

# **A natureza eletroquímica dos processos interfaciais**

# Gota Salina

Novembre 19, 1926.

THE METAL INDUSTRY.

481

## The Ferroxy Indicator in Corrosion Research, With Special Reference to the Controversy Regarding the Cause of Pitting.

BY ULICK R. EVANS, M.A.

(Specially contributed to THE METAL INDUSTRY.)

### 1.—Introductory.

During the last two years, a controversy concerning the cause of "pitting" in iron and steel has been conducted, partly in the columns of this journal, between Mackay, the well-known American authority on corrosion, and Liebreich, the eminent German investigator, on the same subject. This dispute, on a subject of the greatest importance to the practical man, turns ultimately on the question of the reliability of the so-called "Ferroxy Indicator." Liebreich has used this indicator in an experiment which—he maintains—disproves McKay's views; McKay replies—in effect—that the indicator has been inappropriately employed.

Now, the present writer has used the ferroxy indicator for several years—both in the laboratory and for lecture demonstrations, and has found that—unless certain conditions are observed—it yields results which are quite misleading. The conditions necessary to obtain accurate information have, however, never been published, and, since the indicator is now being employed to test a question of vital concern to metal-users, it would seem advantageous to place the matter on record.

### 2.—Early History of the Ferroxy Indicator.

The credit of the "invention" of ferroxy must be allocated partly to Cushman<sup>1</sup>, and partly to Walker, Cederholm, and Bent<sup>2</sup>. In the old method of using the indicator, pieces of iron are immersed in a warm solution containing a salt (say sodium chloride), along with some phenol-phthalein and potassium ferricyanide and enough agar-agar to allow the whole to set to a jelly when the liquid cools. The pieces of iron, thus embedded in a transparent jelly, soon develop pink and blue patches in different parts, the blue tint indicating the anodic areas where iron salts are produced, and the red colour showing the cathodic areas, where alkali is developed.

oxygen-concentration is high, and anodic areas where it is low. If now we bury our pieces of iron in a rigid jelly, the distribution of oxygen over the metallic surface will be entirely different from that which would prevail if the metal were immersed in water or a salt solution, where convection-currents would have free play. Therefore the distribution of pink and blue in a specimen embedded in jelly are of little practical interest, except in so far as they serve to demonstrate the electro-chemical mechanism of corrosion.

### 3.—Ferroxy Indicator without Jelly.

To avoid the objection just indicated, the present writer<sup>3</sup> decided to omit agar-agar or other gel-forming constituent from the mixture. The reagents employed by him are:

- (1) A 1 per cent. solution of phenol-phthalein in alcohol.
- (2) A 1 per cent. solution of potassium ferricyanide, which should preferably be freshly made, although it can be kept for a week or more *in the dark*.

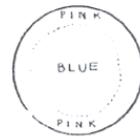


Fig. 1.



Fig. 2.

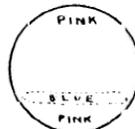


Fig. 3.

A small quantity of each solution should be added, just

Ulick e Evans, em 1926, publicaram a "experiência da gota salina".

A figura ao lado, mostra um trecho da primeira parte desse artigo.

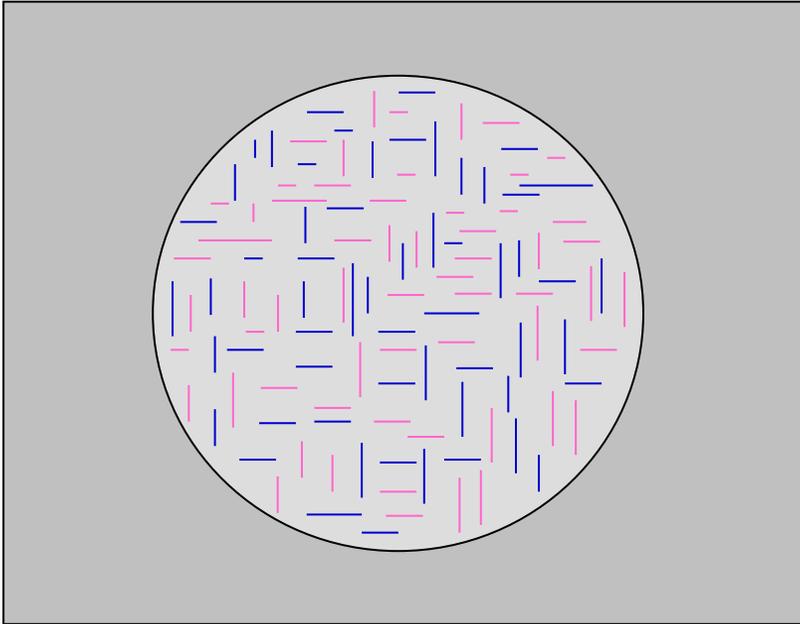
Esta experiência, Ulick e Evans evidencia a natureza eletroquímica da corrosão.

Cópia deste artigo foi cedida gentilmente por Rodrigo Magnabosco (Professor Titular da Unifei), em 2003.

# Experimento da Gota Salina

- R. Ulick e M. A. Evans – 1926 (*The Metal Industry*, n.19, Nov. 1926, p. 481-482; 507-508)
  - Gota de 3% NaCl + **Ferricianeto de potássio** + **Fenolftaleína** sobre superfície lixada de aço carbono (Fe); indicadores para: **Fe<sup>+2</sup>** e **OH<sup>-</sup>**
  - Início: pequenos pontos azuis e rosas espalhados uniformemente pela superfície metálica.

# Experimento da Gota Salina



Primeiros instantes da exposição do Fe à solução.

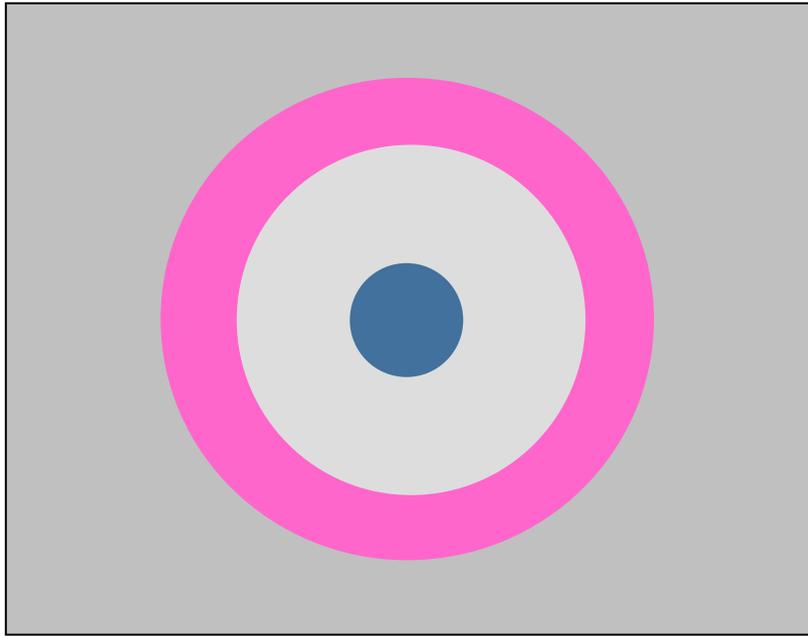
Composição do eletrólito (gota) uniforme.

Fonte da atividade eletroquímica – heterogeneidades na microestrutura do material que geram ddp entre microrregiões – **processo dinâmico**.

- Pontos azuis: reação anódica
  - $\text{Fe} = \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}$
- Pontos rosas: reação catódica
  - $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$



Elétrons são conduzidos das regiões anódicas (menos nobres) para as catódicas (mais nobres), que se encontram curtocircuitadas



**ddp** devido à diferença de composição no eletrólito –  
**AERAÇÃO DIFERENCIAL**

## Evolução com o tempo

Após  $\Delta t$ :

ocorre concentração de cor **azul** ( $\text{Fe} = \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}$ ) na região central da gota e cor **rosa** ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$ ) nas bordas.

A causa do confinamento das reações é a nova distribuição de  $\text{O}_2$  no interior da gota;

O  $\text{O}_2$  disponível no interior da gota foi consumido nos primeiros instantes do processo;

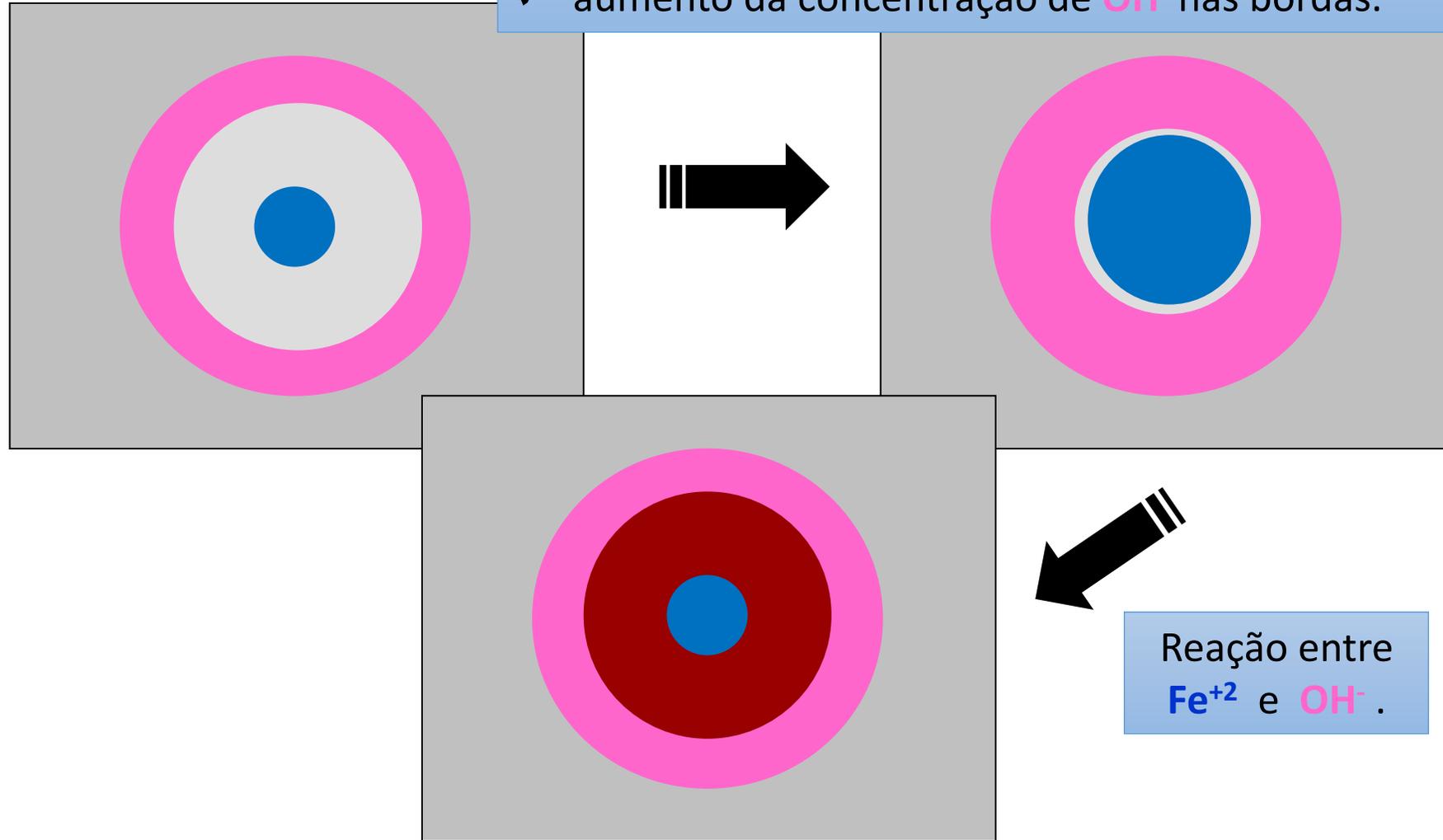
O  $\text{O}_2$  que continua disponível para reação é apenas aquele que **penetra na gota por difusão** e que, portanto, está **concentrado nas bordas**.

Isso só é possível pela condução dos elétrons produzidos na região central da gota (**anódica-menos nobre**) até as bordas (**catódica-mais nobre**).

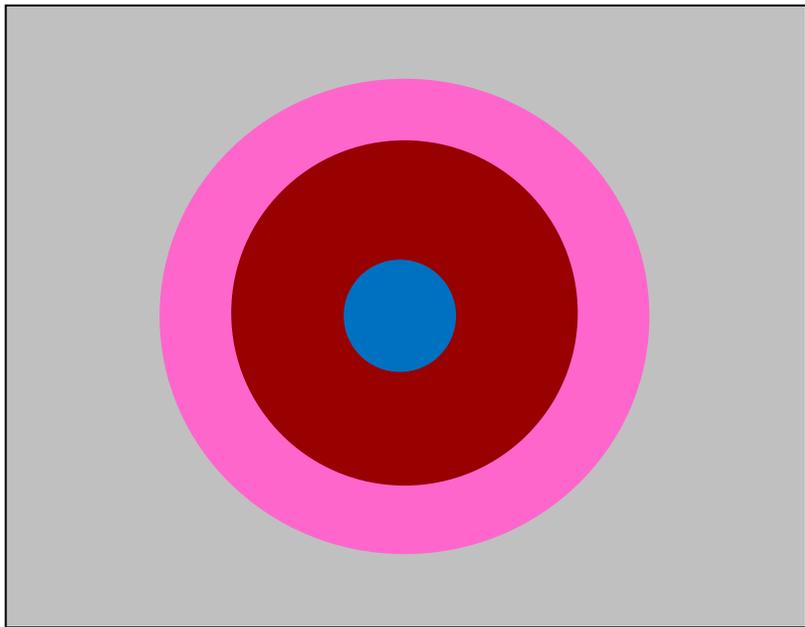
ESTA EXPERIÊNCIA MOSTRA O CARÁTER ELETROQUÍMICO DAS REAÇÕES DE Fe COM  $\text{O}_2$  (EVIDENCIANDO AS DUAS PRINCIPAIS FORÇAS MOTRIZES), BEM COMO A FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE CORROSÃO A PARTIR DE REAGENTES DISTANCIADOS.

**NO GLOBAL A GOTA CONTINUA ELETRICAMENTE NEUTRA ( $\sum q = 0$ ).**

- ✓ aumento da concentração de  $\text{Fe}^{+2}$  no centro da gota e
- ✓ aumento da concentração de  $\text{OH}^-$  nas bordas.



Reação entre  
 $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{OH}^-$ .



Após  $\Delta t$  mais longo:

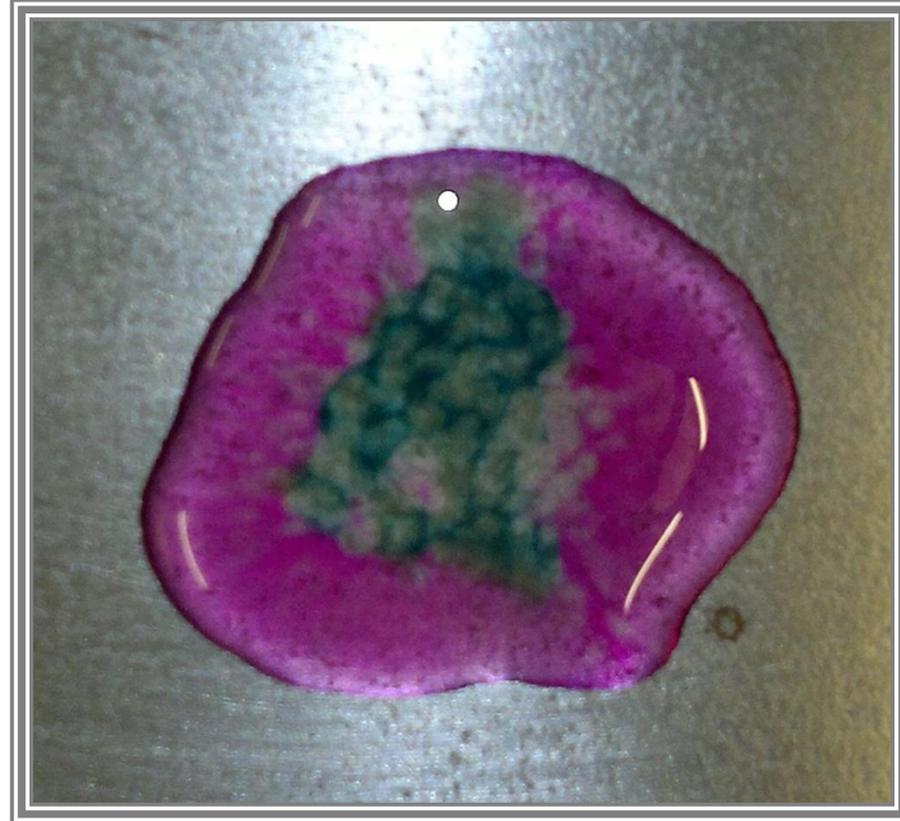
- ✓ Separação de cargas leva à migração dos íons;
- ✓ A reação entre  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{OH}^-$  gera um produto de cor **marrom**, entre as regiões rosa e azul: **óxido-hidróxido de ferro – ferrugem**.



*É uma Reação Química – não envolve elétrons! Essa reação só é possível quando há o contato entre os reagentes: a aproximação entre estes deve ser da ordem de seus tamanhos iônicos, para que a reação ocorra.*

Sugestão de consulta:

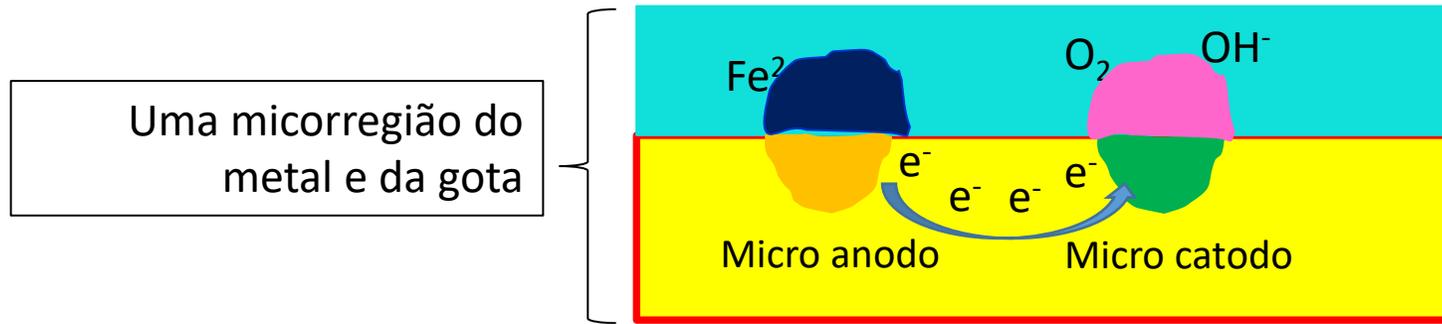
<http://www.corrosion-doctors.org/Training/HighSchool-rusting.htm>



Referência:

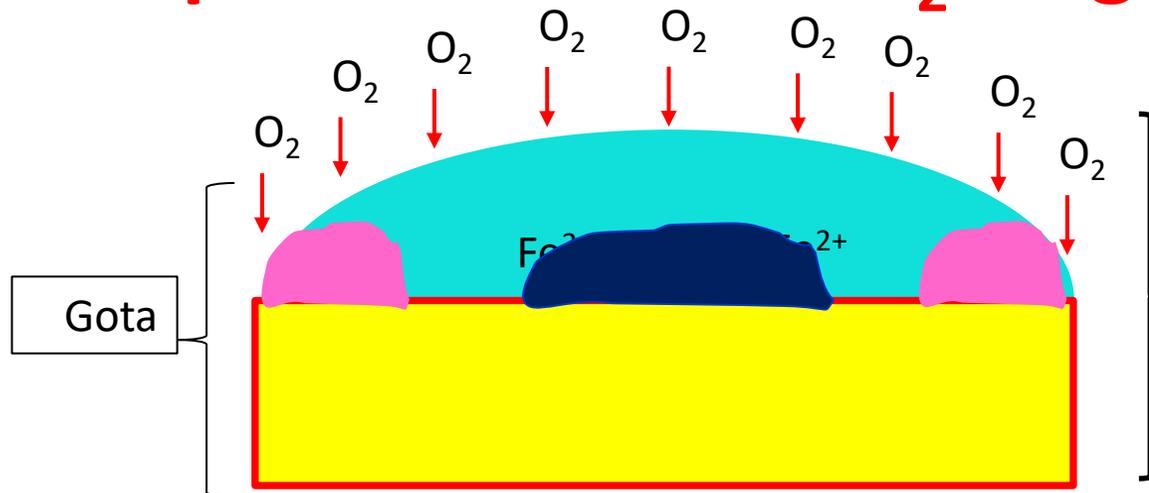
PMT2507 – 2012: Alan Lamotte; André Henrique Baraldi Dourado; Giuliano Pereira Russo; Guilherme Huaskar Wittée Cardoso; Marcelle Herescu.

# Início do Processo



- Composição uniforme do eletrólito;
- Força motriz do processo eletroquímico são as heterogeneidades na microestrutura;
- Consumo de oxigênio em toda a gota;
- Microcatodos e microanodos são dinâmicos.

# Após consumo do $O_2$ na gota



- Força motriz para o processo eletroquímico é a diferença de concentração de  $O_2$  – **MEIO – AERAÇÃO DIFERENCIAL**

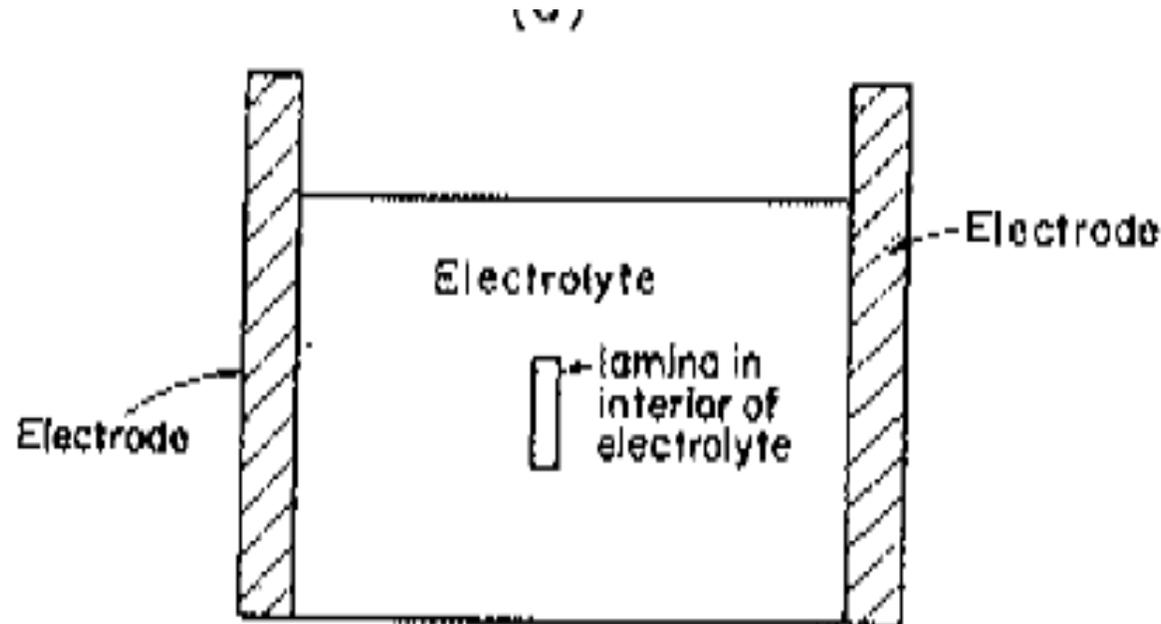
# A INTERFACE ELETRIFICADA

Na fronteira entre duas fases as propriedades apresentadas pela matéria são diferentes daquelas exibidas pela matéria livremente estendida (*bulk phase*) situada em quaisquer das fases contínuas que se encontram separadas pela interface

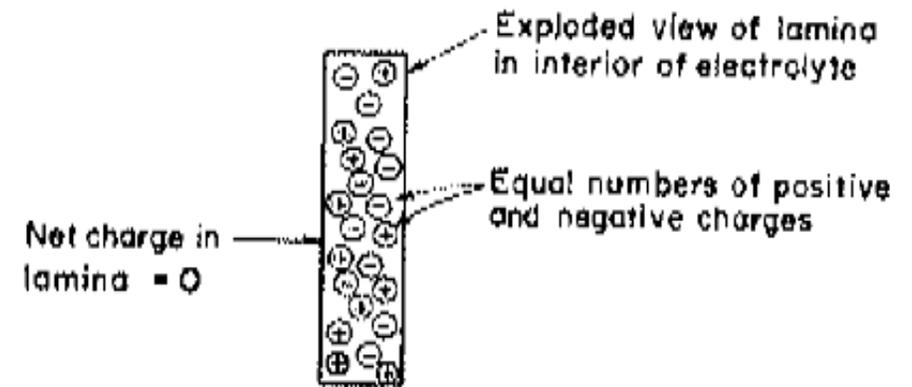
Os metais, quando imersos em soluções condutoras desenvolvem um potencial, que resulta do acúmulo de cargas em sua superfície, que é consequência das interações eletrostáticas com as espécies em solução.

# Introdução

- Solução com propriedades isotrópicas (iguais em todas as regiões) – íons em movimento aleatório e constante no interior da solução. Não existe movimento líquido de íons;
- Eletroneutralidade em todas as regiões;
- $\sum q = 0$  em qualquer lâmina do líquido.



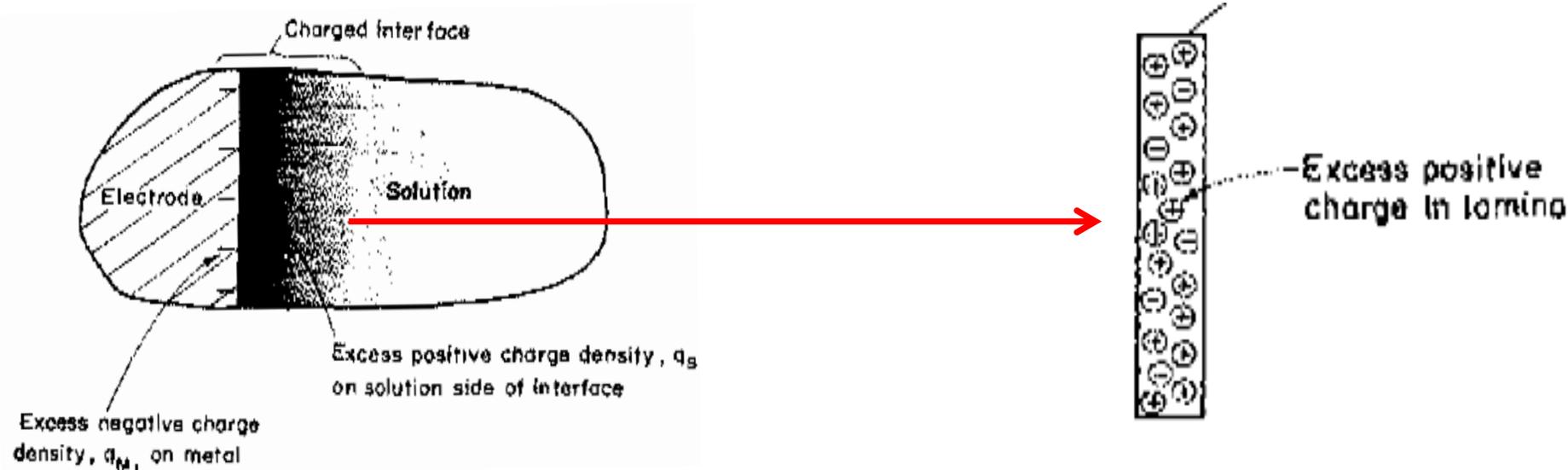
No interior de uma solução eletrolítica que não está submetida a nenhum tipo de força motriz ou gradiente qualquer região é **eletricamente neutra**



Para qualquer **lâmina no interior do eletrólito** o somatório das cargas positivas e negativas é igual a zero. **Carga líquida = 0.**

# Introdução de um metal no interior da solução

- Nas proximidades do metal (fronteira) a eletroneutralidade da solução é quebrada – espécies carregadas (íons ou dipolos) da solução interagem eletrostaticamente (**atração ou repulsão**) com as cargas presentes no metal;
- Forma-se uma **região anisotrópica (interfase)** na qual a eletroneutralidade característica da solução é quebrada;



Na **região de fronteira** entre as duas fases uma **interfase** com características especiais é **formada** porque a **matéria de um lado e do outro da interface** (fronteira entre duas fases condensadas) **interage eletrostaticamente**

# Dupla Camada Elétrica

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

# Dupla Camada Elétrica

- Interface **eletrificada** próxima à região de fronteira (**interface**) entre o metal e a solução (**eletrólito**). Possui as seguintes características:
  - Orientação de dipolos de água;
  - Excesso de íons no eletrólito com **cargas opostas** ao acumulado na superfície do metal (induzido pela carga acumulada na superfície do metal);
  - **As cargas opostas se neutralizam** ( $q_{Me} = -q_s$ );
  - Ocorre adsorção de água e pode haver adsorção específica de íons (ânions);
  - Pode haver troca de cargas entre o metal e a solução (**CORROSÃO**).
- Espessura típica da d.c.e. - **1 $\mu$ m** (porém varia com concentração do eletrólito, temperatura, agitação, etc.);
- Campo elétrico através da d.c.e. – entre **10<sup>6</sup> e 10<sup>8</sup> V/m**.

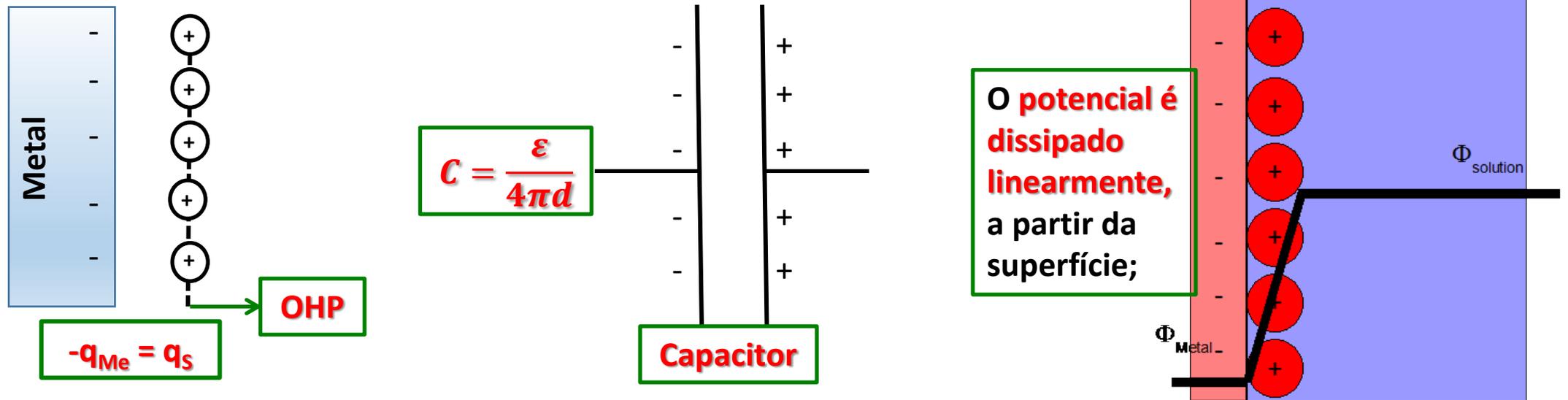
# Evolução dos Modelos da Dupla Camada Elétrica

## Material consultado disponível em:

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

# Helmholtz (1853)

- De acordo com este modelo “*a carga líquida acumulada no metal irá retirar dos íons randomicamente dispersos na solução uma contracamada de cargas com sinais opostos*” (Bockris and Reed, Vol. 2, pag. 718).
- A aproximação dos íons à superfície é limitada por uma monocamada de solvente;
- Interface eletrificada – **duas camadas de cargas com sinais opostos** (uma no metal e outra em solução).



Funciona adequadamente em **soluções concentradas**.

**Falha** – prevê uma **capacitância invariante com o potencial**, o que não ocorre na prática

# Gouy-Chapman (1910-1913)

- ✓ A superfície rígida e carregada do metal é **neutralizada por uma nuvem de íons com cargas opostas** – camada difusa.
- ✓ A concentração destes íons diminui com a distância da superfície do eletrodo.
- ✓ A distribuição dos íons na camada difusa depende, **além do potencial**, da **flutuação térmica** e obedece à **lei de distribuição de energia de Boltzmann** e à **lei eletrostática de Poisson**;
- ✓ O **potencial varia exponencialmente** com a distância do eletrodo.

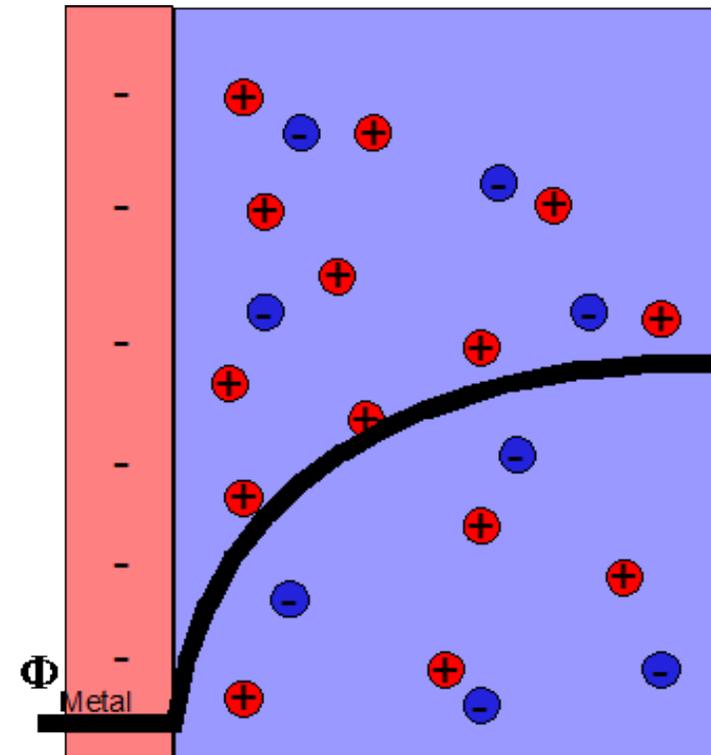
## Avanço em relação ao modelo precedente

- ✓ Considera que existe uma dependência da capacitância diferencial tanto com o potencial como com a concentração.

$$C_G = zF \sqrt{\frac{2\varepsilon c}{RT}} \cosh\left(\frac{zF\phi_0}{2RT}\right)$$

## Falhas

- ✓ Íons são considerados como cargas pontuais;
- ✓ A capacitância é superestimada em soluções concentradas.



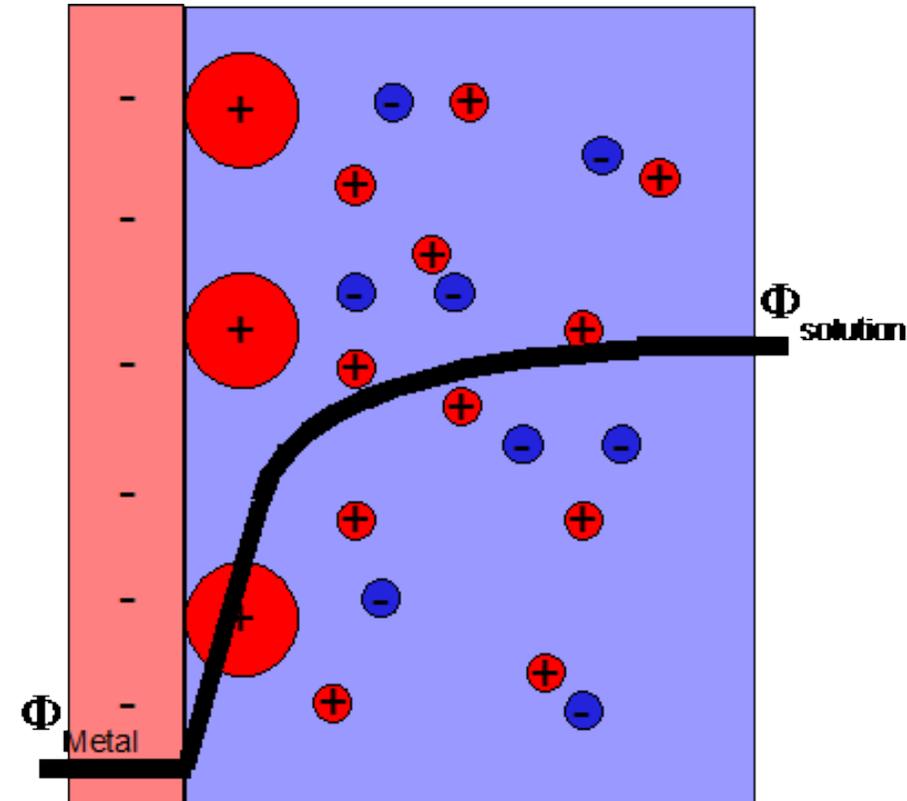
Dupla camada difusa

# Stern (1924)

- ✓ Combina as **camadas compacta e difusa**;
- ✓ A carga na solução encontra-se **parcialmente acumulada** em uma camada compacta ( $q_H$ ) e o restante em uma camada difusa ( $q_G$ ):  $q_s = q_G + q_H$ ;
- ✓ A região da dupla camada é considerada como sendo constituída de dois capacitores em série:

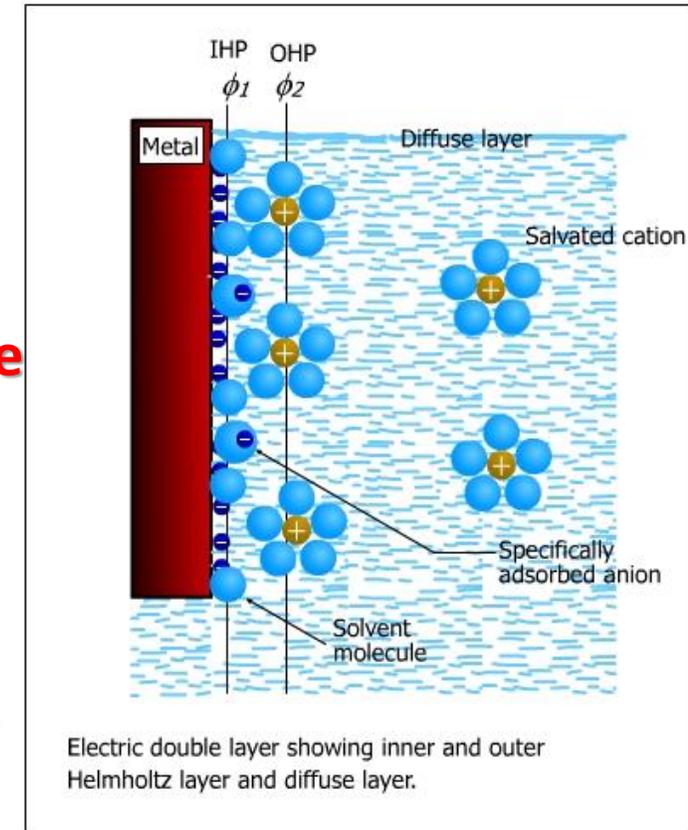
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G}$$

- ✓ A menor das capacitâncias irá determinar o comportamento da capacitância global;
- ✓ Em **soluções concentradas**  $C_H$  domina, enquanto  $C_G$  domina o comportamento em **soluções diluídas**;
- ✓ O potencial varia linearmente com a distância na região de Helmholtz e exponencialmente na região difusa (GC).



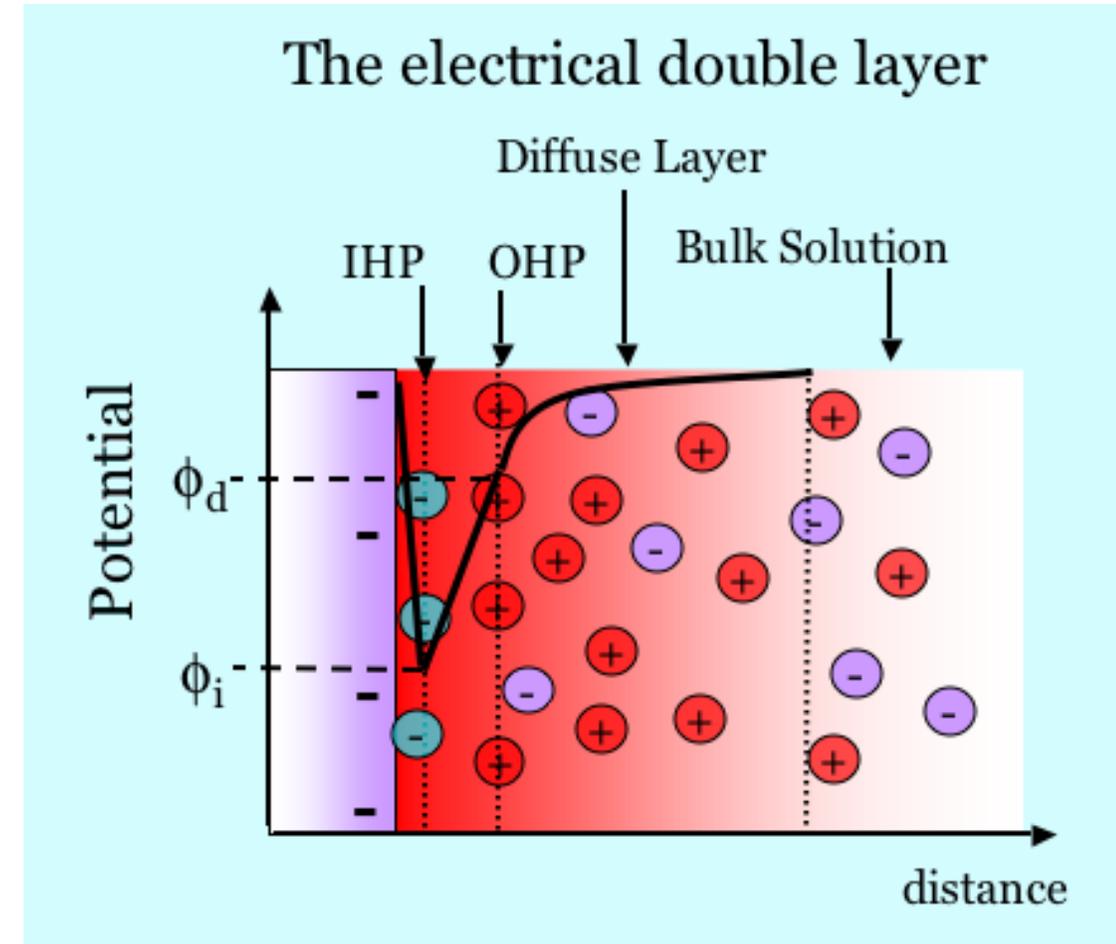
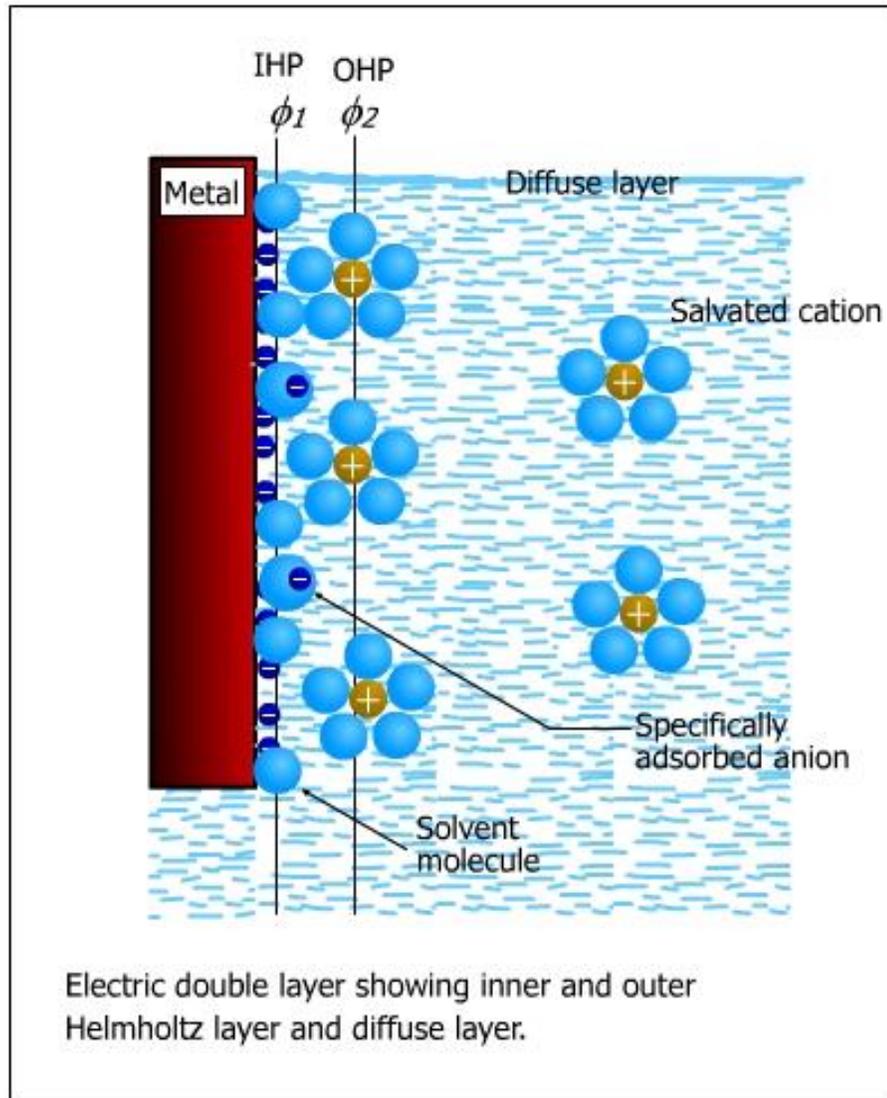
# Grahame (1947)

- ✓ Propôs que íons podiam se encontrar **especificamente adsorvidos** na superfície do eletrodo;
- ✓ Estes íons são grandes e geralmente apresentam interações não muito fortes com a água de sua camada de hidratação;
- ✓ A **superfície do eletrodo** encontra-se **recoberta com uma camada de solvente**;
- ✓ O modelo propõe a existência de **três regiões distintas**:
  - ❖ **Plano de Helmholtz interno (IHP)** – plano que passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos;
  - ❖ **Plano de Helmholtz externo (OHP)** – plano que passa pelo centro dos íons hidratados em suas distâncias de maior aproximação da superfície;
  - ❖ **Camada difusa.**
- ✓ O potencial varia linearmente com a distância dentro das camadas de Helmholtz e exponencialmente na camada difusa.



**Desenvolvimentos mais recentes levam em conta também o efeito do solvente na formação da DCE**

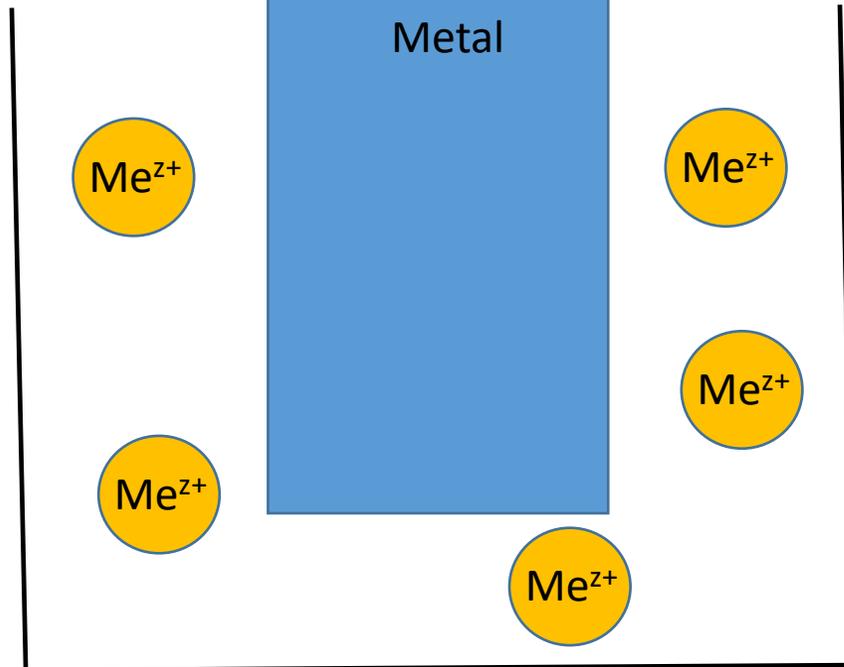
# Modelo de Grahame em detalhes



**A DUPLA CAMADA ELÉTRICA E  
SUA INFLUÊNCIA NO PROCESSO  
DE TRANSFERÊNCIA DE  
CARGAS NA SUPERFÍCIE DE UM  
ELETRODO**

# Dupla Camada Elétrica – Origem (o potencial de equilíbrio)

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



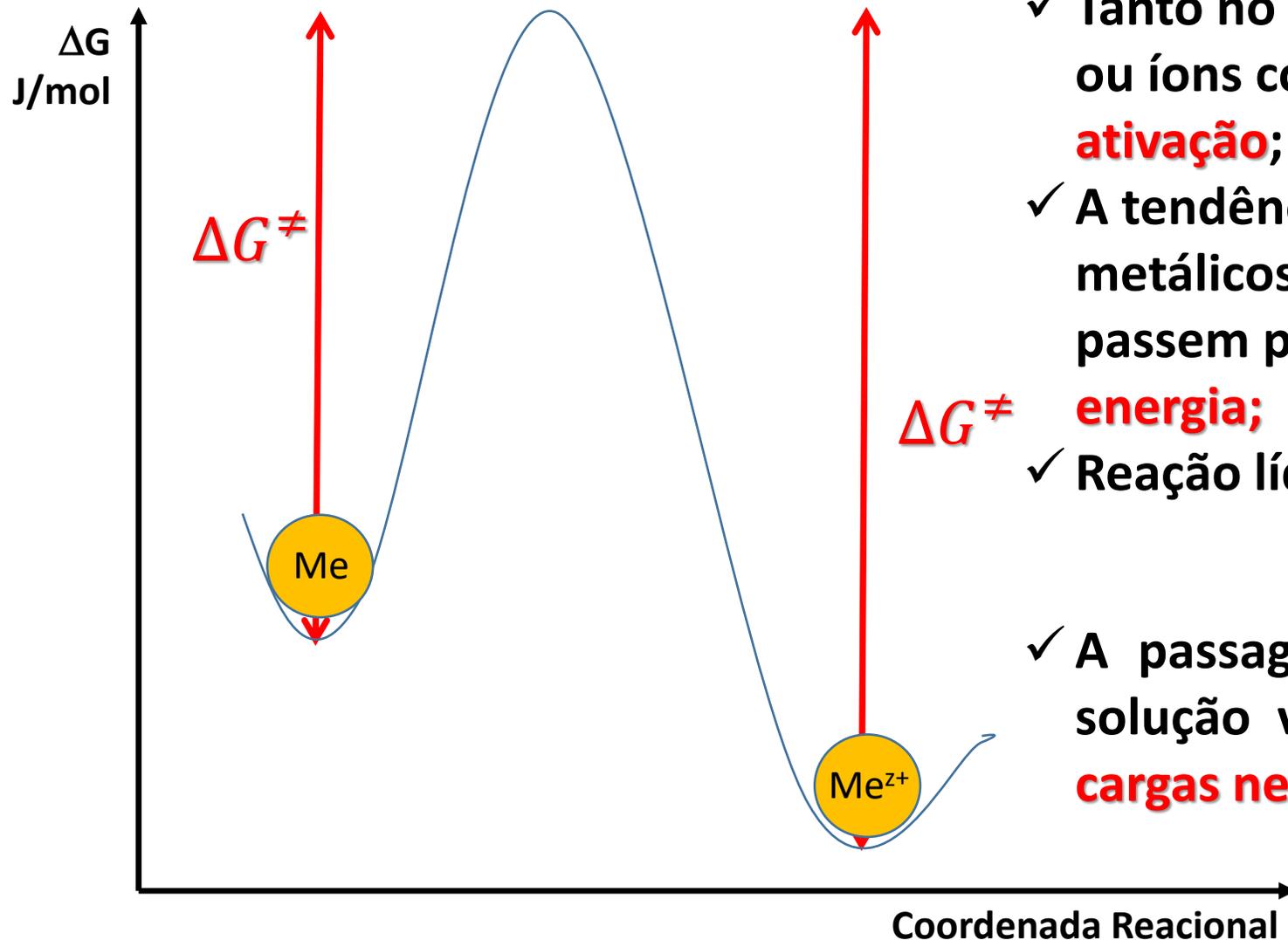
Os íons metálicos na solução estão neutralizados por ânions (**não representados por simplificação**)

## CONDIÇÕES INICIAIS

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

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

# Dupla Camada Elétrica - Origem

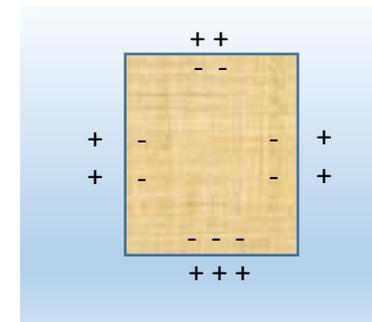


- ✓ Tanto no metal como na solução existem átomos ou íons com **energia superior à energia de ativação**;
- ✓ A tendência inicial do sistema é que íons metálicos deixem o reticulado cristalino e passem para a solução – **estado final com menor energia**;
- ✓ Reação líquida:

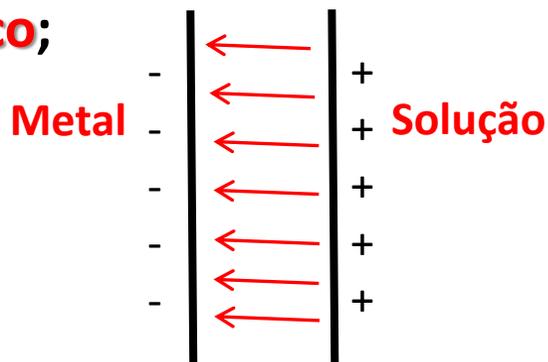


- ✓ A passagem líquida de íons metálicos para a solução vai deixar o **eletrodo com excesso de cargas negativas**.

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



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



O campo elétrico se intensifica até que as duas reações passem a ocorrer com a mesma intensidade – EQUILÍBRIO.

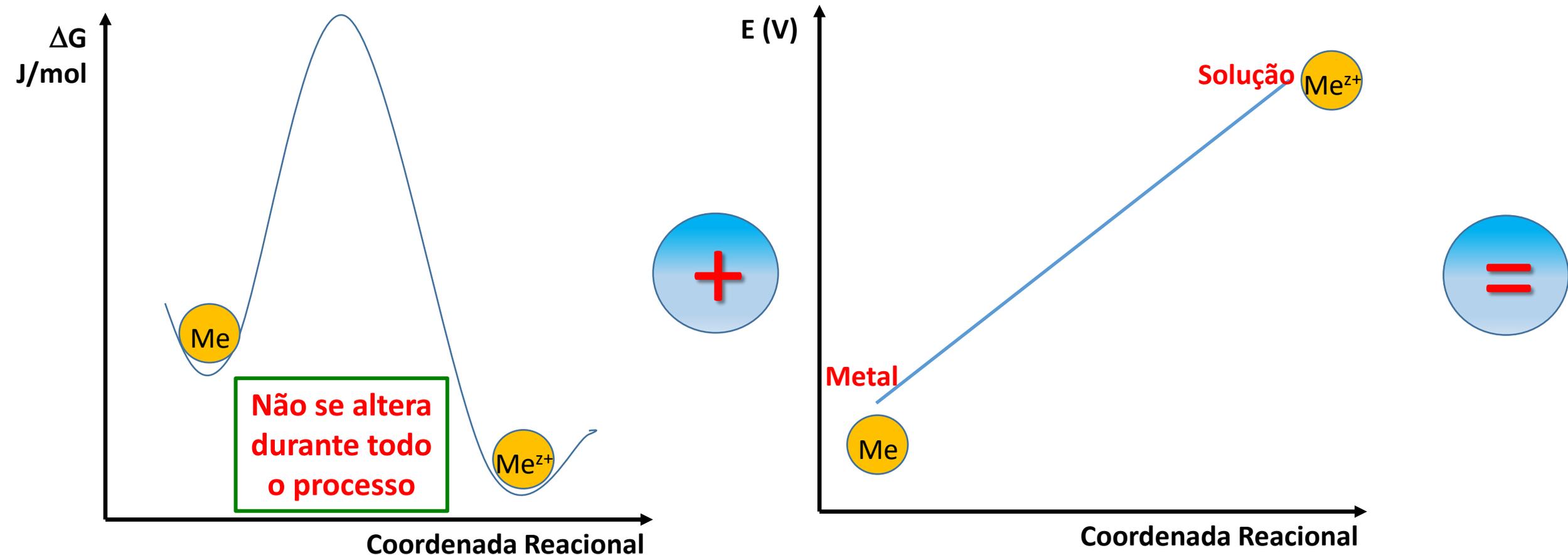
- ✓ A partir do instante em que ocorre o **alinhamento de cargas** e o **aparecimento da ddp**:
  - ❖ Um átomo que **sai do metal** e vai para a solução realiza **trabalho contra o campo elétrico**;
  - ❖ Um íon que **deixa a solução** para se incorporar ao reticulado cristalino do metal realiza **trabalho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

Reação  
Eletroquímica

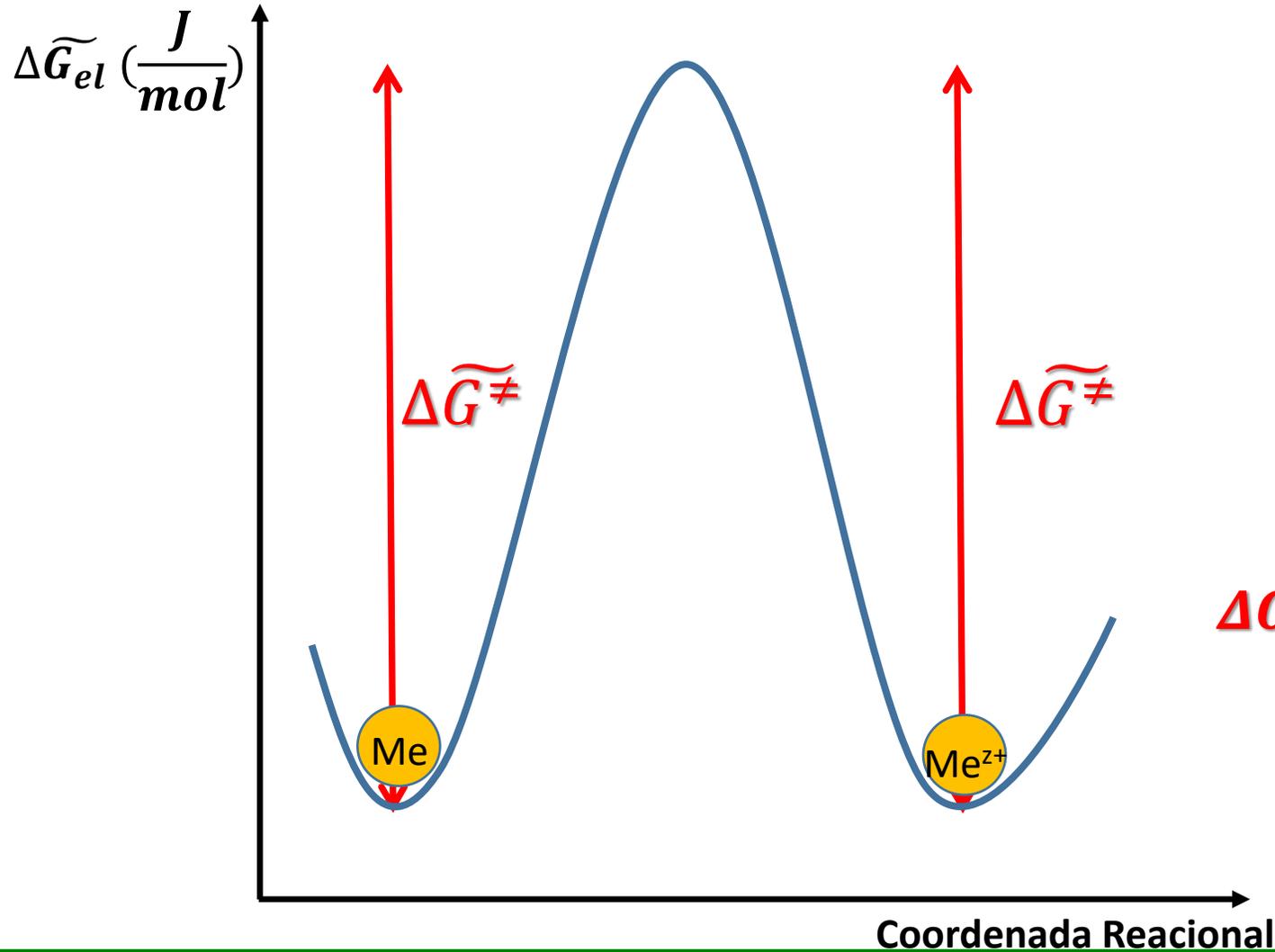
O campo elétrico que se estabelece na interface atua no sentido de **ajudar a reação** inicialmente **desfavorecida** pela diferença de potencial químico ( $\Delta G$ ) e de **desfavorecer a reação** que era inicialmente **favorecida** por  $\Delta G$ .

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

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



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



No equilíbrio para a reação:



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

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

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

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

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

$$\Delta G = -zFE$$

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

# O QUE OCORRERIA COM A CARGA ACUMULADA NA SUPERFÍCIE DO METAL E COM A DIFERENÇA DE POTENCIAL SE, EM $t=0$ , OS ÍONS METÁLICOS NO RETICULADO CRISTALINO ESTIVESSEM EM CONDIÇÃO MAIS ESTÁVEL QUE OS ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO

$$(\Delta G_{Me}) < (\Delta G_{Me^{z+}})$$

- **Reação favorecida** - passagem de cátions metálicos da solução para o reticulado do metal (reação de redução);
- **Superfície do metal fica carregada positivamente** induzindo um acúmulo de cargas negativas do lado da solução;
- **Campo elétrico** age **do metal** (carregado positivamente) **para a solução** (com excesso de cargas negativas);
- **Movimento dos íons metálicos da solução para** se incorporar ao **retículo cristalino** (favorecido por  $\Delta G$ ), **sofre a oposição do campo elétrico interfacial**. O contrário para a reação desfavorecida por  $\Delta G$ .

**IMPORTANTE** – a interface evolui para o **EQUILÍBRIO** da mesma maneira, só que, desta vez o metal (mais estável, portanto, mais nobre) ficaria com excesso de cargas positivas em sua superfície.

# IMPORTANTE

Verifique que quando o metal é ativo ( $\Delta G_{\text{Me}} > \Delta G_{\text{sol}}$ ), este tende a adquirir um potencial negativo, pois a reação de oxidação é inicialmente favorecida pela diferença de potencial químico. **O excesso de cargas negativas que se acumula na superfície do metal gera uma condição que favorece a reação de redução,** levando o sistema para o equilíbrio!

Quando o metal é mais nobre ( $\Delta G_{\text{Me}} < \Delta G_{\text{sol}}$ ), este tende a ter um potencial positivo, pois a reação de redução é inicialmente favorecida pela diferença de potencial químico. **O excesso de cargas positivas que se acumula na superfície do metal gera uma condição que favorece a reação de oxidação,** levando o sistema para o equilíbrio.

# Características da Interface na Condição de Equilíbrio

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



- ✓ Não existe corrente líquida através da interface – reações direta e inversa ocorrem com a mesma intensidade.

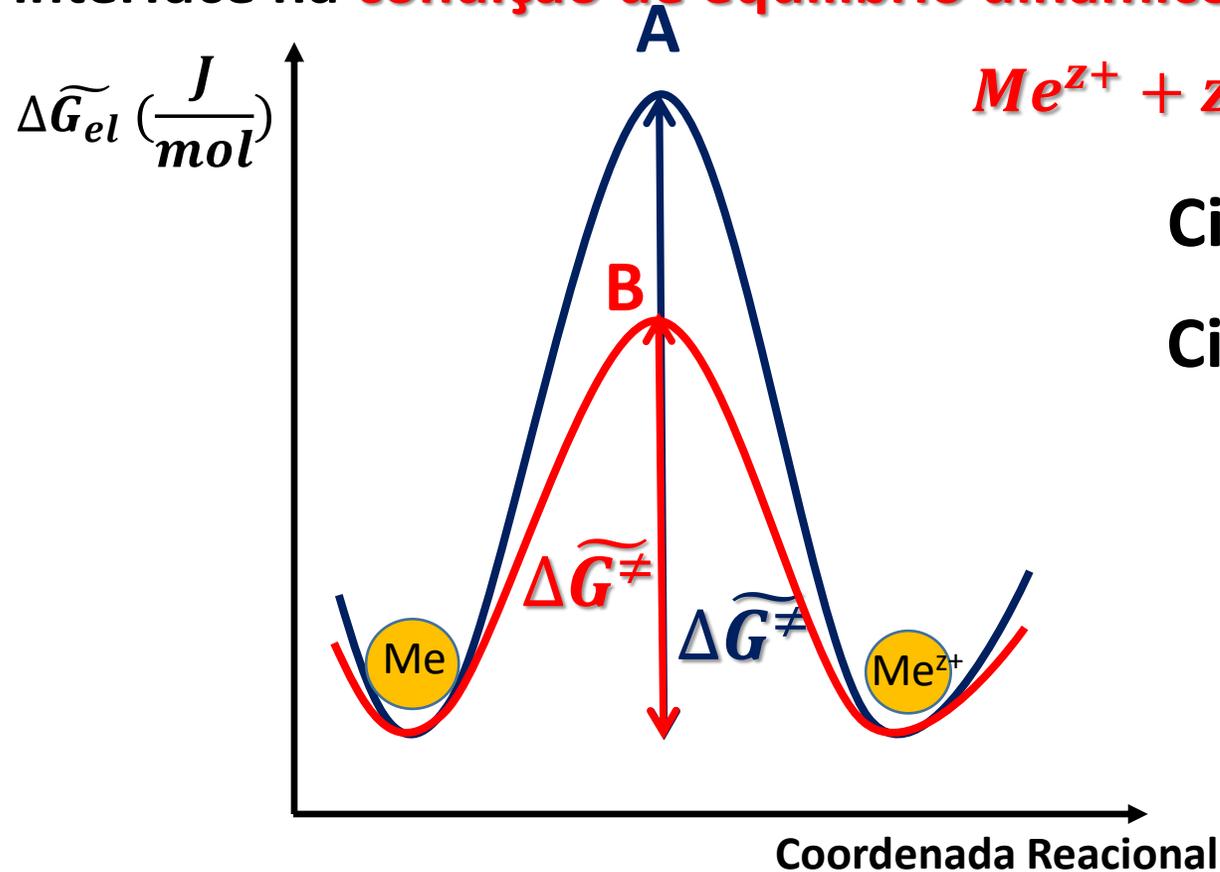
- ✓ Existe uma troca dinâmica entre as espécies de um lado e do outro da interface.

- ✓ O potencial estabelecido depende das espécies envolvidas – é proporcional à variação de energia livre química.

- ✓ O potencial estabelecido depende de diversos fatores – temperatura, concentração, agitação da solução, etc.

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

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



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

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

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

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

No equilíbrio – as espécies conseguem passar mais facilmente de um lado para o outro da interface (**trocar cargas**) quando a barreira de ativação é menor

# A Densidade de corrente de troca ( $i_o$ ) – a velocidade das reações de transferência de cargas no equilíbrio – noções iniciais de cinética de eletrodo

✓ Para uma reação de transferência monoeletrônica em uma única etapa:



$$i_o = \vec{i} = FC_{A^+} \overrightarrow{k_c} \exp^{-\beta F \Delta \phi_e / RT} = \overleftarrow{i} = FC_D \overleftarrow{k_c} \exp^{(1-\beta) F \Delta \phi_e / RT}$$

$i_o$  → reflete a cinética particular de cada sistema na condição de equilíbrio, e, desta maneira, pode variar de uma reação para a outra e para cada tipo de eletrodo (variação pode ser de diversas ordens de grandeza).

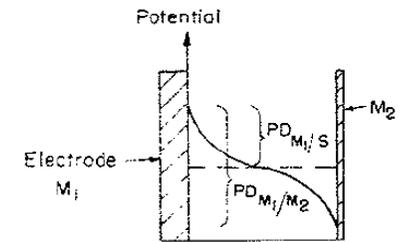
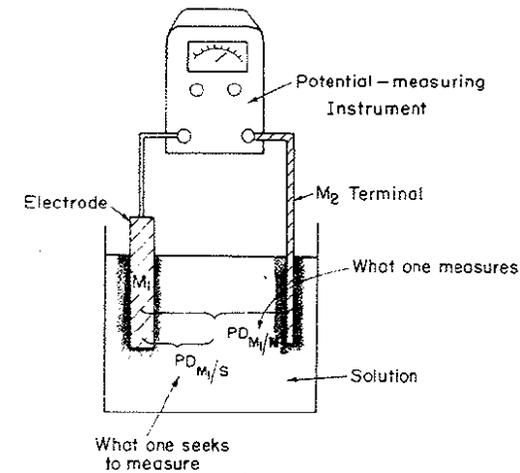
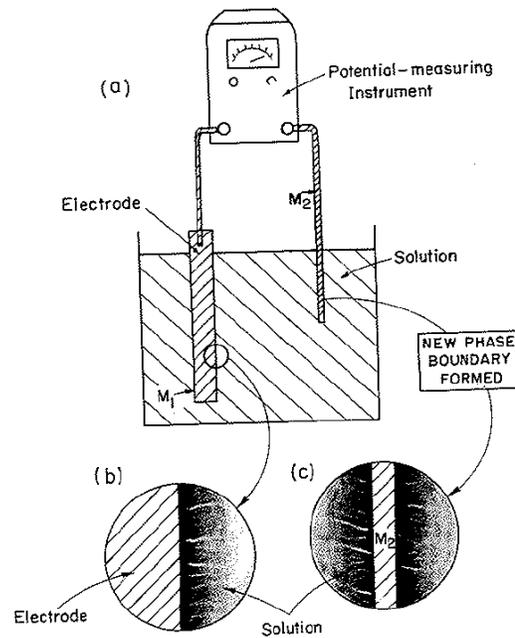
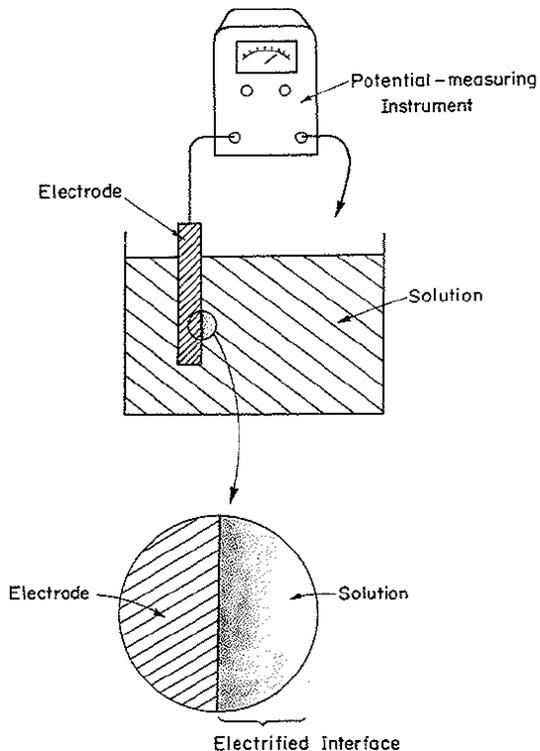
$i_o$  → não pode ser medida diretamente, pois, na condição de equilíbrio, não existe fluxo líquido de elétrons através da interface

# Potencial – uma grandeza relativa

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

## Por quê?

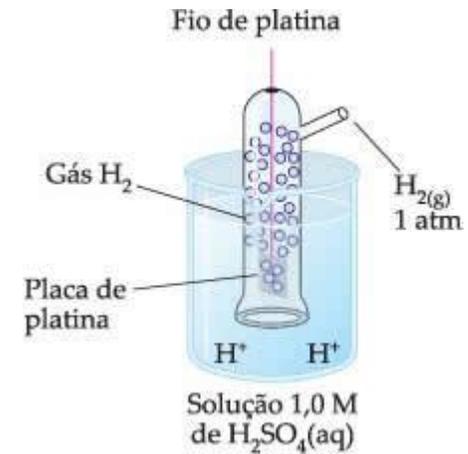
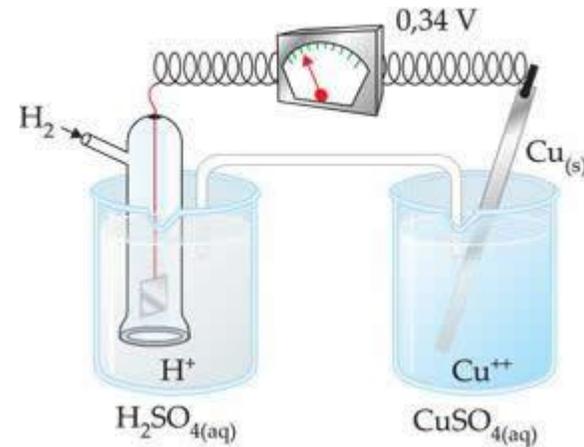
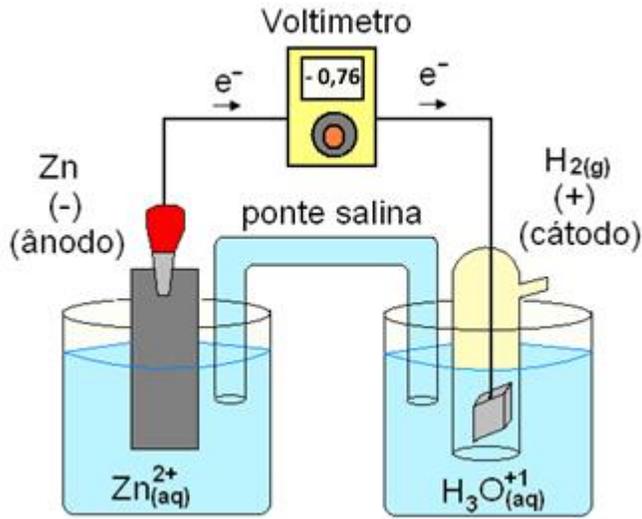
✓ **Qualquer que seja o sistema de medida** adotado é necessária a imersão de um terminal metálico na solução – isto dá origem a **um outro eletrodo!**



Uma **nova fronteira** é formada

Mede-se, na realidade, a **diferença de potencial entre duas interfaces**

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



$E = 0 \text{ V}$  (**atribuído**)

**REFERÊNCIA UNIVERSAL**

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

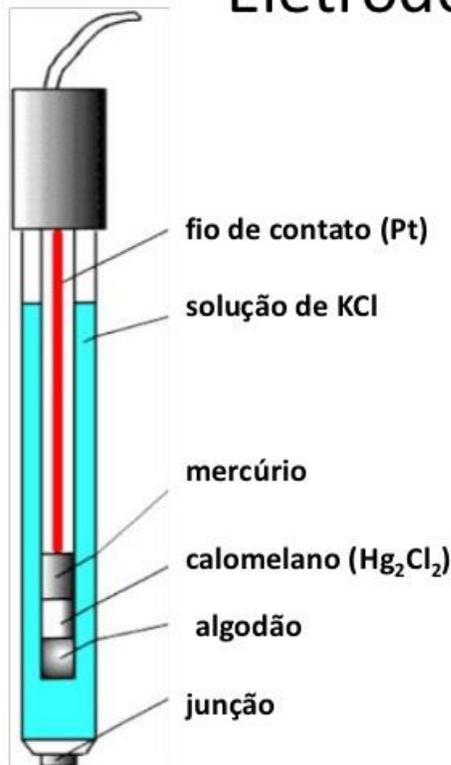
<http://www.mundoeducacao.com/quimica/potencialpadrao-reducao-das-pilhas.htm>

## Características de um eletrodo de referência

- **Deve possuir um potencial de equilíbrio bem definido e estável** - permite que o potencial permaneça constante e seja reprodutível, podendo o mesmo eletrodo ser utilizado para efetuar diversas medidas;
- **Deve possuir alta densidade de corrente de troca** - permite que o eletrodo responda rapidamente a perturbações de corrente impostas, sem que seja desviado de seu potencial de equilíbrio;
- **Deve ser de fácil construção e manutenção** – o eletrodo pode ser construído com propriedades semelhantes, permitindo a comparação entre resultados obtidos em diversos locais.

# Outros eletrodos de referência

## Eletrodo de Calomelano



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

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

[KCl] (mol L <sup>-1</sup> )	E (V)
0,1	0,3358
3,5	0,2500
Saturado	0,2444



## Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata



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

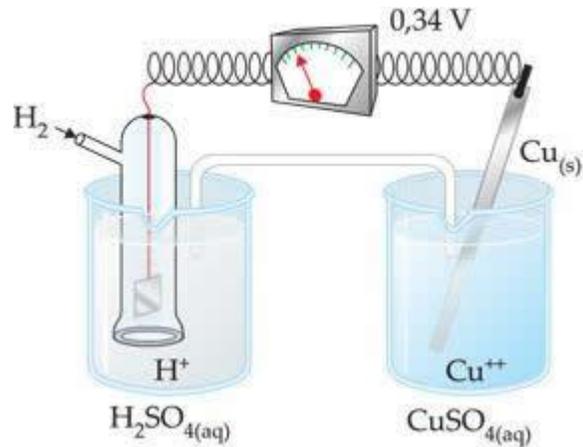
A 25 °C, os potenciais desse eletrodo para diferentes valores de x são:

[KCl] (mol L <sup>-1</sup> )	E (V)
0,1	0,2901
1,0	0,2272
Saturado	0,1989



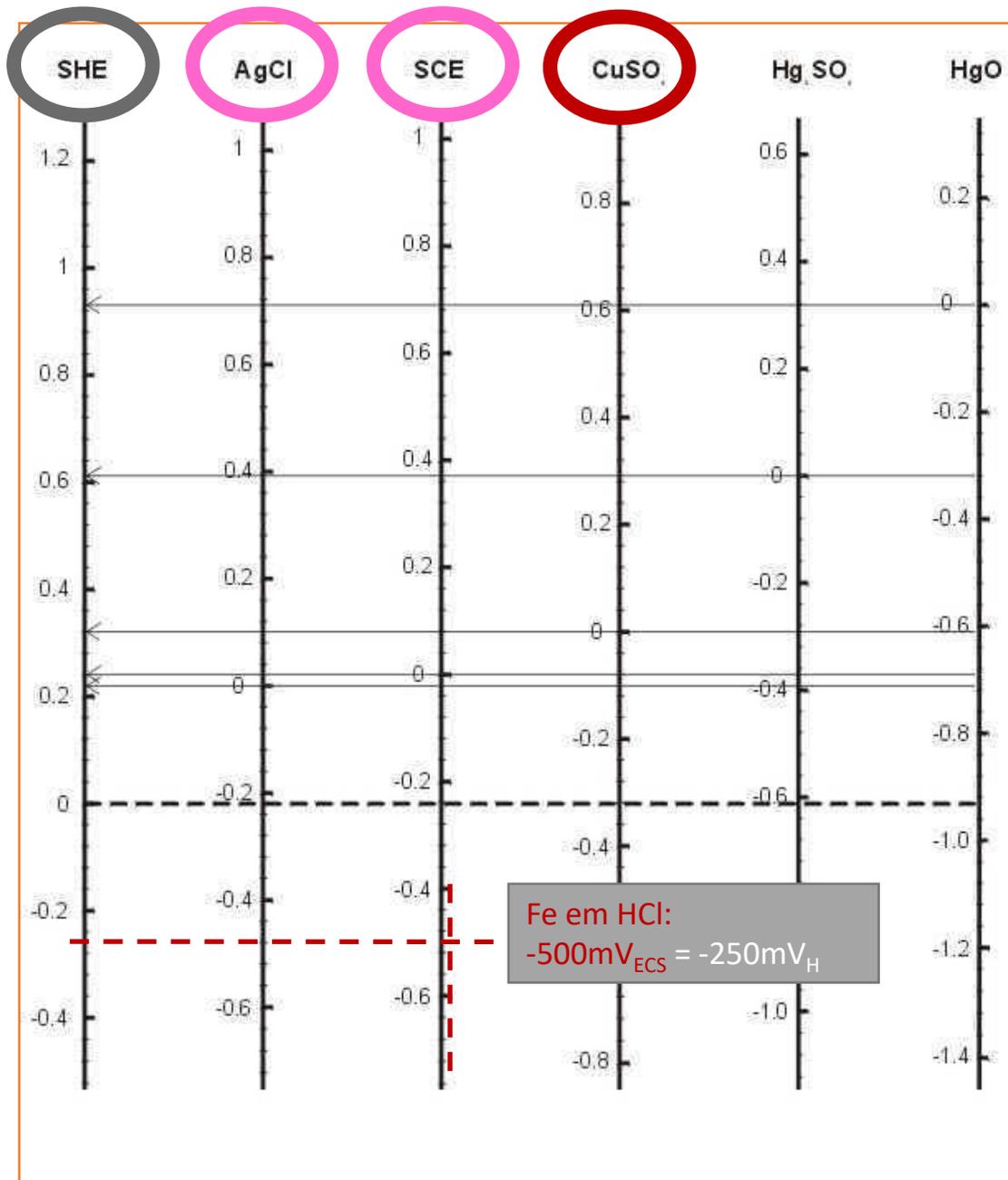
# Medida do Potencial de um Eletrodo

- **Eletrodo cujo potencial se deseja conhecer é conectado ao polo positivo**, enquanto o eletrodo de referência é conectado ao polo negativo;
- Circuito deve estar fechado e o instrumento de medida tem que ter elevada resistência interna.



## Conversão aproximada entre os diferentes sistemas de referência

Eletrodo	V, EHS a 25°C
Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2(s)</sub> /Cl <sup>-</sup> (aq, sat. KCl)	+0,25 (+0,241*)
Cu/Cu <sup>+2</sup> (aq, sat. CuSO <sub>4</sub> )	+0,32 (+0,318*)
Ag, AgCl <sub>(s)</sub> /Cl <sup>-</sup> (aq, 1mol/kg KCl)	+0,29
Ag, AgCl <sub>(s)</sub> /Cl <sup>-</sup> (aq, água do mar)	+0,25



## Conversão de E medidos por diferentes Eletrodos de Referência

Gráfico de conversão:

<http://www.nace.org/nace/content/library/corrosion/References/Pot-scales.asp>

**IMPORTANTE** – na prática os potenciais de equilíbrio não são medidos experimentalmente;

- Geralmente em uma interface ocorre mais de uma reação eletroquímica ao mesmo tempo;
- Os **potenciais de equilíbrio**, geralmente, **são calculados a partir de grandezas termodinâmicas.**

## Para refletir

Por que os metais nobres possuem potencial de equilíbrio positivo?

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

## Potencial de Eletrodo Padrão

Potencial desenvolvido em um metal imerso em um meio sob condições padrão

$$T = 25^{\circ} \text{ C}$$

**Atividade unitária** para as espécies participantes da reação eletroquímica de equilíbrio

Calculado a partir de grandezas termodinâmicas

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

# Tabela de potencial de equilíbrio padrão

Aumento da nobreza

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

# O conceito de atividade

- **Disponibilidade efetiva** de uma espécie para participar de uma reação de transferência de cargas na interface eletrodo/solução;

$$a = \gamma C$$

- $\gamma$  → Coeficiente de atividade
- $C$  → Concentração;

**IMPORTANTE** – em nossos estudos o coeficiente de atividade sempre vai ser unitário

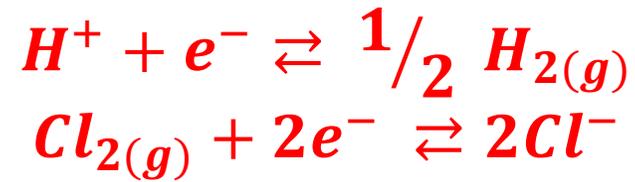
**ATIVIDADE = CONCENTRAÇÃO**

# ATIVIDADE EM REAÇÕES ENVOLVENDO ÍONS



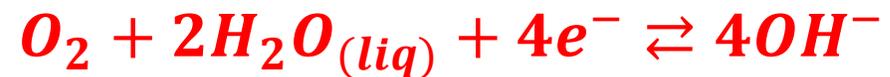
- Atividade da **espécie iônica** ( $Me^{z+}$ ) → **CONCENTRAÇÃO**;
- Atividade do **metal** ( $Me$  – espécie sólida) → **SEMPRE IGUAL A 1**.

# ATIVIDADE EM REAÇÕES ENVOLVENDO ÍONS E ESPÉCIES GASOSAS



- Atividade da **espécie iônica** ( $H^{+}$  ou  $Cl^{-}$ ) → **CONCENTRAÇÃO**;
- Atividade do **gás** ( $H_2$  ou  $Cl_2$ ) → **IGUAL À PRESSÃO PARCIAL DO GÁS**.

# ATIVIDADE EM REAÇÕES ENVOLVENDO LÍQUIDO (ÁGUA)



- Atividade do **líquido** ( $H_2O$ ) → **SEMPRE IGUAL A 1**;

# Sinal do Potencial de Eletrodo

- **Por ser uma medida relativa** - reflete apenas o quanto a carga acumulada na superfície do eletrodo de interesse é mais positiva ou negativa em relação ao sistema de referência empregado;
- **Considerando que foi atribuído ao EPH potencial zero** – reflete a magnitude das cargas acumuladas na superfície do eletrodo.

## Convenção quanto ao sentido da reação de eletrodo

- **Convenção da IUPAC 1953** – todos os potenciais de equilíbrio devem se referir à tendência de ocorrer a reação de redução;
- Para um metal imerso em uma solução (sistema de interesse prático) – **reflete a estabilidade do íon metálico no reticulado cristalino do metal.**

# Potencial de equilíbrio em condições diferentes da padrão – Eq. de Nernst

✓ Pode ser calculado a partir das grandezas termodinâmicas – é **proporcional a  $\Delta G$** .



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

$$\Delta G = -zFE$$

$$\Delta G^0 = -zFE^0$$

$$-zFE = -zFE^0 + RT \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

Na condição padrão –  
atividade é unitária e

$$E = E^0$$

Atividade

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

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