

## ELETROQUÍMICA

Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

### 1. Introdução

Em uma solução eletrolítica isotrópica que não está submetida a nenhum tipo de influência externa, os íons, em seu interior, estão em constante movimento. Mas, na prática, como as forças que rodeiam cada íon possuem características iguais, não existe movimento líquido de íons no interior da solução. Assim, o balanço de cargas de uma lâmina de líquido, em qualquer ponto da solução, será igual a zero. Logo podemos afirmar que a **neutralidade elétrica** reina em todos os pontos da solução.

**O que ocorre com o equilíbrio de distribuição de cargas quando um metal é introduzido na solução eletrolítica?** Os íons que se encontram nas proximidades do metal passam a sofrer a ação (**atração ou repulsão**) dos átomos do reticulado cristalino deste. Em consequência, nesta região, passam a atuar sobre os íons forças características tanto do reticulado cristalino do metal como da solução, originando uma **região anisotrópica**, denominada **interfase**, onde a eletroneutralidade característica da solução é quebrada. A atmosfera elétrica dessa região é bastante complexa dando origem a fenômenos como: separação de cargas, gradientes de potencial, adsorção específica de íons e de moléculas orgânicas, orientação de dipolos de água, etc.

O fenômeno acima exposto ocorre todas as vezes que introduzimos uma **fronteira (interface ou separação entre duas fases diferentes)** no interior de uma solução eletrolítica, desde que as duas fases em contato possuam partículas carregadas ou dipolos permanentes ou induzidos, podendo ocorrer também com semicondutores, líquidos com densidades diferentes, etc. O estudo das interações de natureza química e elétrica que ocorrem nesta região é um dos domínios da eletroquímica.

A eletroquímica possui um campo muito amplo de pesquisa, que abrange tanto os fenômenos que envolvem interações entre partículas carregadas no interior de uma solução, como a formação de interfaces eletrificadas (como a descrita no parágrafo anterior) onde possam ocorrer reações de transferência de cargas ou não. Denomina-se iônica a parte da disciplina que se ocupa dos primeiros fenômenos, e eletródica a parte que estuda os últimos. **É do domínio da eletroquímica a produção de alumínio, de cloro e de soda, e também as medidas de proteção contra a corrosão.**

Do ponto de vista da compreensão dos **fenômenos de corrosão** e de sua prevenção, e também da **produção de energia a partir de reações eletroquímicas**, que **interessam de perto ao engenheiro**, o tipo de interface de interesse é aquele formado pela associação de um **metal (condutor eletrônico) com uma solução eletrolítica (condutor iônico)** através da qual ocorre transferência de cargas. Esta associação é denominada **eletrodo**. Portanto, neste módulo iremos abordar apenas os fenômenos que ocorrem em interfaces que possuem estas características.

Os **condutores eletrônicos mais comuns** são os metais sólidos, os metais fundidos, grafite, óxidos, sulfetos e semicondutores. A **condução** ocorre devido ao **movimento de elétrons em sentido contrário ao da corrente convencional**. Os **condutores eletrolíticos**, por sua vez, são as **soluções de solventes polares e solutos constituídos por sais, ácidos e bases orgânicos e inorgânicos**. A condução se deve ao **fluxo de cátions e ânions** em sentido contrário, exigindo a presença de condutores eletrônicos em seus terminais.

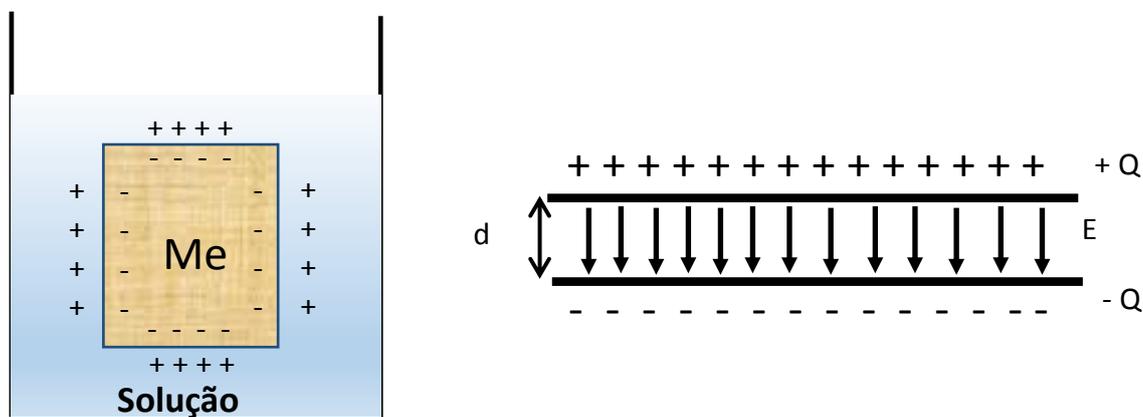
À transferência de cargas referida no parágrafo anterior está associada a transformações de natureza química, o que, na corrosão poderá originar a deterioração do material. Como exemplo de reações que envolvem transferência de cargas temos as reações de oxidação e redução apresentadas abaixo:



À eletroquímica estão vinculados o estudo de vários processos de importância fundamental para o nosso cotidiano, tais como: as baterias, a produção de energia elétrica por meio de pilhas, a prevenção da trombose, a produção de nylon e de papel, etc.

## 2. A dupla camada elétrica (d.c.e.)

Denomina-se dupla camada elétrica (d.c.e.) à interfase formada na região adjacente à interface entre um condutor eletrônico e um condutor eletrolítico (eletrodo). Nesta região, devido à atração eletrostática entre os constituintes dos dois condutores, ficam acumuladas cargas de mesma magnitude e de sinais opostos de cada lado da interface. A distribuição espacial das cargas, sobretudo no eletrólito, é complexa, não só por suas dimensões microscópicas, como também pela diversidade das forças eletrostáticas que aí atuam, permanecendo ainda um mistério, em diversos aspectos, para os estudiosos. Existem diversos **modelos** propostos para a d.c.e., porém, para um curso introdutório, adota-se um **modelo simplificado**, onde cargas de mesma magnitude e de sinais opostos estão acumuladas paralelamente de um lado e do outro da interface. A **fig. 1** apresenta o **modelo simplificado da d.c.e.**, sendo este equivalente a um capacitor de placas paralelas.



**Figura 1** - Modelo simplificado da dupla camada elétrica e sua equivalência com um capacitor de placas paralelas.

Vamos entender como ocorre a **redistribuição de cargas na interfase** que dá origem à **d.c.e.** Para ilustrar, tomemos como exemplo um eletrodo de prata (Ag) imerso em uma solução eletrolítica contendo íons  $Ag^+$ . Os íons  $Ag^+$  no reticulado do metal são caracterizados por uma **energia livre** ( $\Delta G_M$ ), enquanto estes mesmos íons em solução eletrolítica possuem energia livre ( $\Delta G_S$ ). Tomemos como base de cálculo um mol de cada uma dessas espécies e admitamos que:  $\Delta G_M < \Delta G_S$ .

Considere agora o exato instante, **t=0**, da imersão da Ag (condutor eletrônico sem contato elétrico com o exterior) na solução de  $Ag^+$  (condutor iônico) de modo a originar um

eletrodo. Neste momento, admite-se que não existe acúmulo de cargas na interface metal/solução, não havendo, portanto, efeitos de natureza elétrica, mas apenas a possibilidade de ocorrência de reações químicas. Assim, não estamos ainda no campo da eletroquímica, e:

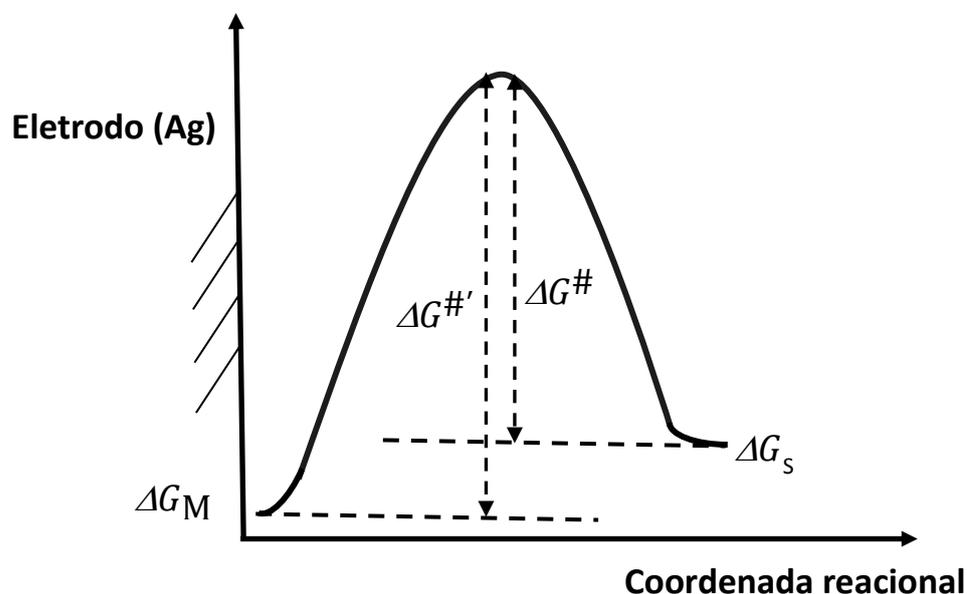
$$|q_M| = |q_S| = 0$$

Onde:

$q_M$  = carga acumulada na interface do lado do metal;

$q_S$  = carga acumulada na interface do lado da solução.

De acordo com a termodinâmica, todos os sistemas do universo tendem para a condição de menor energia. Desta maneira, no eletrodo em consideração, a partir do instante de imersão, **íons  $Ag^+$  tendem a deixar espontaneamente a solução passando para o reticulado cristalino do metal**. Este movimento é favorecido pela diminuição da energia livre dos íons  $Ag^+$ . Esta situação está esquematizada na **fig. 2**, a qual leva em conta a barreira de ativação presente no caminho de toda reação química.



**Figura 2** - Variação da energia livre do íon metálico em função da coordenada reacional até sua incorporação no retículo cristalino ( $\Delta G_M < \Delta G_S$ ).

Na **fig. 2**:

$\Delta G_M$  → energia livre do  $Ag^+$  no reticulado cristalino do metal;

$\Delta G_S$  → energia livre do  $Ag^+$  na solução eletrolítica;

$\Delta G^{\#}$  → energia de ativação para a passagem do íon metálico da solução eletrolítica para o reticulado cristalino do metal;

$\Delta G^{\#}$  → energia de ativação para a passagem do íon metálico do reticulado cristalino do metal para a solução eletrolítica.

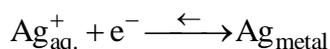
Observando a **fig. 2** podemos ser levados a perguntar: **Como os íons  $Ag^+$  da solução ultrapassam a barreira de ativação e se incorporam ao reticulado da  $Ag$ ?** Ora, os **valores de grandezas químicas fornecidos em tabela** são calculados com base em um grande número de átomos, representando um **valor médio**. Desta maneira, na solução,

sempre haverá íons  $\text{Ag}^+$  com energia suficiente para ultrapassar a barreira de ativação, adquirindo a configuração mais estável de íon metálico no reticulado cristalino do metal.

Antes de prosseguir, devemos parar e fazer uma reflexão de que **quando se fala em reações envolvendo espécies atômicas não se pode dizer que elas ocorrem apenas em um único sentido (no mundo atômico não existem vias de mão única)**. Assim, existem também íons  $\text{Ag}^+$  que conseguem deixar o reticulado cristalino do metal e passar para a solução. Logo, quando afirmamos que íons  $\text{Ag}^+$  deixam a solução e passam para o reticulado do metal, na realidade estamos dizendo que **estes íons passam da solução para o reticulado com maior frequência do que o inverso**. Esta situação é favorecida pela menor altura da barreira de ativação para que a reação ocorra neste sentido, e gera um **movimento líquido de  $\text{Ag}^+$  da solução para o reticulado**.

De acordo com o exposto acima, **logo após a imersão** do eletrodo de Ag na solução ocorre a **passagem líquida de íons  $\text{Ag}^+$  da solução para o reticulado cristalino do metal**. Essa reação é equivalente ao ganho de elétrons por parte destes íons, e é denominada **reação de redução**. Este movimento deixa o metal com excesso de cargas positivas (**o eletrodo metálico encontra-se isolado do exterior**). Já a **reação no sentido inverso**, embora ocorra com menor intensidade, **corresponde à perda de elétrons por parte da Ag**, sendo, portanto, uma **reação de oxidação**.

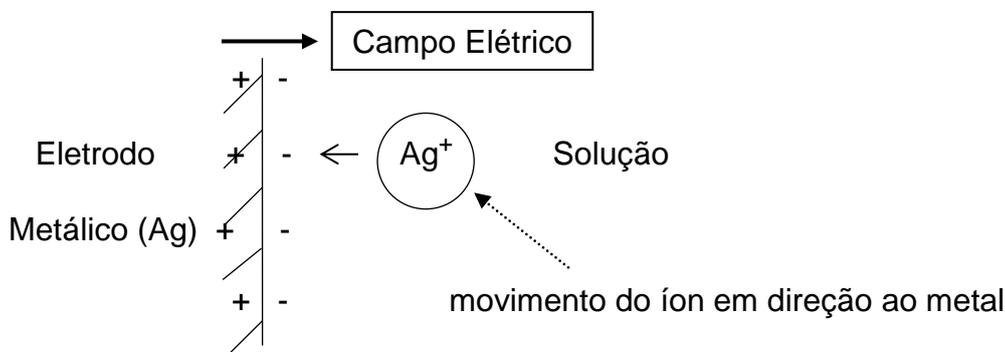
Um modo alternativo de representar o que está descrito no parágrafo acima é mostrado a seguir, onde os tamanhos das setas indicam as velocidades relativas das reações nos sentidos direto e inverso:



Pelo apresentado nos parágrafos anteriores conclui-se que, com a passagem do íon  $\text{Ag}^+$  da solução para o reticulado, ocorre um **desbalanceamento de cargas** elétricas na região próxima à interface metal/solução (interfase). O **eletrodo metálico** fica com **excesso de cargas positivas**, devido à incorporação de cátions ao seu reticulado, já a **solução eletrolítica** fica com **excesso de cargas negativas**, pela perda de cátions. Assim, os dois lados da interface metal-solução tornaram-se eletrificados, sendo originada, portanto, uma **diferença de potencial e um campo elétrico**. Desta maneira, **a transformação sofrida pelos íons, com origem simplesmente química, gerou um fenômeno de natureza elétrica, entramos, portanto, no campo da eletroquímica**.

Analisemos agora o que ocorre com o campo elétrico e com a velocidade da reação de redução à medida que o processo, agora eletroquímico, prossegue. **Quanto mais cátions são transferidos da solução para o metal mais o desequilíbrio de cargas é acentuado**: a superfície do eletrodo se torna mais positiva, e a interface do lado da solução se torna mais negativa. Este fenômeno **intensifica progressivamente o campo elétrico** dirigido do metal para a solução, e **dificulta a incorporação de novos cátions ao reticulado do metal**, pois estes terão que se mover contra um campo elétrico crescente. Nesta situação, os novos cátions, além de **vencer a barreira de ativação**, terão que **realizar trabalho contra o campo elétrico** crescente que se opõe ao seu movimento. Assim, a **diferença de potencial que se estabelece na interface reduz a intensidade da reação favorecida pela termodinâmica**. Esta situação está representada de modo simplificado na **fig. 3**, onde os tamanhos das setas são proporcionais às intensidades do campo elétrico e da velocidade da reação de redução. Some-se a isto o fato de que o eletrodo se torna positivamente carregado e o prosseguimento da reação incorpora mais cátions ao mesmo.

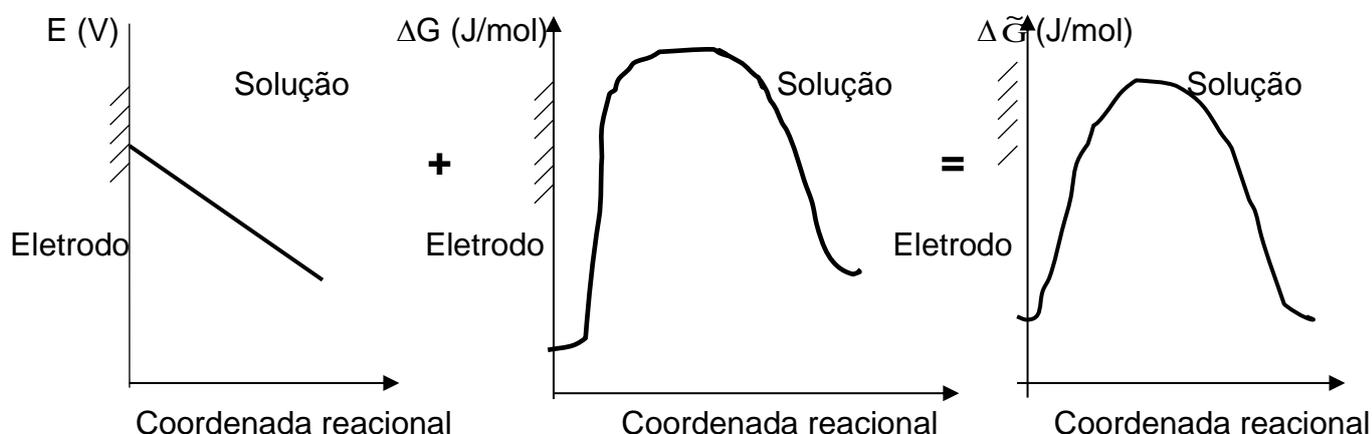
Por outro lado, o movimento dos íons que passam do reticulado para a solução (inicialmente desfavorecido pela termodinâmica) se dá na mesma direção do campo elétrico. Assim, pode-se concluir que este processo será tanto mais intenso quanto maior o campo elétrico dirigido do metal para a solução, pois a realização de trabalho ocorre a favor do campo elétrico.



**Figura 3** - Movimento do íon metálico contra o campo elétrico estabelecido na interface.

Pelo que foi apresentado até agora pode-se concluir que o **campo elétrico** que surge na interface, devido à transferência líquida de cargas de um lado para o outro desta, **age no sentido de igualar as velocidades das reações direta e inversa**. Assim, ele **diminui a intensidade do processo inicialmente favorecido pela termodinâmica** ao mesmo tempo que **aumenta a intensidade do processo desfavorecido por esta**, levando o sistema a uma situação de equilíbrio dinâmico.

Em termos energéticos o **acúmulo de cargas positivas na superfície do metal aumenta a energia livre global deste lado da interface**, dificultando a incorporação de novos íons  $\text{Ag}^+$  ao reticulado. Por outro lado, o **excedente de cargas negativas no lado da solução contribui para diminuir a energia livre global desta**, estabilizando os íons  $\text{Ag}^+$  na solução e favorecendo sua permanência nesta. Pela presença de uma componente de natureza elétrica, estas energias passam a ser denominadas **energias livres eletroquímicas** ( $\Delta\tilde{G}$ ). A **fig. 4**, apresenta esquematicamente a atuação do campo elétrico no sentido de igualar as energias nos dois lados da interface.



**Figura 4** - Representação esquemática do equilíbrio eletroquímico em uma interface.

Pelo acima exposto, a passagem de íons de um lado para outro da interface alterou da seguinte maneira a situação na região da interface:

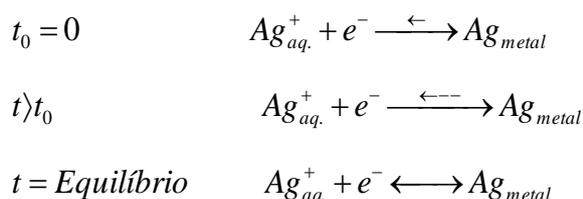
1 - **Em termos de energia livre química ( $\Delta G$ ) - não há alteração.** A incorporação de íons ao reticulado cristalino do metal, que corresponde à saída destes da solução eletrolítica, não causa alteração na natureza do metal nem modifica a concentração da solução, pois envolve uma quantidade muito reduzida de espécies;

2 - **Em termos de diferença de potencial na interface ( $\Delta E$ ) - a passagem líquida de íons** de um lado para outro da interface origina uma separação de cargas, e **cria uma diferença de potencial e um campo elétrico.** A intensidade do campo, dirigido da região de maior potencial (positiva) para a de menor potencial (negativa), aumenta à medida que prossegue a transferência de cargas. Isto **diminui a velocidade da reação inicialmente favorecida pela diferença de potencial químico** (energia livre química), no caso em discussão, a passagem de  $Ag^+$  da solução para o reticulado do metal. Já a **velocidade da reação inicialmente desfavorecida por  $\Delta G$**  (saída do  $Ag^+$  do reticulado para a solução) **aumenta, pois é ajudada pelo campo elétrico**, o que, em um curto intervalo de tempo, **leva a interface a uma situação de equilíbrio dinâmico.**

3 - **Em termos de energia livre eletroquímica (somatório da energia livre química e potencial elétrico em cada um dos lados da interface - ( $\Delta \tilde{G}$ ))** - a introdução de excesso de cargas positivas ( $Ag^+$ ) **no lado do metal aumenta o potencial elétrico e, conseqüentemente, eleva a energia livre eletroquímica** das espécies situadas deste lado da interface, diminuindo sua estabilidade. Por sua vez, à medida que a **solução cede íons positivos para o metal, o potencial deste lado da interface cai. Conseqüentemente, a energia livre eletroquímica diminui**, aumentando a estabilidade dos íons  $Ag^+$  deste lado da interface. **A energia livre eletroquímica irá se igualar nos dois lados da interface.**

4 - **Em termos das reações eletroquímicas que ocorrem na interface** - em virtude da atuação do campo elétrico, **as reações no sentido direto** (incorporação de íons provenientes da solução eletrolítica ao reticulado cristalino do metal, **reação de redução**) **e inverso** (saída de íons do reticulado cristalino para a solução, **reação de oxidação**) **igualam suas velocidades**, e, na prática, é estabelecido um **equilíbrio dinâmico** onde, aparentemente, nada ocorre na interface.

A evolução do que ocorre na interface até ser atingido o equilíbrio, está representada esquematicamente a seguir:



A situação na qual as velocidades de transferência de cargas através da interface são iguais em ambos os sentidos é denominada de **equilíbrio eletroquímico**. Nesta situação **não existe passagem líquida de cargas de um lado para outro da interface**, embora íons passem constantemente de um lado para o outro da interface, ou seja, **o equilíbrio é uma situação dinâmica.**

Para o caso da transferência de um mol de íons, **com carga  $z^+$** , através da interface, o equilíbrio eletroquímico pode ser representado pelas equações abaixo. Observe que o campo elétrico atua no sentido de contrabalançar a diferença de potencial químico inicialmente existente entre as espécies.

$$\begin{aligned}
 \Delta \tilde{G}_{Me(Metal)} &= \Delta \tilde{G}_{Me^{z^+}(Metal)} \\
 \Delta \tilde{G} &= \Delta G + W
 \end{aligned}$$

$\Delta\tilde{G}$  → energia livre eletroquímica (J/mol);

$\Delta G$  → energia livre química (J/mol);

$W$  → trabalho realizado pelo campo elétrico (C.V/mol).

$$\Delta G_{Me} + zFE_{Me} = \Delta G_s + zFE_s$$

$$\Delta G_{Me} - \Delta G_s = -zF(E_{Me} - E_s)$$

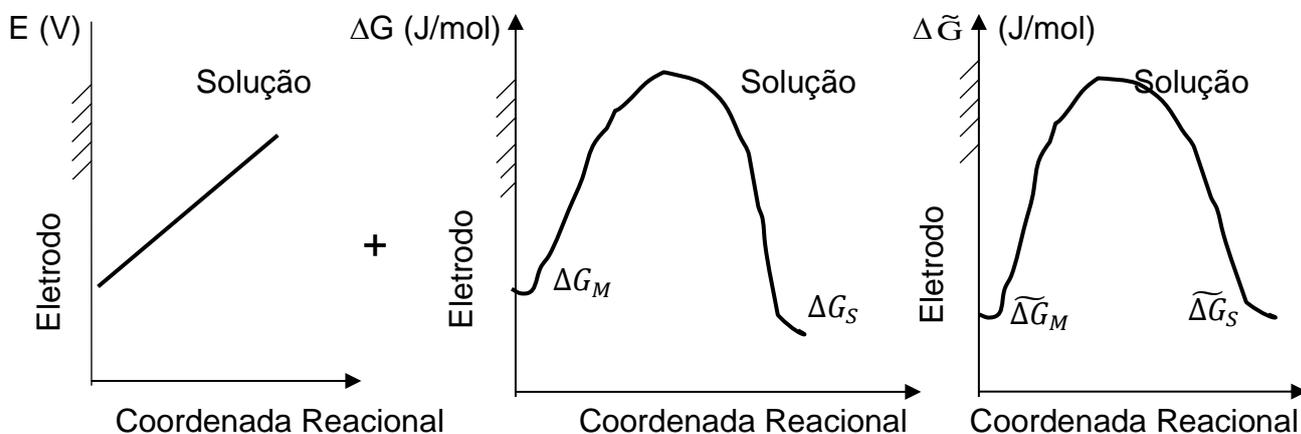
$$\Delta G = -zFE_{(Me-s)}$$

$z$  → carga do íon;

$F$  → constante de Faraday (96500 C, carga de um mol de elétrons).

Na dedução das equações acima, para o cálculo de  $\Delta G$ , adotou-se a convenção de que **todas as reações devem ser escritas no sentido da redução, e o campo elétrico foi medido a partir da superfície do eletrodo.**

É claro que poderíamos ter desenvolvido o raciocínio para a compreensão do equilíbrio eletroquímico, **partindo do princípio de que em  $t = 0$ , na ausência de campo elétrico, a energia livre dos íons no reticulado cristalino ( $\Delta G_M$ ) era maior que a energia livre destes mesmos íons em solução eletrolítica ( $\Delta G_S$ ).** Neste caso haveria uma maior tendência à saída de íons do reticulado do metal para a solução, e o campo elétrico, originado pela transferência de cargas, iria se opor ao prosseguimento da reação neste sentido e ajudar o processo no sentido oposto. Esta situação está representada esquematicamente na **fig. 5** e também leva a interface para o **equilíbrio eletroquímico.**



**Figura 5** - Variação da energia livre do íon metálico em função de sua posição na coordenada reacional ( $\Delta G_M > \Delta G_S$ ).

Pelo apresentado até o momento, com relação ao **equilíbrio eletroquímico**, quatro aspectos importantes devem ser destacados:

1 - **Não há reação líquida na interface** - o que existe é uma condição dinâmica, onde a velocidade da reação de redução (ganho de elétrons) é igual à velocidade da reação de oxidação (perda de elétrons), não existe predominância de uma reação sobre a outra. Como a **velocidade de uma reação eletroquímica** pode ser expressa em termos de **corrente**, conseqüentemente, **não existe um fluxo de corrente líquida na interface;**

2 – Apenas **uma e somente uma reação redox** ocorre na interface;

3 - **A natureza da espécie que sofre oxidação TEM QUE SER a mesma daquela que sofre redução;**

4 - **O potencial de equilíbrio estabelecido na interface possui um valor característico para cada sistema eletrodo metálico/solução** e depende de diversos parâmetros, entre os quais podemos destacar: a concentração e condutividade do eletrólito, a natureza do eletrodo, a temperatura e grau de agitação do sistema, etc.

Quando do início desse item foi destacado que, em nome da simplicidade, seria considerada a transferência de cargas em um eletrodo cujo potencial elétrico, no momento de imersão na solução eletrolítica ( $t = 0$ ), era zero. Porém, todos sabemos que **os metais são constituídos de átomos envoltos em uma nuvem eletrônica extremamente móvel, e que as soluções aquosas são constituídas por solventes polares e íons. Logo, desde o início, o sistema está envolto em uma atmosfera elétrica que favorece à separação de cargas.** Logo, é de se esperar que **imediatamente após a imersão, já exista uma diferença de potencial entre os dois lados da interface**, e, portanto, um campo elétrico através desta, e não que a diferença de potencial seja criada **apenas** pela transferência de cargas entre os dois lados da interface. **O que ocorre de fato é que, para que o eletrodo atinja o equilíbrio, os processos de transferência de cargas modificam o potencial interfacial até que a energia livre eletroquímica ( $\Delta\tilde{G}$ ) seja igual dos dois lados da interface.**

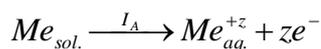
**O que essa nova situação traz de modificações em relação ao que foi apresentado?** Na prática nada, **com o modelo simplificado, o que se procurou destacar foi a possibilidade de rearranjo na distribuição de cargas na interface em virtude dos processos de transferência de cargas através da mesma.** Neste, em  $t=0$ , a força motriz para o início do processo foi apenas a diferença de energia livre ( $\Delta G$ ) entre o estado final e inicial. Já no **modelo real, existe uma diferença de potencial elétrico e seu campo elétrico associado desde  $t = 0$** , o que faz com que as reações de transferência de cargas ocorram, desde o início, devido à diferença de energia livre eletroquímica ( $\Delta\tilde{G}$ ) entre o estado final e inicial. Entretanto, ocorrerá um rearranjo de cargas na interface e o sistema irá para o equilíbrio do mesmo modo.

Levando-se em consideração a situação descrita nos dois parágrafos anteriores destaca-se que, **mesmo que não haja transferência de cargas através da interface, uma diferença de potencial será estabelecida através da interface**, desde que as duas fases em contato sejam condutoras.

**O potencial de equilíbrio que se estabelece através da interface determina a estabilidade (nobreza) de um eletrodo e é de grande importância no estudo da eletroquímica, necessitando ser quantificado.** Os modos de medição e quantificação desta grandeza serão discutidos posteriormente.

### 3. Densidade de corrente de troca ( $i_0$ )

Como destacado anteriormente, **no equilíbrio eletroquímico não existe uma reação líquida na interface. Porém, o sistema não se encontra em repouso. Existe um equilíbrio dinâmico entre as reações direta (de redução) e inversa (de oxidação), que têm a mesma natureza e acontecem com a mesma intensidade.** Como essas reações envolvem transferência de elétrons, suas velocidades podem ser expressas em termos da corrente envolvida no processo:



$I_A$  → corrente anódica, associada às reações de oxidação (A, Ampère).

$I_C$  → corrente catódica, associada às reações de redução (A, Ampère).

Nesse ponto é interessante frisar que essas correntes possuem a mesma direção, porém sentidos contrários, e também **que o sinal atribuído a cada uma delas é arbitrário**. Na presente discussão, a **corrente positiva** será aquela gerada por uma **reação de oxidação** (perda de elétrons), enquanto às **reações de redução** (ganho de elétrons) será associada **uma corrente negativa**. Logo, no equilíbrio:

$$I_A = |I_C| = I_0$$

$I_0$  é a corrente de troca (A) e representa a velocidade da reação direta e inversa na condição de equilíbrio.

Outro fator que deve ser considerado, é que ao imergir um **eletrodo homogêneo** em uma solução eletrolítica, **não existem pontos preferenciais para a ocorrência das reações de redução e de oxidação**, ou seja, as mesmas podem acontecer em qualquer ponto da superfície. Assim, em virtude do caráter microscópico destas reações (as mesmas ocorrem a nível atômico), é impossível identificar qual reação está ocorrendo em determinada região do eletrodo. Portanto, **pode-se considerar que todo o eletrodo funciona como local para as reações de oxidação e de redução simultaneamente**.

Em virtude do acima exposto, se dividirmos as correntes anódicas e catódicas pela área "A" do condutor eletrônico, teremos **a corrente por unidade de área do eletrodo**:

$$\frac{I_A}{A_A} = i_a \qquad \frac{I_C}{A_C} = i_c$$

como:

$$A_A = A_C \qquad \text{e} \qquad I_A = |I_C|$$

$$i_a = |i_c| = i_0$$

$i_0$  → densidade de corrente de troca (A/unidade de área).

A **densidade de corrente de troca**, cujas unidades são "Ampères/unidade de área", é uma **grandeza mais adequada para expressar as velocidades das reações eletroquímicas**. Ela nos fornece uma ideia mais realista da magnitude da corrente gerada pelas reações de oxirredução, permitindo que seja avaliada a intensidade da corrente gerada em cada unidade de área do eletrodo, independentemente de termos conhecimento da área total do mesmo. Isto é importante porque a corrente total gerada na superfície de um eletrodo é proporcional à área exposta (**corrente é uma grandeza extensiva**). Assim, da mesma maneira que para a energia livre química ( $\Delta G$ ) e eletroquímica ( $\Delta \tilde{G}$ ) é mais conveniente expressar a corrente em termos de sua grandeza específica, que é a corrente por unidade de área, permitindo a comparação direta entre diferentes sistemas.

A **densidade de corrente de troca ( $i_0$ )** expressa a **rapidez com que as reações eletroquímicas ocorrem na interface** eletrodo/solução eletrolítica **na condição de**

**equilíbrio**, sendo a primeira indicação da cinética da reação. **Logo quanto maior o valor de “ $i_o$ ” para a reação de um determinado eletrodo em uma solução, mais fáceis são as reações de transferência de cargas na interface, ou seja, melhor a cinética da reação.**

#### **4. Medida do potencial de equilíbrio de um eletrodo, $E_e$ .**

O **potencial** (na realidade uma diferença de potencial) estabelecido através da interface quando o **eletrodo** se encontra **em equilíbrio** define a **escala de nobreza dos metais**. Quanto maior este valor mais nobre (estável) é o eletrodo. Por isto é de grande importância para a eletroquímica a sua determinação.

Para **medir o potencial através da interface**, deve-se conectar o eletrodo a um dos terminais de um **instrumento medidor de potencial**: voltímetro, potenciômetro, eletrômetro, etc. Estes são caracterizados por possuírem **altíssima impedância interna** e, por conseguinte, **permitirem apenas a passagem de corrente residual**, evitando que qualquer interferência externa (corrente) venha retirar o eletrodo do equilíbrio. Quanto ao outro terminal do instrumento (outro condutor eletrônico), deve-se imergi-lo na solução.

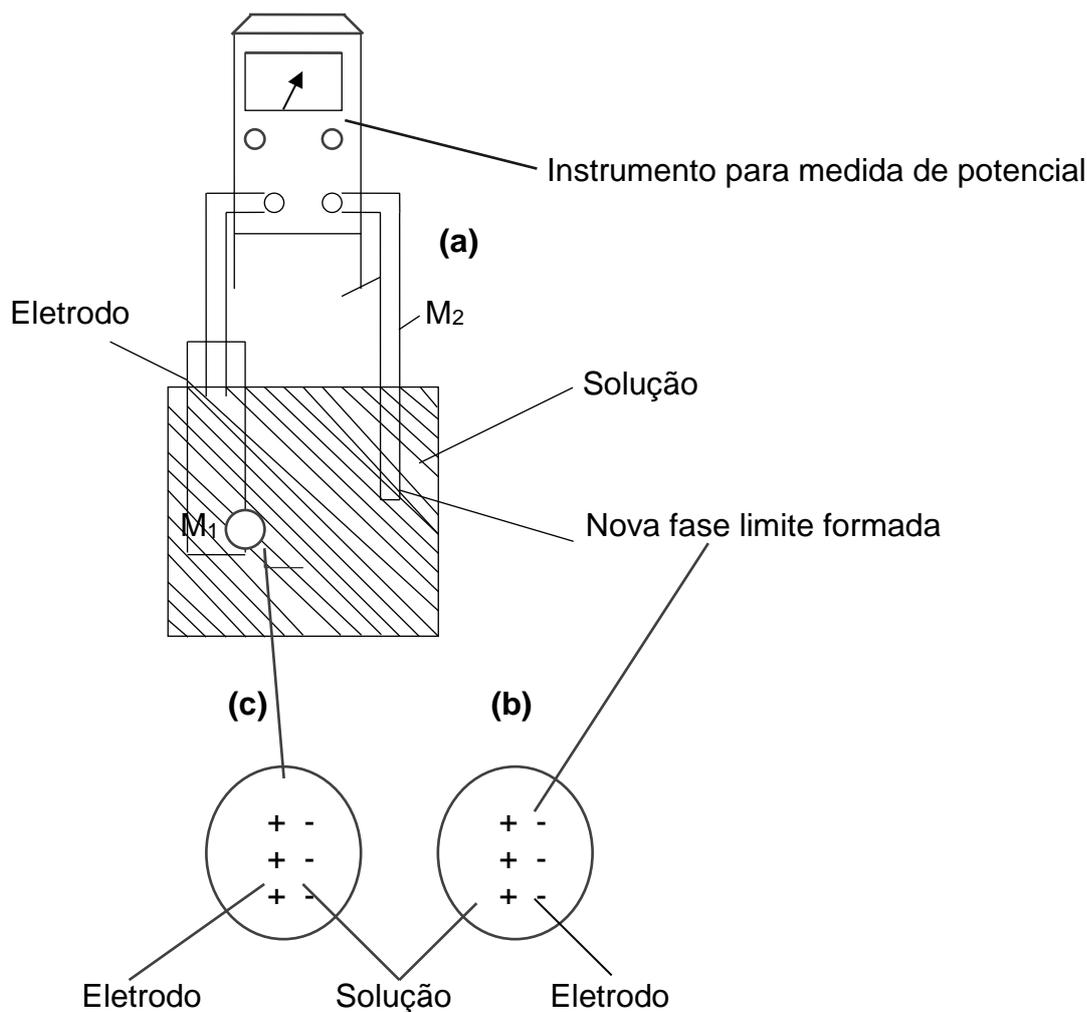
Entretanto, se a medição for realizada nas condições descritas acima não estaremos medindo a diferença de potencial entre o eletrodo e a solução (**potencial do eletrodo**), mas sim a ddp entre o nosso eletrodo e o terminal do medidor que foi imerso na solução eletrolítica. Isto ocorre porque **todas as vezes que se imerge um condutor eletrônico (como o terminal do instrumento medidor) em uma solução eletrolítica, forma-se uma d.c.e.** Um esquema dessa situação está apresentado na **fig. 6**.

Pelo que foi apresentado até o momento, aparentemente, parece que chegamos a um impasse para a medição do potencial estabelecido em uma interface, pois:

1- Como o potencial do eletrodo só pode ser medido associando-o a uma outra interface, o valor do potencial determinado dependerá da natureza do metal do terminal do instrumento medidor que será imerso na solução eletrolítica, pois **será formada uma nova interface, cujo potencial depende da natureza deste metal;**

2- Se o **eletrólito for mudado** haverá **modificação da natureza da dce** formada tanto sobre o nosso eletrodo como sobre o segundo terminal, influenciando no **valor medido**.

Pelo exposto anteriormente **a determinação do potencial de um eletrodo passa, necessariamente, pela sua associação com uma outra interface**. Como consequência prática destes problemas torna-se impossível, por exemplo, comparar o potencial de um mesmo metal quando imerso em diferentes eletrólitos, pois a estrutura da **dce** formada sobre o segundo terminal do instrumento medidor será diferente para cada um dos eletrólitos, afetando a medida. Além do mais, seria também impossível a comparação entre potenciais de materiais diferentes, mesmo quando imersos em uma mesma solução, pois pequenas modificações que ocorressem no material do segundo terminal do instrumento de medição iriam provocar alterações da sua dce, implicando em mudanças no valor da ddp determinada pelo instrumento de medição. Medidas efetuadas com diferentes instrumentos, mesmo que relativas a um mesmo metal na mesma solução eletrolítica, seriam, provavelmente, diferentes entre si devido às diferenças microestruturais existentes entre os terminais dos instrumentos de medição, interferindo nas características de sua dce. **Como resolver este impasse?**



**Figura 6- (a)** Se o segundo terminal,  $M_2$ , do instrumento medidor de potencial for imerso na solução, uma nova interface eletrificada é estabelecida entre  $M_2$  e a solução – vista expandida **(b)** -, em adição à interface eletrificada eletrodo –s olução em estudo - vista expandida **(c)**.

#### 4.1. Eletrodos de referência

Para realizar a medição do potencial de um eletrodo deve-se utilizar um **eletrodo de referência em relação ao qual o potencial será medido**, permitindo assim a comparação da nobreza dos diferentes eletrodos.

**As características principais dos eletrodos de referência são:**

- a) **Devem possuir potencial de equilíbrio bem definido e estável** - esta propriedade permite que o potencial permaneça constante e seja reproduzível, permitindo que seja utilizado como referência para as medidas;
- b) **Devem possuir alta densidade de corrente de troca** - esta característica permite que o eletrodo responda rapidamente a perturbações de corrente sem que seja desviado de seu potencial de equilíbrio devido a fenômenos de polarização. Isto é necessário porque durante a medição uma corrente residual irá fluir através do instrumento de medição;

- c) **Devem ser de fácil construção e manutenção** - esta característica faz com que o mesmo possua propriedades reprodutíveis, permitindo, desta maneira, a comparação entre resultados obtidos sob diversas condições.

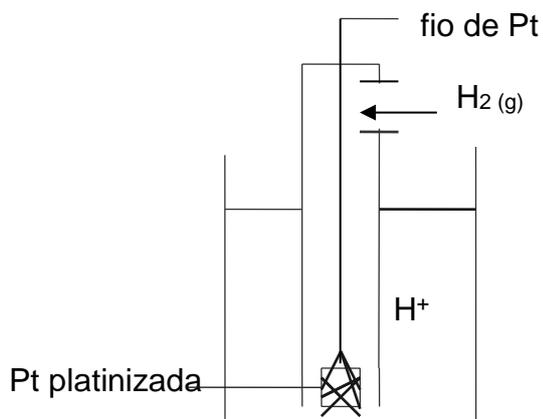
Existem diversos eletrodos que satisfazem as condições expressas acima. A seguir são descritos alguns deles.

#### 4.1.1. Principais eletrodos de referência

Os principais eletrodos de referência são o de hidrogênio, o de Ag/AgCl, o de calomelano e o de Cu/CuSO<sub>4</sub>. Iremos descrever os dois primeiros.

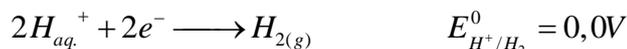
**(1) Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)** - é o eletrodo de referência primário. Consiste em uma **placa de platina platinizada** (ou seja, com grande área superficial) imersa em solução de HCl 1N, e sobre a qual é borbulhado hidrogênio puro a pressão de 1 atm. Ao EPH foi atribuído **potencial zero à temperatura de 25°C, quando a atividade das espécies participantes da reação de oxirredução for unitária (H<sup>+</sup> e H<sub>2(g)</sub>)**. Se alguma dessas condições for violada, o potencial do eletrodo passa a ser diferente de zero e ele deixa de ser denominado **EPH**, passando a ser um eletrodo de hidrogênio.

Seu esquema de construção está apresentado na **fig. 7**. Em geral, os potenciais de eletrodo apresentados nas tabelas de potenciais disponíveis na literatura são referidos ao EPH.



**Figura 7** - Esquema representativo de um eletrodo padrão de hidrogênio

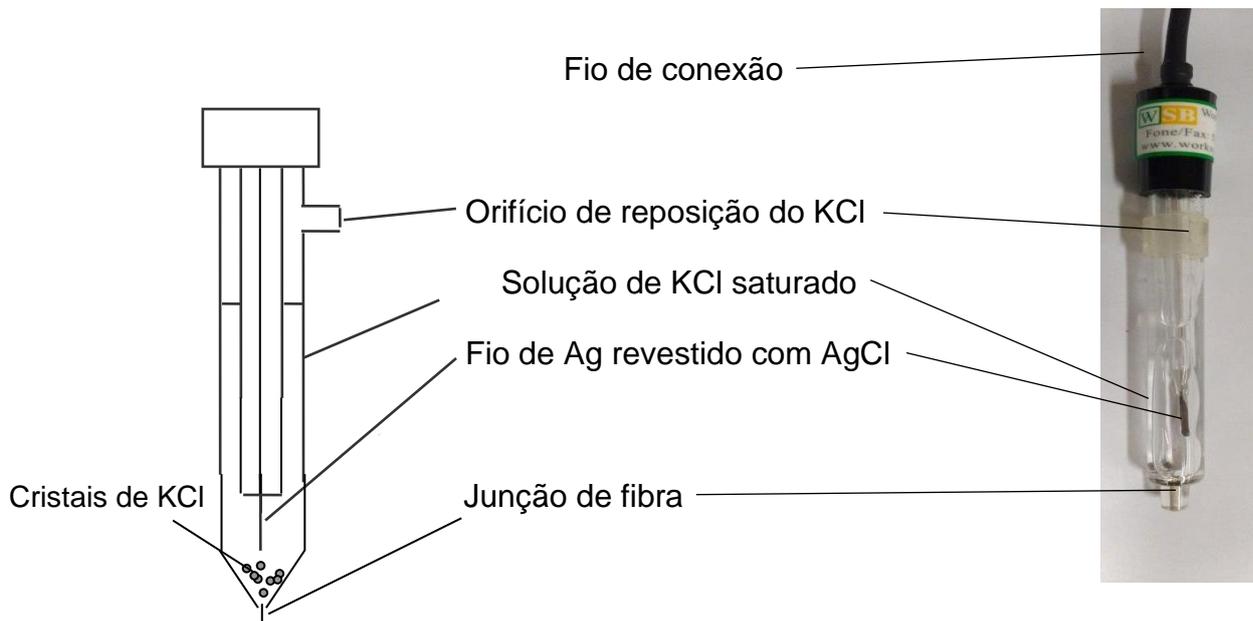
A reação de equilíbrio do EPH é:



**(2) Eletrodo de Prata Cloreto de Prata** - é construído revestindo-se um fio de prata com cloreto de prata (AgCl), o qual é então imerso em solução de HCl diluído, para formar cloreto de prata sobre sua superfície. Após a formação do AgCl o eletrodo é imerso em solução saturada de KCl, mantendo o íon cloreto em equilíbrio. A reação de equilíbrio deste eletrodo é:



O **potencial** desse eletrodo **varia com a concentração de  $\text{Cl}^-$**  em solução. Um esquema e uma imagem de um eletrodo de Ag/AgCl estão apresentados na **fig. 8**.



**Figura 8** - Representação esquemática do eletrodo de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl) e imagem de um eletrodo.

**IMPORTANTE:** Como o potencial de um eletrodo é uma grandeza relativa, e em razão da existência de **diversos eletrodos de referência**, nos estudos de eletroquímica e de corrosão deve-se sempre informar o eletrodo de referência utilizado para a determinação do potencial.

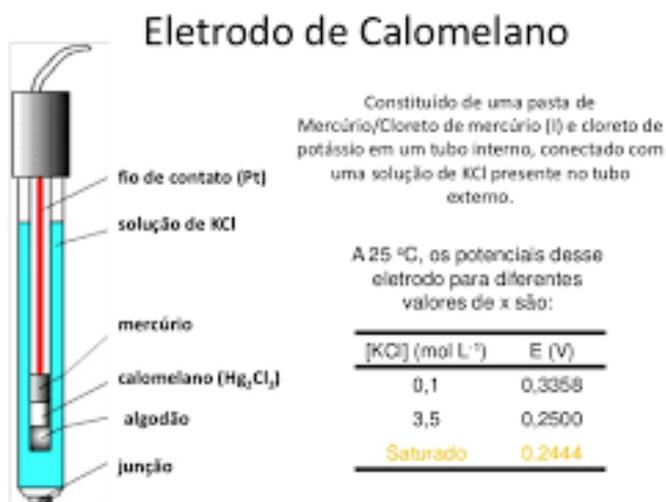
## LEITURA COMPLEMENTAR – ELETRODO DE CALOMELANO

O eletrodo de calomelano consiste de mercúrio em equilíbrio com  $Hg^{2+}$ . Sua atividade é determinada pela solubilidade do  $Hg_2Cl_2$  (também conhecido como calomel).

A reação de equilíbrio (de meia célula) do eletrodo de calomelano é:



A figura abaixo apresenta uma das várias configurações que podem ser assumidas por este eletrodo.



### Representação esquemática do Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS)

No eletrodo de calomelano, o fio de platina encontra-se recoberto por mercúrio puro, o qual, por sua vez, é recoberto por  $Hg_2Cl_2$  sólido (calomelano), que é ligeiramente solúvel em KCl, o último preenchendo a célula e provendo contato eletrolítico. **O potencial do eletrodo de calomelano (EC) em relação ao EPH varia de acordo com a concentração de cloreto**, a qual depende da concentração de KCl. A tabela abaixo mostra alguns valores de potencial para o **EC**. Em aplicações práticas a configuração mais utilizada é aquela que apresenta a solução de KCl saturada.

Potenciais de equilíbrio do eletrodo de calomelano (EC)  
em função da concentração de KCl (T=25°C)

Conc. solução de KCl	Potencial de equilíbrio ( $E_e$ ) vs. EPH
0,1 M	0,336
1 M	0,268
Sol. saturada	0,244

## LEITURA COMPLEMENTAR – ELETRODO DE COBRE/SULFATO DE COBRE

O eletrodo de cobre-sulfato de cobre saturado consiste em cobre metálico imerso em sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) saturado. Uma imagem deste eletrodo está apresentada na figura abaixo:

Imagem de um eletrodo de cobre-sulfato de cobre saturado



A reação de equilíbrio desse eletrodo é:



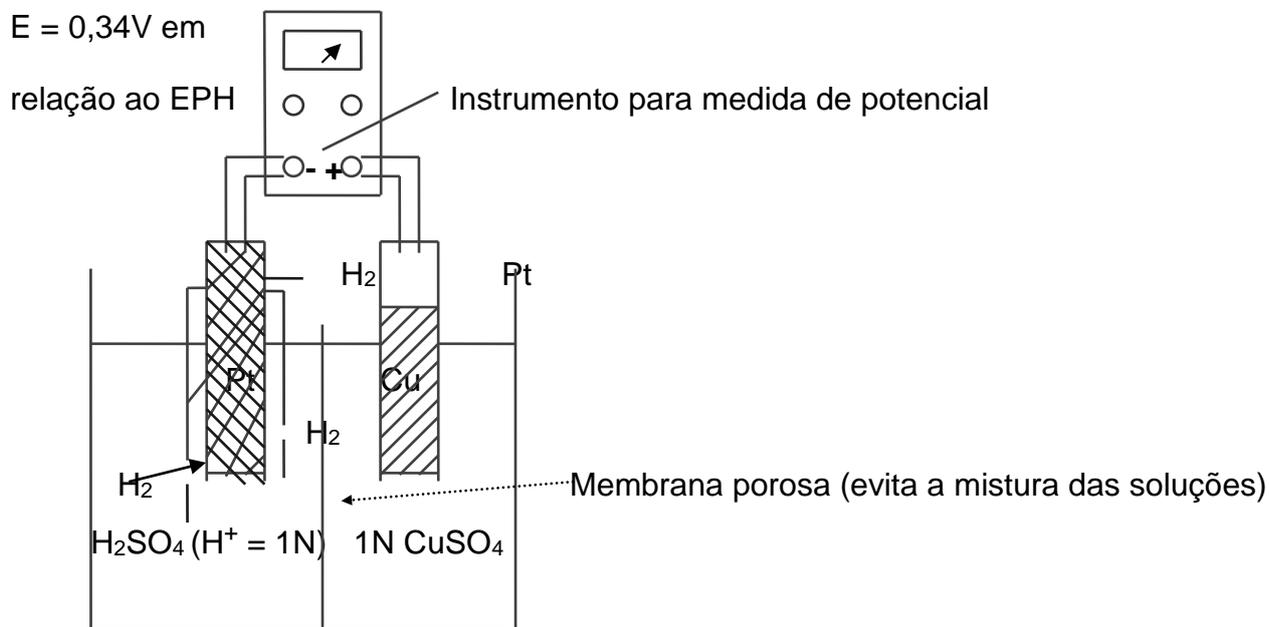
O potencial do eletrodo varia com a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ , e sua precisão, embora adequada para a maioria das pesquisas em corrosão, é inferior à dos eletrodos de calomelano saturado e de prata-cloreto de prata. É utilizado, principalmente, em medidas de campo.

#### 4.1.2- Medição do potencial de eletrodo

A medição do potencial de um eletrodo é realizada conectando **o eletrodo** do qual se deseja conhecer o potencial **ao terminal positivo** do instrumento medidor, e o eletrodo de **referência escolhido ao terminal negativo**. No resultado da medida deve ser informado o eletrodo de referência utilizado.

A **interconversão entre os diferentes sistemas de referência** é possível desde que se saiba a diferença de potencial entre estes, ou então que se conheça o potencial de cada um deles em relação a um outro sistema de referência qualquer. Um esquema do equipamento para efetuar medição de potencial é apresentado na **fig. 9**.

Observe que **para medir o potencial é necessário que o circuito esteja fechado**, pois é preciso que haja fluxo iônico entre as duas soluções eletrolíticas sem que, no entanto, as mesmas se misturem. No esquema da **fig. 9**, a presença da membrana porosa impede a mistura das soluções.



**Figura 9** -Esquema para a medição do potencial de um eletrodo em relação ao eletrodo padrão de Hidrogênio.

É de grande importância que o **instrumento medidor** de potencial possua uma **altíssima resistência interna**, de maneira a **permitir apenas a passagem de corrente residual pelo circuito externo**. Apenas desta maneira o sistema, como um todo, é mantido em equilíbrio.

Como já foi dito anteriormente, para que se tenha o **potencial de equilíbrio** de um eletrodo, é necessário que ocorra **uma e somente uma reação de oxirredução na interface**. Esta condição é bastante difícil de ser obtida na prática, já que na maioria das vezes, o solvente utilizado nos eletrólitos é a água, e o próprio solvente ou o produto de sua dissociação (H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>) interfere nas reações de oxirredução, contribuindo para que haja mais de uma reação no sistema. Assim, na verdade, os **potenciais de equilíbrio apresentados nas tabelas não são medidos de acordo com o esquema apresentado na figura 9**, e sim calculados com base em dados termodinâmicos a partir da relação  $\Delta G = -zFE$ .

#### 4.2. Potencial de eletrodo padrão ( $E^0$ )

É o potencial, geralmente expresso volts (V), desenvolvido em um metal imerso em solução de seus próprios íons, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), nas chamadas **condições padrão**. Essas condições são **temperatura de 25°C**, e **atividade unitária para todas as espécies que participam das reações eletroquímicas**.

### 4.3. Conceito de atividade

Falou-se que para se ter um EPH é necessário que as **atividades das espécies participantes das reações de oxirredução sejam unitárias**. Também na definição de eletrodo padrão voltou-se a falar nesta grandeza. Afinal, **o que vem a ser atividade?**

A atividade de um íon em uma solução é a **disponibilidade efetiva do mesmo para participar das reações de transferência de cargas que ocorrem na interface eletrodo/eletrolito**.

Íons em uma solução eletrolítica não podem ser considerados como espécies isoladas. Como possuem cargas e estão solubilizados em um solvente polar eles podem interagir com outros íons, moléculas do solvente, complexantes, etc. Essas interações, em geral, são de natureza eletrostática. Logo, a concentração de um determinado íon em uma solução não representa a quantidade de íons efetivamente disponível para sofrer as reações de oxirredução.

A atividade de um íon (a) relaciona-se com a concentração (C) deste em solução, através de um coeficiente "γ" que é denominado **coeficiente de atividade**:

$$a = \gamma C$$

a → atividade do íon;

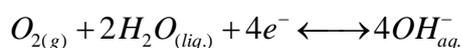
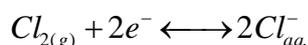
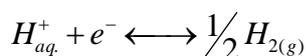
γ → coeficiente de atividade;

C → concentração do íon em solução.

O **coeficiente de atividade é geralmente menor que um** e depende da temperatura da solução, da concentração do eletrólito e da presença de íons diferentes, sendo determinado experimentalmente.

Entretanto, as reações de oxirredução também podem envolver sólidos (geralmente o material do eletrodo), líquidos (geralmente a água) e gases (geralmente O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub>). Para os **sólidos e líquidos a atividade será sempre igual a 1**, já para os **gases a atividade será igual à pressão parcial** destes na solução.

A seguir são apresentadas algumas reações eletroquímicas que envolvem o consumo ou produção de espécies gasosas.



Nos casos que serão aqui abordados, a **atividade das espécies iônicas nas reações de oxirredução será sempre igual à concentração** (coeficiente de atividade unitário).

Retornando ao EPH, como a reação de equilíbrio é:



A atividade (concentração) do íon H<sup>+</sup> deve ser igual a 1, e a pressão do hidrogênio gasoso deve ser de 1 atm para que o potencial de equilíbrio da reação seja igual a 0 V.

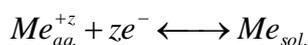
#### 4.4. Sinal do potencial de eletrodo

Como é uma medida relativa, **o sinal do potencial de um eletrodo reflete apenas o quanto este é mais positivo ou negativo em relação ao sistema de referência utilizado**. Porém, considerando que foi atribuído ao **EPH potencial zero**, quando se utiliza esta escala, pode-se dizer que o potencial reflete a magnitude das cargas acumuladas na superfície do eletrodo.

#### 4.5. Convenção quanto à maneira de escrever as reações eletroquímicas.

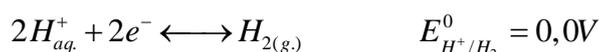
O **potencial de um eletrodo metálico reflete a estabilidade do íon metálico em seu reticulado cristalino**, ou seja, a tendência dos íons em solução se reduzirem e se incorporarem ao reticulado. Esta convenção foi adotada pela IUPAC em 1953.

Em virtude do exposto, **os potenciais de equilíbrio dos eletrodos deverão ser sempre representados no sentido da redução**:



Logo, se ao medirmos o potencial de um eletrodo na escala do EPH for encontrado um valor negativo, isto significa que, neste eletrodo, os íons no reticulado cristalino do metal encontram-se em uma situação menos estável que as moléculas de  $H_{2(g)}$ , que é o produto da reação de redução dos íons  $H^{+}_{(aq)}$ , e na presença destes íons o metal deverá se oxidar. Por outro lado, se o valor do potencial for positivo, os íons no reticulado cristalino (forma reduzida) são mais estáveis que o  $H^{+}$  e o eletrodo não será oxidado pelo  $H^{+}$ .

Exemplificando com potenciais de equilíbrio padrão ( $E^{\circ}$ ) para sistemas eletrodos reais:



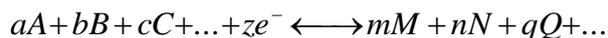
Na representação acima temos que quanto maior o potencial de um eletrodo maior a tendência para a reação de redução ocorrer e mais nobre o metal. A tabela I apresenta diversos valores de potencial de eletrodo padrão na escala do EPH.

#### 4.6. Potencial de eletrodo em condições diferentes da padrão

Já foi demonstrado anteriormente como proceder para se realizar a medição do potencial de equilíbrio de um eletrodo e a existência de tabelas de **potenciais de eletrodo padrão**, os quais não são medidos experimentalmente, mas **calculados a partir de parâmetros termodinâmicos**. Porém, na maioria das vezes, **os eletrodos não se encontram nas condições padrão**, sendo necessário calcular/determinar este potencial.

O potencial em condições diferentes da padrão é determinado pela **equação de Nernst**. O cálculo é realizado a partir do potencial de eletrodo padrão, levando em consideração os efeitos da temperatura e das atividades das espécies sobre o potencial.

De modo genérico, para um equilíbrio eletroquímico representado por:



A Eq. de Nernst assume a forma:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c \dots}{a_M^m \cdot a_N^n \cdot a_Q^q \dots}$$

Onde:

E → potencial do eletrodo em condições diferentes da padrão (V);

$E^0$  → potencial de eletrodo padrão (V);

z → número de elétrons que participam da reação de oxirredução;

F → constante de Faraday (96.500C/mol);

$a_j^i$  → atividade da espécie “j” elevada a seu coeficiente estequiométrico “i”;

R → constante dos gases (8,3147 J/mol.K);

T → temperatura do sistema (K).

Simplificando a equação de Nernst, iremos denominar o numerador dentro do termo logarítmico como  $a_{ox}$ , atividade da forma oxidada (atente que este termo representa a atividade dos reagentes, espécies que se encontram do mesmo lado dos elétrons, na equação de oxirredução escrita no sentido da redução). Por sua vez  $a_{red}$  representa a atividade das espécies que se encontram na forma reduzida (espécies que se encontram do lado dos produtos na equação de oxirredução escrita no sentido da redução):

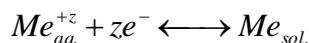
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Alternativamente:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

## LEITURA COMPLEMENTAR – DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE NERNST

Tomando como base uma reação de equilíbrio simples do tipo:



Temos que, no equilíbrio, o potencial eletroquímico dos estados final e inicial são iguais:

$$\tilde{\mu}_{Me} = \tilde{\mu}_{Me^{z+}} + \tilde{\mu}_{e^{-}}$$

$\tilde{\mu} \rightarrow$  potencial eletroquímico.

Sabe-se que o potencial eletroquímico de uma fase é igual à soma do potencial químico ( $\mu$ ) e do potencial elétrico ( $\phi$ ) que se estabelece nessa fase. Para uma reação envolvendo um mol de espécies, temos:

$$\tilde{\mu} = \mu + zF\phi$$

$F \rightarrow$  constante de Faraday

$\phi \rightarrow$  potencial estabelecido na fase em questão.

O potencial eletroquímico de átomos metálicos neutros (Me) é igual a seu potencial químico, logo, para a reação eletroquímica em questão:

$$\tilde{\mu} = \mu_{Me}$$

$$\tilde{\mu}_{Me^{z+}} = \mu_{Me^{z+}} + zF\phi_{sol}$$

$$\tilde{\mu}_{e^{-}} = \mu_{e^{-}} - F\phi_{Me}$$

Substituindo as relações acima na equação de equilíbrio eletroquímico apresentada inicialmente, temos:

$$\mu_{Me} = \mu_{Me^{z+}} + \mu_{e^{-}} + zF(\phi_{sol} - \phi_{Me})$$

De acordo com a convenção adotada, a diferença de potencial deve ser medida do metal em relação à solução, logo, expressando a equação acima segundo esta convenção:

$$\Delta\phi_e = \phi_{Me} - \phi_{sol} = \frac{1}{zF}(\mu_{Me^{z+}} + \mu_{e^{-}} - \mu_{Me})$$

Na equação acima, o termo entre parêntesis representa a variação da energia livre ( $\Delta G$ ) da reação de oxirredução, se a mesma for considerada no sentido da oxidação. Como, na eletroquímica deve-se sempre considerar as reações no sentido da redução, temos:

$$\Delta\phi_e = -\frac{\Delta G}{zF}$$

Porém, para uma reação onde seja válida a isoterma de adsorção de Vant'Hoff, os potenciais químicos ( $\mu$ ) podem ser relacionados com a atividade através da seguinte equação:

(continua)

(leitura complementar – continuação)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Como os elétrons se encontram em seus estados fundamentais, a sua atividade será sempre unitária. Portanto, as únicas atividades que irão influenciar no valor do novo potencial de equilíbrio serão a atividade do íon  $\text{Me}^{+z}$  (forma oxidada), e, eventualmente, a atividade da forma reduzida (Me):

$$\Delta\phi_e = \frac{\mu_{\text{Me}^{+z}}^0 + \mu_{e^-}^0 - \mu_{\text{Me}}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{+z}}}{a_{\text{Me}}}$$

Quando  $a_{\text{Me}^{+z}}$  e  $a_{\text{Me}}$  forem iguais a 1,

$$\Delta\phi_e^0 = \frac{\mu_{\text{Me}^{+z}}^0 + \mu_{e^-}^0 - \mu_{\text{Me}}^0}{zF} = -\frac{\Delta G^0}{zF}$$

O qual irá resultar na equação de Nernst:

$$\Delta\phi_e = \Delta\phi_e^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{+z}}}{a_{\text{Me}}}$$

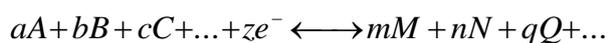
Ou:

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{+z}}}{a_{\text{Me}}}$$

Onde:

$a_{\text{Me}^{z+}}$  → atividade da forma oxidada;       $a_{\text{Me}}$  → atividade da forma reduzida;

A equação de Nernst pode ser generalizada para o caso de se ter mais de um reagente e/ou produto. Considerando uma reação do tipo:



A referida equação assume a seguinte forma:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c \dots}{a_M^m \cdot a_N^n \cdot a_Q^q \dots}$$

Denominando:

$$a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c \dots = a_{ox}$$

$$a_M^m \cdot a_N^n \cdot a_Q^q \dots = a_{red}$$

pode-se escrever:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

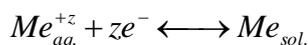
É conveniente lembrar que a equação de Nernst é válida para o cálculo de potenciais no estado de equilíbrio e em condições diferentes da padrão, não ocorrendo, portanto, passagem de corrente líquida através da interface.

Tabela I - Potenciais de Eletrodo Padrão (E<sup>0</sup>)

MEIA REAÇÃO	E <sup>0</sup> (VOLT)	MEIA REAÇÃO	E <sup>0</sup> (VOLT)
SOLUÇÃO ÁCIDA			
Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Li	-3,045	HgCl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Hg + Cl <sup>-</sup>	0,268
Ca <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ca	-2,866	Cu <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cu	0,337
Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Na	-2,714	Fe(CN) <sup>-3</sup> <sub>6</sub> + e <sup>-</sup> = Fe(CN) <sup>-4</sup> <sub>6</sub>	0,36
La <sup>+3</sup> + 3e <sup>-</sup> = La	-2,52	Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Cu	0,521
Mg <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mg	-2,36	I <sub>2</sub> (s) + 2e <sup>-</sup> = 2I <sup>-</sup>	0,535
AlF <sup>-3</sup> <sub>6</sub> + 3e <sup>-</sup> = Al + 6F <sup>-</sup>	-2,07	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2e <sup>-</sup> + 3I <sup>-</sup>	0,536
Al <sup>+3</sup> + 3e <sup>-</sup> = Al	-1,66	PtCl <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> = Pt + 4Cl <sup>-</sup>	0,73
SiF <sup>-6</sup> + 4e <sup>-</sup> = Si + 6F <sup>-</sup>	-1,24	Fe <sup>+3</sup> + e <sup>-</sup> = Fe <sup>++</sup>	0,77
V <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = V	-1,19	Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = 2Hg	0,788
Mn <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mn	-1,18	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Ag	0,799
Zn <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Zn	-0,763	2Hg <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup>	0,920
Cr <sup>+3</sup> + 3e <sup>-</sup> = Cr	-0,744	Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Br <sup>-</sup>	1,087
Fe <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Fe	-0,44	IO <sup>-3</sup> + 6H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> = 1/2I <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O	1,19
Cr <sup>+3</sup> + e <sup>-</sup> = Cr <sup>++</sup>	-0,41	O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> = 2H <sub>2</sub> O(l)	1,23
PbSO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> = Pb + SO <sup>-4</sup>	-0,359	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> = 2Cr <sup>+3</sup> + 7H <sub>2</sub> O	1,33
Co <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Co	-0,277	Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Cl <sup>-</sup>	1,36
Ni <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ni	-0,250	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pb <sup>++</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1,45
Pb <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pb	-0,126	Au <sup>+3</sup> + 3e <sup>-</sup> = Au	1,50
D <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> + 1/2D <sub>2</sub>	-0,0034	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> = Mn <sup>++</sup> + 4H <sub>2</sub> O	1,51
H <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> = 1/2H <sub>2</sub>	0 (por definição)	O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2,07
Cu <sup>++</sup> + e <sup>-</sup> = Cu <sup>+</sup>	0,153	F <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2F <sup>-</sup>	2,87
		H <sub>4</sub> XeO <sub>6</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = XeO <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O	3,0

## 4.7. Tipos de eletrodo

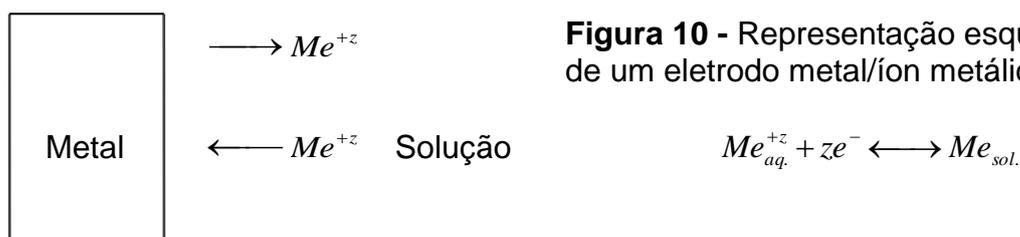
Para tornar mais simples o entendimento dos fenômenos de interface, até o momento, nos referimos apenas a reações de transferência de cargas do tipo:



Este é o chamado **eletrodo metal/íon metálico**. Entretanto, dependendo do tipo de reação redox pode-se ter diversos tipos de eletrodo, como: eletrodo metal inerte-íon-íon (eletrodo redox); eletrodo metal inerte-sólido solúvel-íon; eletrodo metal inerte-gás-íon; e eletrodo metal-sal pouco solúvel do metal-ânion comum. Iremos abordar apenas os dois primeiros, os demais ficam como leitura complementar.

### 4.7.1 - Eletrodo metal/íon metálico.

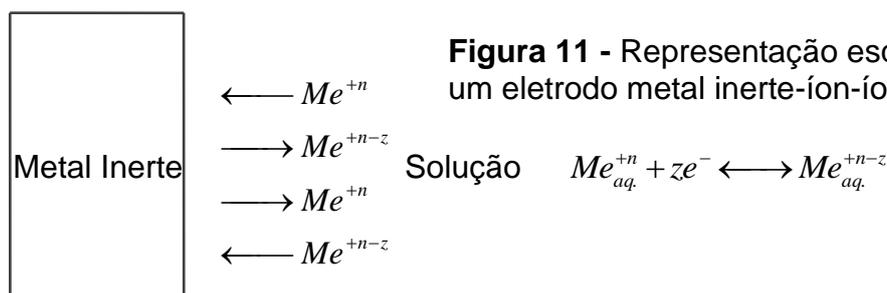
É o tipo mais comum de eletrodo, nele, o metal (condutor eletrônico) encontra-se imerso em solução de seus próprios íons, e participa diretamente da reação de equilíbrio de oxirredução como doador de elétrons (se oxida). A reação de equilíbrio deste sistema consiste na passagem de íons do reticulado cristalino do metal para a solução e vice-versa. A representação geral do eletrodo está esquematizada na **fig. 10**.



**Figura 10** - Representação esquemática de um eletrodo metal/íon metálico.

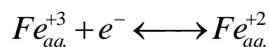
### 4.7.2 - Eletrodo metal inerte-íon-íon (eletrodo redox).

Nestes sistemas o condutor eletrônico é um metal inerte que não participa diretamente da reação de oxirredução, funcionando apenas como um transferidor de elétrons entre as espécies participantes da reação, as quais são todas iônicas e se encontram dissolvidas na solução. A **fig. 11** representa um destes eletrodos.



**Figura 11** - Representação esquemática de um eletrodo metal inerte-íon-íon (redox).

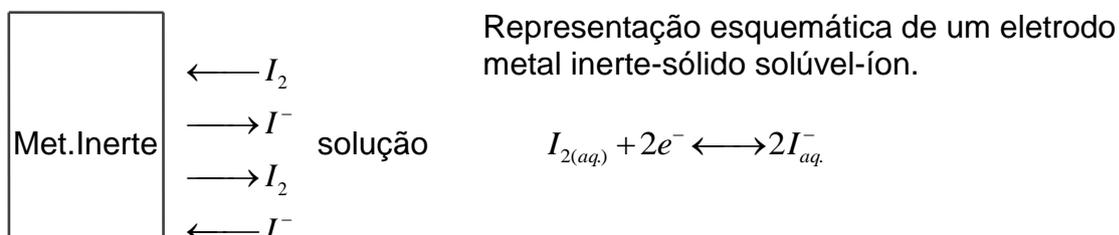
Um exemplo típico de um eletrodo redox é aquele formado por uma placa de platina imersa em uma solução eletrolítica contendo íons férrico ( $Fe^{+3}$ ) e ferroso ( $Fe^{+2}$ ), cuja reação de equilíbrio está apresentada abaixo:



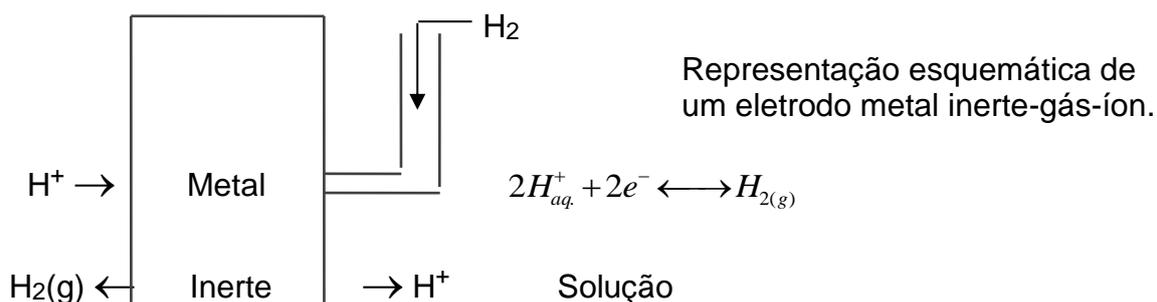
## LEITURA COMPLEMENTAR – OUTROS TIPOS DE ELETRODO

**Eletrodo metal inerte-sólido solúvel-íon.**

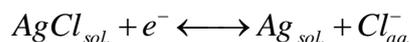
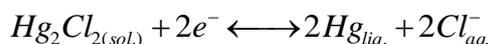
Como no eletrodo do item 4.7.2, a função do metal inerte é de mero transferidor de elétrons, não tomando parte da reação redox. O sólido solúvel e o íon encontram-se dissolvidos na solução eletrolítica. Uma placa de platina imersa em solução de iodeto de potássio (KI) contendo iodo ( $I_2$ ) dissolvido constitui um exemplo típico destes eletrodos.

**Eletrodo metal inerte-gás-íon.**

Mais uma vez tem-se o condutor eletrônico participando apenas como transferidor de elétrons. O gás que participa da reação redox deve ser conduzido por um duto e borbulhado no interior da solução eletrolítica à menor distância possível da superfície do condutor eletrônico (metal inerte). A espécie iônica encontra-se na solução eletrolítica. O eletrodo de hidrogênio é um representante típico desse tipo de sistema.

**Eletrodo metal-sal pouco solúvel do metal-ânion comum**

Estes eletrodos consistem em um metal recoberto com um sal sólido pouco solúvel do metal, que, por sua vez, encontra-se imerso em uma solução saturada de outro sal que possua um ânion comum com o sal pouco solúvel do metal. Alguns eletrodos de referência secundários são exemplos típicos deste tipo de sistema.

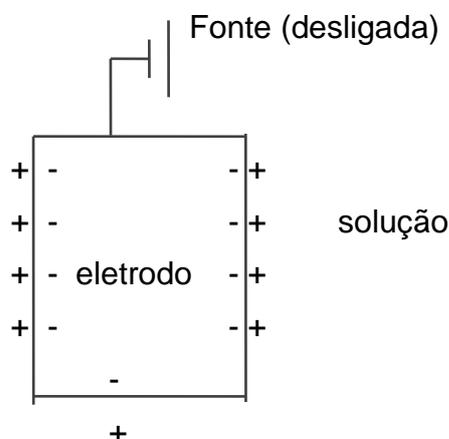


Nestes eletrodos o valor do potencial de equilíbrio depende apenas da temperatura e da atividade dos íons  $Cl^{-}$ , uma vez que todas as outras espécies participantes da reação de oxirredução são sólidas, e, por conseguinte, possuem atividade unitária.

## 5. Polarização

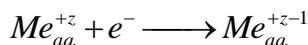
Até o presente momento foram tratadas apenas **situações de equilíbrio**, onde o eletrodo se encontra isolado e **apenas um tipo de reação redox ocorre na interface com a mesma velocidade** em ambos os sentidos. Logo **não existe passagem de corrente líquida através da interface, somente uma troca dinâmica de espécies entre um lado e outro da interface**. O equilíbrio eletroquímico é **atingido espontaneamente** quando colocamos um eletrodo metálico em solução de seus próprios íons.

**O que ocorre com o potencial de um eletrodo e com a velocidade das reações interfaciais quando o retiramos da condição de equilíbrio?** Para responder a esta questão será considerado um eletrodo, já em equilíbrio, o qual será conectado ao polo negativo de uma fonte de tensão. Esta situação encontra-se esquematizada na **fig. 12** para  $t = 0$ , quando a fonte de tensão ainda se encontra desligada.



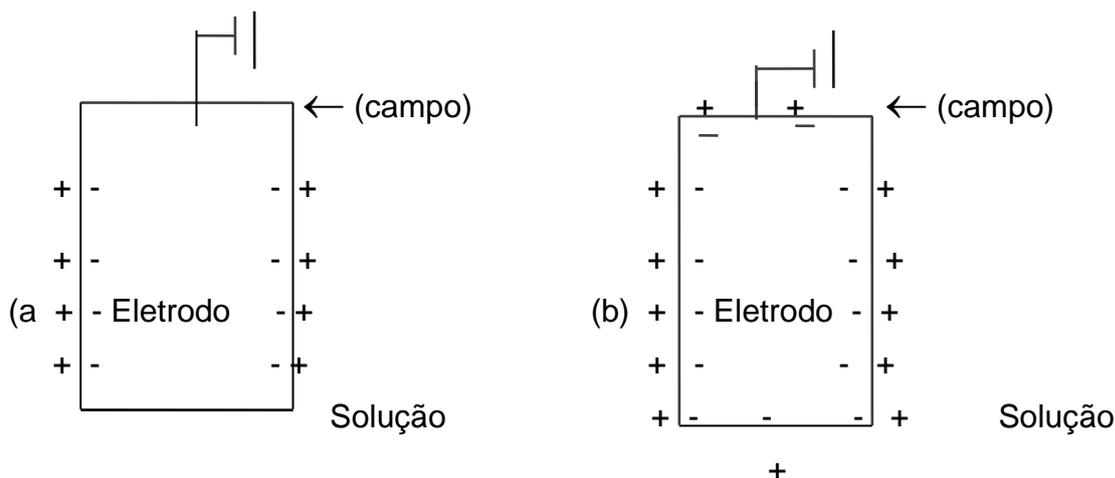
**Figura 12** - Representação esquemática de um eletrodo em equilíbrio ligado ao polo negativo de uma fonte de tensão externa ( $t=0$ ). Considere o circuito fechado como um todo:  $q_M = |q_S|$ . O polo positivo da fonte também se encontra conectado a outro eletrodo que não irá sair do equilíbrio.

**O que acontece com o equilíbrio na interface quando a fonte de tensão é ligada?** Neste momento é estabelecido um **fluxo de elétrons** do terminal negativo em direção ao terminal positivo. No entanto, como os terminais não estão diretamente conectados, existindo entre eles os dois eletrodos e a solução, os **elétrons**, em seu percurso em direção ao polo positivo, **terão que participar de uma reação eletroquímica na interface do eletrodo**, pois a condução elétrica em uma solução eletrolítica ocorre através do fluxo de cátions e ânions em sentido contrário. Assim, neste eletrodo, forçosamente, o equilíbrio é deslocado no sentido da **redução** (consumo de elétrons).



Devido à elevada condutividade elétrica dos condutores metálicos, **a passagem dos elétrons através do circuito metálico praticamente não encontra resistência**. Porém, na interface, deve ocorrer uma reação eletroquímica de redução para que os elétrons continuem seu percurso em direção ao polo positivo.

É amplamente sabido que uma **reação química** é composta de diversas etapas, e que **a mais lenta controla a velocidade da reação**. A esta mesma limitação estão sujeitas as reações eletroquímicas. Assim a **velocidade de consumo dos elétrons pela reação de redução é menor que a velocidade de chegada destes pelo circuito externo**, o que leva a um **acúmulo de cargas negativas no eletrodo**. Esta situação encontra-se representada esquematicamente na **fig. 13** para um tempo  $t_1$ , em comparação com a situação de equilíbrio.



**Figura 13** - Comparação entre os potenciais de um eletrodo ligado ao polo negativo de uma fonte geradora (a)  $t=0$ , fonte desligada; (b)  $t=t_1$ , fonte ligada.

Como visto, a **energia livre eletroquímica** de um eletrodo é dada por:

$$\Delta\tilde{G} = \Delta G + zFE$$

Ao passar da situação (a) para a (b), **fig. 13**, a variação de  $\Delta\tilde{G}$  será dada por.

$$\Delta\tilde{G} = \Delta\tilde{G}_b - \Delta\tilde{G}_a$$

$$\Delta\tilde{G} = \Delta G_b + zFE_b - \Delta G_a - zFE_a$$

mas  $\Delta G_b = \Delta G_a$  pois trata-se do mesmo metal. Então :

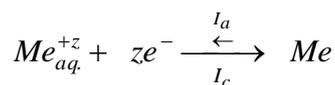
$$\Delta\tilde{G} = zF(E_b - E_a)$$

Como, pela figura 13,  $E_b < E_a$ ,

$$\Delta\tilde{G} < 0$$

Logo, à medida que o **potencial do eletrodo diminui**, devido ao acúmulo de elétrons, **sua energia livre eletroquímica também diminui**, o que significa dizer que **a estabilidade do eletrodo aumenta** (verifique que o valor de  $\Delta\tilde{G}$  calculado acima representa a **diferença de energia livre eletroquímica** do metal **antes e depois da chegada de elétrons**, e que  $\Delta G$  químico não varia pois não ocorre mudança de estado). **ESTE DESVIO DO POTENCIAL DE UM ELETRODO DE SUA CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO EM VIRTUDE DA PASSAGEM DE CORRENTE ATRAVÉS DO CIRCUITO EXTERNO É DENOMINADO DE POLARIZAÇÃO.**

Vejam agora como o acúmulo de cargas negativas no eletrodo se reflete no campo elétrico na interface metal/solução, e seus efeitos sobre a velocidade da reação de redução. O **campo elétrico**, dirigido da solução para a superfície do metal  **aumenta de intensidade**. Desta maneira, **a reação de redução**, que ocorre no mesmo sentido do campo (o movimento do íon é da solução eletrolítica para o metal), **é favorecida**. Já a **reação de oxidação** (saída de íons do reticulado do metal para a solução) **diminui de intensidade**, pois é preciso realizar trabalho contra um campo elétrico crescente. Estes dois fatos causam um desequilíbrio na resultante da velocidade de reação que ocorre na interface. As reações no sentido direto e inverso passam a ocorrer com velocidades diferentes e podem ser representadas como abaixo:



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

Como se pode verificar, **na nova situação**, existe uma **corrente catódica líquida** (negativa por convenção) na interface metal/solução. Ou seja, o rearranjo de cargas favoreceu à reação de redução, e diz-se que **o eletrodo está polarizado catodicamente**.

Analisemos agora a situação dinâmica. A chegada de elétrons ao eletrodo com **velocidade maior do que podem ser consumidos pela reação de redução** gera três consequências práticas:

1 – **Modificação do potencial interfacial**, que se torna cada vez mais negativo;

2 - **Aumento gradativo da velocidade de consumo dos elétrons pela reação de redução**, já que o campo elétrico dirigido da solução para o metal (que atua no sentido desta reação) se torna cada vez mais intenso, ajudando os íons da solução a ultrapassarem mais facilmente a barreira de ativação. Já a passagem de íons do reticulado para a solução (**reação de oxidação**) torna-se cada vez mais difícil, pois estes têm que vencer um campo elétrico crescente. **A corrente catódica líquida aumenta;**

3 - **A quantidade de elétrons que chega ao eletrodo a partir do circuito externo tende a diminuir**. Em virtude da oposição oferecida pelos elétrons que já se encontram acumulados neste, ocorre **um aumento da resistência do sistema**, diminuindo a **corrente que circula pelo circuito externo**.

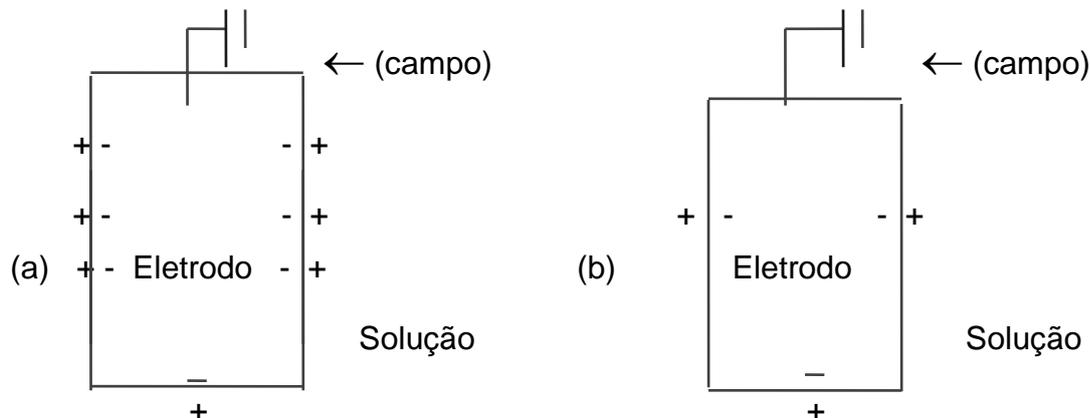
Pelo acima expostos, pode-se concluir que, **após certo intervalo de tempo, a velocidade de chegada de elétrons ao eletrodo** a partir do circuito externo (decrece com o acúmulo de cargas negativas) **torna-se igual à velocidade de consumo destes pela reação de redução** (cresce com o acúmulo de cargas negativas). Neste ponto a **corrente catódica líquida na interface,  $I_c$ , torna-se igual à corrente que circula pelo circuito externo** e o processo de polarização cessa, ou seja, não ocorre mais diminuição do potencial do eletrodo, e o mesmo atinge um **estado estacionário**.

O **tipo de polarização** descrito acima é denominado de **polarização catódica** pois a passagem de **corrente elétrica** através do circuito externo **favoreceu o aparecimento de uma corrente catódica líquida na interface**. Na polarização catódica, **o potencial do eletrodo no estado estacionário é MENOR que o potencial de equilíbrio**.

Passemos agora à análise da situação onde **o eletrodo encontra-se ligado ao polo positivo de uma fonte de tensão**, ou seja, desta vez o eletrodo está ligado ao sorvedouro de elétrons. A representação esquemática dessa situação está mostrada na **fig. 14** em dois momentos distintos, em  $t=0$  (fonte desligada), e em  $t=t_1$  (fonte ligada). Para este caso, **a saída de elétrons do eletrodo** em direção ao polo positivo da fonte geradora **deixará o mesmo com deficiência de cargas negativas** (excesso de cargas positivas). Calculando a variação de  $\Delta\tilde{G}$  entre  $t$  e  $t_1$ , pode-se verificar que ocorre um **aumento de seu valor**, isto significa dizer que **os íons no reticulado cristalino encontram-se em uma situação mais instável** (mais energética) em  $t_1$ .

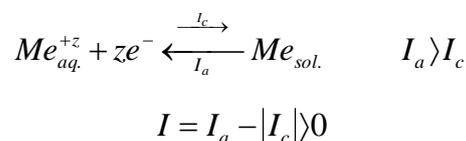
Vejam o que ocorre com o **campo elétrico na interface**. À medida que os elétrons saem do eletrodo em direção ao polo positivo com mais intensidade do que podem ser gerados pelas reações interfaciais, este fica cada vez mais positivo (aqui também as reações de oxidação na interface não são rápidas o suficiente para gerar todos os elétrons necessários). Logo, o campo elétrico **dirigido da solução para o metal fica cada vez mais fraco**. É interessante notar que, para a situação descrita, se a retirada de cargas do eletrodo

for suficientemente intensa, pode ocorrer, inclusive, a inversão da direção do vetor campo elétrico, o qual passará a ser dirigido do metal para a solução.



**Figura 14** -Comparação entre os potenciais de um eletrodo ligado ao polo positivo de uma fonte de tensão (a)  $t=0$ , fonte desligada; (b)  $t=t_1$ , fonte ligada.

A situação esquematizada na **fig. 14** mostra que **a reação de redução** ajudada pelo campo elétrico em  $t_0$  **recebe menos ajuda em  $t_1$** , já que o campo elétrico direcionado da solução para o metal torna-se menos intenso. Já a **reação de oxidação**, prejudicada pelo campo elétrico em  $t_0$ , **passa a sofrer menos oposição em  $t_1$** . Isto fará com que em  $t_1$  a reação anódica (de oxidação) predomine sobre a reação catódica (de redução) e:



Como se pode verificar, **na nova situação**, existe uma **corrente anódica líquida** (positiva por convenção) na interface metal/solução, ou seja, o rearranjo de cargas favoreceu à reação de oxidação, e dizemos que **o eletrodo encontra-se polarizado anodicamente**.

A **análise dinâmica** da situação mostrará que após certo intervalo de tempo e devido ao aumento do potencial do eletrodo **a corrente anódica líquida na interface se tornará igual à corrente que circula através do circuito externo**. O eletrodo atinge uma situação estacionária e não se polarizará mais.

O **tipo de polarização** descrito é denominado **anódica**, pois a passagem de **corrente elétrica** através do circuito externo **favoreceu o aparecimento de uma corrente anódica líquida na interface**. Nesta, **o potencial do eletrodo no estado estacionário é MAIOR que o potencial de equilíbrio**.

Nas duas situações expostas dois pontos merecem ser lembrados:

1 - **Devido à passagem de corrente pelo circuito externo, o eletrodo sai do equilíbrio**, o qual é atingido espontaneamente e onde a **corrente líquida na interface é igual a zero** ( $I_a = |I_c|$ ), e vai para uma **condição polarizada** (fora do equilíbrio) onde, dependendo da direção do fluxo de cargas, **uma das reações predomina sobre a outra**. Existe um fluxo líquido de cargas (corrente) na interface metal/solução;

2 - Após atingir determinado grau de polarização, o eletrodo atinge um estado estacionário onde a velocidade líquida de consumo/produção de elétrons na interface metal/solução torna-se equivalente à velocidade de chegada/saída de elétrons do/para o circuito externo, e o potencial torna-se constante.

### 5.1. Sobretensão ( $\eta$ )

Já vimos que quando ocorre **passagem de corrente elétrica** proveniente do circuito externo **através da interface**, o **eletrodo**, devido à lentidão dos processos interfaciais quando comparada ao fluxo de elétrons pelo condutor metálico, se desvia do potencial de equilíbrio e **se polariza**. A **medida desse desvio** é denominada de **sobretensão ( $\eta$ )**:

$$\eta = E - E_e$$

$\eta$  → sobretensão (V);

$E$  → potencial do eletrodo na condição polarizada (V);

$E_e$  → potencial de equilíbrio do eletrodo (V).

Na **polarização catódica ( $\eta_c$ )**, que ocorre quando o eletrodo recebe elétrons do circuito externo e não os consome com velocidade suficiente através da reação de redução, foi verificado que, **no estado estacionário (polarizado), o potencial é inferior ao potencial de equilíbrio**. Logo:

$$\eta_c = E - E_e < 0$$

$$|I_c| > I_a \Rightarrow I = I_a - |I_c| < 0$$

Assim, **quando o eletrodo sofre polarização catódica o valor da sobretensão será SEMPRE NEGATIVO.**

Contrariamente, na **polarização anódica ( $\eta_a$ )**, o eletrodo envia elétrons para o circuito externo com maior intensidade do que gera pela reação de oxidação na interface, e, por isto, tem seu **potencial aumentado** em relação ao equilíbrio. Logo:

$$\eta_a = E - E_e > 0$$

$$I_a > |I_c| \Rightarrow I = I_a - |I_c| > 0$$

Assim **quando o eletrodo sofre polarização anódica o valor da sobretensão será SEMPRE POSITIVO.**

É interessante observar que o **grau de polarização de um eletrodo está ligado à cinética das reações na interface**. Quanto mais rápidos os processos de transferência de cargas na interface, mais facilmente o eletrodo reage ao estímulo externo e a velocidade de consumo/produção de elétrons na interface se igualará à velocidade de chegada/saída de elétrons do/para o circuito externo com uma menor sobretensão. Portanto, **quanto mais rápida a cinética interfacial, menor será o desvio do potencial do eletrodo em relação ao potencial de equilíbrio de modo a compensar a perturbação em corrente proveniente do circuito externo.**

É importante destacar também que, para um determinado eletrodo, quanto maior o desvio do potencial em relação ao equilíbrio, ou seja, quanto maior a sobretensão, maior a corrente líquida na interface.

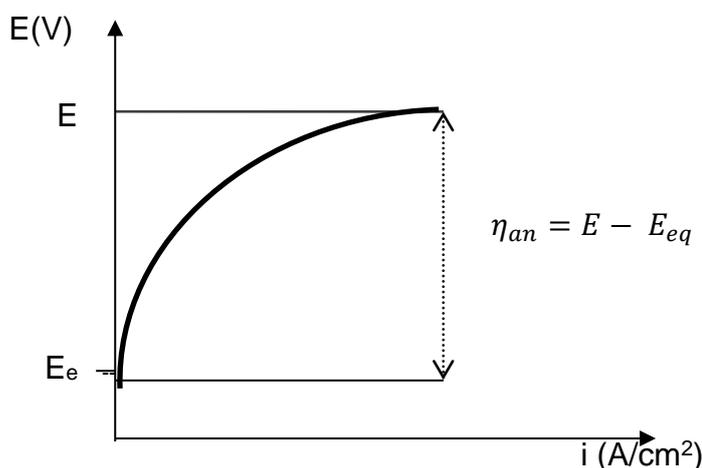
## 5.2. Curvas de polarização ou curvas corrente x tensão

Os itens anteriores mostraram **que a corrente proveniente do circuito externo desvia o potencial do eletrodo do valor de equilíbrio provocando o aparecimento de uma corrente líquida através da interface, e que este desvio do potencial é consequência da lentidão dos processos interfaciais.**

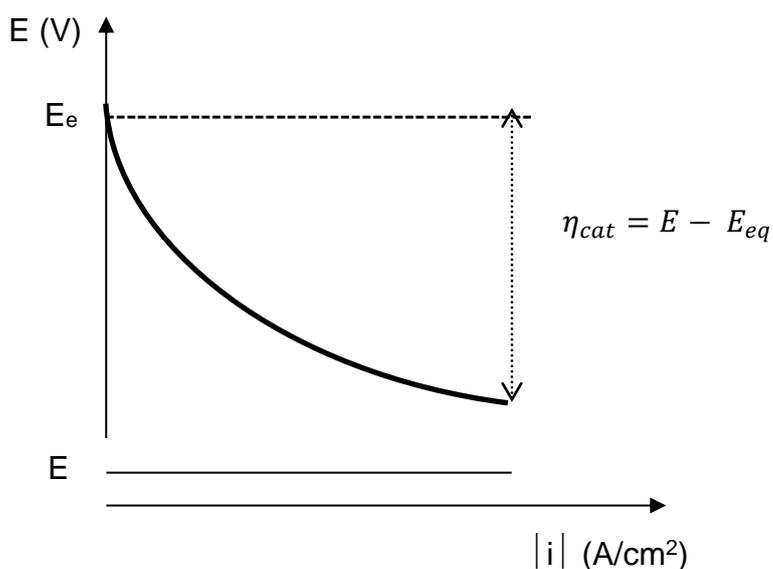
A corrente na interface é ativada exponencialmente pelo potencial. Porém, como estamos em um curso de eletroquímica básica apenas a forma genérica desta expressão será apresentada:

$$i = f(E)$$

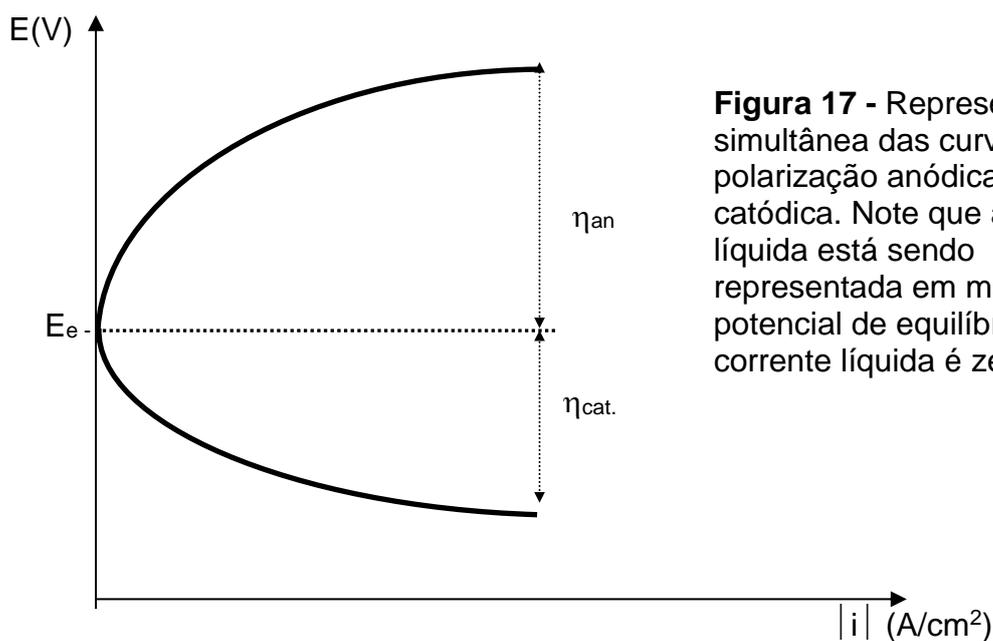
A **representação gráfica da variação da corrente interfacial líquida em função da sobretensão do eletrodo** (desvio do potencial do eletrodo em relação ao potencial de equilíbrio) é denominada **curva de polarização ou curva corrente x tensão**. As **fig. 15, 16 e 17** apresentam estas curvas quando se tem uma polarização anódica ou uma polarização catódica (atentem para a forma exponencial das representações).



**Figura 15** - Representação gráfica de uma **curva de polarização anódica** (predominância de reações de oxidação na interface). Verifiquem que o potencial se torna mais positivo que o potencial de equilíbrio do eletrodo (E<sub>e</sub>) e que neste a corrente líquida é zero. A sobretensão é positiva.



**Figura 16** - Representação gráfica de uma **curva de polarização catódica** (predominância de reações de redução na interface). Verifiquem que o potencial do eletrodo se torna mais negativo que seu potencial de equilíbrio (E<sub>e</sub>), e que neste a corrente líquida é zero. Corrente líquida representada em módulo, já que a corrente catódica é negativa. **A sobretensão catódica é negativa,**



**Figura 17** - Representação simultânea das curvas de polarização anódica e catódica. Note que a corrente líquida está sendo representada em módulo. No potencial de equilíbrio a corrente líquida é zero.

### 5.3. Tipos de polarização

A **polarização de um eletrodo** ocorre devido à diferença entre as velocidades dos processos eletroquímicos interfaciais (mais lentos), e o transporte de elétrons através do condutor metálico no circuito externo (mais rápido). Isto provoca **um acúmulo (polarização catódica) ou depleção (polarização anódica) de elétrons no eletrodo e gera uma corrente líquida interfacial**.

**Uma reação eletroquímica ocorre em diversas etapas**, dentre as quais podemos destacar (todas estas etapas podem ocorrer ou não em um mesmo processo):

- 1 - Transporte dos íons do interior da solução até a interface com o eletrodo, onde estes se tornarão aptos a participar das reações eletroquímicas;
- 2 - Processo de transferência de cargas;
- 3 – Formação de intermediários adsorvidos;
- 4 - Solvatação dos íons produzidos pela reação de oxidação;
- 5 - Incorporação ou desvinculação ao reticulado cristalino do metal das espécies iônicas participantes da reação.

A **etapa mais lenta irá dominar a cinética da reação**, limitando a velocidade da reação interfacial e determinando o tipo de polarização predominante.

Existem diversos tipos de polarização: polarização por ativação, polarização por concentração, polarização química, polarização por resistência e polarização por cristalização ou por deposição de metais. Discutiremos apenas a primeira, deixando as demais para leituras complementares.

Existem diversos tipos de polarização: polarização por ativação, polarização por concentração, polarização química, polarização por resistência e polarização por cristalização ou por deposição de metais. Discutiremos apenas a primeira, deixando as demais para leituras complementares.

## Polarização por ativação

É causada pela barreira de ativação existente entre produtos e reagentes de uma reação (vide fig. 4 e 5), estando, portanto, associada aos processos de transferência de cargas. Pode estar presente na deposição ou dissolução de metais, no desprendimento de gases ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ), além de outros processos eletroquímicos.

Quando este tipo de polarização é predominante, foi verificado que a corrente varia exponencialmente com o potencial. Desta forma, tratando matematicamente uma equação bastante complexa (tratamento não apresentado nesta apostila) e representando as curvas de polarização em um gráfico monolog, com a corrente no eixo logarítmico, a curva de polarização será uma reta (no caso da corrente ser catódica, como, por convenção, é atribuído à mesma um sinal negativo, deve-se extrair o logaritmo do módulo da corrente). A fig. 18 mostra uma curva de polarização em escala semilogarítmica.

A sobretensão de ativação,  $\eta_A$ , varia com a densidade de corrente de acordo com a equação de Tafel:

$$\eta_{A(an)} = b_a \log \frac{i_a}{i_0}$$

onde:

$\eta_{A(an)}$  → sobretensão de ativação anódica (V);

$b_a$  → coeficiente de Tafel anódico ou inclinação da reta anódica (>0);

$i_a$  → densidade de corrente anódica líquida na interface ( $A/cm^2$ );

$i_0$  → densidade de corrente de troca ( $A/cm^2$ ) (vide item 3).

$$\eta_{A(cat)} = b_c \log \frac{|i_c|}{i_0}$$

$\eta_{a(cat)}$  → sobretensão de ativação catódica (V);

$b_c$  → coeficiente de Tafel catódico ou inclinação da reta catódica (<0);

$i_c$  → densidade de corrente catódica na interface ( $A/cm^2$ ), em módulo;

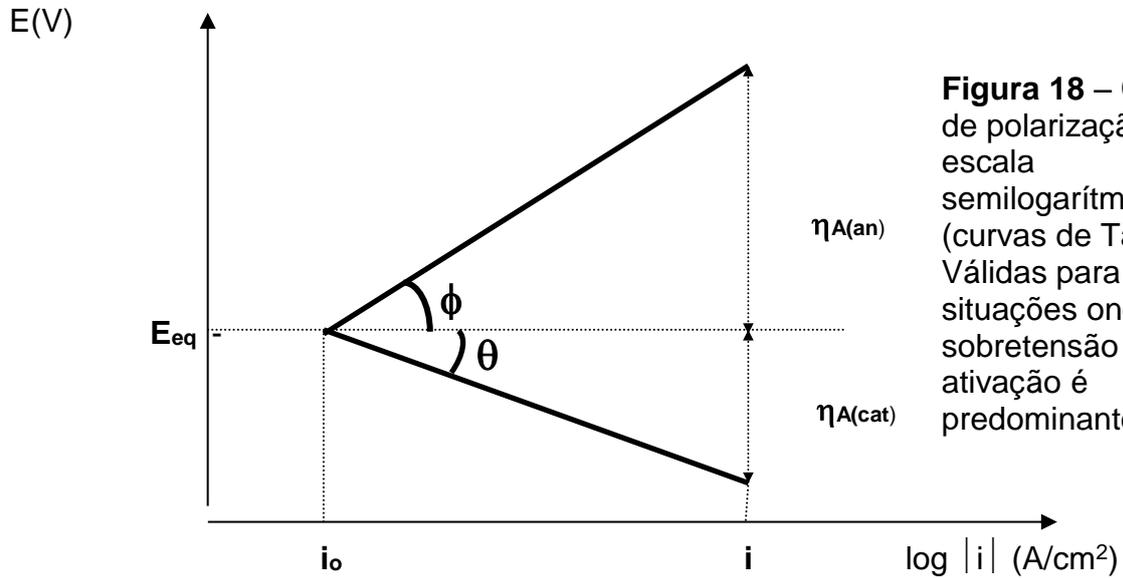
$i_0$  → densidade de corrente de troca ( $A/cm^2$ ).

Com relação aos sinais da sobretensão em cada um dos tipos de polarização, anódica e catódica, é interessante notar que, como o quociente do logarítmico será sempre maior que "1", pois as densidades de corrente líquida nas interfaces ( $|i_c|$  e  $i_a$ ) são sempre maiores que a densidade de corrente de troca ( $i_0$ ), os mesmos serão determinados pelos sinais dos coeficientes de Tafel em cada uma das equações, coerentemente com o que foi discutido anteriormente.

Atente para o efeito de " $i_0$ " sobre os valores das sobretensões determinadas a partir das equações de Tafel. Quanto maior o valor desta variável, ou seja, quanto mais rápida a reação interfacial, menor será a sobretensão para um determinado processo.

Na fig. 18,  $b_a$  (coeficiente de Tafel anódico) corresponde à **tangente do ângulo  $\phi$** , e terá sempre um **valor positivo**. Por sua vez,  $b_c$  (coeficiente de Tafel catódico) corresponde à **tangente do ângulo  $\theta$** , e apresentará **sempre um valor negativo**.

Também na fig. 18, o ponto de início de cada uma das curvas corresponde à coordenada  $E_{eq}$  (potencial de equilíbrio) e  $i_o$  (densidade de corrente de troca).



**Figura 18** – Curvas de polarização em escala semilogarítmica (curvas de Tafel). Válidas para situações onde a sobretensão por ativação é predominante.

## LEITURA COMPLEMENTAR – OUTROS TIPOS DE POLARIZAÇÃO

### a) Polarização por concentração.

Aparece em decorrência da lentidão com que ocorrem os processos de transporte dos íons no interior da solução eletrolítica. Por exemplo, em um processo de redução de um cátion (portanto sob condição de polarização catódica) se a velocidade de redução destes na interface for suficientemente elevada, **poderá começar a faltar cátions na interfase. Ou seja, virtualmente, se atinge uma condição onde a concentração de cátions na interface atinge um valor “zero”, pois assim que o cátion chega à interface é imediatamente consumido pela reação de redução.** Quando isto acontecer, a **etapa lenta** do processo de eletrodo passará a ser o **transporte dos cátions do interior da solução até esta região da interface**, este fenômeno causa a polarização do sistema.

Este tipo de polarização também pode ocorrer **quando se tem um processo anódico de dissolução de um metal** (reações de oxidação) muito rápido. Quando a corrente envolvida é suficientemente elevada, ou seja, quando a velocidade de dissolução é intensa, **haverá um acúmulo de cátions na interface metal/solução, os quais precisam se difundir para o interior da solução.** Porém, para que esses cátions se difundam, é necessário que os mesmos sejam solvatados, ou seja, sejam envolvidos por moléculas do solvente e posteriormente transportados para o interior da solução (longe da interface). Portanto, **quando a velocidade de dissolução é muito alta, haverá falta de moléculas de solvente na região de interface e acúmulo de cátions nesta região impedindo a complementação da reação de transferência de cargas, e aumentando a polarização (limitando o processo de dissolução anódica).**

A polarização por concentração pode ser amenizada pela agitação da solução, pelo aumento da temperatura do eletrólito, sendo também influenciada pela geometria do eletrodo e pela natureza do íon que sofre a reação de oxirredução.

### b) Polarização química

Ocorre quando **existe no eletrólito espécies que sofrem reações secundárias (de natureza química)** sobre a superfície do eletrodo competindo com as reações primárias (eletroquímicas). O aumento da polarização ocorre porque as primeiras **bloqueiam a superfície do eletrodo** diminuindo a área efetiva para ocorrência das reações eletroquímicas.

### c) Polarização por resistência.

Ocorre quando **há formação de produtos insolúveis sobre a superfície do eletrodo**, dando origem **à formação de uma película que aumenta a resistência ôhmica do circuito elétrico**, contribuindo, assim, para a lentidão dos processos de transferência de cargas. Ou então quando o eletrodo e a solução são atravessados por uma corrente  $I$ , aparecerá uma sobretensão devido à queda ôhmica na solução ( $RI$ ) causada pela resistência ( $R$ ) do eletrólito.

Em eletrólitos altamente condutores, o valor da polarização por resistência devido à queda ôhmica na solução é desprezível.

### d) Polarização por cristalização ou por deposição de metais.

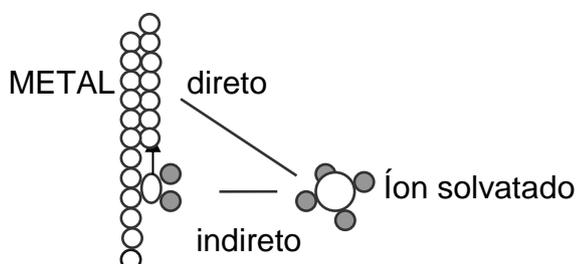
Um íon metálico, ao sofrer reação de redução e se depositar sobre a superfície do eletrodo, pode fazê-lo de duas formas diferentes: direta ou indiretamente. No **primeiro caso**, o íon se deposita sobre um sítio estável, como a borda de um plano em crescimento, **e se incorpora imediatamente ao reticulado cristalino do metal.** Já no **segundo caso**,

(continua)

(leitura complementar – continuação)

o íon fica em contato com outros íons do mesmo plano, porém **continua livre para se movimentar até encontrar uma descontinuidade e se incorporar ao reticulado cristalino do metal.**

Quando a **velocidade de deposição é muito elevada**, esta migração, ou **difusão superficial do íon, passa a controlar o processo de deposição**, podendo ser a causadora da polarização. Neste caso, novos íons só poderão se depositar sobre o metal quando aqueles que preenchem a superfície conseguirem se incorporar ao retículo cristalino do metal. Esse tipo de polarização depende da natureza do íon em questão, bem como da superfície sobre a qual este se deposita, variando também de acordo com a densidade de corrente que atravessa o eletrodo sobre o qual está ocorrendo a deposição metálica. A figura abaixo ilustra as duas maneiras pelas quais os íons podem depositar-se sobre um metal.



Os dois possíveis modos de deposição de um íon metálico.

Deve-se salientar que **mais de um tipo de polarização pode ocorrer simultaneamente em um processo eletroquímico**, com a forma da curva de polarização, e, conseqüentemente, a sobretensão, sendo influenciada por todos os processos.

Na prática, **o tipo de polarização mais importante é o de ativação**, a não ser quando se trata de processos de eletrodeposição de metais, ou então que envolvam reações de redução do oxigênio, nesses casos a polarização mais importante é a de concentração. Alguns valores de sobretensão de ativação para a reação de evolução do  $H_2$  e do  $O_2$  sobre diversos metais em alguns meios são fornecidos na tabelas abaixo. Verifique que, para um mesmo metal, a sobretensão pode variar de acordo com o meio:

Sobretensão por ativação do hidrogênio sobre alguns metais			
METAL	T (°C)	SOLUÇÃO	$\eta$ (V)
Platina	20	HCl 1N	0,00
Paládio	20	HCl 0,6N	0,02
Ouro	20	HCl 1N	0,15
Níquel	20	HCl 0,1N	0,31
Níquel	20	NaOH 0,12N	0,34
Ferro	16	HCl 1N	0,45
Alumínio	20	$H_2SO_4$ 2N	0,70
Cádmio	16	HCl 1N	0,80
Mercúrio	20	HCl 0,1N	1,10
Mercúrio	20	$H_2SO_4$ 0,1N	1,16
Mercúrio	20	NaOH 0,1N	1,15

Sobretensão por ativação do oxigênio sobre alguns metais			
METAL	T (°C)	SOLUÇÃO	$\eta$ (V)
Platina	20	$H_2SO_4$ 0,1N	0,81
Platina	20	NaOH 0,1N	0,47
Ouro	20	NaOH 0,1N	0,47

- Sobretensão catódica para alguns metais			
METAL	T (°C)	SOLUÇÃO	$\eta$ (V)
Zinco	25	$ZnSO_4$ 1M	0,20
Cobre	25	$CuSO_4$ 1M	0,20
Ferro	25	$FeSO_4$ 1M	0,60
Níquel	25	$NiSO_4$ 1M	0,68

## 6. Dispositivos eletroquímicos

Até o momento, os estudos se limitaram a processos em que o eletrodo estava em equilíbrio, tendo sido abandonado este enfoque apenas no item relativo à polarização, quando este foi conectado a uma fonte de tensão externa. Mas, mesmo assim, foram analisados apenas os processos eletroquímicos que ocorreram na interface de um eletrodo isolado. Foi visto que, na superfície do eletrodo, as reações eletroquímicas envolvem a transferência de elétrons entre espécies gerando **corrente que pode ser transformada em trabalho útil**. Em virtude deste fato surge uma pergunta: "**Pode um eletrodo isolado ser utilizado como um produtor ou consumidor de energia elétrica?**".

A produção de energia elétrica está associada a uma diferença de potencial entre dois pontos, que faz com que os elétrons sejam transportados da região de menor potencial para a de maior potencial. Porém, como já abordado, a ddp através de uma interface isolada não pode ser medida diretamente, sendo necessário o acoplamento do eletrodo em questão a um outro eletrodo (vide item sobre medição do potencial de um eletrodo). Este fato mostra que **é impossível o aproveitamento da corrente elétrica que atravessa o eletrodo na região de interface, sendo necessário, para seu aproveitamento, que esta passe através de um circuito externo ao qual esteja associado um dispositivo capaz de realizar trabalho**. Logo pode-se concluir que um eletrodo isolado não possui qualquer utilidade quando se trata do processo de gerar trabalho (produção e/ou consumo de energia elétrica).

Porém, **a associação de dois ou mais eletrodos em um circuito fechado pode ser utilizada como um dispositivo eletroquímico**. Dependendo do tipo de associação realizada entre os eletrodos, existem **dois tipos básicos de dispositivos eletroquímicos**, que serão discutidos com mais detalhes a seguir:

- 6.1. O produtor de energia;
- 6.2. O produtor de substância (**não abordado nesta apostila**);

### 6.1. O produtor de energia (pilhas eletroquímicas).

Na química, as reações podem ser classificadas em dois grandes grupos:

(1) **Aquelas para as quais a variação de energia livre global é positiva ( $\Delta G > 0$ )**. **Estas reações não são espontâneas**, pois os produtos têm mais energia que os reagentes. Para que elas ocorram é necessário que algum outro tipo de energia seja transformada em energia química, como, por exemplo, o uso de uma fonte externa (geralmente uma fonte de tensão) para que a transformação se realize;

(2) **Aquelas para as quais a variação de energia livre global é negativa ( $\Delta G < 0$ )**. Nestes casos, a energia dos produtos é menor que a dos reagentes. **Estas reações são espontâneas**, e ocorre a liberação de energia química que pode ser transformada em energia elétrica, mecânica, calorífica, etc.

Para os **processos eletroquímicos** a situação é análoga, podendo a **variação de energia eletroquímica ser positiva ou negativa**. Neste item serão estudados os processos espontâneos, já os não espontâneos serão abordados no item 6.2.

Em um **eletrodo em equilíbrio eletroquímico**, a **diferença de potencial elétrico na interface, contrabalança a diferença de energia livre química** existente entre produtos e reagentes. Portanto, para a reação de um mol de substância, é válida a seguinte relação:

$$\Delta G = -zFE_e$$

Onde:

$\Delta G$  → diferença de energia livre química entre produtos e reagentes (J/mol ou cal/mol);

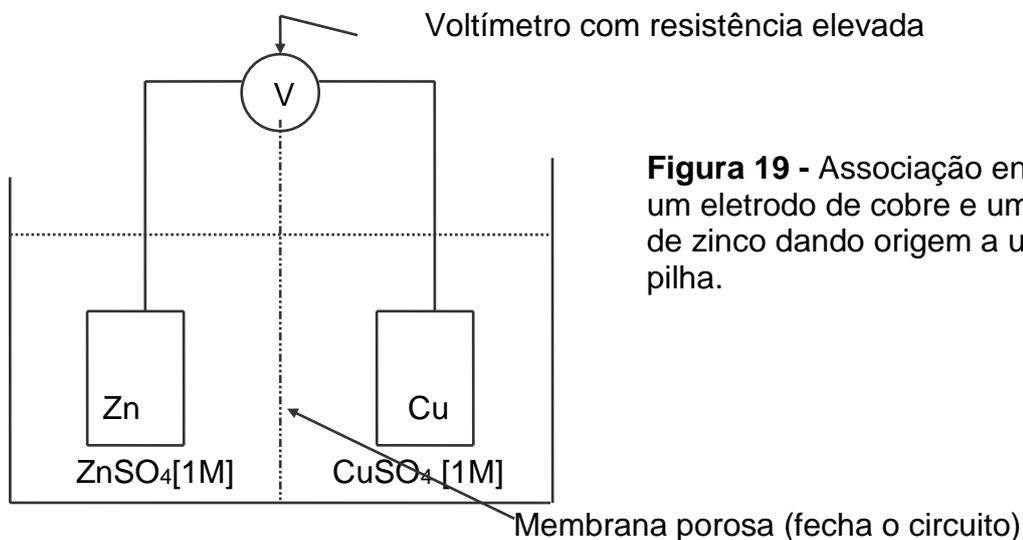
$z$  → número de elétrons envolvido na reação eletroquímica;

$F$  → constante de Faraday (96500 C/mol de elétron);

$E_e$  → potencial de equilíbrio do sistema (V).

O sinal negativo aparece na equação porque a diferença de potencial elétrico atua no sentido contrário à diferença de potencial químico.

Façamos agora a **associação entre dois eletrodos em equilíbrio**, colocando no meio do circuito elétrico um aparelho com altíssima impedância interna. Para simplificar o entendimento, daremos nomes a esses eletrodos, de maneira que toda a análise realizada seja acompanhada de uma equação e de um número. Tais eletrodos serão o cobre (Cu) imerso em solução 1M de  $\text{CuSO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ , e o zinco (Zn) imerso em solução 1M de  $\text{ZnSO}_4$ , também a  $25^\circ\text{C}$ . A **fig. 19** representa esta associação.



**Figura 19** - Associação entre um eletrodo de cobre e um de zinco dando origem a uma pilha.

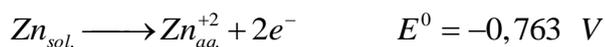
Como podemos verificar, **os dois sistemas encontram-se em equilíbrio padrão**, logo os seus potenciais não precisam ser corrigidos pela equação de Nernst em relação àqueles apresentados na tabela II. As **reações de equilíbrio em cada um dos eletrodos**, bem como os seus **potenciais padrões** estão apresentados abaixo:



Existe uma diferença de potencial entre os dois eletrodos. Logo, quando o **circuito externo for fechado**, haverá uma **movimentação de elétrons do eletrodo de menor potencial para o de maior potencial** (este fenômeno é justificado pelas leis da Física).

Adianta-se que a **passagem de corrente através do circuito externo provocará a polarização dos eletrodos permitindo o funcionamento da pilha** (tema a ser abordado posteriormente). **O sistema como um todo (os dois eletrodos associados) deve-se manter eletricamente neutro.** Assim, no eletrodo de maior potencial ocorrerá predominantemente a reação de redução, enquanto no de menor potencial a reação de oxidação será predominante. As duas reações devem ocorrer com a mesma intensidade, de modo que o equilíbrio de cargas no sistema seja mantido.

Escrevendo as reações no sentido que elas ocorrem, teremos:



O  $\Delta G$  para a reação global acima é dado por:

$$\Delta G = -2 \times 96.500 \times 0,34 + 2 \times 96.500 \times (-0,763)$$

$$\Delta G = -212.879 \text{ cal/mol}$$

Como  $\Delta G < 0$ , isto comprova que a reação ocorre espontaneamente como escrita. Portanto, se colocarmos algum dispositivo que funcione à base de corrente entre os dois eletrodos, haverá transformação de energia química em energia elétrica, sendo este o mecanismo de funcionamento das pilhas.

### 6.1.1. O conceito de catodo e anodo e a polaridade das pilhas eletroquímicas

Ao se conectar dois eletrodos, um **fluxo de elétrons** se estabelece do eletrodo de menor potencial para o de maior potencial, **retirando ambos do equilíbrio.** Em virtude disto, em cada um dos eletrodos, a reação de **transferência de carga** passará a ocorrer **com maior intensidade em um sentido que em outro** (relembre que a saída do equilíbrio é essencial para gerar um resultado líquido em uma reação química).

O **eletrodo de menor potencial** será a fonte de elétrons do sistema, os quais são gerados na interface por meio das **reações de oxidação.** Neste eletrodo, a **reação de oxirredução será deslocada no sentido da oxidação.** Esse eletrodo será o "**anodo**" e **polo negativo da pilha**, pois é a fonte de elétrons do sistema. Na interface existe uma **corrente líquida positiva.**

Os elétrons gerados pelo anodo se encaminham para o **eletrodo de potencial mais elevado**, onde serão consumidos pelas **reações de redução.** Neste eletrodo, a **reação de oxirredução será deslocada no sentido da redução.** Esse eletrodo será o "**catodo**" e **polo positivo da pilha**, pois é o sorvedouro de elétrons do sistema. Nesta interface existe uma **corrente líquida negativa.**

### 6.1.2. Força eletromotriz de uma pilha (f.e.m.)

Toda pilha é caracterizada por uma **ddp entre seus eletrodos em circuito aberto**, ou seja, **em equilíbrio e sem passagem de corrente elétrica através do circuito externo.** Esta ddp é denominada **força eletromotriz (fem).**

A **fem** de uma pilha é calculada, segundo a convenção IUPAC, pela equação:

$$f.e.m. = E_{\text{pilha}} = E_{e(\text{catodo})} - E_{e(\text{anodo})}$$

Onde  $E_{e(\text{catodo})}$  e  $E_{e(\text{anodo})}$  são **os potenciais de equilíbrio de redução** de cada uma das semirreações. É importante frisar que, **mesmo quando se sabe que o eletrodo será o anodo, deve-se sempre utilizar o potencial de redução nos cálculos eletroquímicos**. O fato da reação ocorrer no sentido contrário é considerado pelo sinal negativo colocado diante de seu potencial no cálculo da fem.

Para que **uma reação eletroquímica seja espontânea**, e possa dar origem a uma pilha, é necessário que a **fem seja maior que zero**, do contrário a reação será não espontânea e a pilha não existirá.

As considerações necessárias para o cálculo da fem de uma pilha estão apresentadas no quadro a seguir.

## EXEMPLO (ITEM 6.1.2)

## CÁLCULO DA FORÇA ELETROMOTRIZ DE UMA PILHA

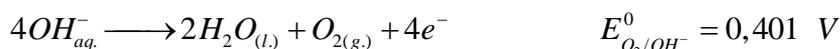
**Como exemplo**, será apresentado a seguir o cálculo da força eletromotriz de uma pilha. Suponha um eletrodo de ferro imerso em solução de  $ZnSO_4$  (5M) conectado eletricamente a um eletrodo de cobre imerso em  $CuSO_4$  (3M). Nos dois compartimentos o pH da solução é igual a 6. Calcule a força eletromotriz dessa pilha?

O **primeiro passo** a ser dado é **listar as espécies do meio que podem participar das reações de transferência de cargas**.

- Os materiais dos eletrodos - Cu e Fe;
- As espécies presentes na solução -  $Cu^{++}$ ,  $Zn^{++}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $O_2$  ( $SO_4^{2-}$  é muito estável e não será considerado como possível reagente).

Identificação **do anodo do sistema** – na lista acima as únicas **espécies que podem ceder elétrons** são os eletrodos de Fe e Cu e o  $OH^-$ . Aquele que tiver o **menor potencial de redução** fará o papel de anodo.

As reações de oxidação das espécies e seus potenciais de eletrodo padrão são:



Observe que, mesmo considerando que as espécies envolvidas vão sofrer reações de oxidação, os sinais de potencial de eletrodo acima referidos são os **potenciais de redução**, de acordo com a convenção da IUPAC de **sempre realizar cálculos eletroquímicos referindo-se às reações de redução**.

Como as **espécies não se encontram nas condições de equilíbrio padrão**, é necessário corrigir os potenciais fornecidos usando a **equação de Nernst**.

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox.}}{a_{red.}}$$

$$E_{e \text{ } Fe^{+2}/Fe} = -0,44 + \frac{8,3147 \times 298}{2 \times 96.500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = -0,617 \text{ V}$$

$$E_{e \text{ } Cu^{+2}/Cu} = 0,34 + \frac{8,3147 \times 298}{2 \times 96.500} \ln \frac{3}{1} = 0,354 \text{ V}$$

Os valores de atividade utilizadas no cálculo dos potenciais de equilíbrio foram:

- 1 para o  $Fe_{sol.}$  e o  $Cu_{sol.}$  ( $a_{red.}$ ), pois a **atividade de sólidos é sempre unitária**;
- 3 para o  $Cu^{++}$ , que corresponde à **concentração do íon** na dissociação do  $CuSO_4$ ;
- **$10^{-6}$  para o  $Fe^{++}$** , pois como esse íon não existia como constituinte original da solução eletrolítica. Existe uma **convenção na eletroquímica** de que, quando a espécie iônica não se encontra inicialmente na solução, sua atividade deve ser considerada como  $10^{-6}$ .

(continua)

(exemplo – continuação)

A outra possível reação de produção de elétrons do sistema é a oxidação do  $\text{OH}^-$  produzindo  $\text{O}_2$ . Como essa reação envolve a formação de uma espécie gasosa merece uma análise em separado. O potencial de equilíbrio dessa reação deve ser calculado como se segue:

$$E_{e \text{ O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 + \frac{8,3147 \times 298}{4 \times 96.500} \ln \frac{P_{\text{O}_2} \times a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4}$$

Algumas considerações sobre os valores de atividade que serão utilizados na equação acima estão apresentadas nos próximos parágrafos.

- A **pressão de  $\text{O}_2$  é igual a 1 atm**, pois na reação de oxidação do  $\text{OH}^-$  ocorre a produção desse gás. A **pressão exercida pela bolha de oxigênio sobre a superfície do eletrodo é igual à pressão atmosférica mais a pressão exercida pela coluna d'água sobre o eletrodo**. Porém, a **pressão exercida pela coluna d'água acima do eletrodo é desprezível** diante da pressão atmosférica, devendo ser desconsiderada. Esse **raciocínio é válido para todas as reações eletroquímicas onde ocorre produção de gases**, a não ser que o ambiente onde a reação é realizada seja pressurizado, neste caso devemos considerar a pressão do ambiente;

- A **atividade da água é unitária**, porque esta corresponde a **atividade de líquidos**;

- A atividade do  $\text{OH}^-$  é calculada como se segue:

$$pH + pOH = 14$$

como o *pH* da solução é igual a 6, temos:

$$pOH = 14 - 6 = 8$$

Porém,

$$pOH = -\log a_{\text{OH}^-}$$

$$a_{\text{OH}^-} = 10^{-8}$$

Substituindo os valores acima na equação para o cálculo do potencial de equilíbrio do par  $\text{O}_2/\text{OH}^-$ :

$$E_{e \text{ O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 + \frac{8,3147 \times 298}{4 \times 96.500} \ln \frac{1 \times 1^2}{(10^{-8})^4} = 0,874 \text{ V}$$

Comparando os valores de potenciais de equilíbrio de redução encontrados observa-se que **o menor foi o do par  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}$** . Logo, a espécie que irá se oxidar preferencialmente será o eletrodo de ferro, fornecendo íons  $\text{Fe}^{++}$  que irão para a solução. **Esse eletrodo será o anodo da pilha**, enquanto o **catodo será o eletrodo de cobre**.

**Para análise por parte dos alunos:** Quem seria o anodo da pilha se tivéssemos uma outra espécie em solução que pudesse fornecer elétrons, e que possuísse um potencial de redução menor que o do par  $\text{Fe}/\text{Fe}^{++}$ ? O anodo continuaria a ser o Ferro, pois tem menor potencial que o Cobre, porém a reação anódica seria desta nova espécie, com potencial de redução inferior ao do ferro.

(continua)

(exemplo – continuação)

É necessário agora realizar os cálculos dos potenciais das espécies que podem sofrer redução,  $Zn^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $H^+$ ,  $O_2$ . As reações de redução e seus potenciais de equilíbrio padrão são fornecidos a seguir.



Calculando os potenciais de equilíbrio pela equação de Nernst.

$$E_{e \text{ } Zn^{+2}/Zn} = -0,763 + \frac{8,3147 \times 298}{2 \times 96.500} \ln \frac{5}{1} = -0,742 \text{ V}$$

O potencial de equilíbrio do par  $Cu^{++}/Cu$  é igual ao calculado para a reação de oxidação.

$$E_{e \text{ } Cu^{++}/Cu} = 0,354 \text{ V}$$

Para o cálculo do potencial de equilíbrio das outras duas espécies que estão envolvidas nas reações de redução serão feitas algumas considerações especiais, já que envolvem gases.

$$E_{e \text{ } H^+/H_2} = 0,0 + \frac{8,3147 \times 298}{1 \times 96.500} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

- A **pressão do hidrogênio é 1 atm**. As razões para que seja utilizado este valor já foram apresentadas anteriormente para o Oxigênio.

- O valor da **atividade do íon  $H^+$**  é calculado como se segue:

$$pH = 6$$

mas,

$$pH = -\log a_{H^+}$$

$$a_{H^+} = 10^{-6}$$

Substituindo os valores de atividade na equação para o potencial de equilíbrio do par  $H^+/H_2$ , temos:

$$E_{e \text{ } H^+/H_2} = -0,355 \text{ V}$$

$$E_{e \text{ } O_2/OH^-} = 0,401 + \frac{8,3147 \times 298}{4 \times 96.500} \ln \frac{P_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4}$$

(continua)

(exemplo – continuação)

As considerações a respeito dos valores das atividades de  $H_2O$  e do  $OH^-$  já foram discutidas anteriormente. Porém **com relação à pressão do  $O_2$  as considerações são diferentes das apresentadas para a reação de oxidação:**

- Para que a **reação de redução** aconteça é **necessário que o  $O_2$  já esteja presente na solução**, portanto a **pressão** a ser considerada será de **0,2 atm**, pois é o valor da pressão parcial deste gás na atmosfera, e qual é igual à pressão do gás na solução.

Substituindo esses valores na equação acima:

$$E_{e\ O_2/OH^-} = 0,864\ V$$

Comparando os valores dos potenciais de redução para as possíveis reações de redução, com o potencial de redução do par  $Fe^{++}/Fe$ , podemos concluir que:

1- O íon  $Zn^{++}$  não tem condições de oxidar o ferro, pois tem potencial de redução inferior. Logo a presença ou não desses íons em solução é indiferente para a oxidação do eletrodo de ferro;

2- **Todas as outras espécies presentes possuem potencial de redução mais elevado que o do ferro**, logo, as mesmas podem causar a oxidação deste eletrodo, consumindo os elétrons por ele produzido. Portanto, **as reações de redução do  $H^+$ ,  $Cu^{++}$  e  $O_2$  podem ocorrer simultaneamente**, porém, **a reação que ocorre com maior intensidade é a redução de  $O_2$** , pois esta espécie possui o maior potencial de redução. A ocorrência ou não das outras reações depende de fatores cinéticos os quais não vamos entrar em detalhes.

Logo para a determinação da fem da pilha acima discutida deve ser considerada a pilha que fornece a maior diferença de potencial. Esta é constituída pela reação de redução de  $O_2$ , ocorrendo sobre o cobre e a oxidação do eletrodo de ferro:

$$f.e.m. = E_{e\ O_2/OH^-} - E_{e\ Fe^{++}/Fe}$$

$$f.e.m. = 0,864 + 0,617 = 1,481\ V$$

### 6.1.3. Tipos de pilha

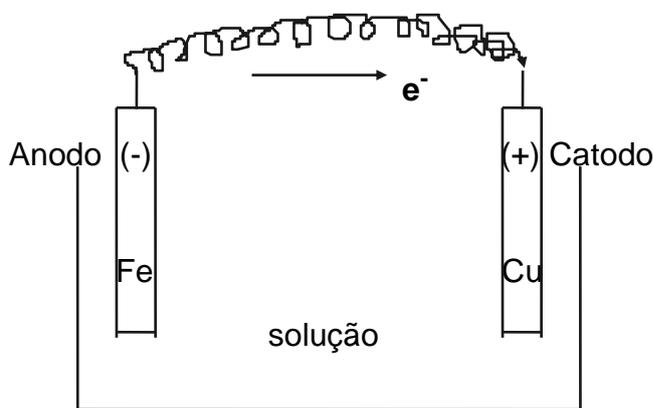
Existem diversos tipos de associação entre eletrodos que podem gerar pilhas. Dependendo da variável que provoca o fluxo de elétrons de um eletrodo para outro, estas pilhas assumem diferentes denominações, como pilha galvânica, pilhas de concentração e pilha de Daniel. Iremos abordar apenas as duas primeiras, deixando a terceira como leitura complementar.

#### 6.1.3.1 Pilha galvânica

**É a pilha formada por dois metais diferentes em contato elétrico e imersos em um mesmo eletrólito. O metal mais ativo** (com menor potencial de equilíbrio de redução) **funcionará como anodo**, cedendo elétrons para o **metal mais nobre**, o qual **será o catodo**. Neste ocorrerão, preferencialmente, reações de redução.

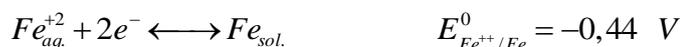
A **reação de oxidação** consiste na **perda de elétrons por parte do anodo**, passando íons do metal para a solução eletrolítica. Já a **reação de consumo de elétrons** consistirá na **redução de espécies presentes no eletrólito**. Existe a **possibilidade de ocorrência de diversas reações de redução em paralelo**, porém a que ocorrerá com maior intensidade será aquela que possuir maior potencial de redução.

Um exemplo deste tipo de pilha é aquele formada por ferro conectado eletricamente ao cobre e imersos na mesma solução. A representação dessa pilha está na **fig. 20**.

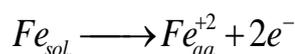


**Figura 20** - Representação esquemática de uma pilha galvânica.

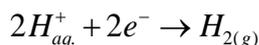
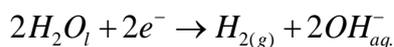
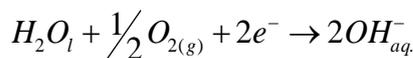
As reações de equilíbrio, bem como os potenciais de eletrodo padrão dos dois metais estão apresentados a seguir:



Comparando-se os dois valores de potenciais de equilíbrio, verifica-se que **o cobre é mais nobre que o ferro**. Logo, os elétrons partirão do eletrodo de ferro em direção ao eletrodo de cobre, e **a reação de oxidação será, pois esta é a reação com menor potencial de redução** (ver discussão sobre cálculo da fem de uma pilha apresentada anteriormente):



Os elétrons serão consumidos por alguma espécie presente no eletrólito. As **reações de redução mais comuns** estão apresentadas abaixo:



Qualquer espécie presente no meio que possuir potencial de redução superior ao do par  $Fe^{++}/Fe$ , e que possuir condições cinéticas de ocorrer, provocará a oxidação do ferro e será reduzida.

É importante notar que, em uma pilha, **deve-se sempre verificar a possibilidade do próprio anodo participar da reação de oxidação**. Porém, **o catodo nunca participa diretamente da reação da pilha fornecendo elétrons**. Este funciona apenas como transferidor de elétrons.

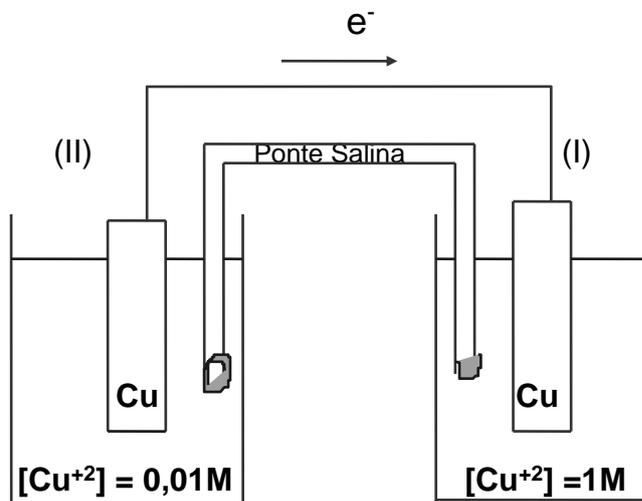
### 6.1.3.2 Pilhas de concentração

Existem certas pilhas em que **os materiais metálicos do anodo e do catodo são da mesma natureza**. Nestes casos, a ddp, é originada pela **diferença de concentração de um determinado constituinte do eletrólito** (pilha de concentração iônica), ou então **pela diferença entre os teores de oxigênio em diferentes regiões do eletrólito** (pilha de aeração diferencial).

#### a) Pilha de concentração iônica

São pilhas formadas por materiais metálicos de mesma natureza em contato com a mesma solução, porém **contendo diferentes concentrações de um íon dissolvido**. A **fig. 21** ilustra este tipo de pilha. Calculando o potencial de equilíbrio em cada um dos compartimentos pela equação de Nernst, verifica-se que o **potencial é mais elevado no eletrodo que se encontra imerso na solução mais concentrada**. Logo, quando da conexão dos eletrodos, o mesmo funcionará como catodo. Consequentemente, o **eletrodo imerso na solução menos concentrada será o anodo**.

As reações da pilha apresentada na figura abaixo serão:



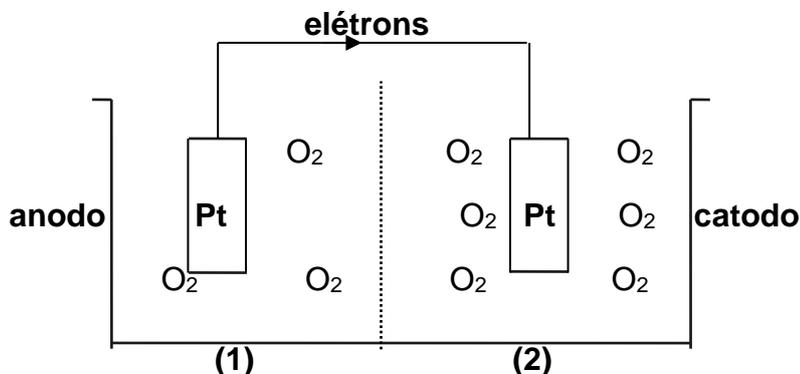
**Figura 21** - Representação esquemática de uma pilha de concentração iônica.

No balanço global do sistema, é como se íons  $\text{Cu}^{++}$  estivessem passando da solução mais concentrada para a solução mais diluída. A reação eletroquímica irá cessar quando as concentrações nos dois compartimentos forem idênticas.

#### b) Pilha de aeração diferencial ou de concentração diferencial.

É a pilha constituída por materiais metálicos da mesma natureza, em contato com o mesmo eletrólito, porém **com diferentes teores de oxigênio dissolvido**, ou seja,

eletrólitos com diferentes graus de aeração. A **diferença de pressão do oxigênio entre as duas regiões provocará uma diferença de potencial**, e o surgimento de uma pilha. Vejamos agora qual dos dois eletrodos será o anodo do sistema. O esquema de uma pilha de aeração diferencial está apresentado na **fig. 22**. Por motivo de simplificação da análise, os eletrodos são constituídos de metal inerte (Pt):



**Figura 22 -**  
Representação esquemática de uma pilha de aeração diferencial

Nesse sistema, a reação de equilíbrio será igual nos dois eletrodos, porém  $PO_2(2) \neq PO_2(1)$  .:



Para **cálculo da força eletromotriz desta pilha**, admitamos que o compartimento (2) seja o catodo, e que o compartimento (1) seja o anodo. Inicialmente deve-se calcular o potencial em cada um dos compartimentos pela equação de Nernst.

$$E_{\text{cat.}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{H_2O})^2 \cdot PO_2(2)}{(a_{OH^-})^4} = 0,401 + \frac{0,0592}{4} \log \frac{PO_2(2)}{[OH^-]^4}$$

$$E_{\text{an.}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{H_2O})^2 \cdot PO_2(1)}{(a_{OH^-})^4} = 0,401 + \frac{0,0592}{4} \log \frac{PO_2(1)}{[OH^-]^4}$$

$$a_{H_2O} = 1 \text{ (líquido)}$$

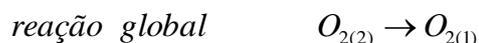
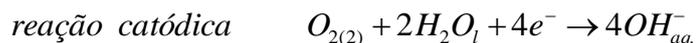
$$E_{\text{pilha (f.e.m.)}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}}$$

$$\text{f.e.m.} = 0,401 + \frac{0,0592}{4} \log \frac{PO_2(2)}{[OH^-]^4} - 0,401 - \frac{0,0592}{4} \log \frac{PO_2(1)}{[OH^-]^4}$$

$$\text{f.e.m.} = \frac{0,0592}{4} \log PO_2(2) - \frac{0,0592}{4} \log [OH^-]^4 + \frac{0,0592}{4} \log [OH^-]^4 - \frac{0,0592}{4} \log PO_2(1)$$

$$\text{f.e.m.} = \frac{0,0592}{4} \log \frac{PO_2(2)}{PO_2(1)}$$

Para que a **fem da pilha seja maior que zero** (condição de funcionamento), é **necessário que  $PO_2(2) > PO_2(1)$** . Logo, o catodo será o eletrodo imerso na solução eletrolítica mais aerada, e o anodo o eletrodo imerso na solução menos aerada.



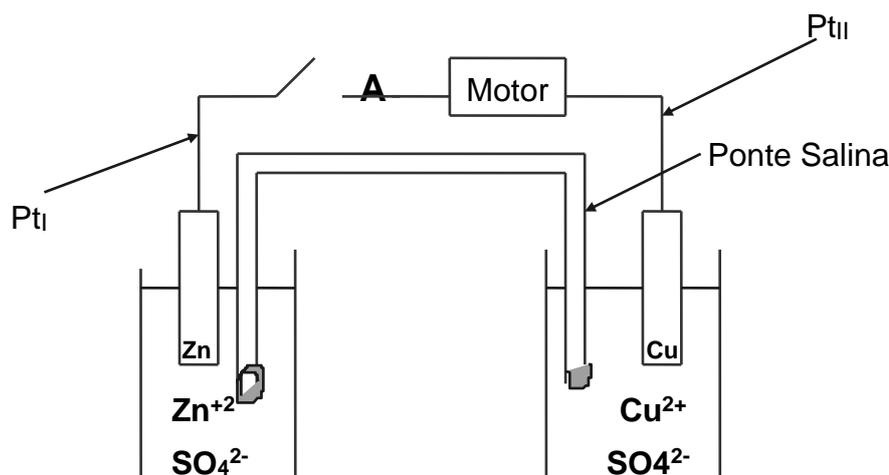
Na prática é como se o oxigênio do recipiente com maior pressão parcial estivesse passando para o recipiente com menor pressão parcial. A pilha deixará de existir quando as pressões parciais do oxigênio em ambos os compartimentos forem iguais.

Alguns aspectos que devem ser destacados:

- Verifique que se tivéssemos utilizado um metal ativo no local da Pt como eletrodo a oxidação do metal seria a reação anódica no compartimento anódico (em contato com a solução com menor concentração de oxigênio). Por sua vez, no compartimento catódico, em contato com a solução mais aerada (com maior pressão de  $O_2$ ) a reação catódica seria a redução do  $O_2$ . Neste caso, para o cálculo da fem da pilha, consideraríamos a diferença entre o valor do potencial de redução do oxigênio e o potencial de redução do metal ativo;

- Caso o gás fosse o produto da reação de redução (não o reagente como para o caso do oxigênio, por exemplo:  $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ ), a reação anódica ocorreria no compartimento em contato com maior pressão de gás e a catódica no compartimento com menor pressão. Veja que o resultado prático do funcionamento desta pilha seria o consumo do gás na região de maior pressão via reação de oxidação (reação anódica), e a produção do gás na região de menor pressão via reação de redução (reação catódica). Porém, neste caso, a pilha não seria denominada de **aeração diferencial** já que este termo é restrito às pilhas envolvendo a diferença de pressão do oxigênio.

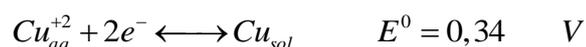
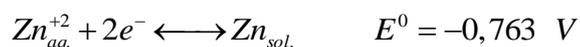
## LEITURA COMPLEMENTAR – PILHA DE DANIEL



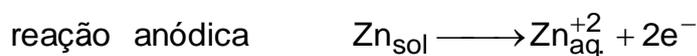
Representação esquemática da pilha de Daniel.

Esta pilha consiste de dois eletrodos (meia celas) conectados eletricamente. As soluções dos dois compartimentos estão em contato através de uma ponte salina cuja função é fechar o circuito permitindo o fluxo de íons (transportadores de corrente), sem que, no entanto, ocorra mistura das soluções. Cada uma das meia-celas consiste de um metal, Zn ou Cu, imerso em solução de um sal altamente solúvel do metal, como o  $ZnSO_4$  e o  $CuSO_4$ , sendo os eletrodos conectados entre si por meio de um fio condutor.

Admitindo que a chave do circuito externo esteja aberta, e que o equilíbrio eletroquímico local está estabelecido nas fronteiras e dentro das fases. Nas interfaces Zn/eletrólito e Cu/eletrólito as reações que ocorrem são:



Como o potencial de equilíbrio do par  $Cu^{++}/Cu$  é mais elevado, quando do acionamento da pilha, este eletrodo funcionará como catodo. Já o eletrodo de  $Zn^{++}/Zn$ , por possuir menor potencial de redução, funcionará como anodo, e sobre ele ocorrerá a reação de oxidação. Logo, quando o circuito estiver fechado, a reação da pilha será:



$$\text{f.e.m.} = E_{e(\text{catodo})} - E_{e(\text{anodo})} = 0,34 - (-0,763) = 1,10 \text{ V}$$

**NOTA:** Verifique mais uma vez que, **nos cálculos**, o sinal do potencial do Zinco não foi alterado, tendo sido utilizado o **potencial de redução**.

### 6.1.4. Polarização em uma pilha

Até o momento não foi permitida a circulação de corrente através do circuito externo das pilhas. Os eletrodos não foram desviados de suas condições de equilíbrio, e as análises realizadas foram baseadas apenas em nosso conhecimento a respeito do fluxo de cargas entre eletrodos com potenciais diferentes.

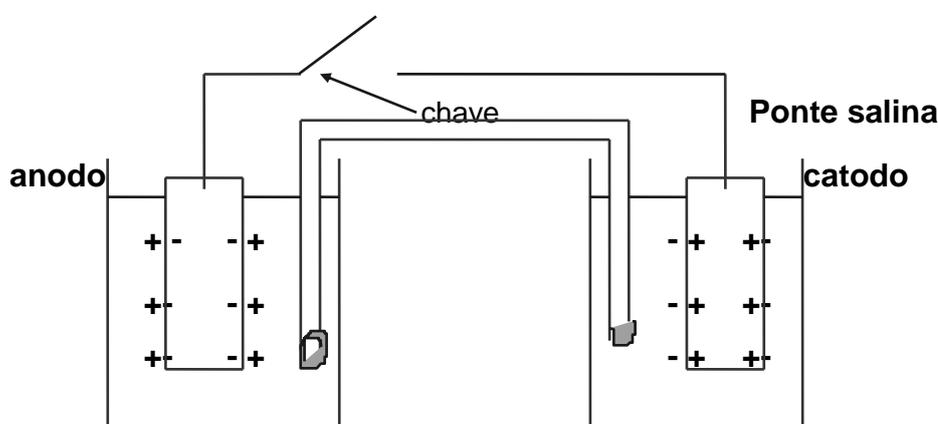
**O que acontece com o potencial dos eletrodos à medida que ocorre passagem de corrente através do circuito externo?**

Como para os eletrodos isolados ligados à fonte de tensão, também aqui, **ao se estabelecer o fluxo de elétrons, os eletrodos irão se polarizar** (serão desviados do equilíbrio). O **eletrodo de maior potencial (catodo)** terá **seu potencial diminuído em relação ao potencial de equilíbrio** (polarização catódica), enquanto o **eletrodo de menor potencial de redução (anodo)** irá ter **seu potencial aumentado em relação ao potencial de equilíbrio** (polarização anódica). No primeiro eletrodo passarão a ocorrer, preferencialmente, reações de redução, enquanto no segundo ocorrerão preferencialmente reações de oxidação. Isto ocorre devido à lentidão dos processos interfaciais em relação à velocidade do fluxo de elétrons pelo circuito externo.

**Qual a influência da polarização sobre o valor da ddp em uma pilha?**

Para responder esta pergunta será analisado o que ocorre com uma pilha quando o circuito entre os dois eletrodos é fechado. Inicialmente, na **fig. 23**, temos uma pilha em circuito aberto com os eletrodos em equilíbrio. Como o circuito está aberto, não há passagem de corrente líquida. Nesta condição ( $t = 0$ ) a fem da pilha é dada por:

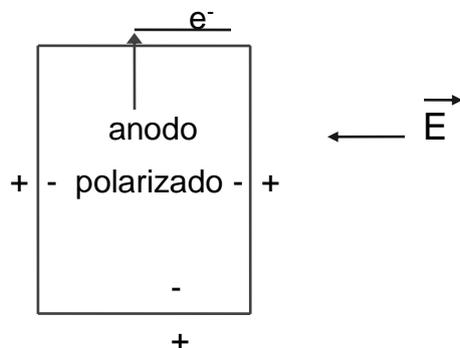
$$fem = E_{e(catodo)} - E_{e(anodo)}$$



**Figura 23** - Representação esquemática de uma pilha em circuito aberto.

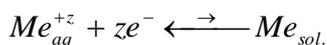
Quando o circuito da pilha da **fig. 23** é fechado, um fluxo de elétrons se estabelece do eletrodo de menor potencial (anodo) para o de maior potencial (catodo). Já foi amplamente discutido que a **velocidade dos processos de condução eletrônica através do circuito metálico é maior que a velocidade das reações redox na interface (ver item sobre polarização)**. Assim, o **anodo da pilha** (fonte de elétrons) manda elétrons com mais intensidade do que pode gera-los por meio da reação de oxidação interfacial, logo, este eletrodo **tem seu potencial aumentado em relação ao potencial de equilíbrio**. Como já visto anteriormente, o **aumento do potencial de um eletrodo favorece às reações de oxidação na interface**. Estas serão tão mais intensas quanto mais o potencial

do eletrodo se desviar do equilíbrio, ou seja, quanto maior a polarização. Esta situação está representada na **fig. 24**. Verifique que nesta figura o potencial do eletrodo (representado pelas cargas negativas) é superior àquele representado na **fig. 23**. O aumento na intensidade da reação de oxidação visa suprir os elétrons que estão indo para o circuito externo.

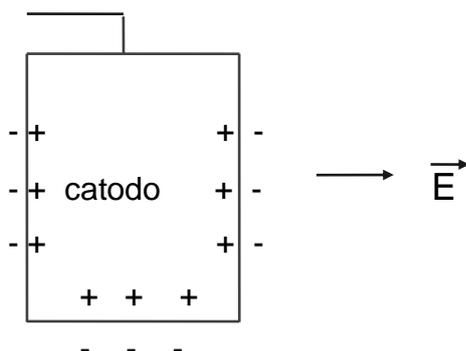


**Figura 24** - Anodo da pilha da figura 23 em  $t = t_1$ , circuito fechado, anodo polarizado. Devido à mudança na carga acumulada no eletrodo o campo elétrico dirigido da solução para o eletrodo metálico é menos intenso que na **fig. 23**. Nesta condição haverá predomínio da reação anódica na interface.

$\vec{E}' =$  campo elétrico dirigido da solução para o eletrodo

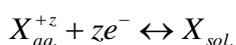


Analisemos agora o que ocorre, em paralelo, no eletrodo de potencial mais elevado, catodo. A **fig. 25** apresenta este eletrodo em equilíbrio, circuito aberto.

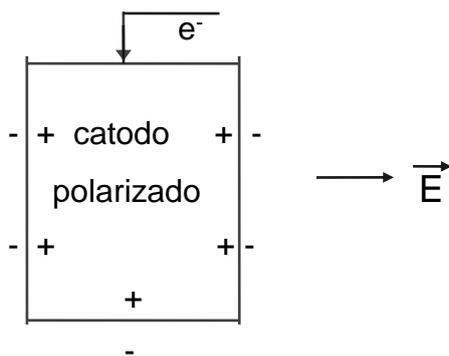


**Figura 25** - Catodo da pilha representada na figura 23 em  $t=0$  (circuito aberto). Eletrodo no potencial de equilíbrio, logo, não ocorre reação interfacial líquida.

$\vec{E} \rightarrow$  campo elétrico dirigido do eletrodo para a solução

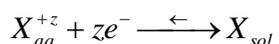


Quando o circuito é fechado o catodo recebe o fluxo de elétrons proveniente do anodo. Este é mais elevado que a capacidade de consumo de elétrons pela reação de redução na interface metal/solução. Esta **diferença de velocidade** entre os dois processos, chegada e consumo de elétrons, causa um **acúmulo de cargas negativas no eletrodo**, que tem seu potencial desviado para valores mais baixos em relação ao potencial de equilíbrio. Como visto no item sobre polarização, **o desvio do potencial de um eletrodo para valores mais negativos favorece a ocorrência de reações de redução**. Esta situação está representada na **fig. 26**. Verifique que nesta figura o potencial do eletrodo (representado pelas cargas positivas) é inferior àquele representado na **fig. 25**. O aumento na intensidade da reação de redução visa consumir os elétrons que estão chegando do circuito externo.



**Figura 26** - Catodo da pilha da figura 23 em  $t = t_1$ , circuito fechado, catodo polarizado. Devido à mudança na carga acumulada no eletrodo o campo elétrico dirigido do eletrodo para a solução se torna menos intenso que na **fig. 23**. Nesta condição haverá predomínio da reação catódica na interface.

$\vec{E}$  = campo elétrico dirigido da solução para o eletrodo



Agora juntaremos os dois eletrodos para que se possa visualizar o que ocorre em uma pilha à medida que circula corrente entre seus eletrodos tornando-os polarizados:

**1 - Em termos de fluxo de elétrons** – devido à polarização dos dois eletrodos, o anodo passa a ter um potencial mais positivo e o catodo um potencial mais negativo em relação aos seus respectivos potenciais de equilíbrio. Isto resulta na diminuição da ddp entre os eletrodos, e, conseqüentemente, na redução do fluxo de elétrons pelo circuito externo.

**2 - Em termos de velocidade das reações eletroquímicas nas interfaces** - a reação anódica (de oxidação) terá sua velocidade aumentada no anodo (devido à polarização anódica). Ao mesmo tempo que no catodo, que se encontra polarizado catodicamente, a reação de redução também aumenta de intensidade.

**3 – Em termos de eficiência da pilha** – a redução da ddp entre os dois eletrodos, diminui a quantidade de energia que pode ser gerada pela pilha, reduzindo sua eficiência.

Do acima exposto, conclui-se que, com a **polarização**, enquanto a **velocidade de circulação dos elétrons pelo circuito externo (corrente) tende a diminuir, as velocidades das reações na interface, de redução (no catodo) e de oxidação (no anodo), tendem a aumentar** (lembre-se que no equilíbrio, situação da pilha em circuito aberto, não existe reação líquida nos eletrodos que compõem a pilha). Logo, depois de um curto intervalo de tempo, a velocidade de chegada/saída dos elétrons nos eletrodos será igual à velocidade de consumo/produção dos mesmos devido às reações de interface, e, desde que não haja qualquer alteração, o sistema permanecerá em estado estacionário, onde não haverá alterações nem nos valores de corrente nem nos valores de potencial de cada um dos eletrodos (estamos considerando que os processos que ocorrem em cada uma das interfaces não são suficientes para mudar a composição do eletrólito). No estado estacionário temos a seguinte relação para as correntes:

$$I_{circ. \text{ externo}} = I_{interface \text{ do anodo}} = I_{interface \text{ do catodo}}$$

Como em todos os instantes o eletrólito da pilha deve manter a eletroneutralidade, a reação interfacial que tiver a cinética mais lenta irá dominar a velocidade da reação e, conseqüentemente, a corrente que será gerada pela pilha durante seu funcionamento.

**E o que significa a situação descrita nos parágrafos anteriores para a ddp da pilha?** Comparando a nova ddp com a fem teremos:

$$fem = E_{e(catodo)} - E_{e(anodo)}$$

$$E_{pilha} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

como,

$$E_{catodo} \langle E_{e(catodo)} \quad e \quad E_{anodo} \rangle E_{e(anodo)}$$

$$E_{pilha} \langle fem$$

$E_{pilha}$  → diferença de potencial da pilha em funcionamento (V);

$E$  → potencial do eletrodo na condição polarizada (V);

$E_e$  → potencial de equilíbrio do eletrodo (V).

Podemos expressar a **ddp** da pilha ( $E_{pilha}$ ) em termos de sua **fem**, e da polarização em cada um dos eletrodos.

$$E_{pilha} = E_{catodo} - E_{anodo}$$

mas,

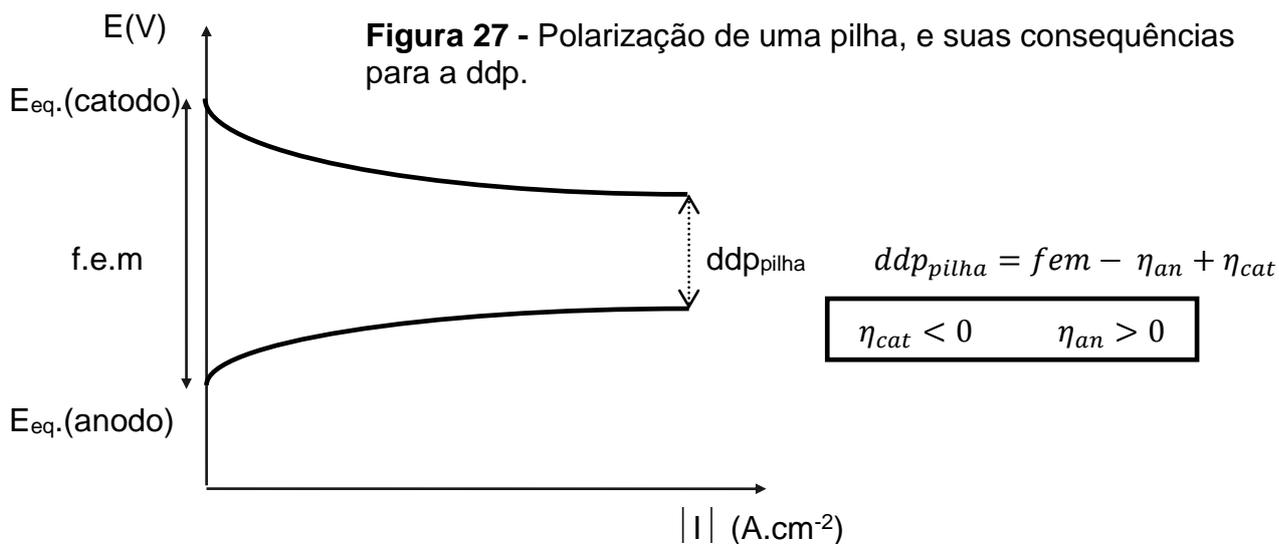
$$E_{catodo} = E_{e(catodo)} + \eta_{cat.} \quad \eta_{cat.} \langle 0$$

$$E_{anodo} = E_{e(anodo)} + \eta_{an.} \quad \eta_{an.} \rangle 0$$

$$E_{pilha} = E_{e(catodo)} + \eta_{cat.} - E_{e(anodo)} - \eta_{an.}$$

$$E_{pilha} = fem - \eta_{an.} + \eta_{cat.}$$

Neste momento é bom lembrar que  $\eta_{cat.}$  será **sempre negativo**, enquanto  $\eta_{an.}$  será **sempre positivo**. Sabendo que à medida que a sobretensão aumenta a corrente líquida que atravessa a interface de cada um dos eletrodos também aumenta, pode-se representar a variação da corrente líquida em cada uma das interfaces em função da sobretensão de cada um dos eletrodos como na **fig. 27**.



Pela **fig. 27** pode-se observar que: **o desvio do potencial dos eletrodos de suas condições de equilíbrio (polarização), em virtude da circulação de corrente pelo circuito externo, causa uma diminuição da diferença de potencial entre os mesmos. Isto diminui a corrente efetiva que pode ser produzida pela pilha. Este comportamento é indesejável pois diminui a energia útil que pode ser produzida.**

**EXEMPLO** – Cálculo da fem e da ddp da pilha (efeito da polarização)

Retomando o exemplo da pilha do item 6.1.2, vejamos o que acontece com a fem se processos de polarização estiverem envolvidos. Considere que as sobretensões das possíveis reações de oxidação e de redução tenham os seguintes valores:

I - Sobretensões catódicas ( $\eta_{cat.}$ ):

- do cobre sobre o cobre = 0,05 V;
- do oxigênio sobre o cobre = 0,63 V;
- do hidrogênio sobre o cobre = 0,42 V.

II - Sobretensão anódica ( $\eta_{an.}$ ):

- do ferro sobre o ferro = 0,15 V.

Os valores das sobretensões para as outras possíveis reações anódicas não foram fornecidos porque estas não ocorrem no eletrodo em questão.

Considerando as sobretensões, os novos valores de potenciais (não mais potenciais de equilíbrio) serão fornecidos pela seguinte equação:

$$E = E_e + \eta \quad \text{com} \quad \eta_{an.} > 0 \quad \text{e} \quad \eta_{cat.} < 0.$$

$$E_{O_2/OH^-} = E_{e_{O_2/OH^-}} + \eta_{cat.} = 0,864 - 0,63 = 0,234 \text{ V}$$

$$E_{Cu^{+2}/Cu} = E_{e_{Cu^{+2}/Cu}} + \eta_{cat.} = 0,354 - 0,05 = 0,304 \text{ V}$$

$$E_{H^+/H_2} = E_{e_{H^+/H_2}} + \eta_{cat.} = -0,355 - 0,42 = -0,775 \text{ V}$$

$$E_{Fe^{+2}/Fe} = E_{e_{Fe^{+2}/Fe}} + \eta_{an.} = -0,617 + 0,15 = -0,467 \text{ V}$$

Comparando os novos potenciais das reações de redução com o potencial da reação de oxidação ( $Fe^{+2}/Fe$ ), podemos concluir que:

1 - O par  $H^+/H_2$  passou a ter potencial menor que o do par  $Fe^{+2}/Fe$ , assim o  $H^+$  não pode mais tirar elétrons do ferro, deixando de ser uma espécie que pode se reduzir. Em uma situação prática isto pode ocorrer se a reação de redução do  $H^+$  sobre o catodo tiver uma cinética muito lenta.

2 - Das duas possíveis reações de redução, a que ocorrerá com maior intensidade será a de redução do  $Cu^{+2}$ , pois a mesma passou a ter maior potencial;

3 - A diferença de potencial da pilha será:

$$E_{pilha} = E_{Cu^{+2}/Cu} - E_{Fe^{+2}/Fe} = 0,304 + 0,467 = 0,771 \text{ V}$$

Comparando a nova diferença de potencial com aquela encontrada para a situação onde não havia polarização, observa-se que a primeira é 0,710 V menor que a segunda, ou seja, **em virtude da polarização, a força da pilha diminuiu.**

### 6.1.5. Constituintes de uma pilha

Uma pilha eletroquímica completa é constituída dos seguintes componentes:

a) **Anodo** (polo negativo) - eletrodo que **possui menor potencial de redução** e sobre o qual, quando a pilha está em funcionamento, ocorrem, preferencialmente, **reações de oxidação**. Neste eletrodo, a corrente, na forma de espécies oxidadas, deixa o circuito metálico e entra no eletrólito. Contrariamente, elétrons deixam este eletrodo em direção ao circuito externo. **É a fonte de elétrons da pilha.**

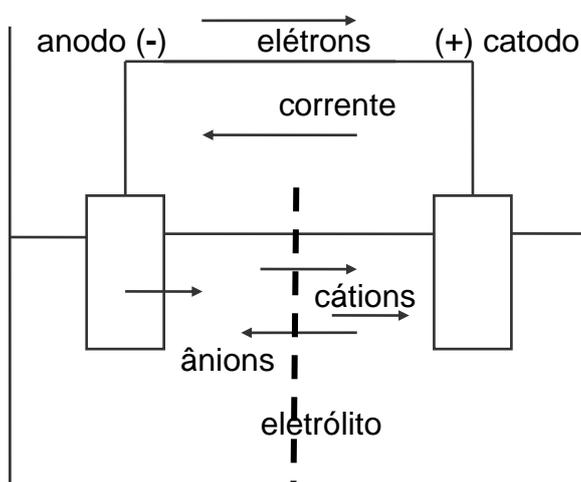
b) **Catodo** (polo positivo) - eletrodo que possui **maior potencial de redução**, e sobre o qual, quando a pilha está em funcionamento, ocorrem, preferencialmente, **reações de redução**. É neste eletrodo que a corrente elétrica sai do eletrólito e entra nos condutores metálicos. Contrariamente, elétrons são consumidos na interface do metal com a solução através das reações de redução.

c) **Eletrólito** - **condutor** (usualmente um líquido polar) **contendo íons que transportam a corrente elétrica do anodo para o catodo**. O transporte de corrente é realizado através do movimento em sentido contrário de **cátions e ânions**.

d) **Circuito metálico** - ligação metálica entre os dois eletrodos, e por onde **escoam os elétrons no sentido anodo-catodo, ou a corrente em sentido contrário**. É neste ponto do circuito que pode ocorrer o aproveitamento da energia produzida pelas reações de oxirredução transformando-a em outro tipo de energia através de um instrumento adequado.

e) **Parede porosa** – nas pilhas comerciais, para evitar a mistura dos eletrólitos, existe uma parede porosa separando o compartimento catódico do anódico.

A **fig. 28** apresenta o esquema de uma pilha com seus principais componentes.



**Figura 28** - Representação esquemática de uma pilha e seus principais componentes. A linha pontilhada representa a parede porosa.

## LEITURA COMPLEMENTAR

## REPRESENTAÇÃO DIAGRAMÁTICA DE UMA PILHA

A pilha eletroquímica pode ser representada por um **diagrama**, no qual, além de constar **todas as espécies que participam da reação de oxirredução**, também **constam todas as nuances de construção**.

A **representação diagramática de uma pilha** é governada por algumas **regras estabelecidas pela IUPAC**, e que são apresentadas a seguir:

1 - O **anodo** deve ser **sempre** colocado **à esquerda** da representação, enquanto o **catodo** deve aparecer **sempre à direita**;

2 - Os **condutores metálicos** (ou coletores inertes) são colocados nas **extremidades do diagrama**;

3 - O **limite entre duas fases** (fronteira) é indicado por **uma barra vertical sólida**;

4 - Uma **barra vertical interrompida** indica uma **junção entre duas fases líquidas miscíveis**, e que estão separadas por um meio poroso;

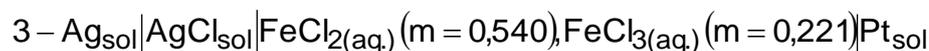
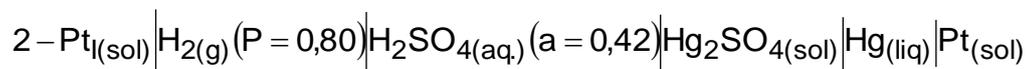
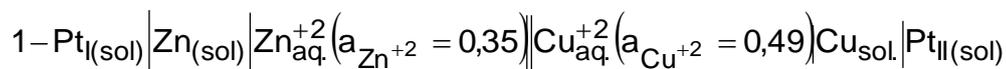
5 - **Dois barras verticais** no meio **representam uma ponte salina**, que permite o fechamento do circuito eliminando, praticamente, o potencial de junção;

6 - As **substâncias insolúveis e/ou gases** devem ser colocadas em **posições internas**, próximas aos metais. No caso de gases, estes devem ser **acompanhados de suas pressões parciais**;

7 - As **espécies solúveis** são colocadas **no meio do diagrama**, acompanhadas de suas concentrações ou atividades;

8 - As **diferentes espécies solúveis presentes em uma mesma fase** devem ser **acompanhadas de suas concentrações ou atividades**, e devem ser separadas por vírgulas.

Exemplos ilustrando a representação diagramática de uma pilha segundo as regras acima são fornecidos a seguir:

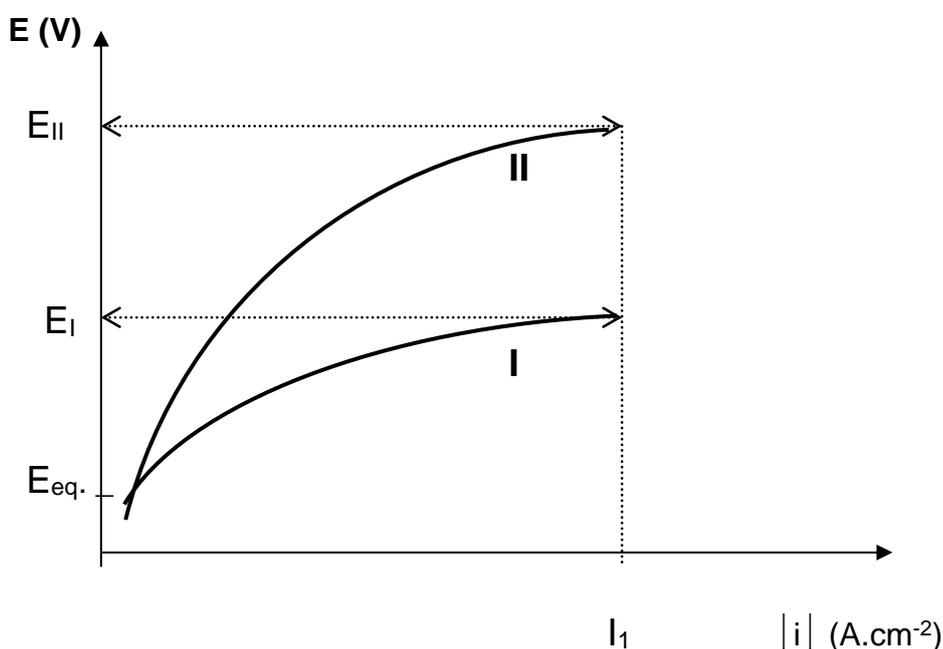


## 7. Velocidade de reação na interface e polarização

Já foi amplamente discutido que a **polarização acontece devido à lentidão com que os processos de transferência de cargas ocorrem na interface** quando comparados à velocidade dos elétrons pelo circuito externo. Vejamos a influência da velocidade das reações na interface sobre as curvas de polarização. A **fig. 32** apresenta duas curvas de polarização anódica para um mesmo eletrodo metálico em duas soluções diferentes (I) e (II).

Analisemos as duas curvas de polarização apresentadas nesta figura. **Se quisermos obter uma corrente anódica líquida na interface igual a  $I_1$ , temos que aplicar ao sistema uma sobretensão anódica, desviando o eletrodo da sua condição de equilíbrio.** Se o eletrodo encontrar-se imerso no eletrólito (I), essa sobretensão será equivalente a  $\eta_I$ , já se o eletrodo estiver imerso no eletrólito (II), a sobretensão a ser aplicada deve ser igual a  $\eta_{II}$ .

Comparando os valores das duas sobretensões vemos que  $\eta_I < \eta_{II}$ , esta relação significa que **as reações de interface que ocorrem quando o eletrodo está imerso no eletrólito I são mais rápidas que quando o mesmo encontra-se imerso no eletrólito II**, pois para se obter a mesma velocidade de reação, aqui expressa em termos de densidade de corrente, em ambos os eletrodos o primeiro foi menos polarizado que o segundo. Em outras palavras, **a cinética das reações do eletrodo no eletrólito I são mais rápidas que no eletrólito II.**



**Figura 32** - Curvas de polarização anódica de um mesmo metal em dois eletrólitos diferentes (I) e (II).

A primeira noção sobre a cinética das reações em uma determinada interface é fornecida pela densidade de corrente de troca ( $i_0$ ), quanto maior o valor desta grandeza, mais rápida a cinética das reações de transferência de cargas, logo, será necessária uma menor polarização para se atingir uma determinada corrente líquida de interface.