

Noções Básicas de Eletroquímica

Dupla Camada Elétrica

- **Genericamente** - Representa o ambiente iônico nas vizinhanças de uma superfície carregada;
- Uma **dupla camada elétrica** se forma todas as vezes que **condutores** ou **semicondutores** diferentes são **colocados em contato**;
- Quando o contato ocorre entre um **condutor eletrônico** (metal ou semicondutor) e um **condutor iônico** (solução ou óxido) temos a formação de um **ELETRODO**;
- A **dupla camada elétrica** (d.c.e. ou *electrical double layer*) é originada da **separação de cargas na interface** (região de contato entre duas fases condensadas).
- Devido à **separação de cargas** uma **diferença de potencial se estabelece entre o metal e o eletrólito** (através da interface);

Dupla Camada Elétrica

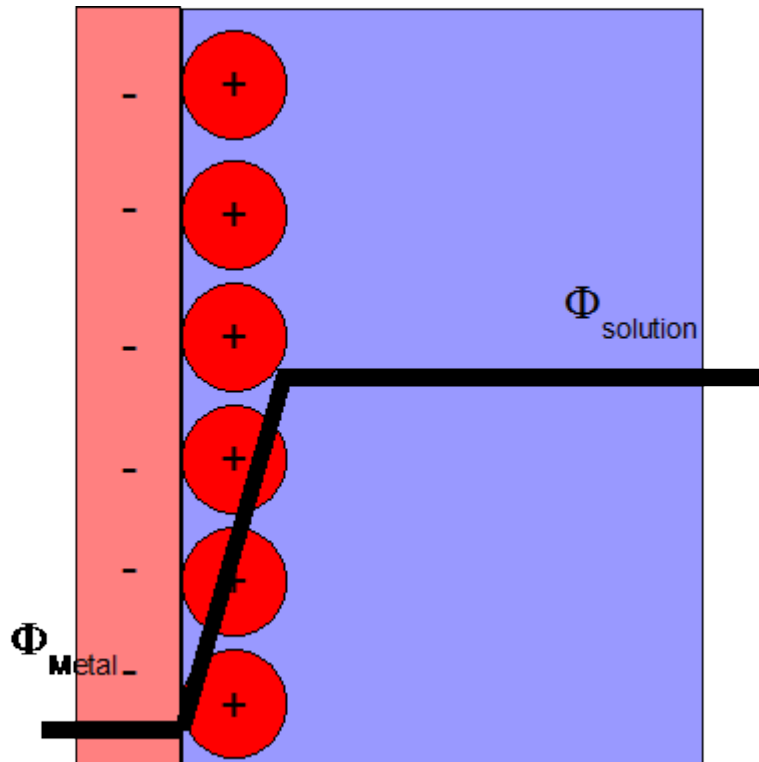
- Interface **eletrificada** próxima à região de fronteira (interface) entre o metal e a solução (eletrólito). Possui as seguintes características:
 - Orientação de dipolos de água;
 - Excesso de carga na superfície do metal (induzido pela carga acumulada do lado do eletrólito) – **as cargas opostas se neutralizam** ($q_{Me} = -q_S$);
 - Pode haver adsorção específica de íons (ânions);
 - Na solução existe excesso de íons de **cargas opostas** ao acumulado na superfície do metal.
- Dimensões típicas da d.c.e. - **1 μ m** (porém varia com concentração do eletrólito, temperatura, agitação, etc.)
- Campo elétrico através da d.c.e. – entre **10⁸ e 10⁶ V/cm**.

Evolução dos Modelos da Dupla Camada Elétrica

Material consultado disponível em:

- ✓ http://web.nmsu.edu/~snsm/classes/chem435/Lab14/double_layer.html
- ✓ http://www.garmanage.com/atelier/index.cgi?path=public&B&Energy_storage&B&Supercapacitors&B&Double_layer&&id=psyitefg
- ✓ <http://faculty.kfupm.edu.sa/ME/hussaini/Corrosion%20Engineering/02.05.04.htm>
- ✓ https://uqu.edu.sa/files2/tiny_mce/plugins/filemanager/files/27/08_Appendix.pdf

Helmholtz (1853)

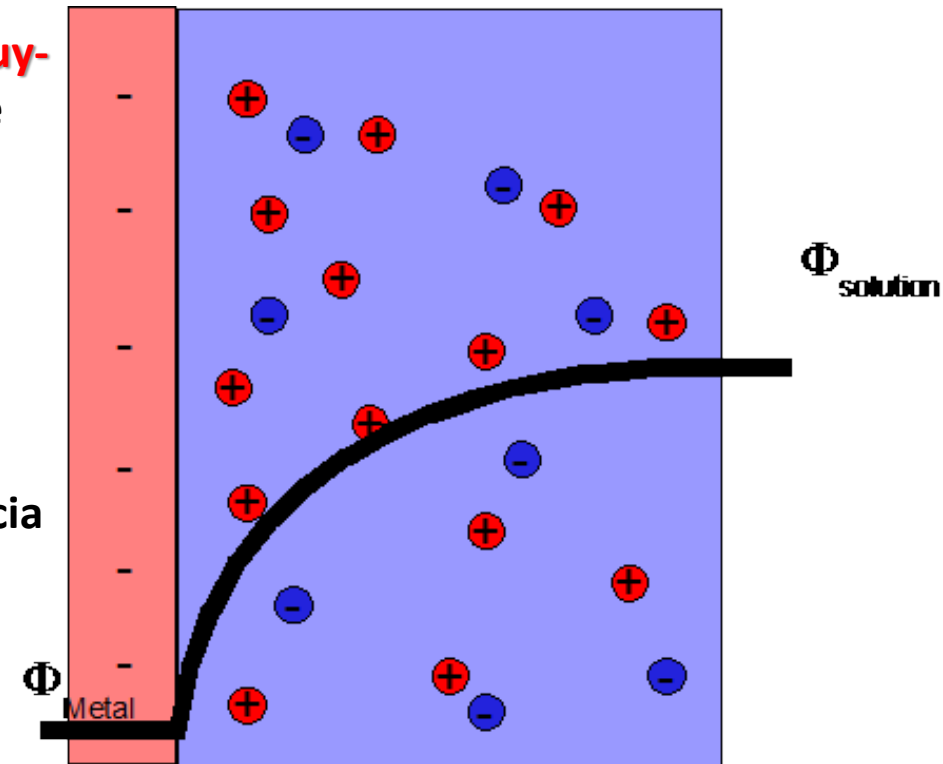


Duas camadas paralelas com cargas opostas

- Modelo do **capacitor de placas paralelas**;
- O **potencial da carga superficial é dissipado linearmente**, a partir da superfície, pelos íons com cargas opostas acumulados do lado da solução;
- **Espessura** da camada de **aproximadamente 1 nm**.
- **Falha** – capacitância não varia linearmente com o potencial.

Gouy- Chapman (1910-13)

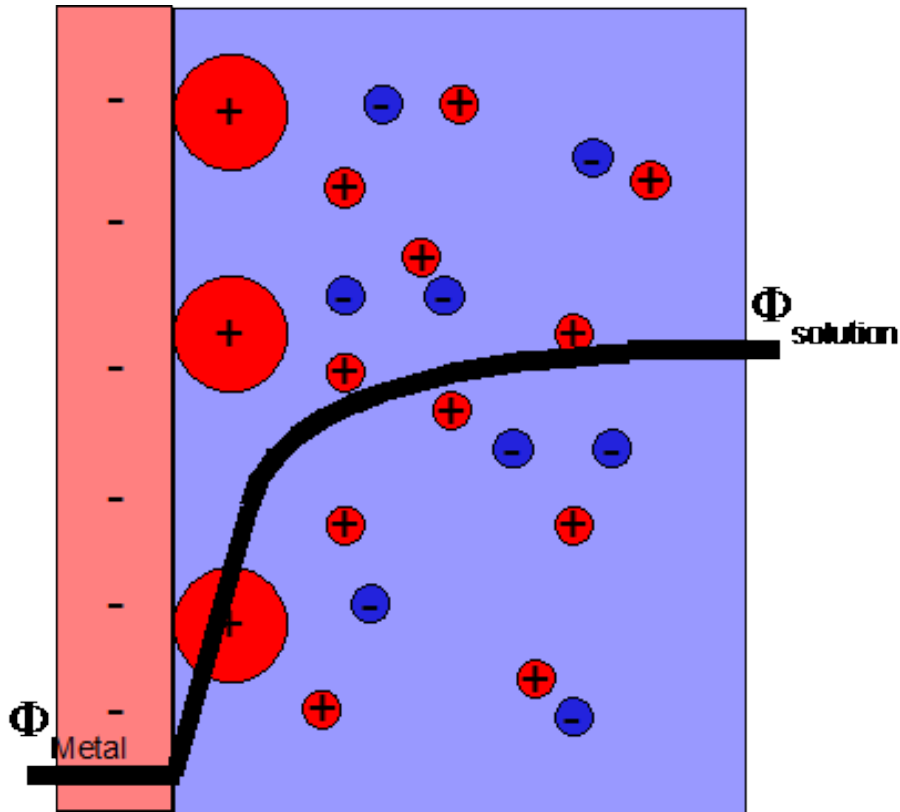
Dupla camada de Gouy-Chapman – superfície rígida e carregada, neutralizada por uma nuvem de íons com cargas opostas. A concentração de íons com cargas opostas diminui com a distância da superfície.



Dupla camada difusa

- Íons são considerados como **cargas pontuais**;
- A distribuição dos íons na camada difusa depende da **flutuação térmica**, obedece à **lei de distribuição de energia de Boltzmann** e a **lei eletrostática de Poisson**;
- A distribuição dos íons na camada difusa obedece à **lei de Fick**.
- **Falha** – superestima a capacitância em soluções concentradas.

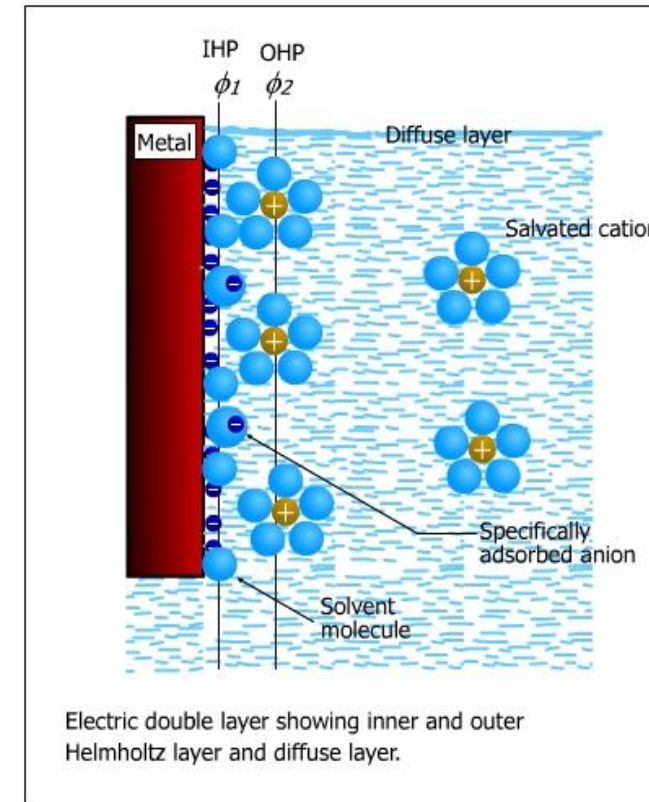
Stern (1924)



Combina as camadas compacta e difusa

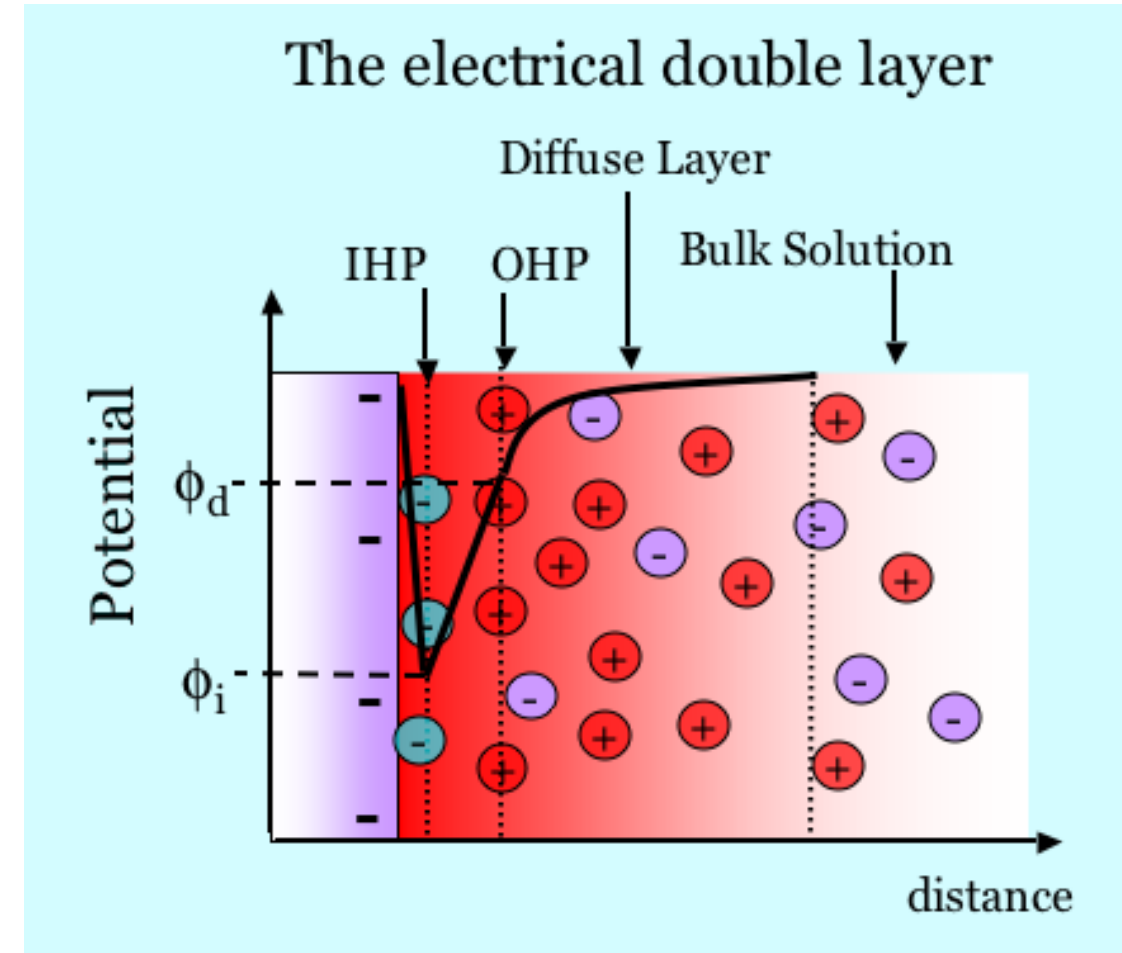
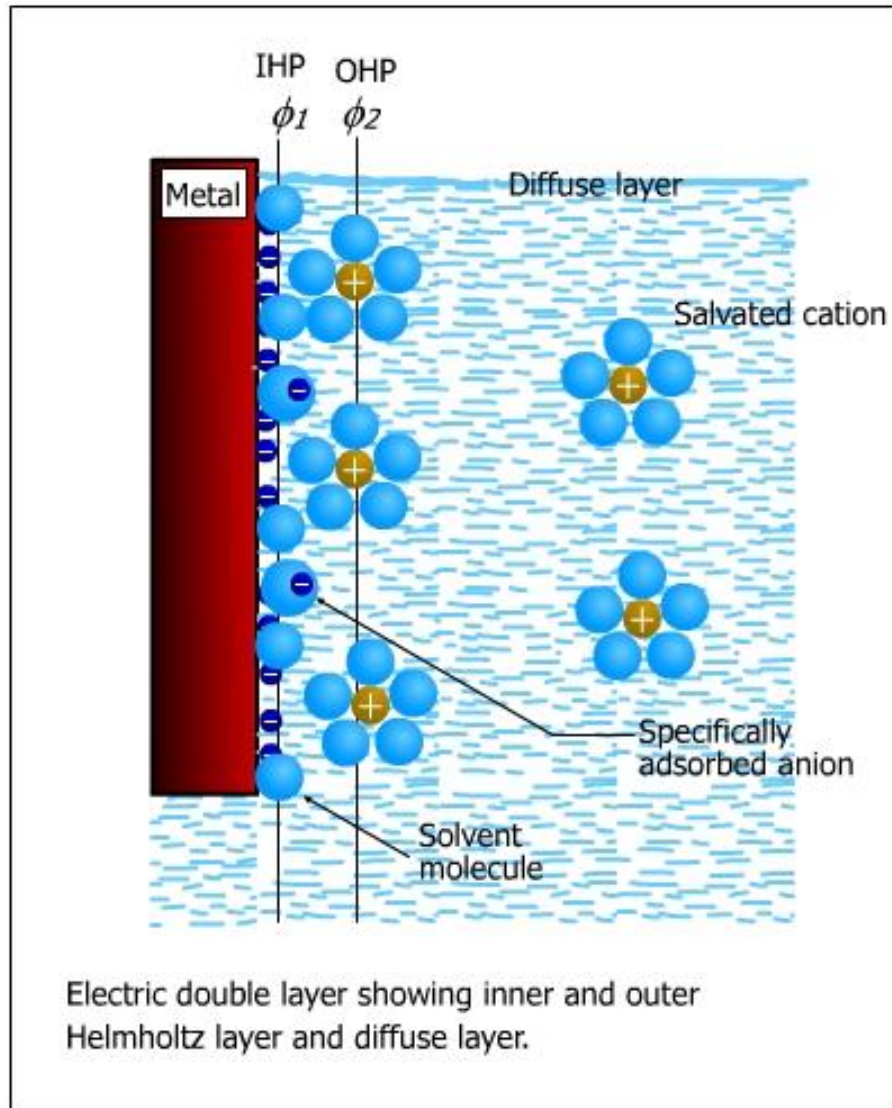
- **Aperfeiçoamentos** – os íons têm tamanho finito e incluem sua camada de solvatação;
- Admitiu que a carga do lado da solução está acumulada parcialmente em uma camada compacta (**Helmholtz**) e parcialmente em uma camada difusa (**Gouy-Chapman**);
- **Dois capacitores em série** definem a dupla camada.

Grahame (1947)



- **Plano de Helmholtz interno (IHP)** – plano de máxima aproximação com adsorção de moléculas de solvente e, possivelmente, de ânions especificamente adsorvidos – **potencial varia linearmente com a distância**;
- **Plano de Helmholtz externo (OHP)** – apresenta espécies hidratadas (normalmente cátions) – **potencial varia linearmente com a distância**;
- **Camada difusa (Gouy-Chapman)** – possui excesso de cátions ou ânions – **potencial varia exponencialmente com a distância**.

Modelo de Grahame em detalhes



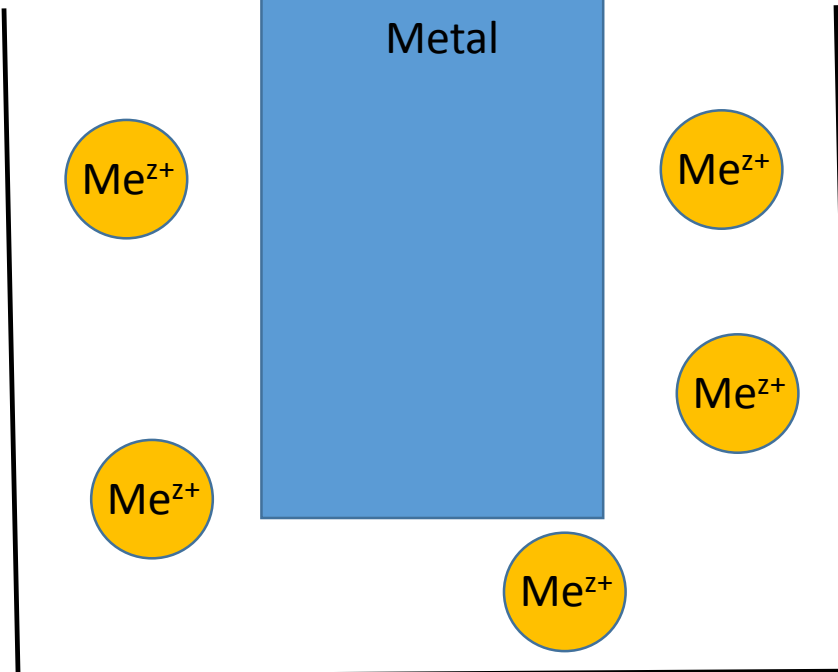
Dupla Camada Elétrica - Origem

O caso mais simples - metal isolado imerso em solução de seus próprios íons onde apenas uma reação pode ocorrer:



CONDIÇÕES INICIAIS

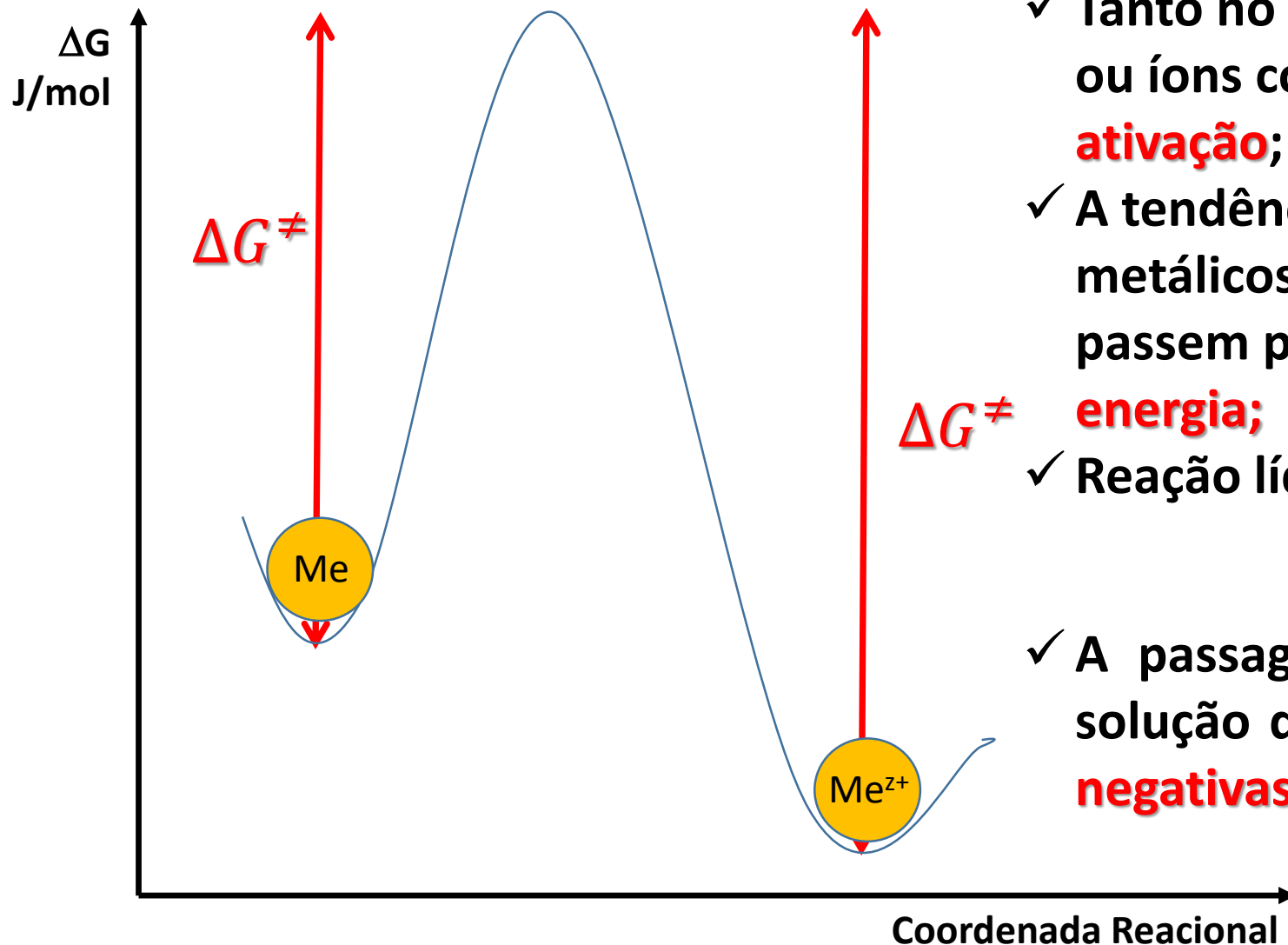
- ✓ $t = 0$ – Momento da imersão do metal na solução;
- ✓ Eletroneutralidade dos dois lados da interface:
 $\sum q_{Me} = \sum q_s = 0$;
- ✓ Não existe campo elétrico;
- ✓ Os **átomos metálicos no reticulado** cristalino do metal são caracterizados por uma energia livre química: (ΔG_{Me}) ;
- ✓ Os **íons metálicos em solução** são caracterizados por uma energia livre química: $(\Delta G_{Me^{z+}})$;
- ✓ SUPOSIÇÃO: $(\Delta G_{Me}) > (\Delta G_{Me^{z+}})$



- Os íons metálicos na solução estão neutralizados por ânions (**não representados por simplificação**).
- Não existe perturbação externa.

Como a energia livre química dos **íons metálicos em solução** é menor do que no reticulado cristalino do metal isto quer dizer que a primeira condição é **mais estável!**

Dupla Camada Elétrica - Origem

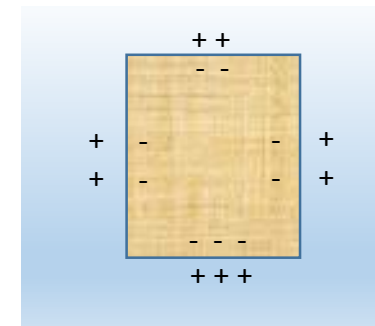


- ✓ Tanto no metal como na solução existem átomos ou íons com **energia superior à energia de ativação**;
- ✓ A tendência inicial do sistema é que íons metálicos deixem o reticulado cristalino e passem para a solução – **estado final com menor energia**;
- ✓ Reação líquida;

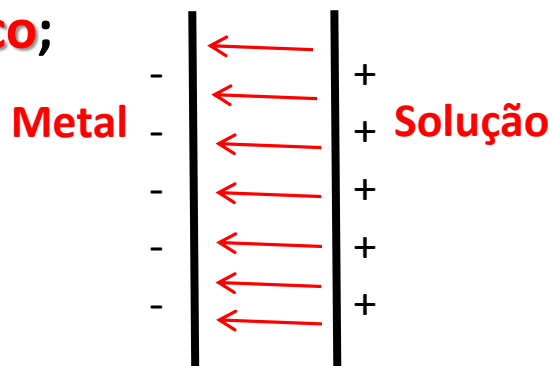


- ✓ A passagem líquida de íons metálicos para a solução deixa o **eletrodo com excesso de cargas negativas**.

Dupla Camada Elétrica – Origem ($t > 0$)



- ✓ O acúmulo de cargas negativas no eletrodo induz o alinhamento de cargas positivas do lado da solução – **dupla camada elétrica**;
- ✓ Surge uma **diferença de potencial (ddp)** entre o metal e a solução;
- ✓ As espécies que irão sofrer reação terão que realizar **trabalho a favor ou contra o campo elétrico**;



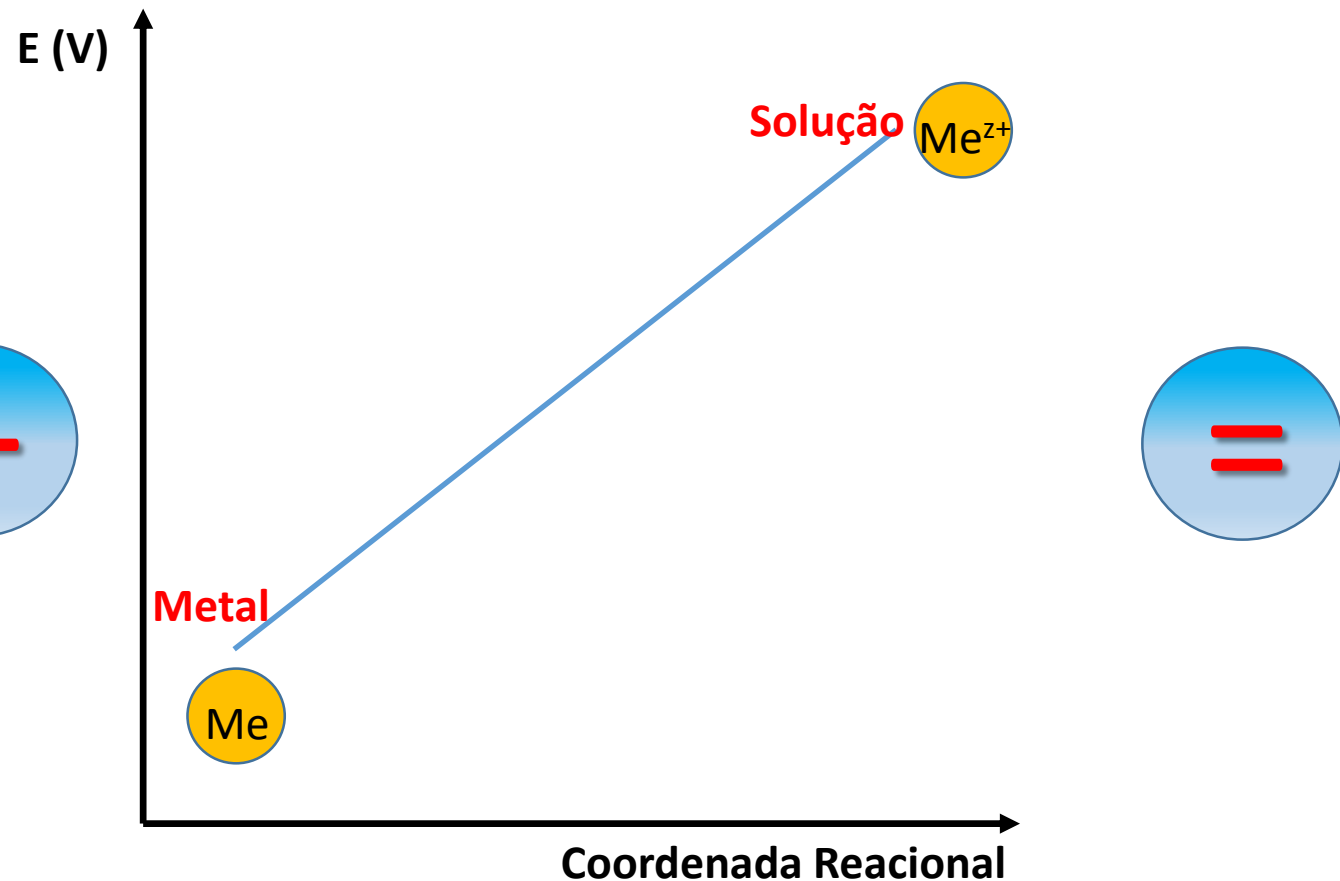
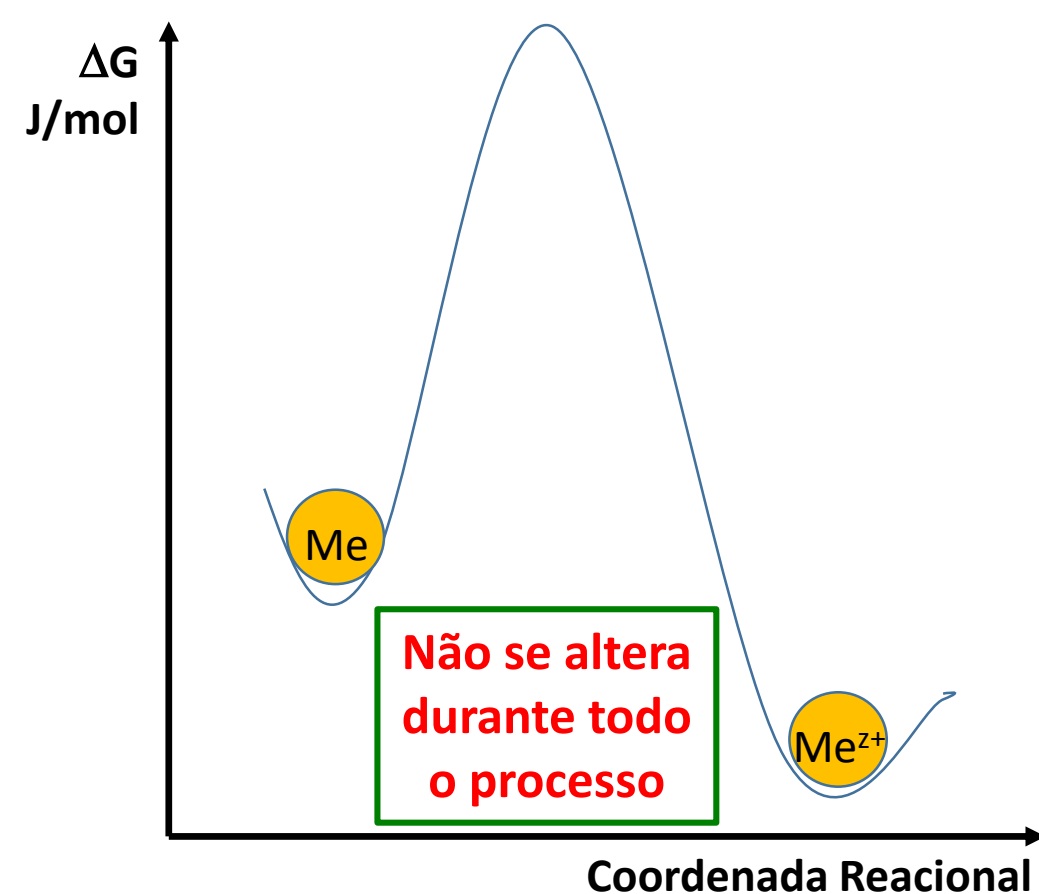
- ✓ A partir do instante em que ocorre o **alinhamento de cargas** e o **aparecimento da ddp**:
 - ❖ Um átomo que **sai do metal** e vai para a solução realiza **trabalho contra o campo elétrico**;
 - ❖ Um íon que **deixa a solução** para se incorporar ao reticulado cristalino do metal realiza **trabalho a favor do campo elétrico**.

**Reação
Eletroquímica**

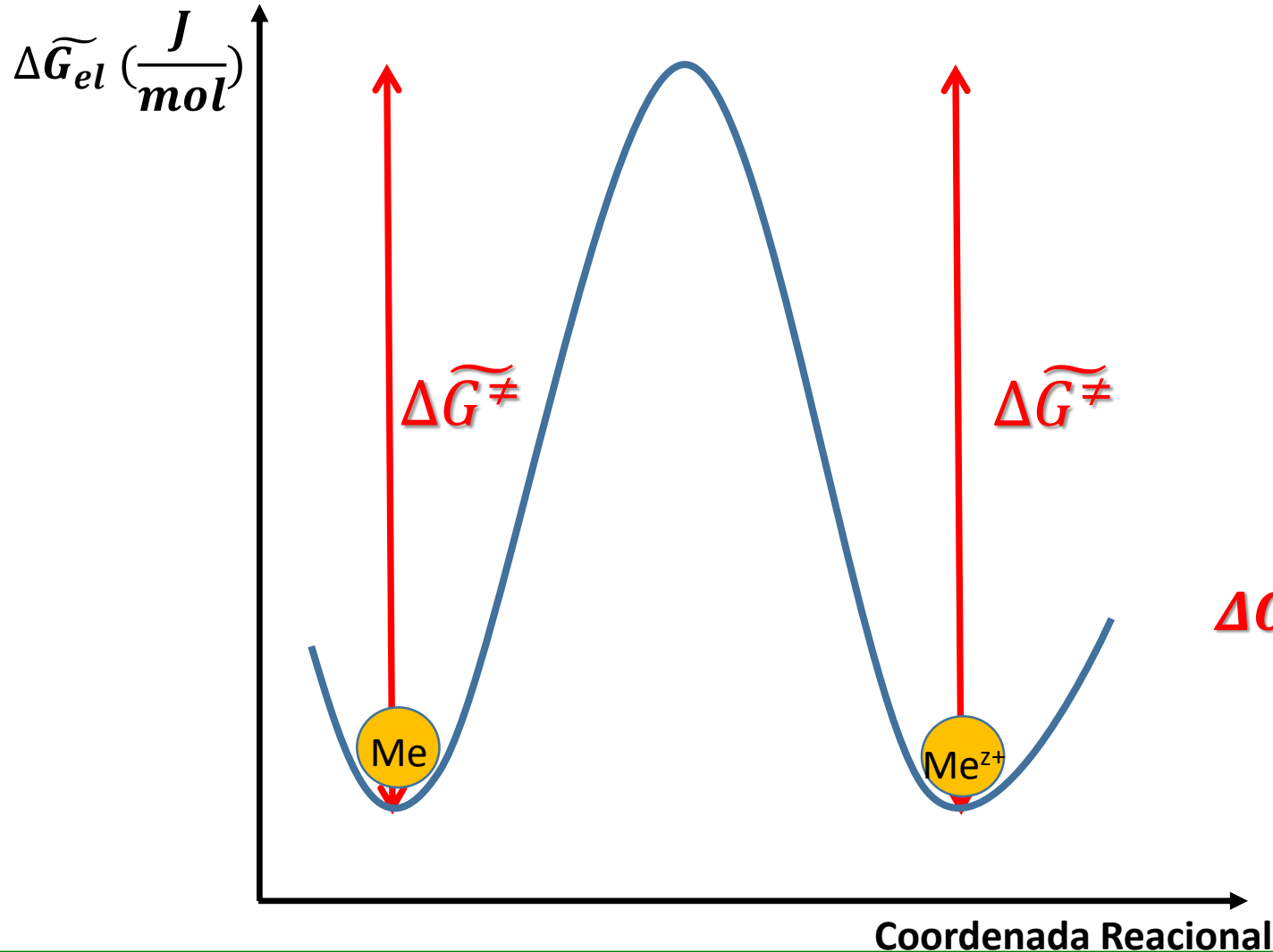
O campo elétrico que se estabelece na interface atua no sentido de **ajudar a reação** inicialmente **desfavorecida** pela diferença de potencial químico (ΔG) e de **desfavorecer a reação** que era inicialmente **favorecida** por ΔG .

Não havendo interferência externa, todas os sistemas tendem para o **equilíbrio!**
A **diferença de potencial** que se estabelece na interface **atua** para **levar a interface para esta condição.**

Dupla Camada Elétrica – Origem ($t = t_{eq.}$)



Dupla Camada Elétrica – Origem ($t = t_{eq.}$)



No equilíbrio para a reação:



$$\Delta \tilde{G}_{el(Me)} = \Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+})}$$

$$\Delta \tilde{G}_{el} = \Delta G + W$$

$$\Delta G_{(Me)} + zF\phi_{Me} = \Delta G_{(Me^{z+})} + zF\phi_{Me^{z+}}$$

$$\Delta G_{Me} - \Delta G_{Me^{z+}} = zF(\phi_{Me^{z+}}) - zF(\phi_{Me})$$

$$\Delta G = -zF(\phi_{Me} - \phi_{Me^{z+}})$$

$$\Delta G = -zFE$$

IMPORTANTE - A diferença de potencial que se estabelece através da interface no equilíbrio vem contrabalançar a diferença de energia livre química que existe entre as espécies que participam da reação eletroquímica levando o sistema para o **EQUILÍBRIO**.

Características da Interface na Condição de Equilíbrio

- ✓ No equilíbrio eletroquímico ocorre uma e somente uma reação na interface:



- ✓ Não existe corrente líquida através da interface – reações direta e inversa ocorrem com a mesma intensidade.
- ✓ Existe uma troca dinâmica entre as espécies de um lado e do outro da interface.
- ✓ O potencial estabelecido depende das espécies envolvidas e da composição da solução – é proporcional à variação de energia livre química.
- ✓ O potencial estabelecido depende de diversos fatores – temperatura, concentração, agitação da solução, etc.

Cálculo do potencial de equilíbrio – Eq. de Nernst

✓ Pode ser calculado a partir das grandezas termodinâmicas – é proporcional a ΔG .



$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

$$\Delta G = -zFE$$

$$\Delta G^{\circ} = -zFE^{\circ}$$

$$-zFE = -zFE^{\circ} + RT \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

Na condição padrão –
atividade é unitária e

$$E = E^{\circ}$$

Atividade

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Tabela de potencial de equilíbrio padrão

Semi-reação	E° (V)	Semi-reação	E° (V)
$\text{Li}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3,05	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0,40
$\text{K}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2,93	$\text{I}_2(\text{s}) + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0,53
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2,90	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0,68
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2,87	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,77
$\text{Na}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2,71	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2,3	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0,85
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1,66	$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0,92
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1,18	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1,07
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0,76	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0,74	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6e^- \rightarrow$ $2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0,44	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1,36
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0,40	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1,50
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0,28	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5e^- \rightarrow$ $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,25	$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2e^-$ $\rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0,14	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0,13	$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1,82
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) +$ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2,07
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,13	$\text{F}_2(\text{g}) + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2,87
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0,15		
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34		

Potencial de equilíbrio

- Os **potenciais de equilíbrio** raramente são determinados experimentalmente – são **calculados a partir de grandezas termodinâmicas**;
 - Em uma condição experimental real **raramente se atinge** a condição em que apenas **“UMA E SOMENTE UMA”** reação eletroquímica ocorre na interface;
 - O **potencial de redução do par H^+/H_2 é superior ao da maioria dos metais**, ou seja, este íon pode consumir o elétron liberado pela reação de oxidação do metal que se deseja estudar;
 - A maioria dos solventes são aquosos – a **reação de redução do íon H^+ ($2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$)** interfere na determinação da maioria dos potenciais de equilíbrio;
 - A **ocorrência de uma outra reação interfacial** interfere no potencial do eletrodo – nesta condição o **sistema não se encontra mais em equilíbrio**.
- Por convenção todos **os potenciais de equilíbrio se referem à reação de redução** - $Me^{z+} + ze^- \rightleftharpoons Me$.
 - Indicam a tendência que uma espécie tem de ganhar elétrons.

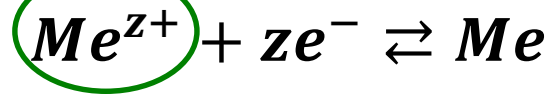
O conceito de atividade

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

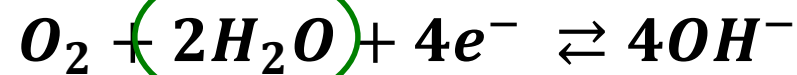
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Disponibilidade efetiva de uma espécie para participar da reação eletroquímica interfacial.

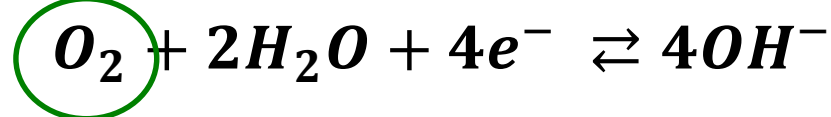
- Atividade de **espécies iônicas** – concentração:



- Atividade de **sólidos e líquidos** – unitária:



- Atividade de **gases** – pressão parcial:



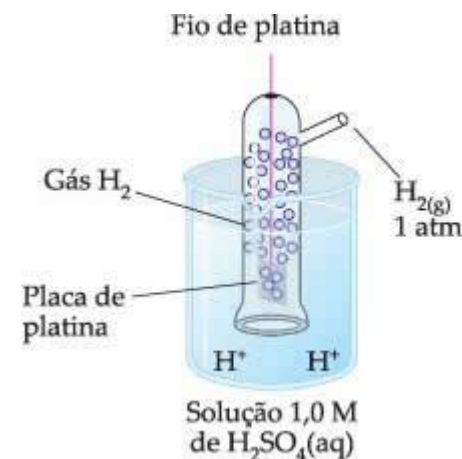
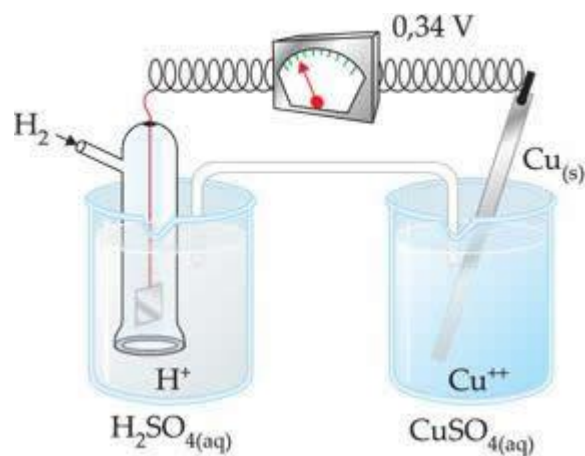
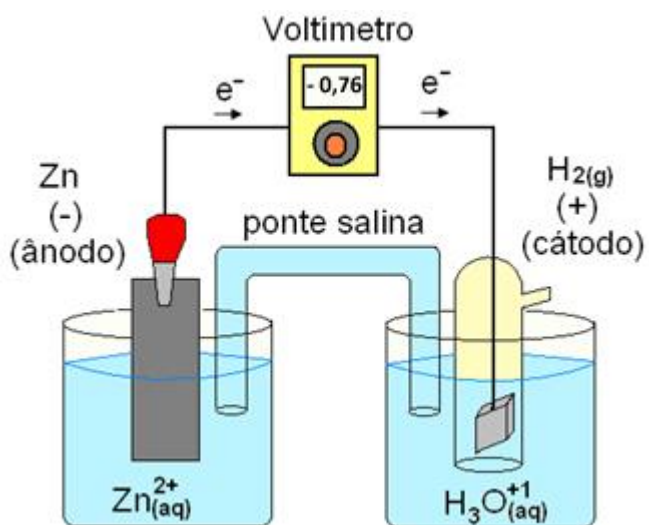
Potencial – uma grandeza relativa

- ✓ A **medida do valor absoluto** da diferença de potencial entre o metal e a solução (potencial de eletrodo) é **inviável!**

Por quê?

- ✓ **Qualquer que seja o sistema de medida** adotado é necessária a imersão de um terminal metálico na solução – isto dá origem a **um outro eletrodo** (outra dupla camada elétrica)!

Mede-se a diferença de potencial em relação a um eletrodo de referência



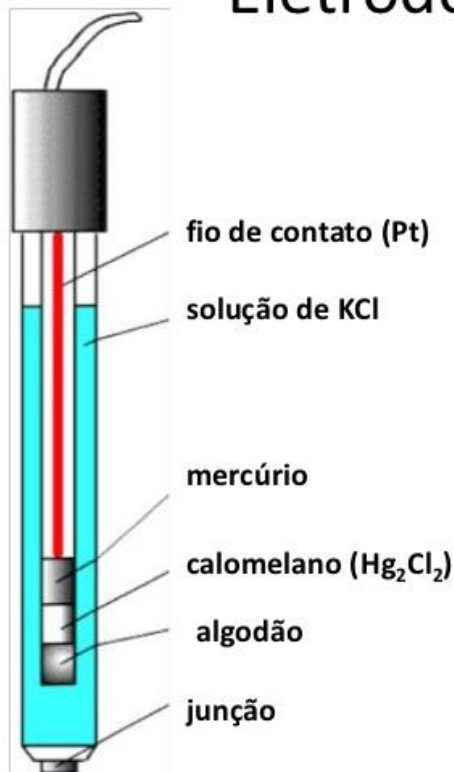
$$E = 0 \text{ V (atribuído)}$$

<http://www.brasilecola.com/quimica/medicao-dos-potenciais-eletoquimicos.htm/>;

<http://www.mundoeducacao.com/quimica/potencialpadrao-reducao-das-pilhas.htm>

Outros eletrodos de referência

Eletrodo de Calomelano



Constituído de uma pasta de Mercúrio/Cloreto de mercúrio (I) e cloreto de potássio em um tubo interno, conectado com uma solução de KCl presente no tubo externo.

A 25 °C, os potenciais desse eletrodo para diferentes valores de x são:

[KCl] (mol L ⁻¹)	E (V)
0,1	0,3358
3,5	0,2500
Saturado	0,2444

Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata



É um eletrodo muito usado como eletrodo de referência. Consiste em um fio de prata recoberto com cloreto de prata em contato com uma solução de cloreto de potássio saturada.

A 25 °C, os potenciais desse eletrodo para diferentes valores de x são:

[KCl] (mol L ⁻¹)	E (V)
0,1	0,2901
1,0	0,2272
Saturado	0,1989

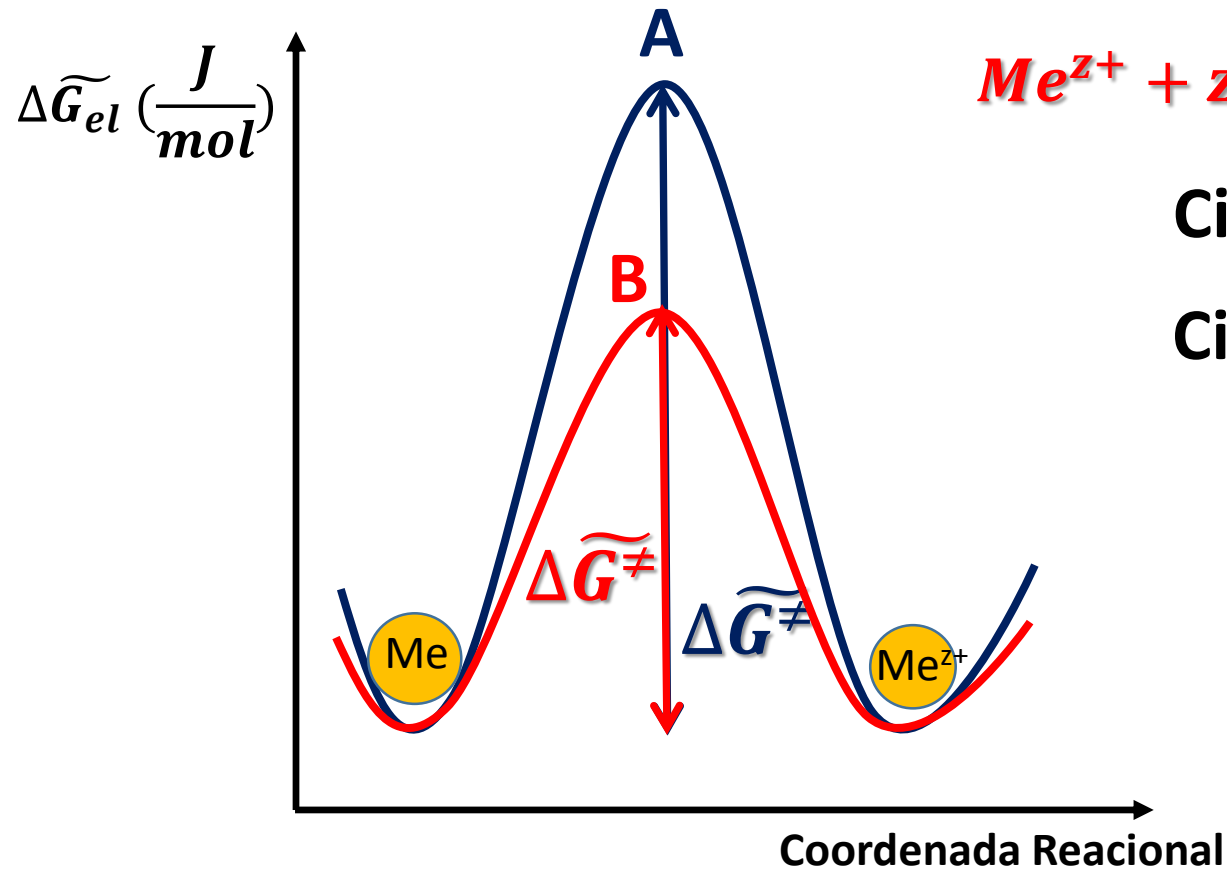
Para refletir

Por que os metais nobres possuem potencial de equilíbrio positivo?

A maior parte dos potenciais de equilíbrio é determinada a partir da termodinâmica. Por quê?

Densidade de corrente de troca (i_o) – a cinética no equilíbrio

- ✓ Está relacionada à altura da barreira de energia de ativação (ΔG^\ddagger) entre o estado final e inicial em condição de equilíbrio;
- ✓ Representa a velocidade (**cinética**) com a qual as espécies passam de um lado para o outro da interface na **condição de equilíbrio dinâmico**.



$$i_o = i_{an} = -i_{cat}$$

Cinética de A (no equilíbrio) - $i_o(A)$

Cinética de B (no equilíbrio) - $i_o(B)$

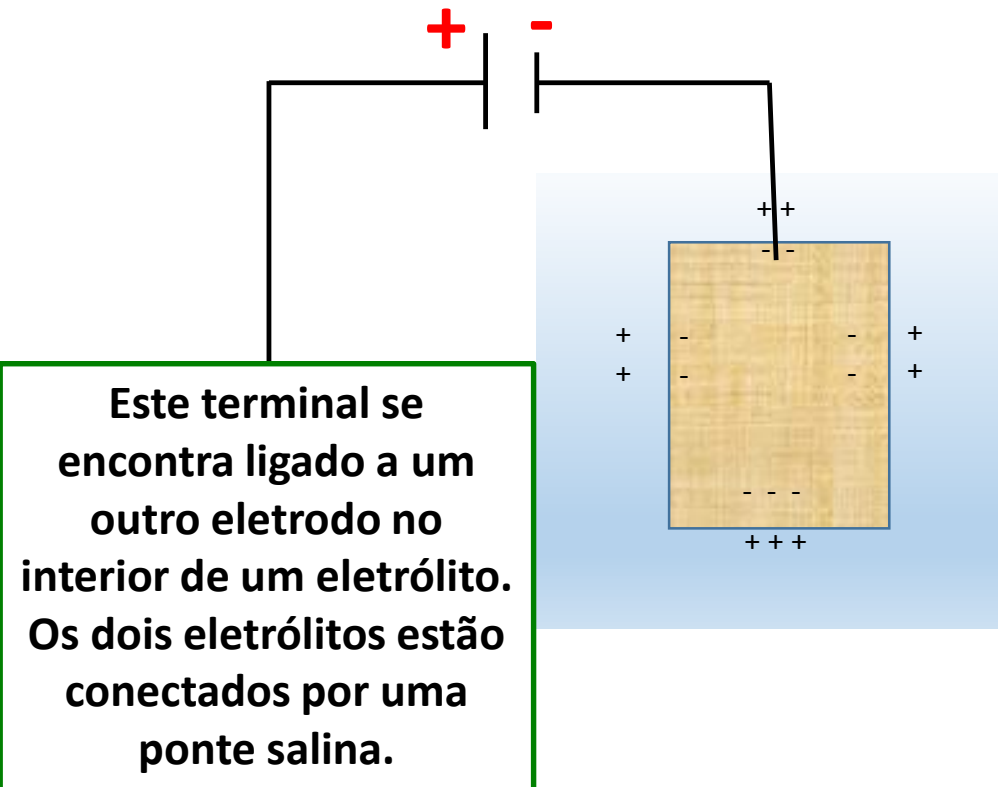
$$i_o(A) < i_o(B)$$

No equilíbrio – as espécies conseguem passar mais facilmente de um lado para o outro da interface quando a barreira de ativação é menor – **CINÉTICA MAIS RÁPIDA**

A retirada do eletrodo da condição de equilíbrio - POLARIZAÇÃO

✓ A **polarização** é a retirada do eletrodo da condição de equilíbrio devido à **passagem de corrente elétrica** pelo circuito externo – o **eletrodo não se encontra mais isolado**.

✓ **CASO MAIS SIMPLES** – o eletrodo é ligado a uma fonte de tensão/corrente (**polo negativo**).



t = 0

- Fonte desligada;
- Eletrodo em equilíbrio;
- Não existe reação líquida na interface.



$$\Delta\tilde{G}_{el(Me)} = \Delta\tilde{G}_{el(Me^{z+})}$$

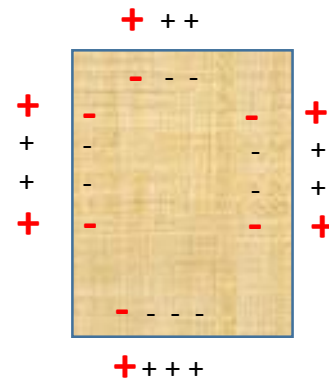
$$\Delta G_{(Me)} + zF\phi_{Me} = \Delta G_{(Me^{z+})} + zF\phi_{Me^{z+}}$$

$t > 0$ – A fonte se encontra ligada

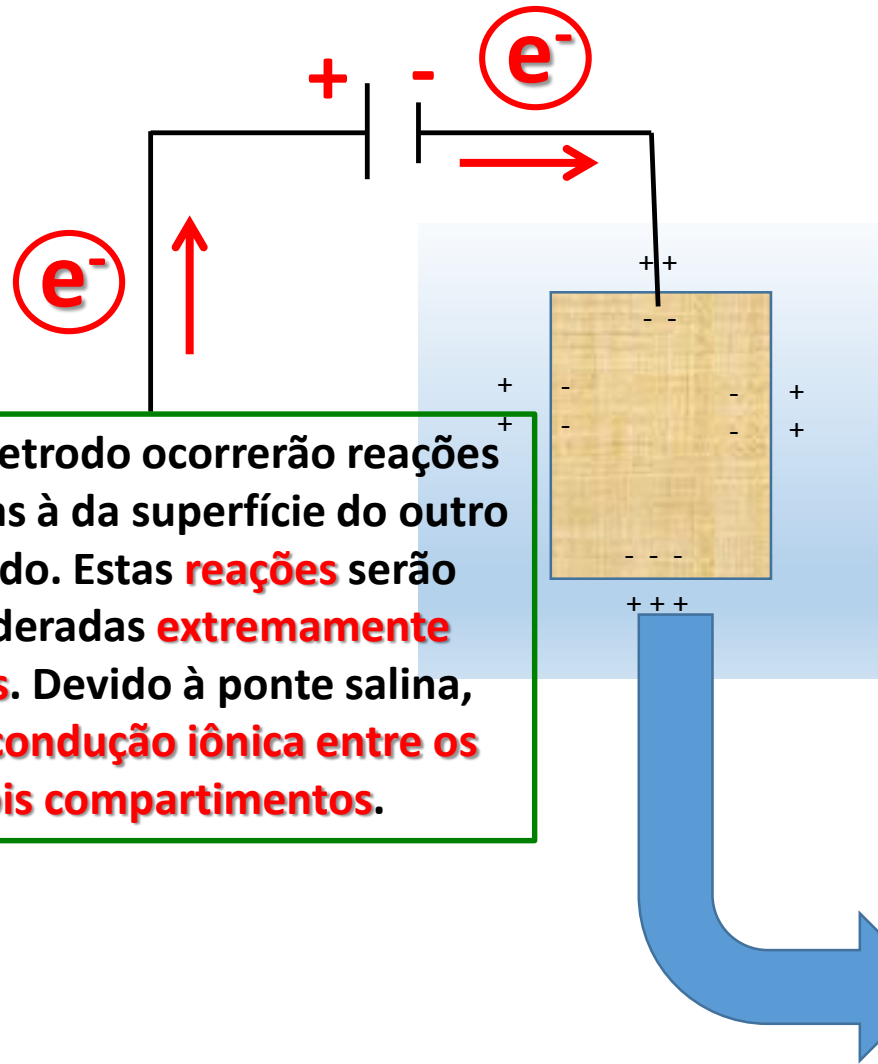
- Ocorre um fluxo de elétrons do polo negativo para o positivo;
- Os elétrons praticamente não encontram resistência no condutor eletrônico;
- Na interface com a solução os elétrons terão que participar de uma reação de redução – **mudança no mecanismo de condução.**

As reações eletroquímicas na interface são bem mais lentas que a velocidade de condução dos elétrons pelo circuito metálico! Limitações cinéticas!!

- Os elétrons **chegam com mais intensidade** ao eletrodo metálico do que são consumidos pela reação de redução;
- Ocorre um **acúmulo de elétrons no eletrodo** em relação à condição de equilíbrio.



O potencial do eletrodo fica mais negativo que no equilíbrio



Neste eletrodo ocorrerão reações contrárias à da superfície do outro eletrodo. Estas **reações** serão consideradas **extremamente rápidas**. Devido à ponte salina, existe **condução iônica entre os dois compartimentos.**

$t > 0$ – Consequências do acúmulo de cargas negativa - análise dinâmica

- ✓ À medida que as cargas negativas vão se acumulando no eletrodo diminui o fluxo de novos elétrons para o metal – **AUMENTO DA RESISTÊNCIA INTERNA DO SISTEMA.**
- ✓ O potencial do metal e da solução passam a ser diferentes da condição de equilíbrio e isto afeta a energia livre eletroquímica dos dois lados da interface:

$$\Delta\tilde{G}_{el(Me-pol)} \neq \Delta\tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)}$$

$$\Delta\tilde{G}_{el(Me-pol)} = \Delta G_{(Me)} + zF\phi_{Me-pol}$$

$$\Delta\tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)} = \Delta G_{(Me^{z+})} + zF\phi_{Me^{z+}-pol}$$

$$\phi_{Me-pol} < \phi_{Me(eq.)}$$

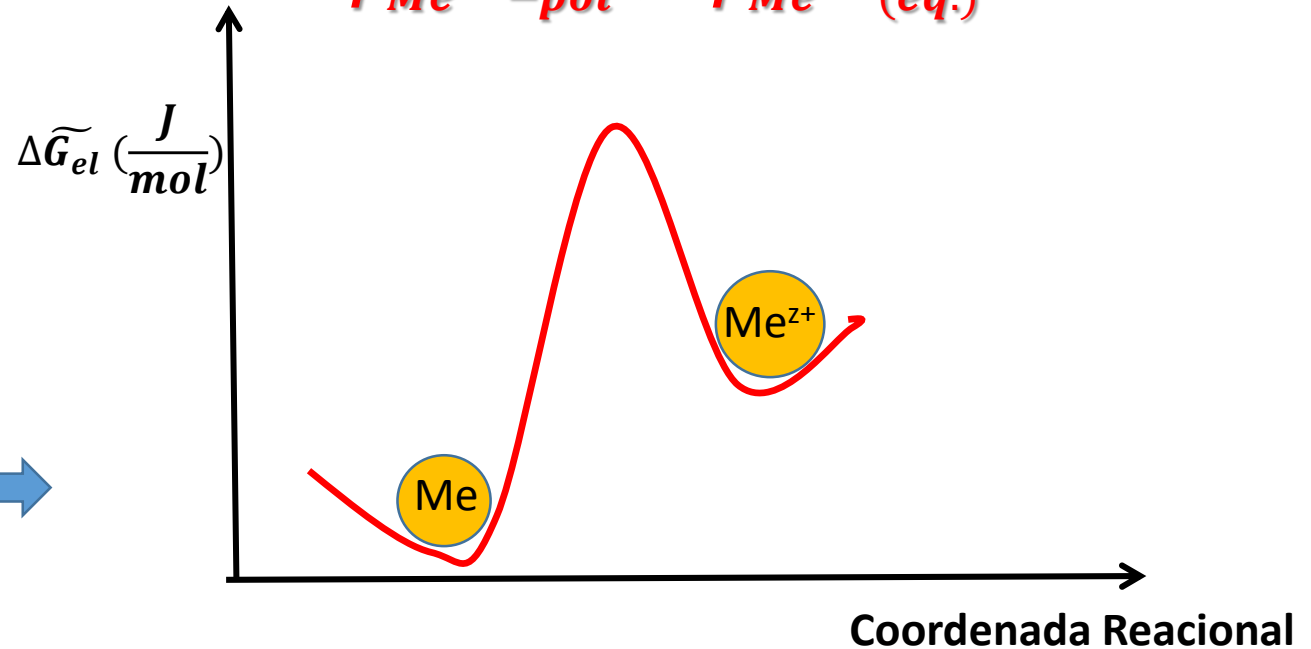
$$\phi_{Me^{z+}-pol} > \phi_{Me^{z+}(eq.)}$$

Logo:

$$\Delta\tilde{G}_{el(Me-pol)} < \Delta\tilde{G}_{el(Me)(eq.)}$$

$$\Delta\tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)} > \Delta\tilde{G}_{el(Me^{z+})(eq.)}$$

$$\Delta\tilde{G}_{el(Me-pol)} < \Delta\tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)} \quad \longrightarrow$$

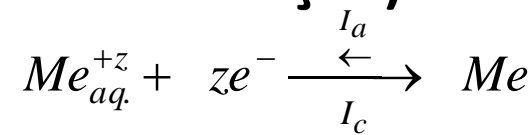


$t > 0$ – Consequências do acúmulo de cargas negativa - análise dinâmica

- No eletrodo polarizado o campo elétrico passa a **auxiliar** de modo mais intenso a **reação de redução** que na condição de equilíbrio, atuando de **forma inversa** sobre a **reação de oxidação**!



- A **reação de redução** é **mais auxiliada pelo campo elétrico** que na condição de equilíbrio – diminui o trabalho elétrico para a reação neste sentido;
- A **reação de oxidação precisa realizar mais trabalho contra o campo elétrico** que na condição de equilíbrio (campo elétrico dificulta a reação).



$$I = I_a - |I_c| < 0$$

Nesta interface ocorrerá uma reação catódica (**redução**) líquida.

Consequências práticas do fato de que os elétrons vindos do circuito externo chegam ao eletrodo em maior quantidade do que podem ser consumidos pelas reações interfaciais

1. O **potencial do eletrodo** se torna **mais negativo (menor)** em relação ao potencial de equilíbrio;
2. **Diminuição** da energia livre eletroquímica do metal;
3. O **campo elétrico interfacial** passa a **auxiliar/difícultar menos** a reação de **redução** (consumo de elétrons);
4. O **campo elétrico interfacial** passa a **difícultar/auxiliar menos** a reação de **oxidação** (produção de elétrons);
5. **Aumento** gradativo da velocidade **da reação de redução** – consequência de 2 e de 3;
6. Reação de **oxidação** é **desfavorecida** – consequência de 2 e 4;
7. A quantidade de elétrons que chega ao eletrodo a partir do circuito externo tende a diminuir – **aumento da resistência interna do sistema devido ao acúmulo de cargas negativas.**

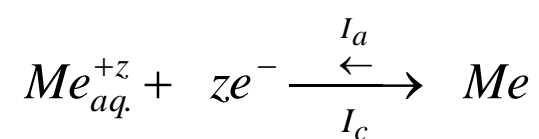
A interface evolui para um **estado estacionário** no qual a **velocidade de chegada dos elétrons** a partir do circuito externo é **igual à velocidade de consumo dos elétrons na interface (reação de redução líquida).**

Quando estes **dois processos se igualam o potencial do eletrodo não se altera mais.**

RESUMO DA POLARIZAÇÃO CATÓDICA

- ✓ O eletrodo **recebe elétrons** do (**envia corrente** para o) circuito externo;
- ✓ A **cinética da reação interfacial** é mais **lenta** que o fluxo dos elétrons pelo condutor – acúmulo de elétrons no metal;
- ✓ O potencial do eletrodo torna-se mais negativo que o potencial de equilíbrio ($E_{pol} < E_{eq}$);
- ✓ A **energia livre eletroquímica** dos átomos no reticulado cristalino torna-se menor que a energia livre eletroquímica dos cátions metálicos em solução;
- ✓ Em um eletrodo polarizado catodicamente as **reações de redução predominam** sobre as de oxidação – **passagem de corrente catódica líquida** através da interface (lembre-se que no equilíbrio a corrente líquida é zero);
- ✓ Nesta condição existe **reação líquida** na interface;
- ✓ Normalmente o eletrodo atinge um **estado estacionário** no qual a **velocidade de chegada** dos elétrons do circuito externo é **igual à velocidade de consumo** destes pela reação interfacial.

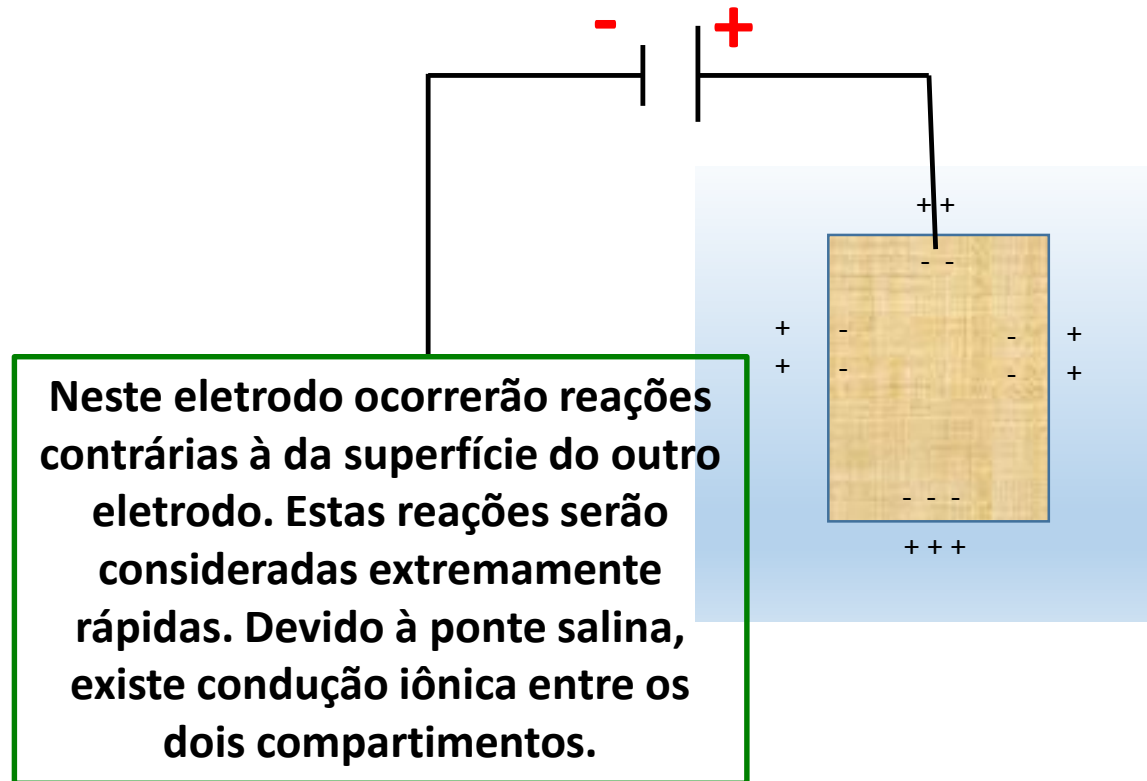
$$\Delta\tilde{G}_{el(Me-pol)} < \Delta\tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)}$$



$$I = I_a - |I_c| < 0$$

- Reação de **redução** líquida;
- Corrente interfacial resultante – **negativa** (**convenção**)

E se o eletrodo tivesse sido ligado ao Polo Positivo da fonte de tensão?



Vamos analisar o que ocorre com o potencial e com as reações na interface!

NA POLARIZAÇÃO ANÓDICA

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} \neq \Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)}$$

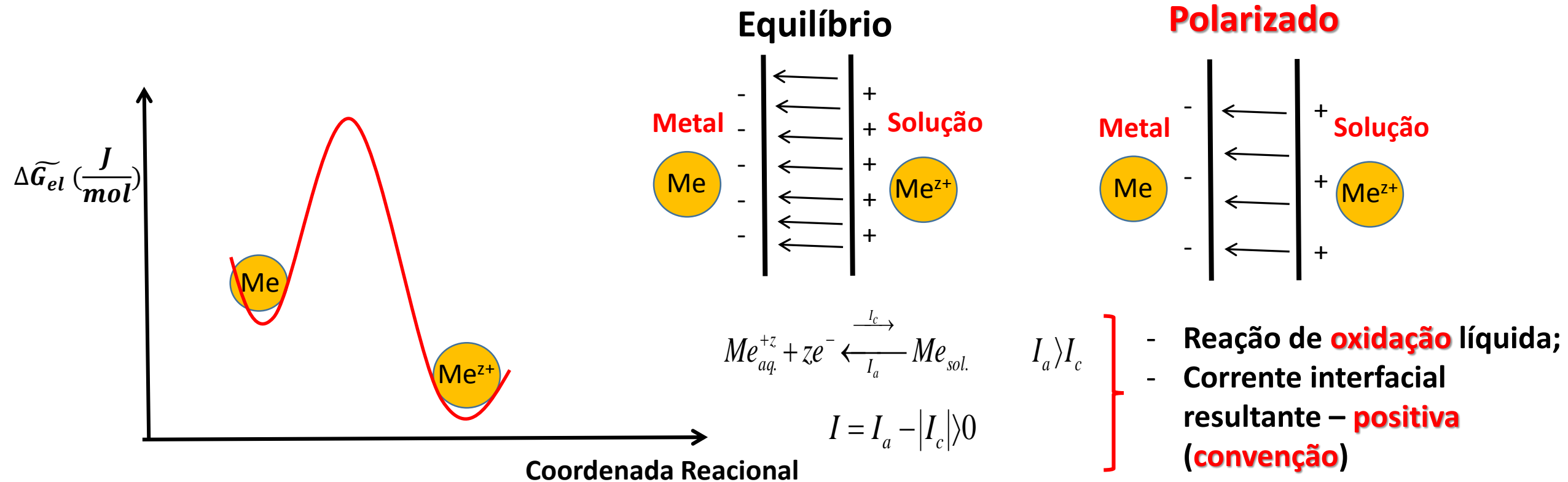
$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} = \Delta G_{(Me)} + zF\phi_{Me-pol}$$

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)} = \Delta G_{(Me^{z+})} + zF\phi_{Me^{z+}-pol}$$

$$\phi_{Me-pol} > \phi_{Me(eq.)}$$

$$\phi_{Me^{z+}-pol} < \phi_{Me^{z+}(eq.)}$$

$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} > \Delta \tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)}$$



RESUMO DA POLARIZAÇÃO ANÓDICA

- ✓ O eletrodo **manda elétrons** para (**recebe corrente** do) circuito externo;
- ✓ A **cinética da reação interfacial** é mais **lenta** que o fluxo dos elétrons pelo condutor – o eletrodo se torna **deficiente em elétrons**;
- ✓ O potencial do eletrodo torna-se **mais positivo** que o potencial de equilíbrio ($E_{pol} > E_{eq}$);
- ✓ A **energia livre eletroquímica** dos átomos no reticulado cristalino torna-se maior que a energia livre eletroquímica dos cátions metálicos em solução;
- ✓ O **campo elétrico interfacial** passa a **auxiliar/difícultar menos** a reação de **oxidação** (geração de elétrons) e passa a **difícultar/auxiliar menos** a reação de **redução**;
- ✓ Quanto mais positivo o eletrodo mais difícil mandar elétrons para o circuito externo – **aumento da resistência interna do sistema com diminuição do fluxo de saída dos elétrons**.
- ✓ Em um eletrodo polarizado anodicamente as **reações de oxidação predominam** sobre as de redução – **corrente anódica** através da interface (lembre-se que no equilíbrio a corrente líquida é zero);
- ✓ Nesta condição existe **reação líquida** na interface;
- ✓ Normalmente o eletrodo atinge um **estado estacionário** no qual a **velocidade de saída** dos elétrons para o circuito externo é **igual à velocidade de produção** destes pela reação interfacial.

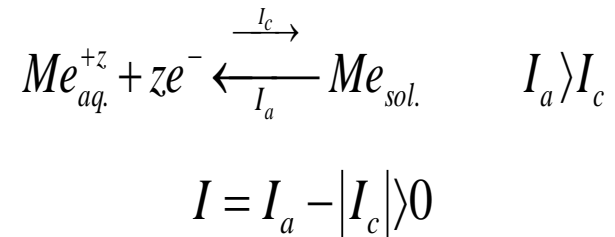
SOBRETENSÃO (η)

Medida do desvio do potencial do eletrodo em relação ao potencial de equilíbrio devido à passagem de corrente pelo circuito externo

$$\eta = E_{pol} - E_e$$

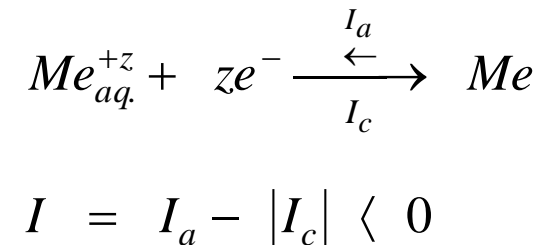
✓ Para um eletrodo polarizado anodicamente: $E_{pol} > E_e$:

$$\eta_{an.} = E_{pol} - E_e > 0$$

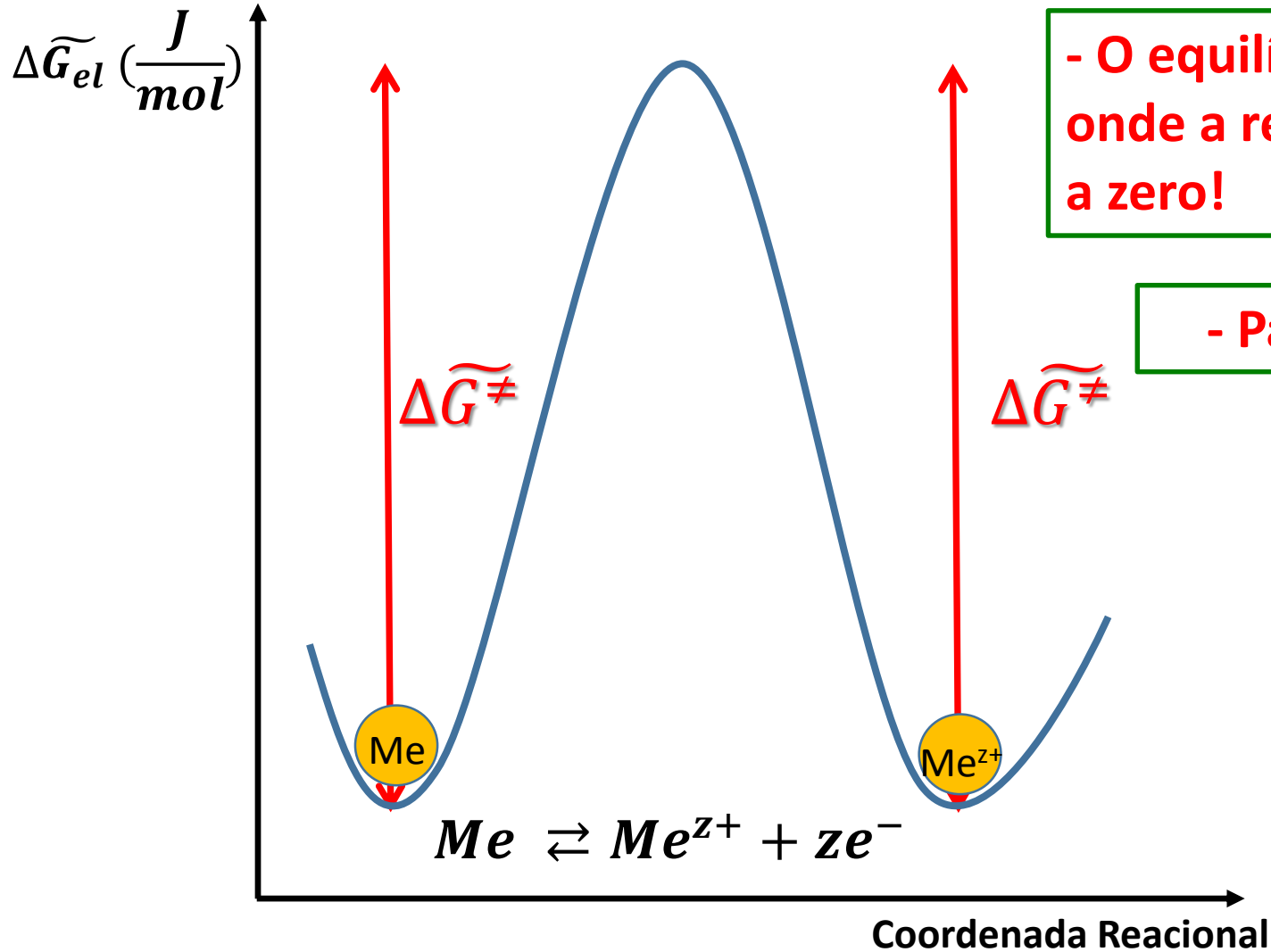


✓ Para um eletrodo polarizado catodicamente: $E_{pol} < E_e$:

$$\eta_{cat.} = E_{pol} - E_e < 0$$



POLARIZAÇÃO E CINÉTICA DE ELETRODO (ATIVAÇÃO)



- O equilíbrio representa uma situação dinâmica onde a resultante da reação eletroquímica é igual a zero!

- Para uma reação em uma única etapa

$$\begin{aligned} \vec{i}_o &= F \vec{k}_c C_{Me^{z+}} e^{-\left(\frac{\beta z F \Delta E_e}{RT}\right)} \\ &= F \overleftarrow{k}_c C_{Me} e^{\left(\frac{(1-\beta) z F \Delta E_e}{RT}\right)} \end{aligned}$$

$$\vec{i}_{o(cat.)} = F \vec{k}_c C_{Me^{z+}} e^{-\left(\frac{\beta z F \Delta E_e}{RT}\right)}$$

$$\overleftarrow{i}_{o(an.)} = F \overleftarrow{k}_c C_{Me} e^{\left(\frac{(1-\beta) z F \Delta E_e}{RT}\right)}$$

Existe um **aumento exponencial** da corrente com o potencial quando a cinética do eletrodo é **controlada pela energia de ativação**

POLARIZAÇÃO E CINÉTICA DE ELETRODO

- Corrente resultante quando o eletrodo sai do equilíbrio – **encontra-se polarizado**

$$i = \overleftarrow{i}_{an} - \overrightarrow{i}_{cat}$$

$$i = F\overleftarrow{k}_c C_{Me} e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\Delta E_{pol}}{RT}\right)} - F\overrightarrow{k}_c C_{Me^{z+}} e^{-\left(\frac{\beta zF\Delta E_{pol}}{RT}\right)}$$

$$\eta = \Delta E_{pol} - \Delta E_e$$

$$\Delta E_{pol} = \eta + \Delta E_e$$

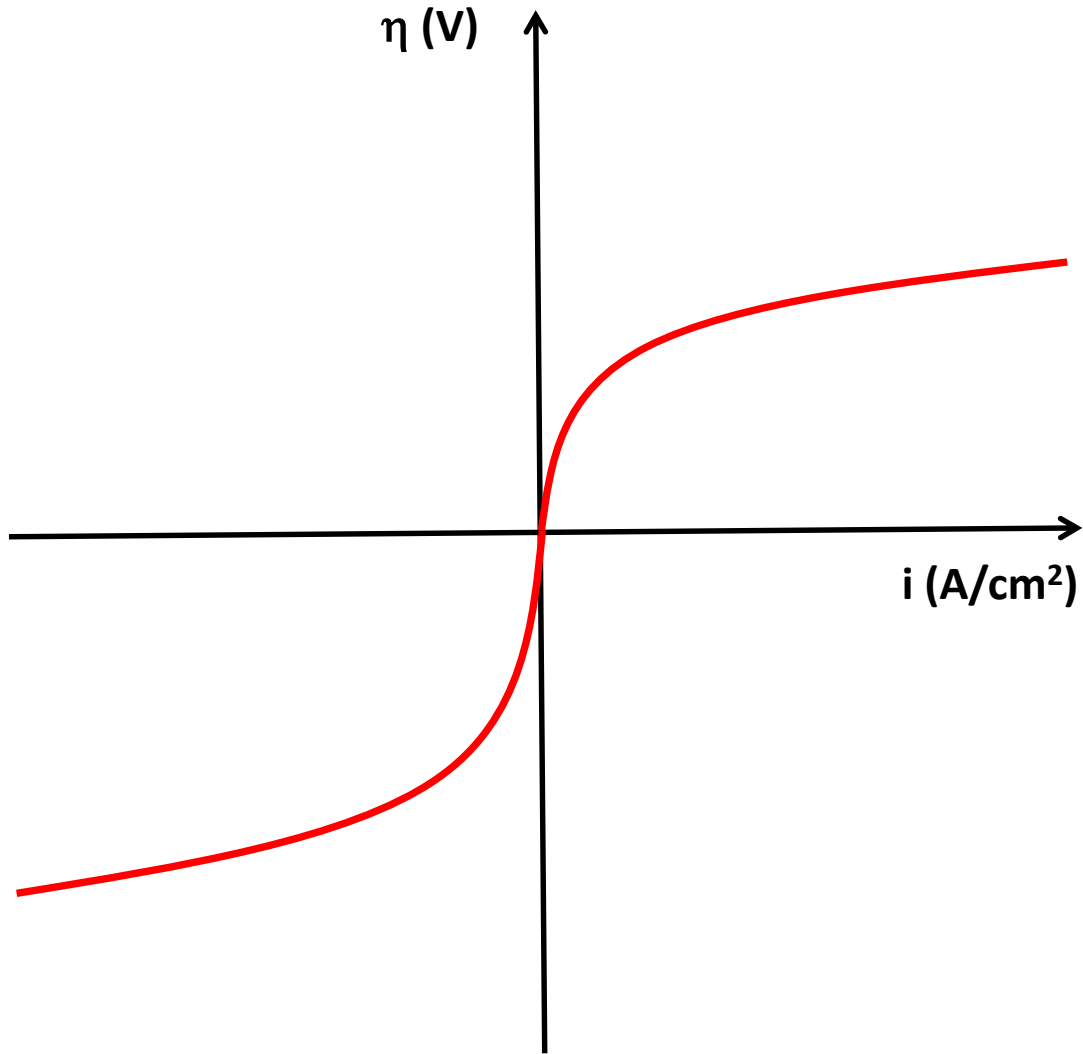
$$i = \left\{ F\overleftarrow{k}_c C_{Me} e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\Delta E_e}{RT}\right)} \right\} e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right)} - \left\{ F\overrightarrow{k}_c C_{Me^{z+}} e^{-\left(\frac{\beta zF\Delta E_e}{RT}\right)} \right\} e^{-\left(\frac{\beta zF\eta}{RT}\right)}$$

$$i = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right)} - e^{-\left(\frac{\beta zF\eta}{RT}\right)} \right\}$$

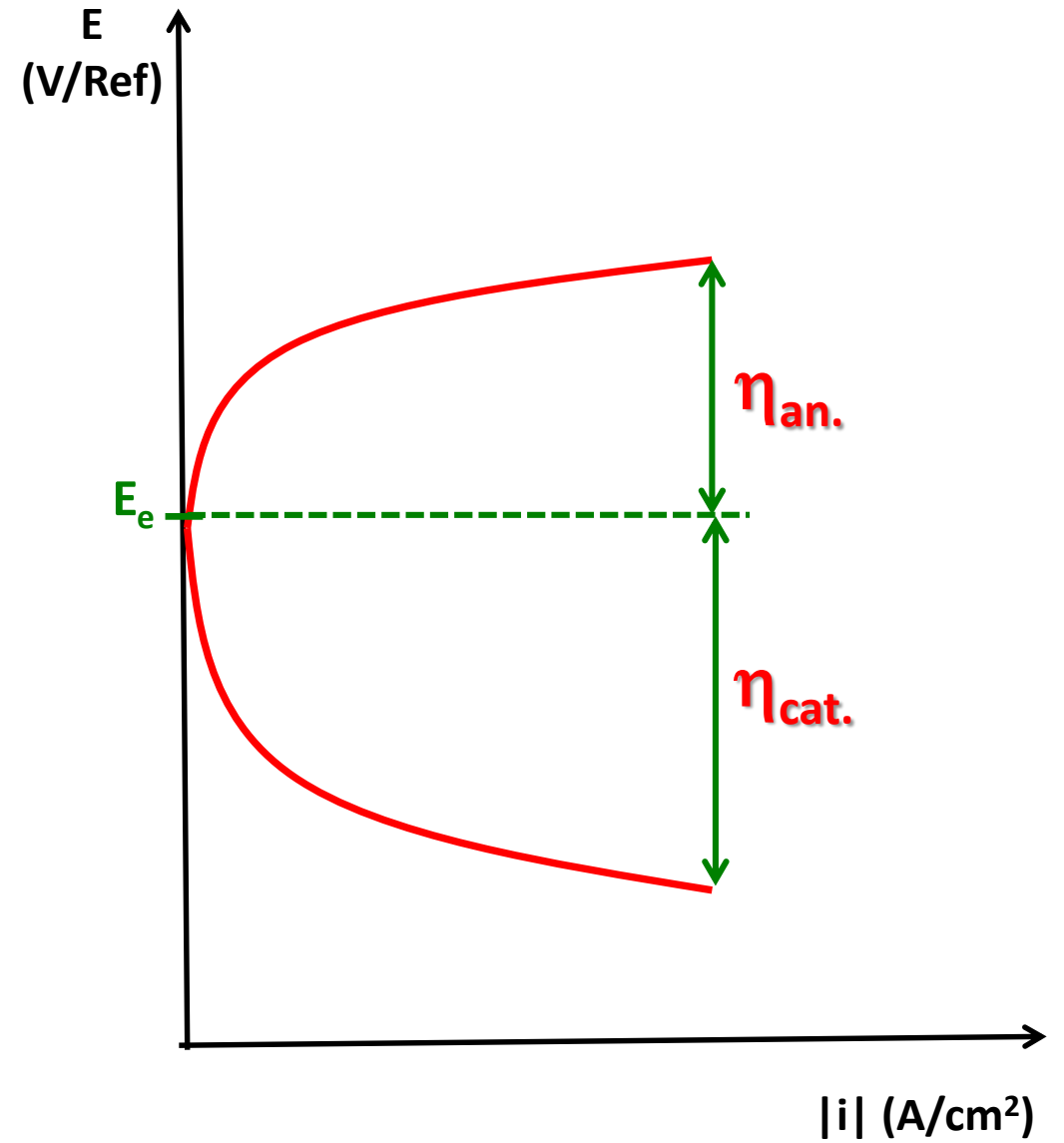


Equação fundamental da cinética
eletroquímica – **EQUAÇÃO DE BUTLER-
VOLMER**

CURVAS DE POLARIZAÇÃO OU CURVAS “CORRENTE vs TENSÃO”



OU



CURVAS DE POLARIZAÇÃO E A CINÉTICA NO EQUILÍBRIO (i_o)

