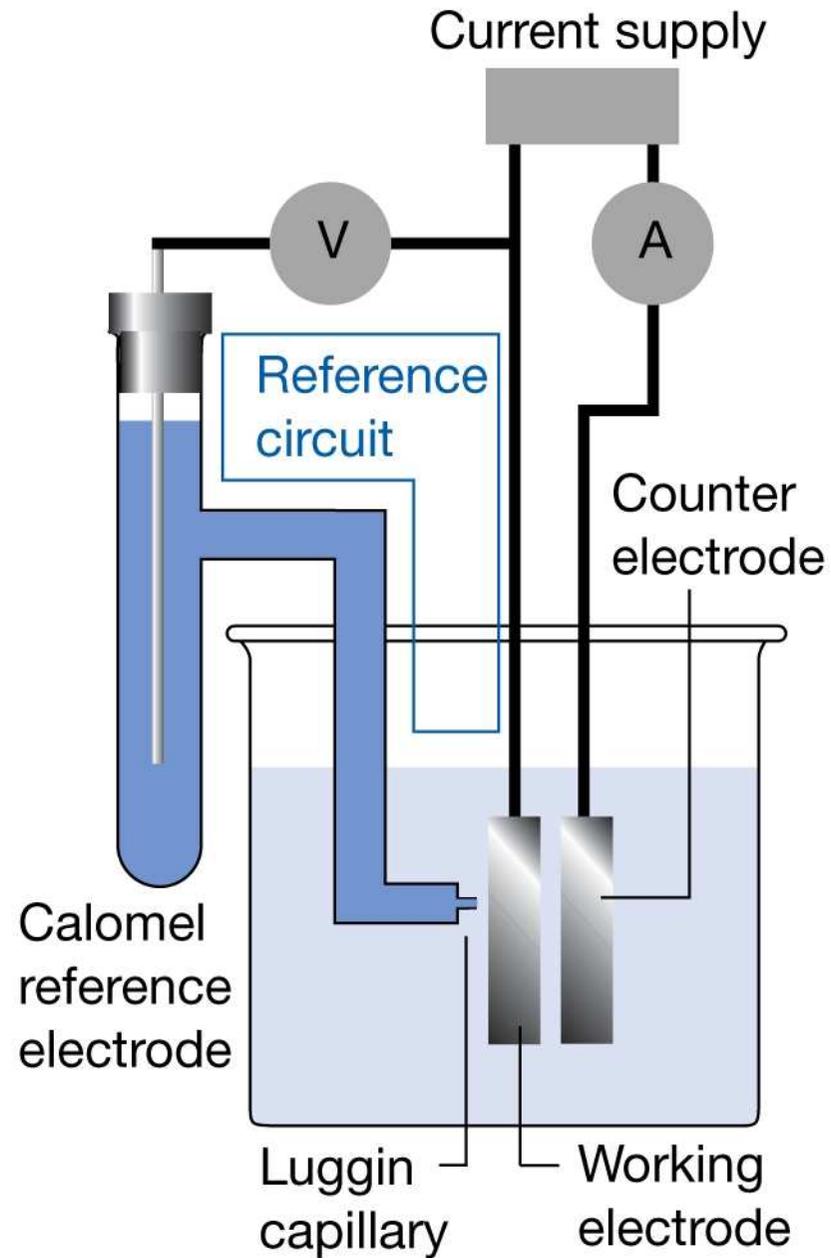
- Portanto, podemos saber se a densidade de corrente será positiva ou negativa, dependendo do valor de η .
- j_0 é a densidade de corrente quiescente, aquela que é igual nos dois sentidos e que se observa quando não há corrente elétrica através do eletrodo, correspondendo à situação de equilíbrio dinâmico.

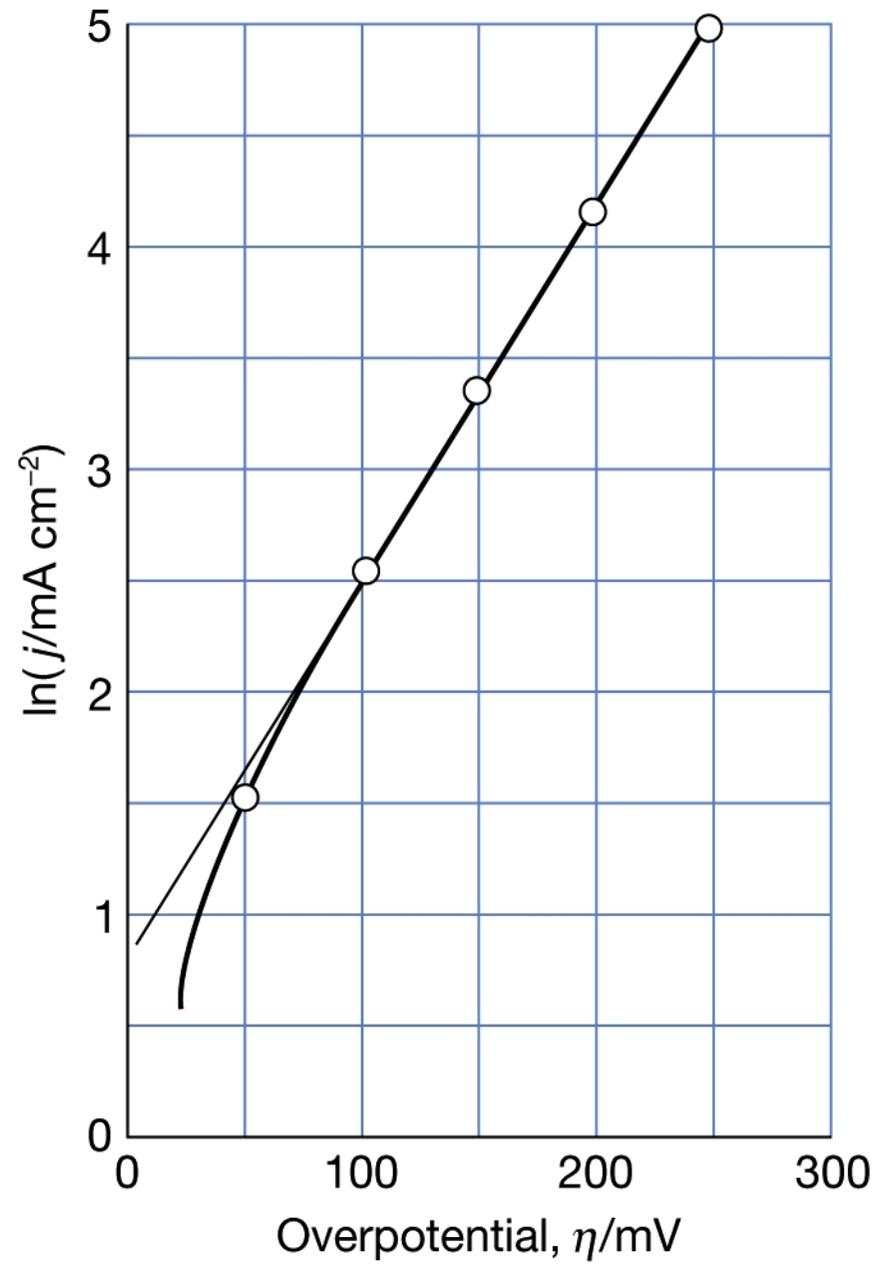
- No limite de η pequeno, $j \approx j_o f \eta$ e a densidade de corrente é diretamente proporcional à sobretensão.
- No limite de η grande,

$$\ln j = \ln j_o + (1 - \alpha) f \eta$$

- Um gráfico semilog de j vs. η é uma *curva de Tafel*. Curvas de Tafel permitem o cálculo de j_o ; um valor elevado deste parâmetro indica que se trata de uma reação favorecida cineticamente, cujos produtos podem ser obtidos em alto rendimento.

- Arranjo experimental para medidas cinéticas em eletroquímica





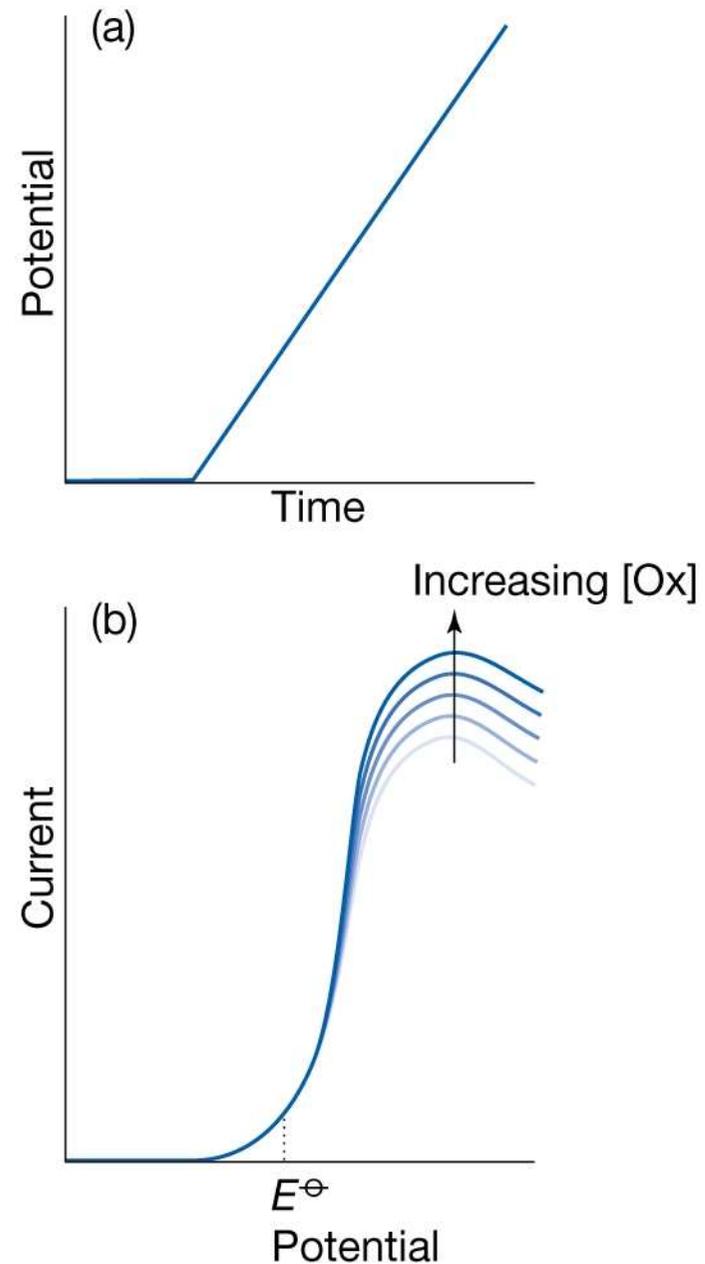
Polarização de Eletrodos

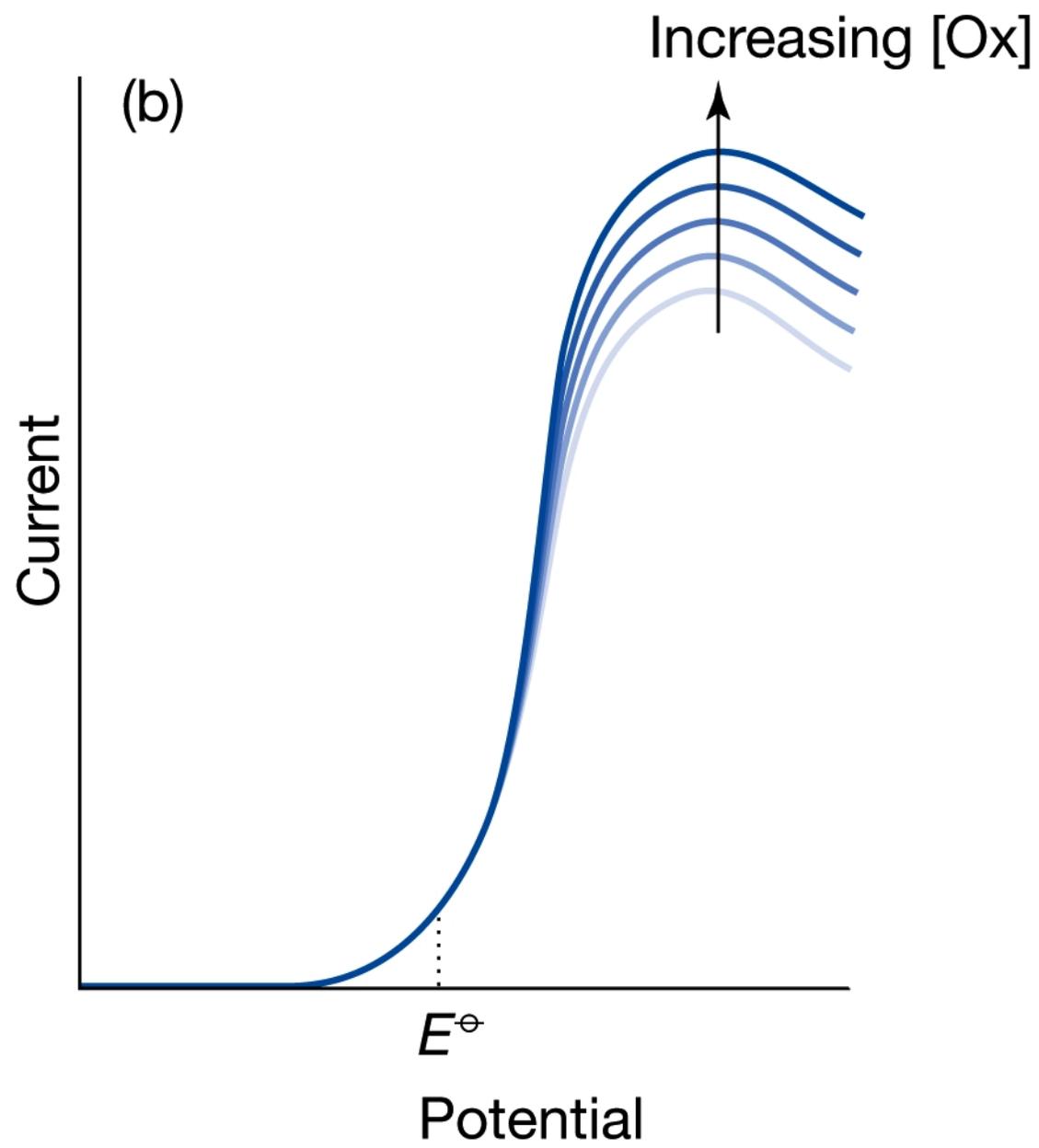
- Ao se forçar a passagem de corrente por um eletrodo, este pode polarizar-se, ou não. Ocorre a polarização quando o potencial do eletrodo muda consideravelmente, com a passagem de corrente, e diz-se que o eletrodo é *polarizável*.
- Um eletrodo *não-polarizável* típico é o de platina, em meio aquoso: ao se forçar a corrente elétrica pelo eletrodo, ocorre a rápida descarga de H_2 ou O_2 , e o potencial elétrico do eletrodo muda pouco. Já em mercúrio, a descarga de H_2 é extremamente lenta, mesmo sob sobretensões de vários volts.

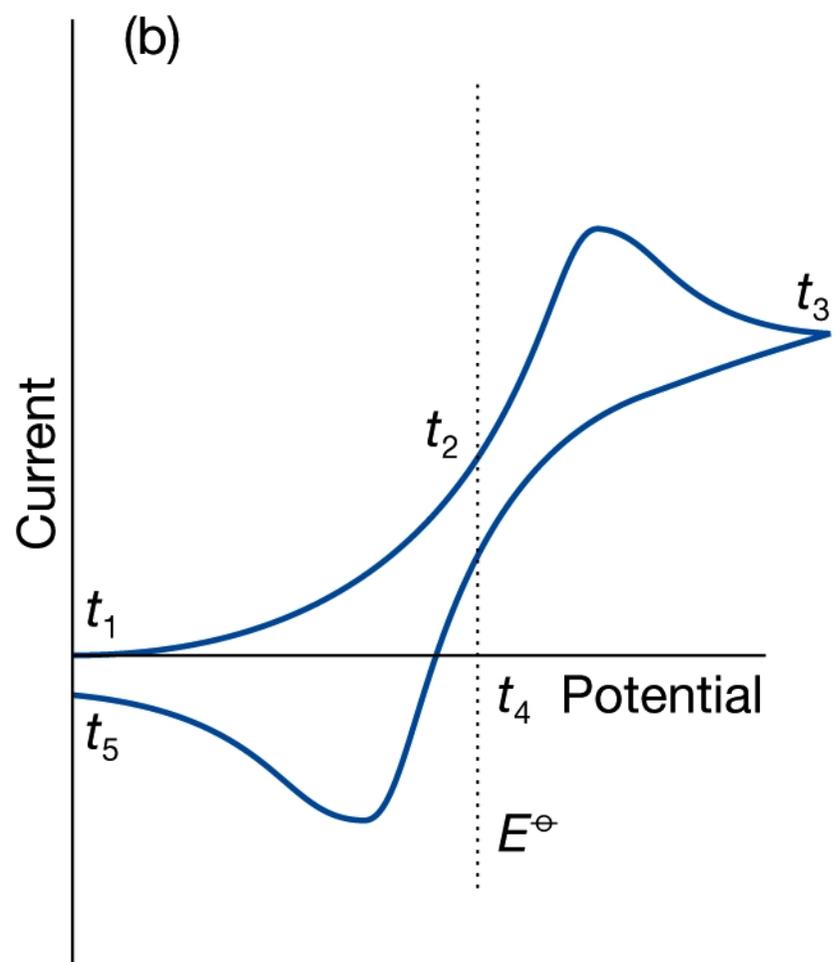
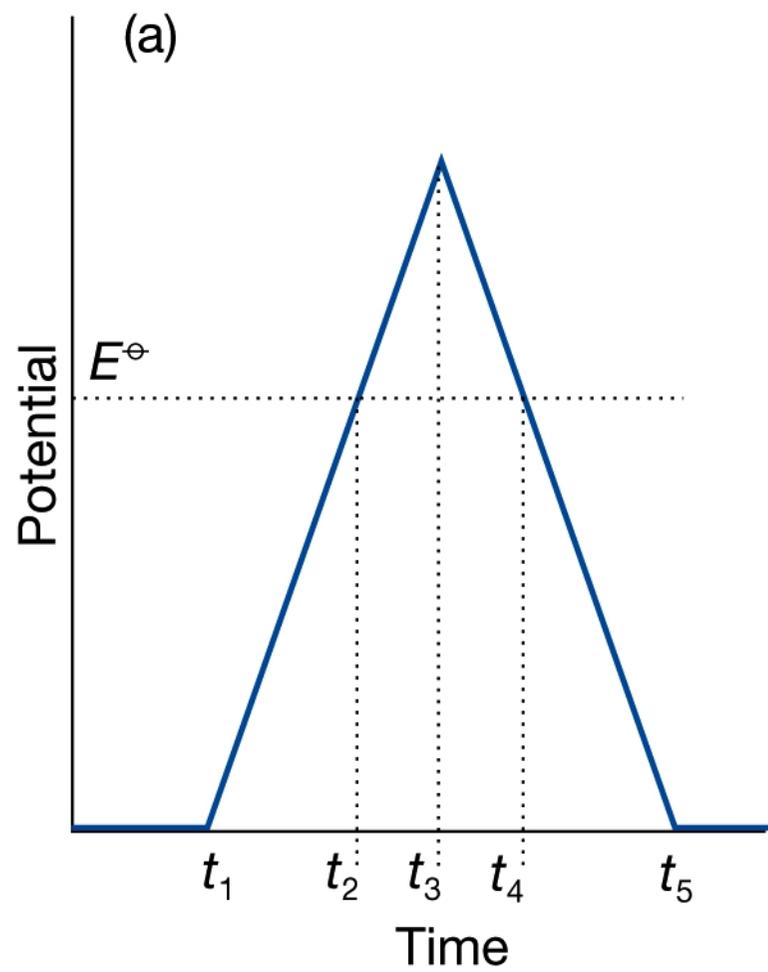
Polarização de Eletrodos

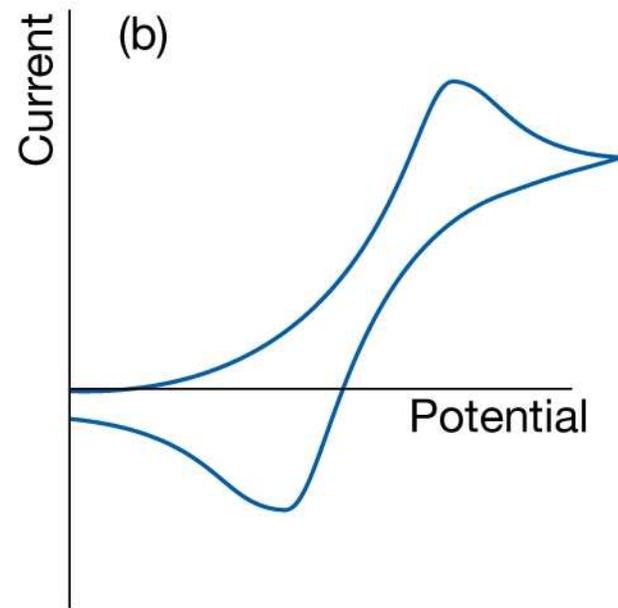
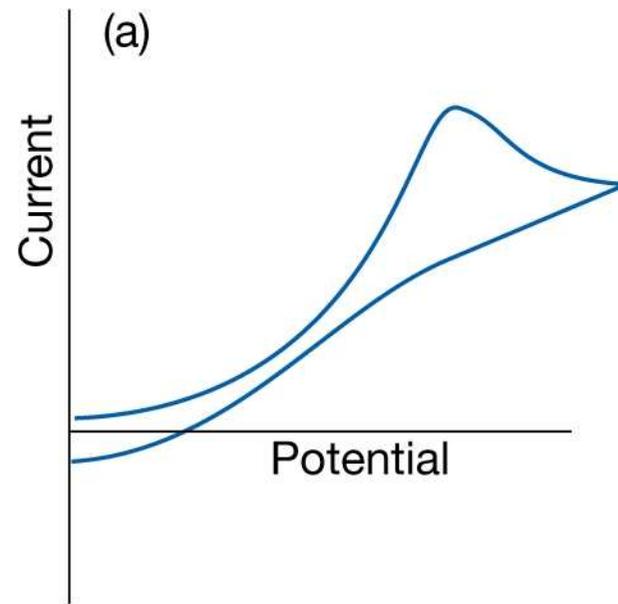
- Pode também ocorrer a polarização de um eletrodo por *concentração*: isto ocorre quando a densidade de corrente é alta, causando uma alteração significativa na concentração de espécies reativas, nas vizinhanças do eletrodo.
- Há um limite superior para a densidade de corrente, que é determinado pela difusão dos reagentes, na solução e em direção ao eletrodo.
- Várias técnicas eletroanalíticas utilizam eletrodos polarizados, como a polarografia e a voltametria.

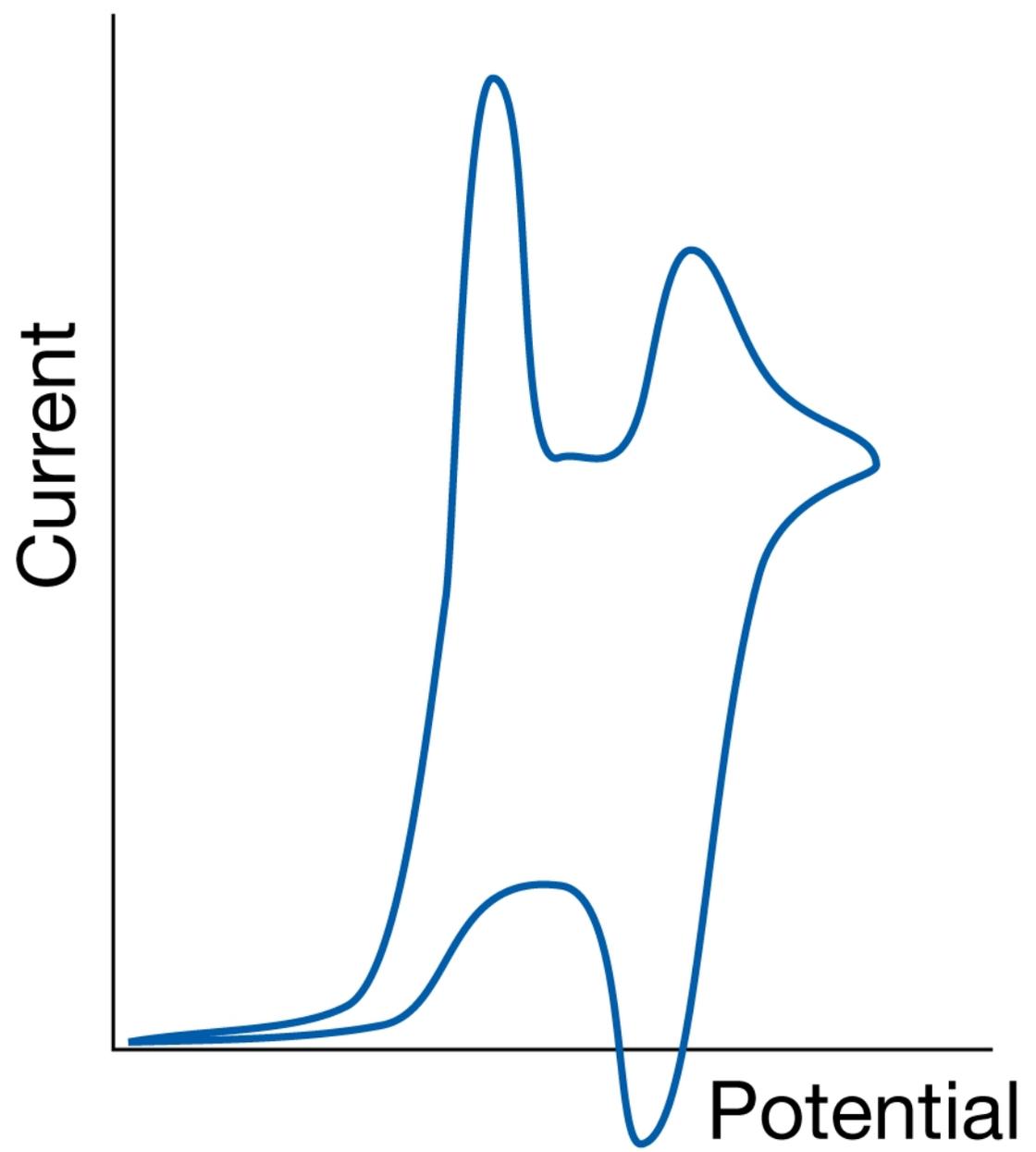
- Voltametria com varredura linear:
- Potencial vs. tempo e corrente vs. potencial.











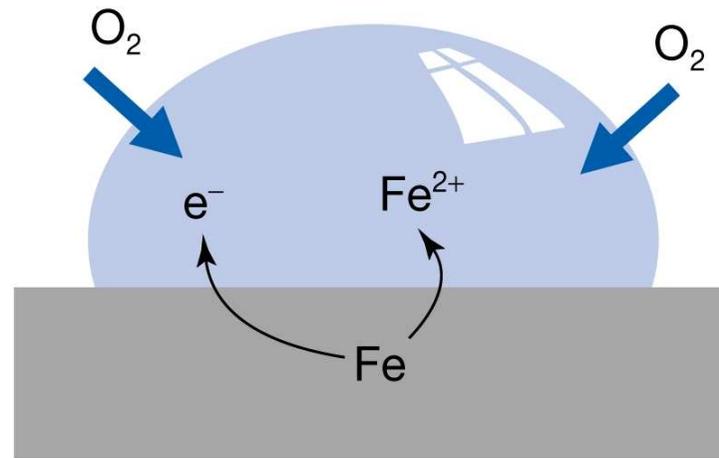
Corrosão

- Deterioração de um material de engenharia devido às reações químicas com o ambiente.
- Em metais: reações de oxidação.
 - Alguns metais são quimicamente resistentes: Au, Pt.
 - Outros podem reagir com ar e água, mas a reação é muito lenta: Zn, Mg, Cd (e grafite).
 - Al, Cr, Ti, Si e aço inoxidável são cobertos por camadas protetoras de óxido: passivação.

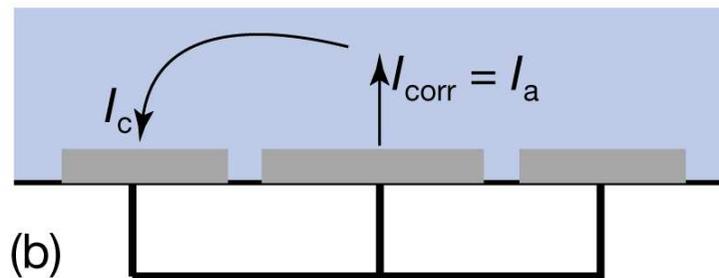
Em alumínio

- Camada de óxido na superfície protege o metal do contacto com o ar ou água.
- Passivação pode ser removida por substâncias que modificam o óxido:
 - Bases fortes, que dissolvem o óxido;
 - Sais de mercúrio, que são reduzidos formando Hg metálico, que amalgama o alumínio. Os óxidos de alumínio não aderem ao amálgama.

Em ferro e aço: passivação é facilmente eliminada



(a)

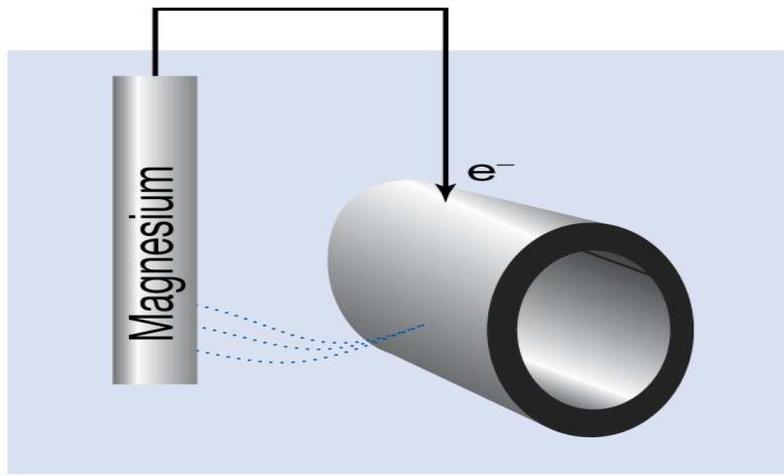


(b)

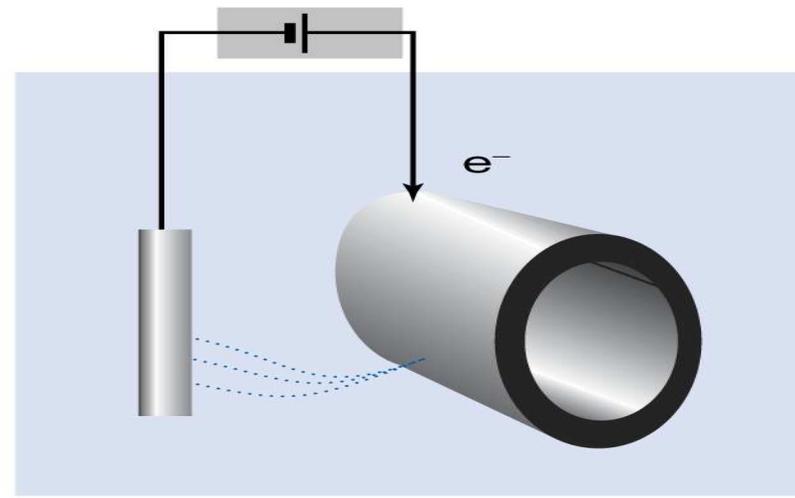
Intensificar passivação em ferro

- Fosfatização
 - Forma-se fosfato de ferro. O FePO_4 é uma das substâncias químicas mais estáveis que existem.
- Oxidação
 - Formação de Fe_3O_4
 - Imersão em solução de nitrato de potássio, hidróxido de sódio em água, em ebulição.
 - Tem de ser mantido aplicando-se óleo.

Eletrodo de sacrifício



(a)



(b)

Resumo