

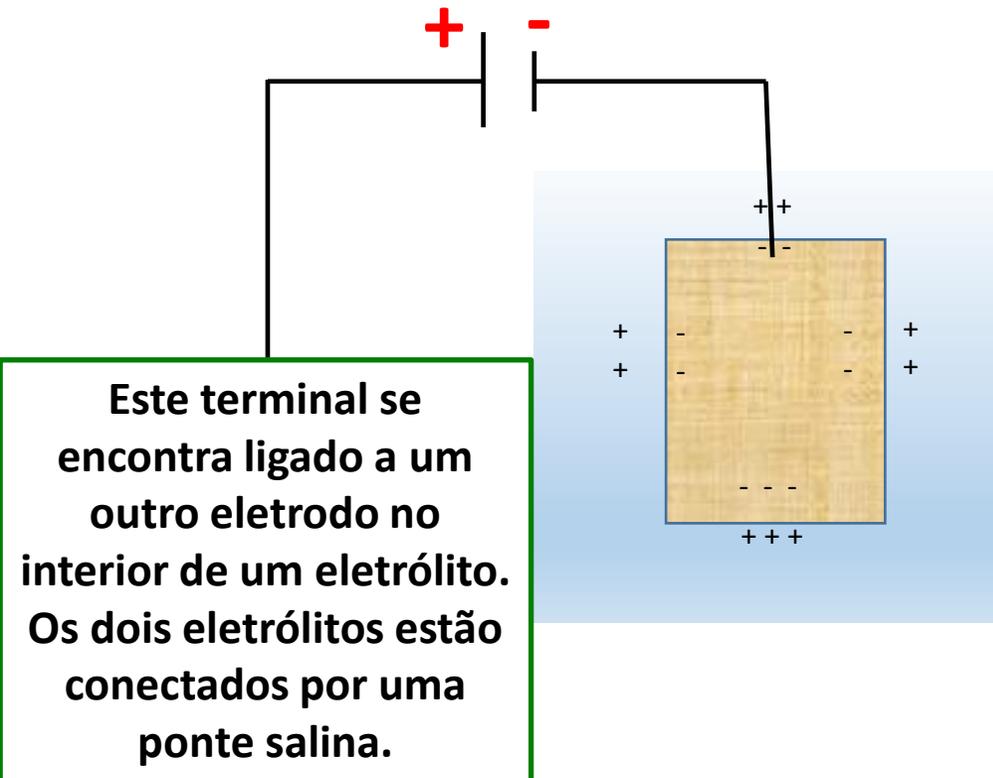
# Polarização e cinética de eletrodo

**MODIFICAÇÕES NA DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS NA INTERFACE PELA PASSAGEM DE CORRENTE EXTERNA – RETIRADA DO ELETRODO DO EQUILÍBRIO**

# POLARIZAÇÃO

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

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



**t = 0**

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



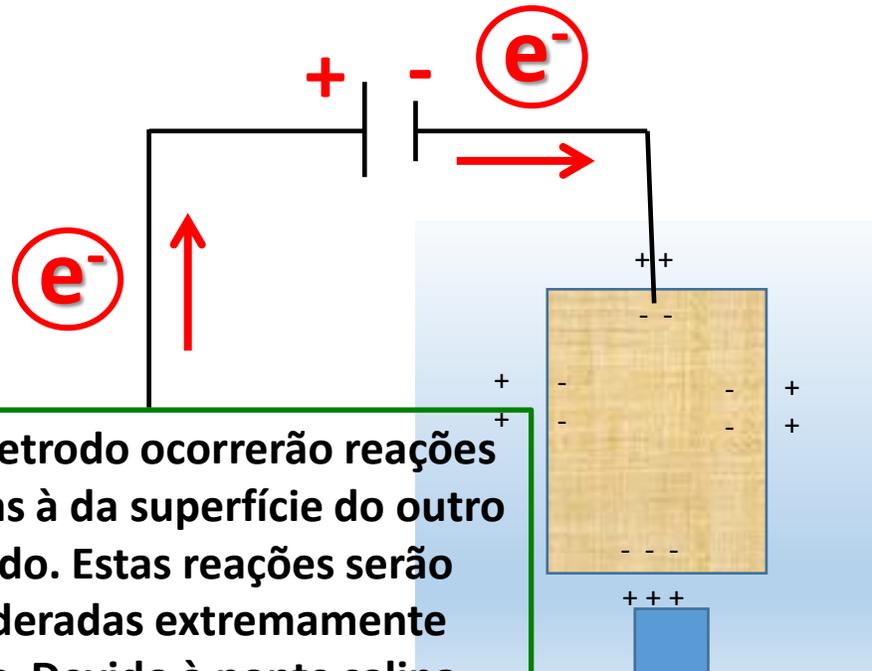
$$\Delta\tilde{G}_{el(Me)} = \Delta\tilde{G}_{el(Me^{z+})}$$

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

**IMPORTANTE** - Eletrodo em equilíbrio – uma única reação interfacial

# $t > 0$ – A fonte se encontra ligada

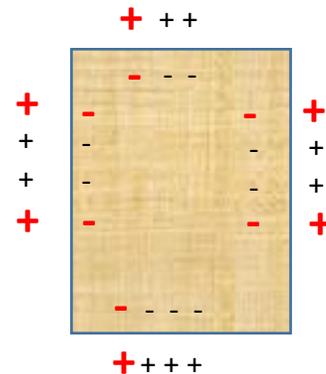
- Ocorre um fluxo de elétrons do polo negativo para o positivo;
- Os elétrons praticamente não encontram resistência no condutor eletrônico;
- Na interface com a solução os elétrons terão que participar de uma reação de redução – **mudança no mecanismo de condução.**



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

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

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



**O potencial do eletrodo torna-se mais negativo que no equilíbrio**

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

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

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

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

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

$$\phi_{Me-pol} < \phi_{Me}$$

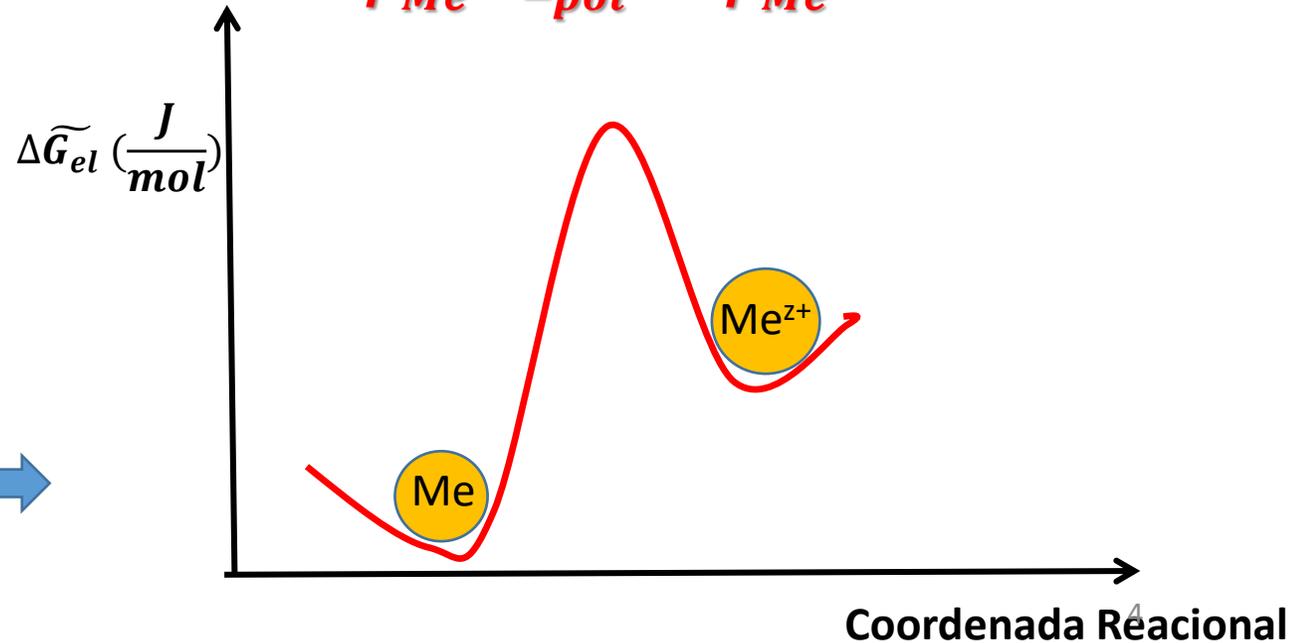
$$\phi_{Me^{z+}-pol} > \phi_{Me^{z+}}$$

Logo:

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

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

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

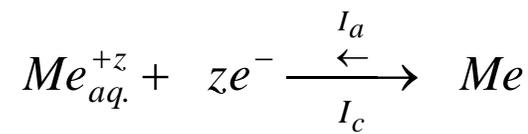


## $t > 0$ – Consequências do acúmulo de cargas negativa - análise dinâmica

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



- A **reação de redução**, para ocorrer, é **mais auxiliada pelo campo elétrico** que na condição de equilíbrio – trabalho a favor;
- A **reação de oxidação**, para ocorrer, **precisa realizar mais trabalho contra o campo elétrico** que na condição de equilíbrio.



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

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

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

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

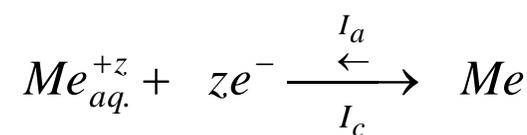
A interface evolui para um **estado estacionário** onde a **velocidade de chegada dos elétrons** a partir do circuito externo é **igual à velocidade de consumo dos elétrons na interface (reação de redução líquida)**.

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

# RESUMO DA POLARIZAÇÃO CATÓDICA

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

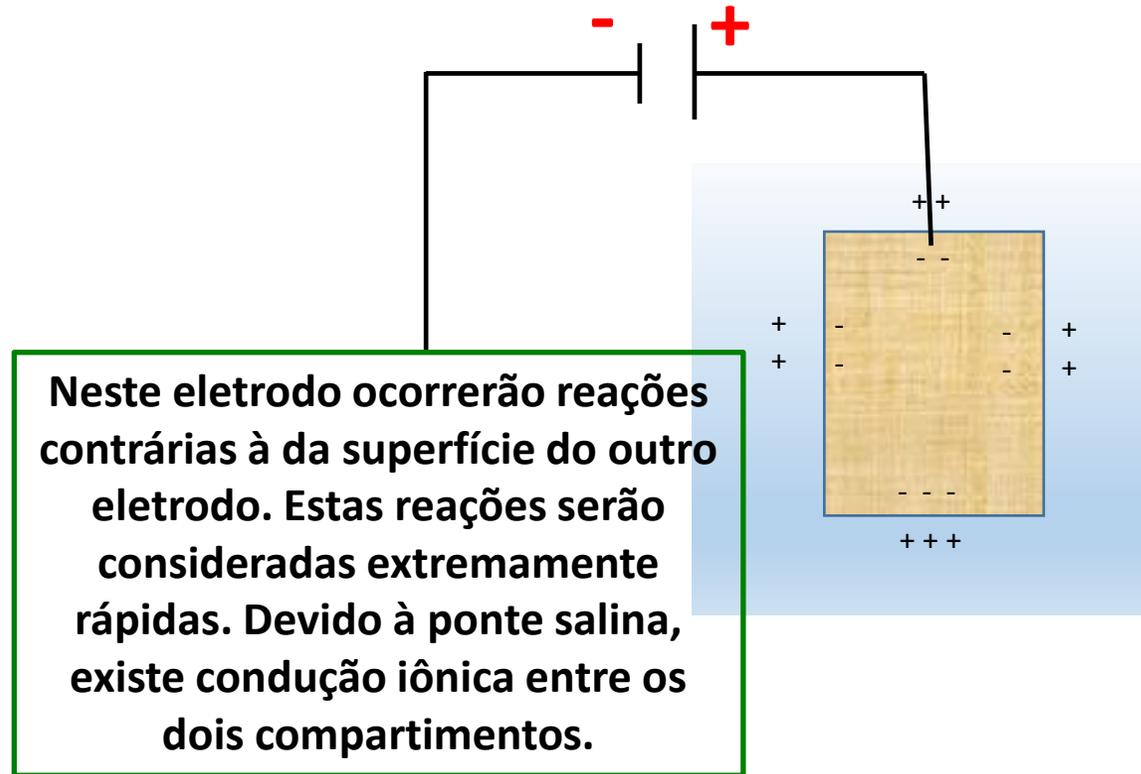
$$\Delta\tilde{G}_{el(Me-pol)} < \Delta\tilde{G}_{el(Me^{z+}-pol)}$$



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

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

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



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

# POLARIZAÇÃO ANÓDICA

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

# NA POLARIZAÇÃO ANÓDICA

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

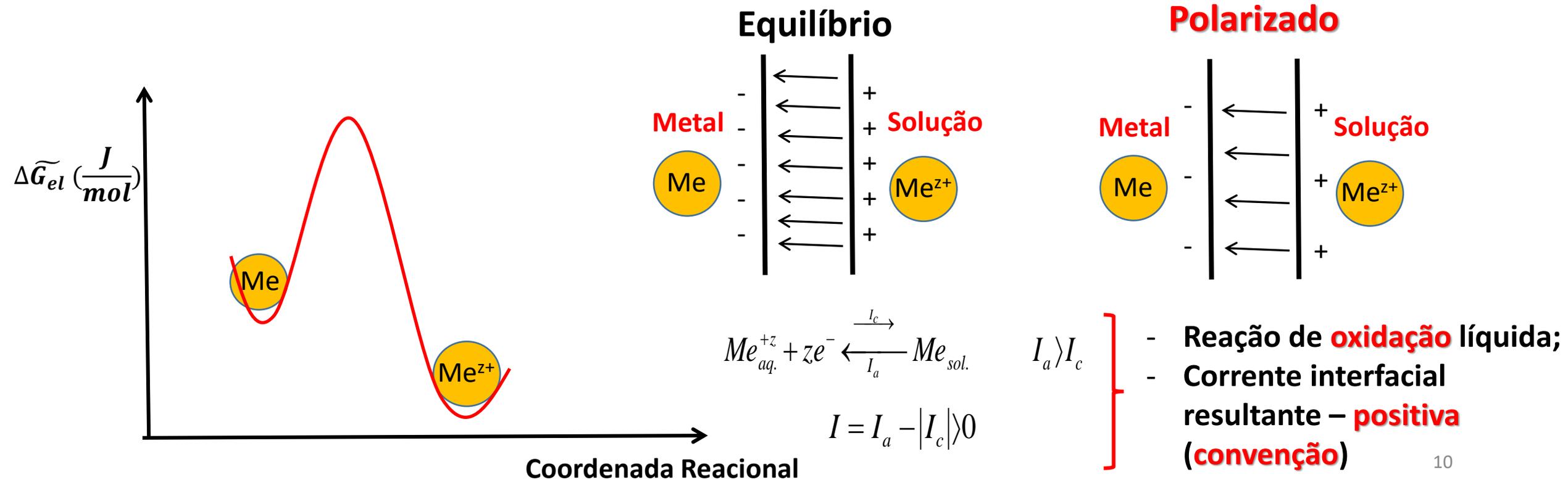
$$\Delta \tilde{G}_{el(Me-pol)} = \Delta G_{(Me)} + zF\phi_{Me-pol}$$

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

$$\phi_{Me-pol} > \phi_{Me}$$

$$\phi_{Me^{z+}-pol} < \phi_{Me^{z+}}$$

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



## RESUMO DA POLARIZAÇÃO (ELETRODO FORA DO EQUILÍBRIO)

- ✓ O eletrodo **sai da condição de equilíbrio** pela passagem de corrente pelo circuito externo;
- ✓ A **cinética da reação interfacial** é mais **lenta** que o fluxo dos elétrons pelo condutor;
- ✓ O **potencial do eletrodo é modificado** em relação ao potencial de equilíbrio ( $E_{pol} \neq E_{eq}$ );
- ✓ A **energia livre eletroquímica** dos átomos no reticulado e dos cátions em solução **tornam-se diferentes (no equilíbrio elas são iguais)** favorecendo a reação no sentido de menor energia;
- ✓ O **campo elétrico interfacial** atua para **favorecer a reação eletroquímica** no sentido da condição de **menor energia**;
- ✓ Ocorre **aumento da resistência interna do eletrodo** com diminuição do fluxo de elétrons do/para o circuito externo.
- ✓ Dependendo do **tipo de polarização (anódica ou catódica)** uma das reações (**oxidação ou redução**) passa a predominar na interface;
- ✓ Existe **reação (corrente) líquida** através da interface;
- ✓ Normalmente o eletrodo atinge um **estado estacionário** no qual a **o fluxo** de elétrons do/para o circuito externo torna-se **igual à velocidade de consumo/produção** destes pela reação interfacial – o valor do potencial nesta condição depende da cinética do eletrodo.<sup>11</sup>

## IMPORTANTE

**A ENERGIA LIVRE QUÍMICA TANTO DOS CÁTIOS METÁLICOS EM SOLUÇÃO COMO DOS ÁTOMOS NO RETICULADO CRISTALINO DO METAL NÃO SE MODIFICA**

- para a condição que está sendo analisada não ocorre modificação nem na concentração de espécies em solução (a solução é um reservatório infinito de íons) nem na natureza do metal.

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

Diagram illustrating the relationship between the chemical energy terms in the equations above and the constants. Two green arrows point from the circled  $\Delta G_{(Me)}$  and  $\Delta G_{(Me^{z+})}$  terms to a green box labeled "Constantes".

As **modificações nas energias** que ocorrem na região da interface devem-se apenas às **alterações** que acontecem com o **potencial interfacial** devidas à **polarização**

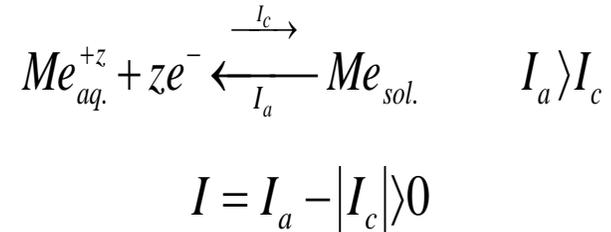
# SOBRETENSÃO ( $\eta$ )

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

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

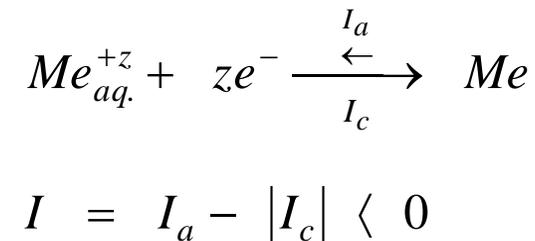
✓ Para um eletrodo polarizado anodicamente:  $E_{pol} > E_e$ :

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

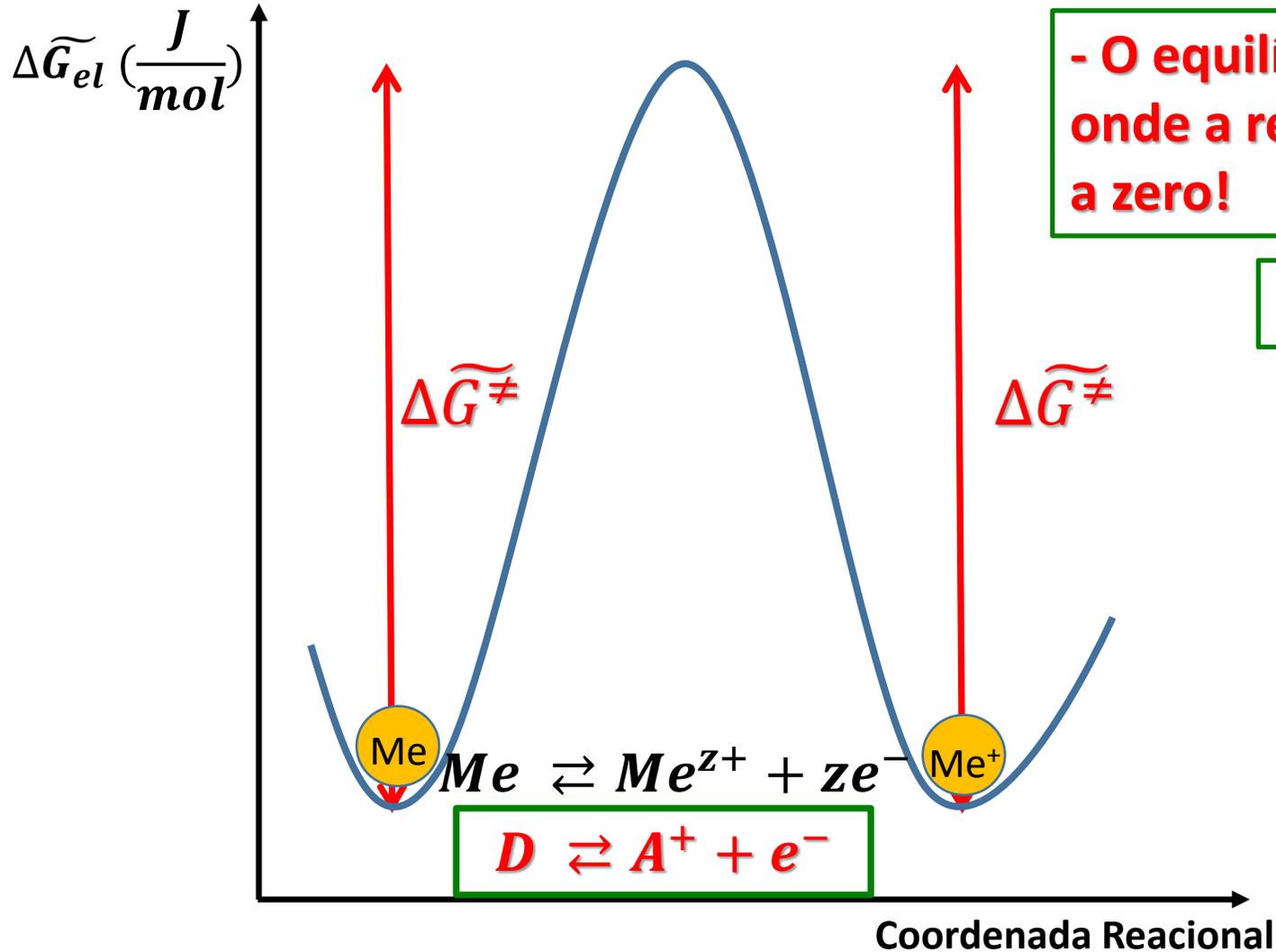


✓ Para um eletrodo polarizado catodicamente:  $E_{pol} < E_e$ :

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



# POLARIZAÇÃO E CINÉTICA DE ELETRODO (ATIVAÇÃO)



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

Para uma reação em uma única etapa

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

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

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

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

# POLARIZAÇÃO DE ATIVAÇÃO E CINÉTICA DE ELETRODO

- A retirada do eletrodo da condição de equilíbrio (**polarização**) implica em um fluxo líquido de corrente (**cargas**) através da interface:

$$i = \overleftarrow{i}_{an} + \overrightarrow{i}_{cat} \neq 0$$

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

O eletrodo está polarizado

Corrente catódica é intrinsecamente negativa

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

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

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

$i_o$

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

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

# EQUAÇÃO DE BUTLER-VOLMER

$$i = i_o \left\{ \underbrace{e^{\left(\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}\right)}}_{\text{Termo anódico}} - \underbrace{e^{-\left(\frac{\beta F\eta}{RT}\right)}}_{\text{Termo catódico}} \right\}$$

Mostra que a **corrente** através de uma interface **varia exponencialmente** com a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio ( $\eta$ )

A **possibilidade de controlar a velocidade das reações interfaciais por meio de grandezas elétricas** é o que diferencia o estudo da cinética eletroquímica da cinética química

# EQUAÇÃO DE NERNST (EQUILÍBRIO) A PARTIR DE B.-V.

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

$$\overrightarrow{i}_o = F\overrightarrow{k}_c C_{A^+} e^{-\left(\frac{\beta F \Delta E_e}{RT}\right)} = F\overleftarrow{k}_c C_D e^{\left(\frac{(1-\beta)F \Delta E_e}{RT}\right)} \longrightarrow \frac{e^{\left(\frac{(1-\beta)F \Delta E_e}{RT}\right)}}{e^{-\left(\frac{\beta F \Delta E_e}{RT}\right)}} = \frac{\overrightarrow{k}_c C_{A^+}}{\overleftarrow{k}_c C_D}$$

$$e^{\left(\frac{F \Delta E_e}{RT}\right)} = \frac{\overrightarrow{k}_c C_{A^+}}{\overleftarrow{k}_c C_D} \longrightarrow \frac{F \Delta E_e}{RT} = \ln \frac{\overrightarrow{k}_c}{\overleftarrow{k}_c} + \ln \frac{C_{A^+}}{C_D}$$

$$\Delta E_e = \frac{RT}{F} \ln \frac{\overrightarrow{k}_c}{\overleftarrow{k}_c} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{A^+}}{C_D}$$

Quando  $\left(\frac{C_{A^+}}{C_D}\right) = 1 \longrightarrow \Delta E_e = \frac{RT}{F} \ln \frac{\overrightarrow{k}_c}{\overleftarrow{k}_c}$

Esta condição corresponde ao equilíbrio padrão onde  $\Delta E_e = \Delta E_e^o$

$$\Delta E_e = \Delta E_e^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{A^+}}{C_D} \quad 17$$

# CASOS ESPECIAIS DA EQUAÇÃO DE B.-V.

**LEMBRETE** – as relações desenvolvidas são válidas apenas para uma reação monoeletrônica em uma única etapa (caso mais simples).

Admitindo  $\beta = 1/2$

$$i = i_o \left\{ e^{\left(\frac{F\eta}{2RT}\right)} - e^{-\left(\frac{F\eta}{2RT}\right)} \right\}$$

Função **seno hiperbólico**

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$i = 2i_o \sinh \frac{F\eta}{2RT}$$

Para  $\eta \gg 0$   $e^{\left(\frac{F\eta}{2RT}\right)} \gg e^{-\left(\frac{F\eta}{2RT}\right)} \longrightarrow 2 \sinh \frac{F\eta}{RT} \cong e^{\left(\frac{F\eta}{2RT}\right)}$

$$i \cong i_o e^{\left(\frac{F\eta}{2RT}\right)}$$

Para  $\eta \ll 0$   $e^{\left(\frac{F\eta}{2RT}\right)} \ll e^{-\left(\frac{F\eta}{2RT}\right)} \longrightarrow 2 \sinh \frac{F\eta}{RT} \cong -e^{-\left(\frac{F\eta}{2RT}\right)}$

$$i \cong -i_o e^{-\left(\frac{F\eta}{2RT}\right)}$$

# CASOS ESPECIAIS DA EQUAÇÃO DE B.-V.

Admitindo  $\beta = \frac{1}{2}$  e  $\frac{F\eta}{2RT} \ll 1$

Quando  $x \ll 1$ ;  $\sinh x \cong x$

$$i = 2i_o \sinh \frac{F\eta}{2RT}$$



Relação linear

$$i = i_o \frac{F\eta}{RT}$$

## Considerando a equação geral $\left(\frac{F\eta}{RT}\right) \ll 1$

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

Expandindo a exponencial e desprezando os termos de ordem superior:

$$i \cong i_o \left[ 1 + \frac{(1-\beta)F\eta}{RT} - 1 + \frac{\beta F\eta}{RT} \right]$$



$$i = i_o \frac{F\eta}{RT}$$

Baliza o uso de  $R_p$  nos estudos de corrosão.

# INTERFACES POLARIZÁVEIS E NÃO POLARIZÁVEIS

**INTERFACE NÃO POLARIZÁVEL** – o potencial **não varia facilmente** com a passagem da corrente. Eletrodo **difícilmente sai do equilíbrio**. Caracterizada por **cinética rápida!**

**INTERFACE POLARIZÁVEL** – o potencial **varia facilmente** com a passagem da corrente. Eletrodo **sai facilmente do equilíbrio**. Caracterizada por **cinética lenta!**

$$i = i_o \frac{F\eta}{RT} \quad \longrightarrow \quad \frac{\eta}{i} = \frac{RT}{Fi_o}$$

**$(\eta/i)$  ou  $(\Delta E/i)$**  – corresponde à resistência da interface à reação de transferência de cargas

Se  $(\delta\eta/\delta i \rightarrow 0)$   $\Rightarrow$  a interface permanece virtualmente no equilíbrio apesar da passagem de corrente!  $i_o$  grande  $\Rightarrow$  maior a densidade de corrente necessária para produzir uma mudança no potencial – **CINÉTICA RÁPIDA**. **Alternativamente** – uma pequena polarização gera uma grande corrente interfacial.

Se  $(\delta\eta/\delta i \rightarrow \infty)$   $\Rightarrow$  a interface sai facilmente do equilíbrio com a passagem de corrente!  $i_o$  pequeno  $\Rightarrow$  uma pequena densidade de corrente provoca uma mudança importante no potencial - **CINÉTICA LENTA**. **Alternativamente** – necessita uma grande polarização para gerar uma pequena corrente interfacial.

# O CASO MAIS GERAL DA EQUAÇÃO DE BUTLER-VOLMER



$$i = \overleftarrow{i}_{an} + \overrightarrow{i}_{cat} \neq 0$$

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

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

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

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

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



**A reação** deverá ocorrer em apenas **uma etapa.**

# APROXIMAÇÃO DE ALTOS POTENCIAIS

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

- Polarização anódica com  $\eta_{an.} > 30 \text{ mV}$ :

$$i_{an.} = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta_{an.}}{RT}\right)} \right\}$$

$$\frac{i_{an.}}{i_o} = e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta_{an.}}{RT}\right)}$$

$$\ln \frac{i_{an.}}{i_o} = \frac{(1-\beta)zF\eta_{an.}}{RT}$$

- Polarização catódica com  $\eta_{cat.} < -30 \text{ mV}$ :

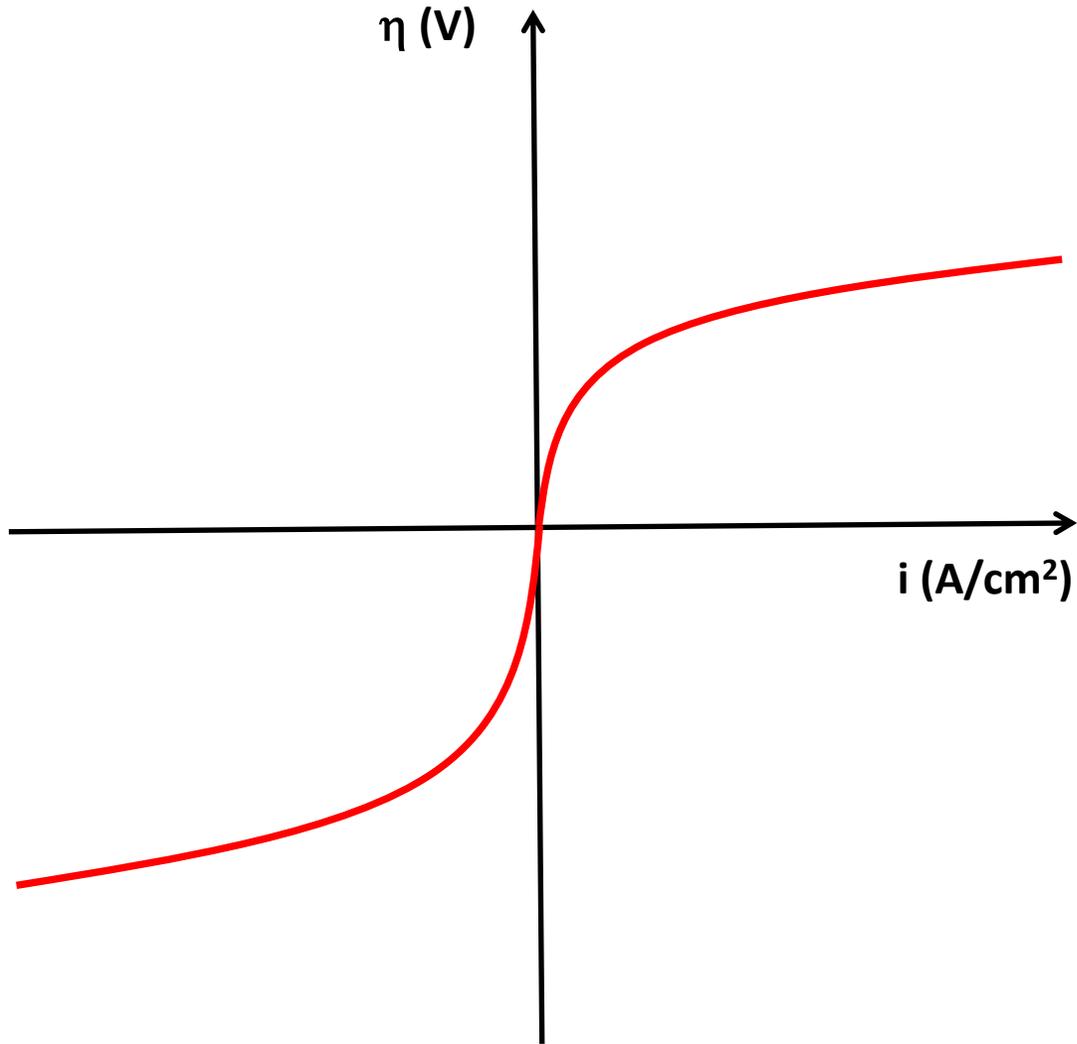
$$i_{cat.} = i_o \left\{ -e^{-\left(\frac{\beta zF\eta_{cat.}}{RT}\right)} \right\}$$

$$\frac{i_{cat.}}{i_o} = -e^{-\left(\frac{\beta zF\eta_{cat.}}{RT}\right)}$$

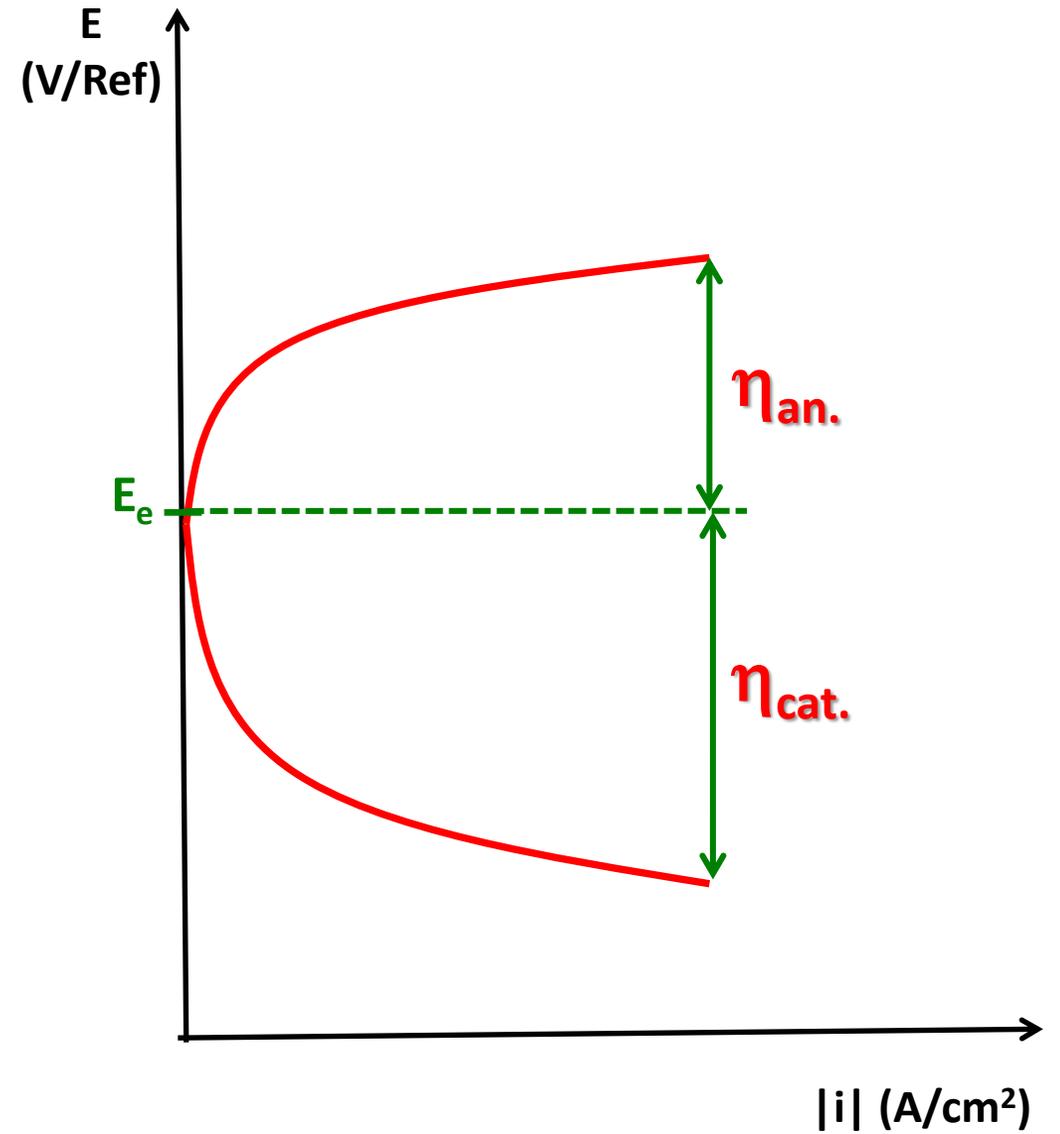
$$\ln \frac{|i_{cat.}|}{i_o} = -\frac{\beta zF\eta_{cat.}}{RT}$$

$\eta_{an.} = 2,303 \frac{RT}{(1-\beta)zF} \log \frac{i_{an.}}{i_o}$	↔	$\eta_{cat.} = -2,303 \frac{RT}{\beta zF} \log \frac{ i_{cat.} }{i_o}$
$b_{an} > 0$	↓	$b_{cat} < 0$
EQUAÇÃO DE TAFEL		

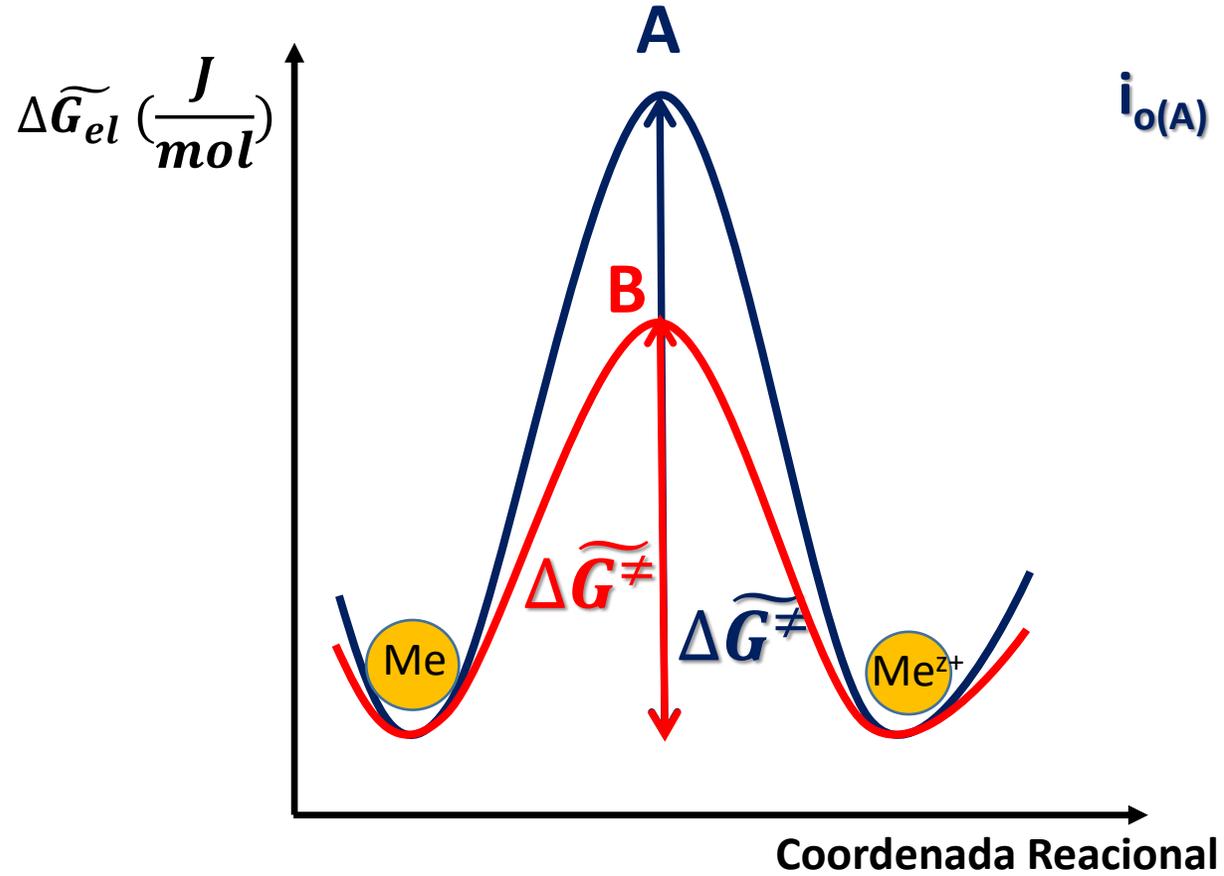
# CURVAS DE POLARIZAÇÃO OU CURVAS “CORRENTE vs TENSÃO” - ATIVAÇÃO



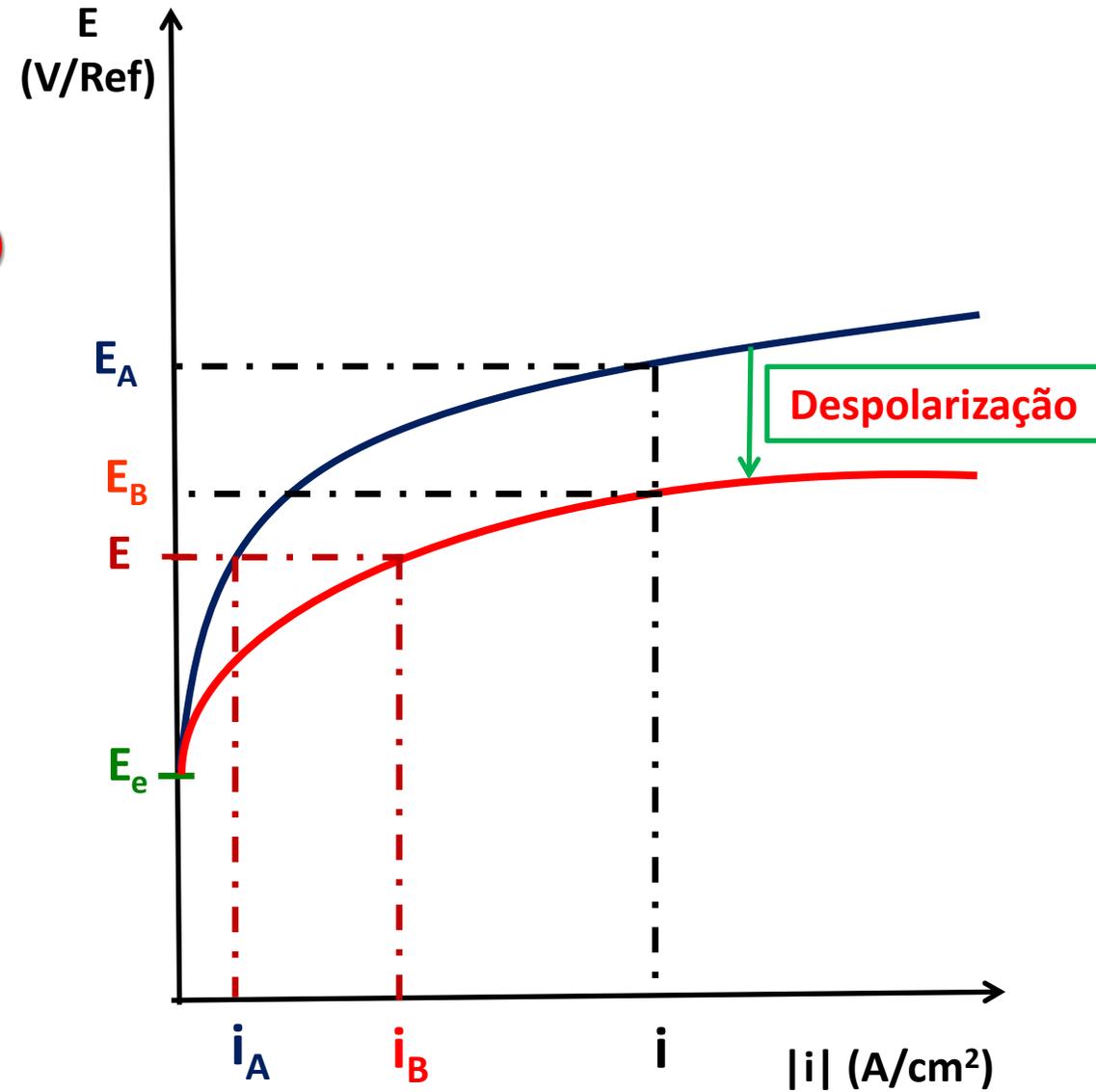
OU



# CURVAS DE POLARIZAÇÃO E A CINÉTICA NO EQUILÍBRIO ( $i_o$ )



$$i_{o(A)} < i_{o(B)}$$



# POLARIZAÇÃO DE ATIVAÇÃO E CINÉTICA DE ELETRODO – EQUAÇÃO DE TAFEL

- ✓ Para **sobretensões elevadas** – a equação de Tafel define uma **dependência linear** entre o potencial e o logaritmo da corrente.

$$\eta_{an.} = 2,303 \frac{RT}{(1 - \beta)zF} \log \frac{i_{an.}}{i_o}$$

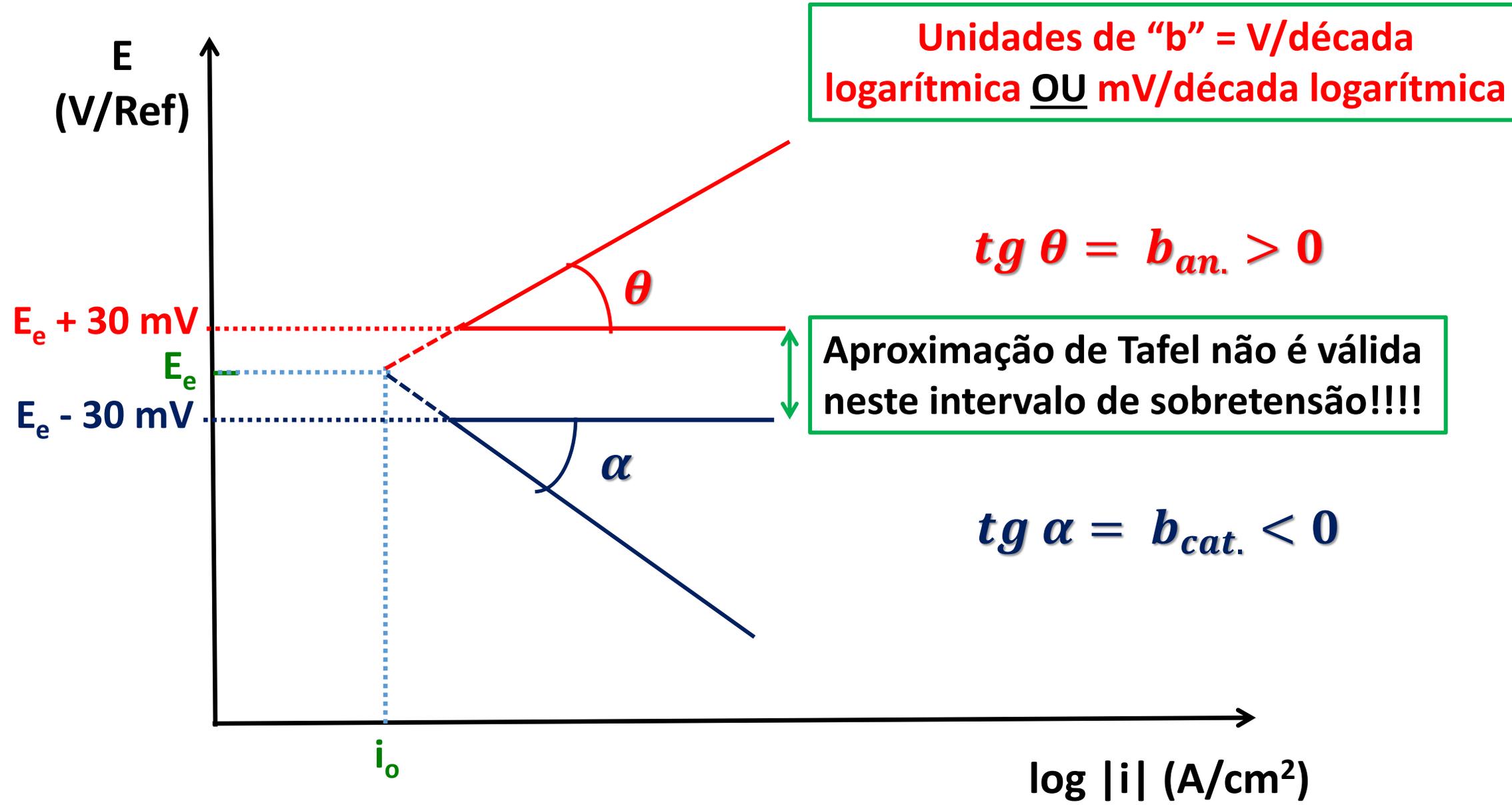
$$\eta_{an.} = b_{an.} \log \frac{i_{an.}}{i_o}$$

$$\eta_{cat.} = -2,303 \frac{RT}{\beta zF} \log \frac{|i_{cat.}|}{i_o}$$

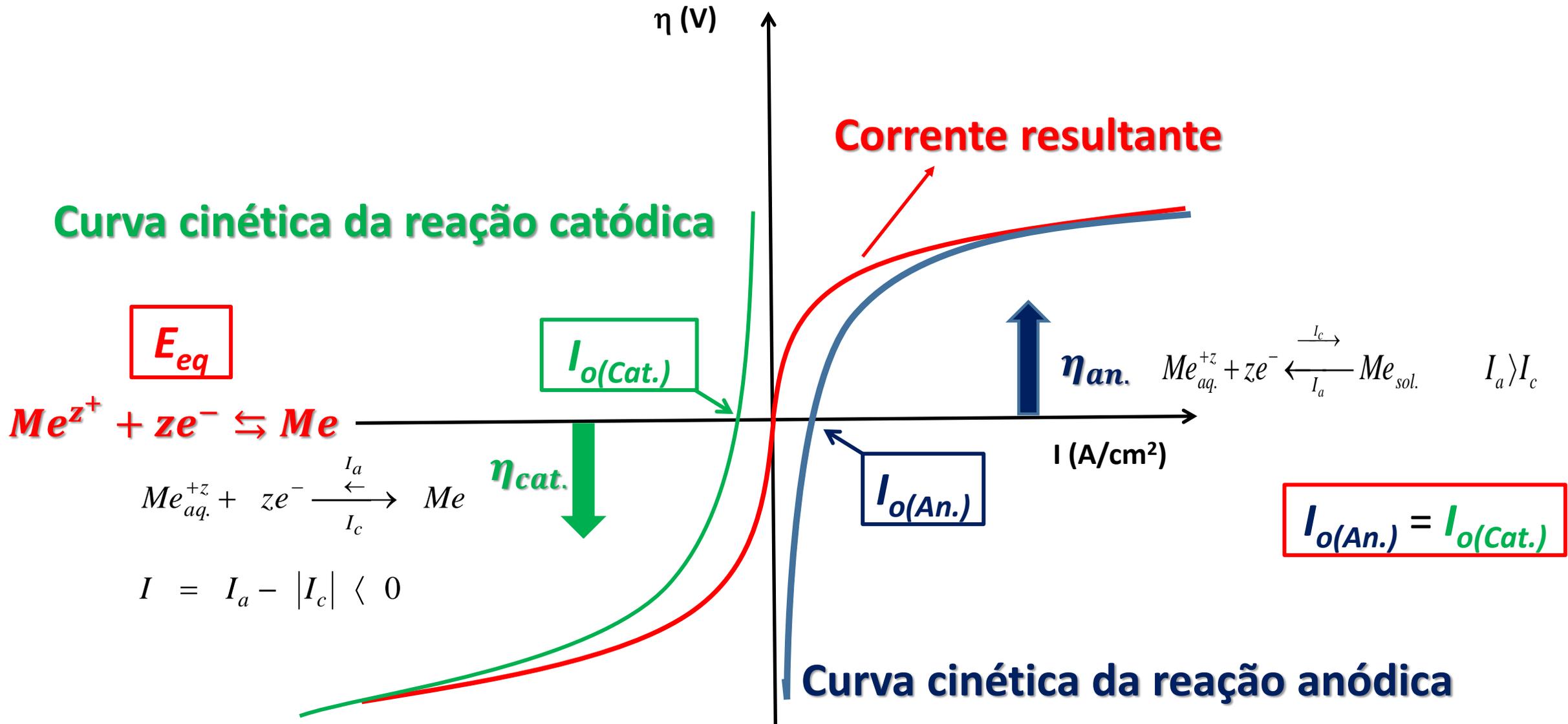
$$\eta_{cat.} = b_{cat.} \log \frac{|i_{cat.}|}{i_o}$$

- ✓  $b_{an.}$  → Coeficiente de Tafel anódico ( $> 0$ );
- ✓  $b_{cat.}$  → Coeficiente de Tafel catódico ( $< 0$ );

# CURVAS DE POLARIZAÇÃO - REPRESENTAÇÃO DE TAFEL

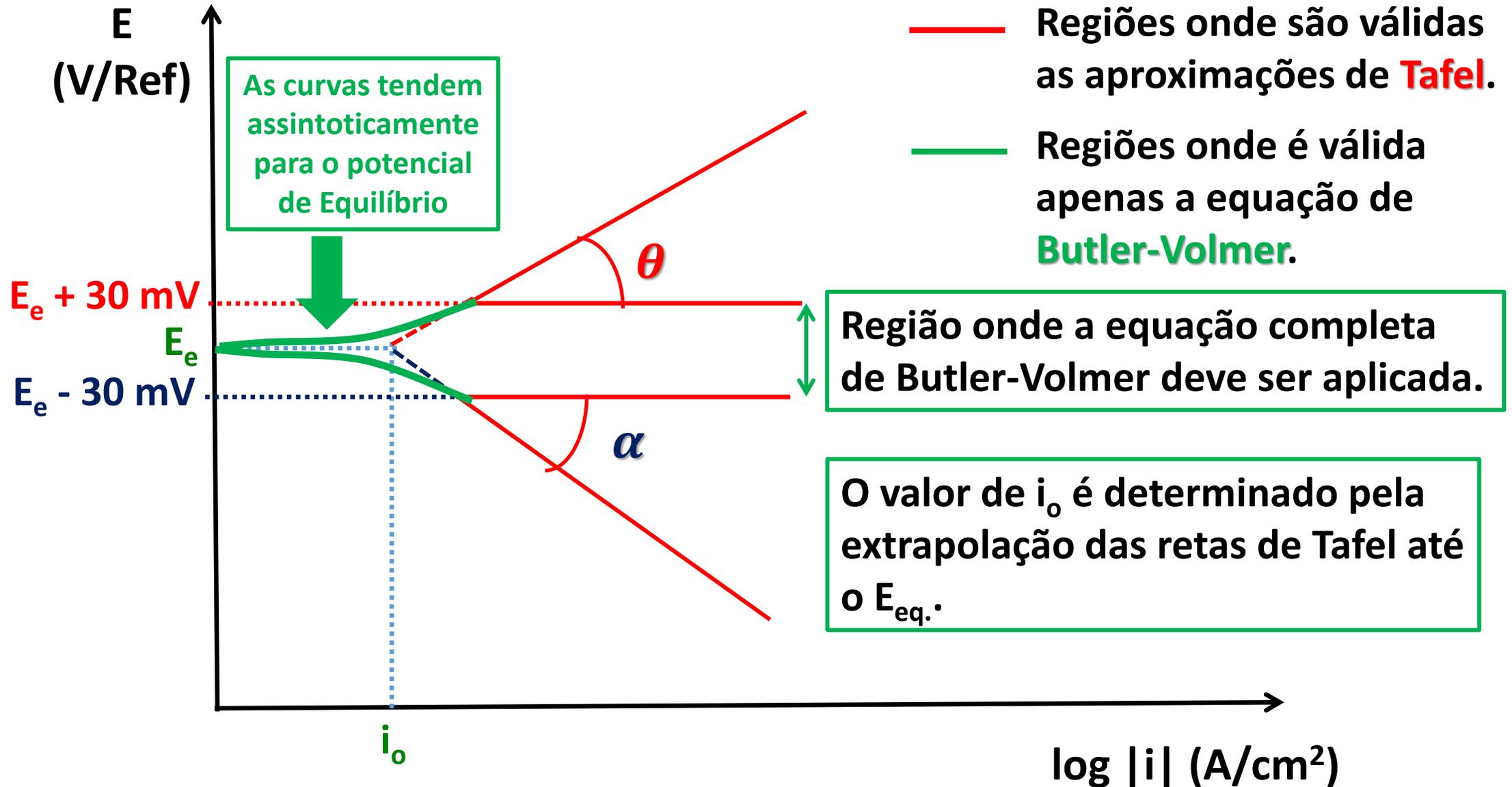


# PORQUE A EQUAÇÃO DE TAFEL NÃO É VÁLIDA NA REGIÃO DE BAIXAS SOBRETENSÕES



Em baixas sobretensões as **contribuições das reações em sentido contrário** (catódica na polarização anódica e anódica na polarização catódica) para a corrente total **não podem ser desprezadas.**

# CURVAS DE POLARIZAÇÃO – EM REPRESENTAÇÃO LOGARÍTMICA



# REFLEXÃO!



**É possível medir diretamente o valor de  $i_0$  a partir de uma curva de um ensaio eletroquímico?**

# POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

As **reações** de eletrodo são **retardadas** por razões ligadas à **concentração das espécies** envolvidas na reação interfacial

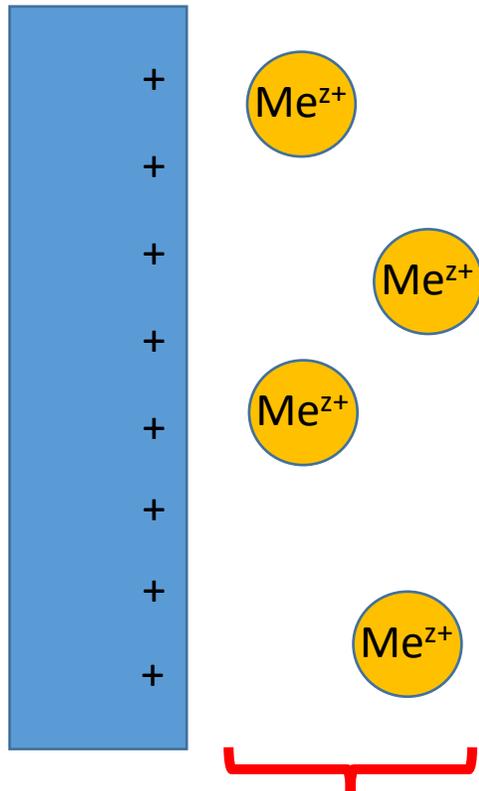
## ✓ Dissolução anódica muito rápida:

- Número de **ligantes** ou de **moléculas de água** se torna **insuficiente** para solvatar os íons metálicos – **dissolução** passa a ser **CONTROLADA EXCLUSIVAMENTE** pelo **transporte de ligantes** do seio da solução até a interface metal eletrólito;
- Região de interface fica **saturada de íons metálicos** – controle cinético pela **difusão destes íons** da região de interface **para o interior da solução**.

## ✓ Reação de redução muito rápida:

- A concentração do **reagente catódico** torna-se **virtualmente nula** na região de interface;
- A velocidade da reação interfacial passa a ser **controlada pela difusão do reagente catódico** da solução livremente estendida (*bulk*) até a interface;
- Comum quando o reagente catódico é o oxigênio.

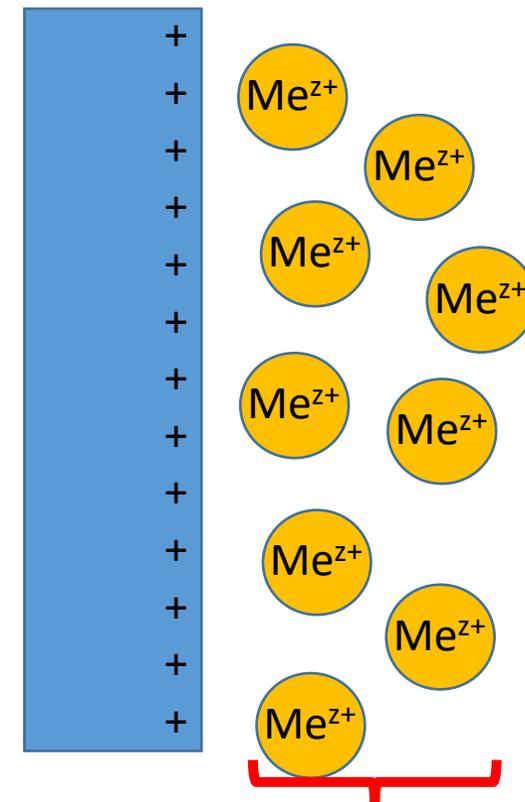
# POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO – eletrodo polarizado anodicamente



- Se a interface não está saturada, a dissolução pode continuar a ocorrer, mesmo que a difusão dos íons para o seio da solução seja lenta;
- A concentração de íons na região de interface aumenta gradativamente. Fica cada vez mais difícil acomodar novos íons;
- Aumenta a condição energética dos íons na solução.

Íons próximos à interface devem ser solvatados e difundir para o seio (*bulk*) da solução

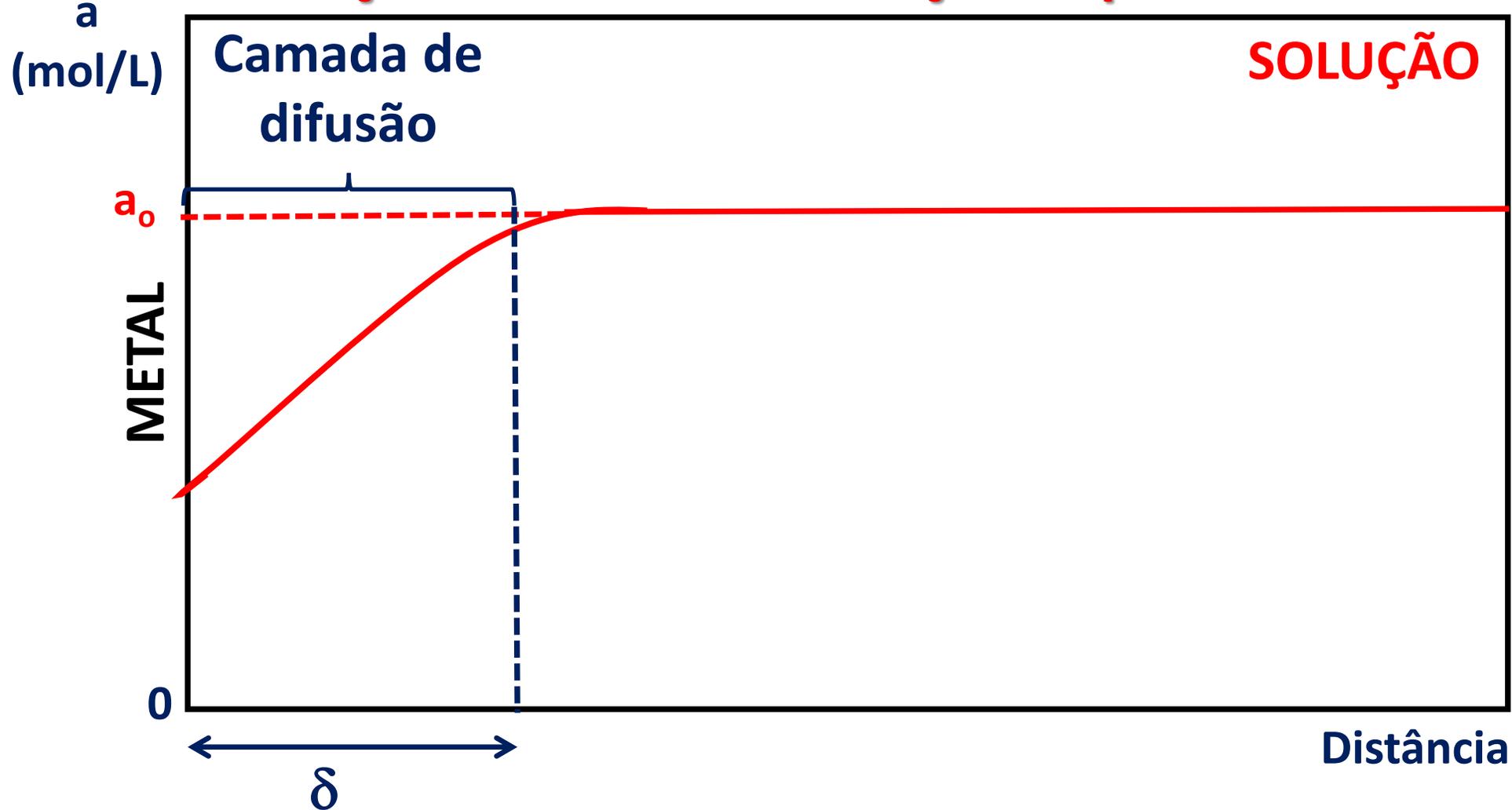
## Eletrodo sob forte polarização anódica



- A entrada de um novo cátion nesta região não é energeticamente favorável;
- Um novo cátion só se oxidará quando houver a difusão de outro para a solução;
- A velocidade do processo fica controlada pela difusão.

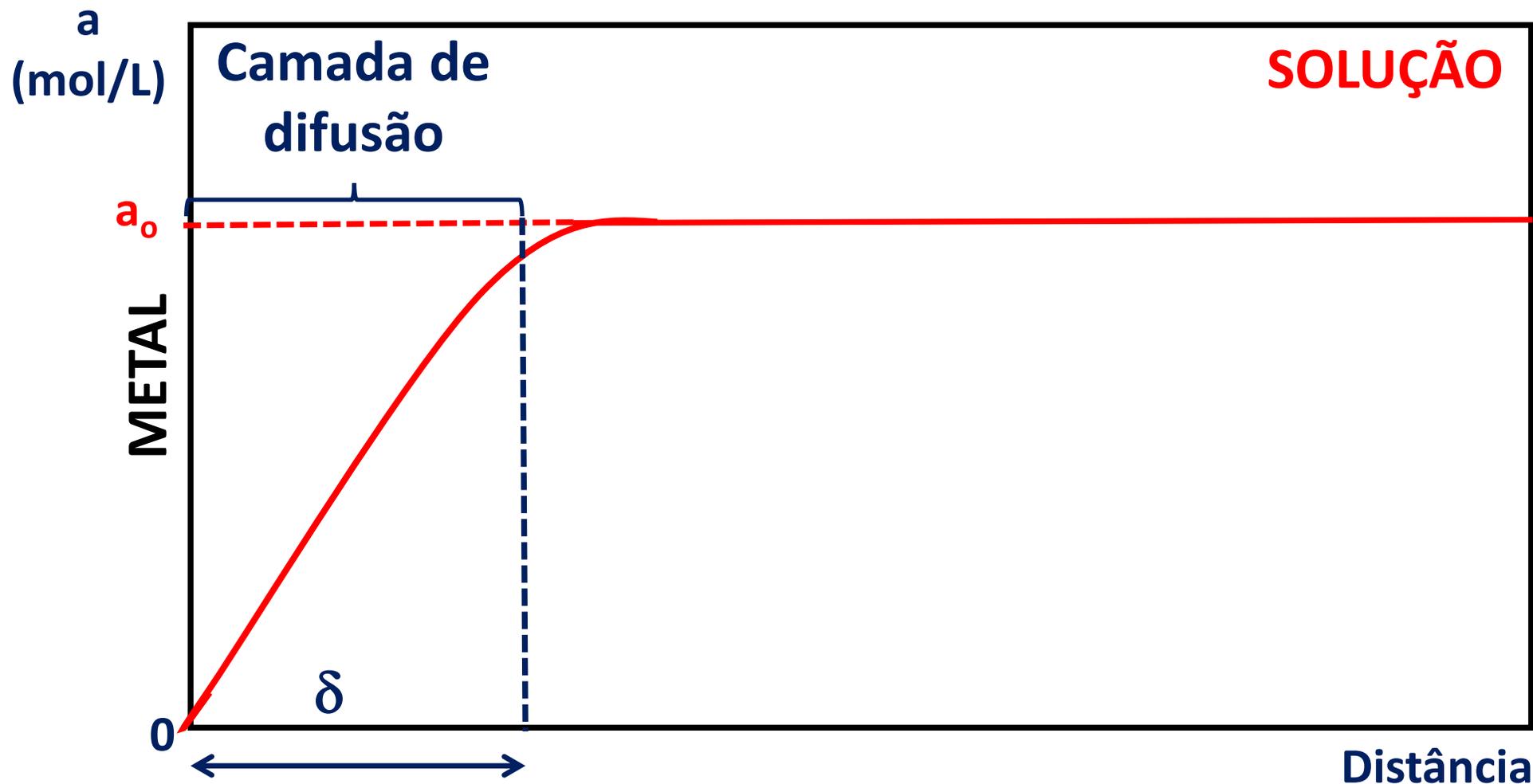
Grande acúmulo de íons na região de interface devido à elevada corrente de oxidação

# POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO – processo catódico



**Aumentando a polarização** do eletrodo o **gradiente de concentração** na camada de difusão ainda **pode aumentar**, **podendo aumentar a velocidade de difusão de espécies até a interface**, e, conseqüentemente, a velocidade da reação na interface.<sup>34</sup>

# POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO – condição limite

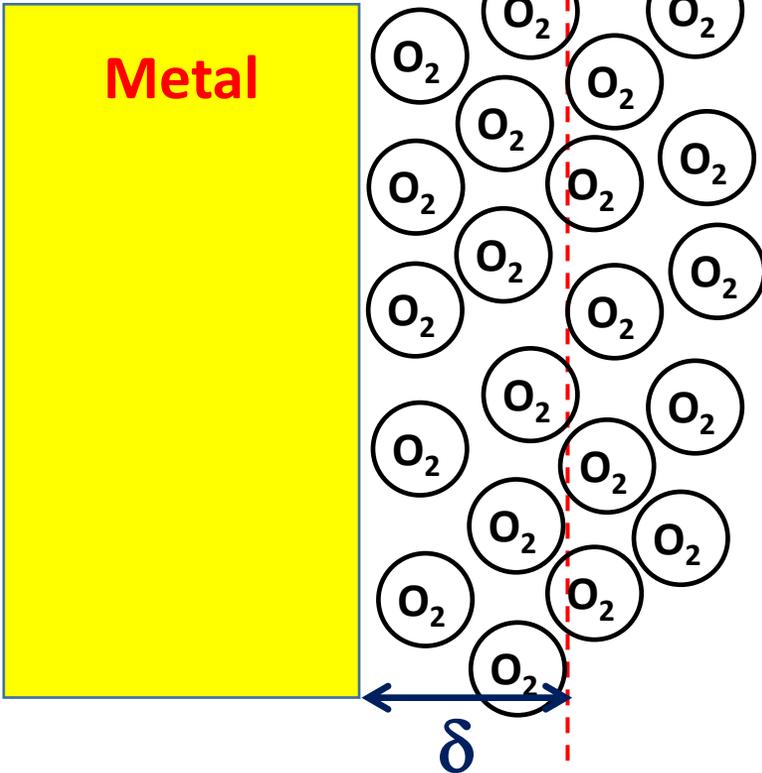


**Aumentando a polarização** do eletrodo a **velocidade de difusão das espécies** na camada não pode ser aumentada, conseqüentemente, a **velocidade da reação interfacial não mais se altera.**

# POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO – representação esquemática

Sobretensões Baixas

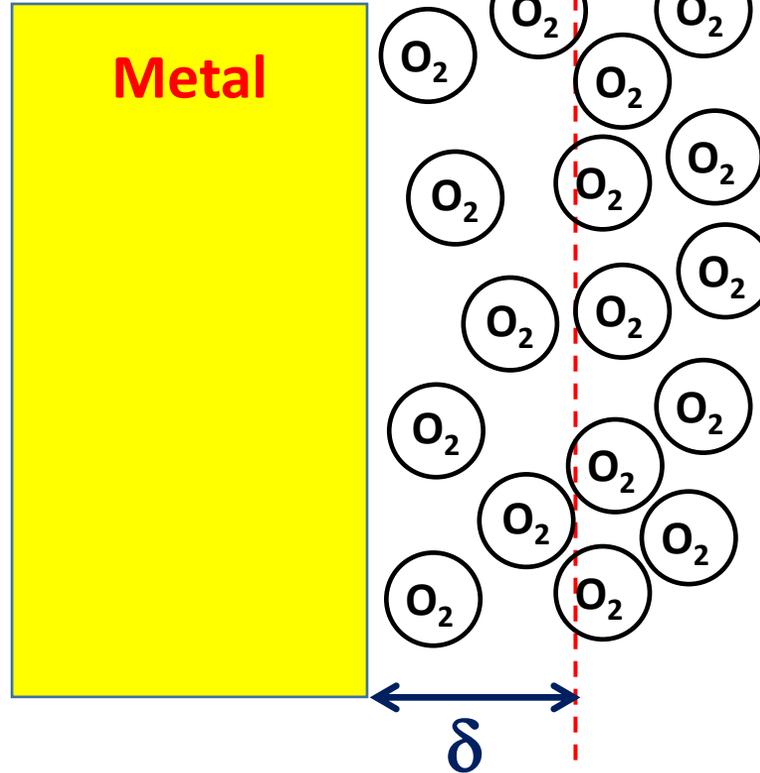
I



Distribuição de moléculas de oxigênio na interface próxima de um catodo – **processo controlado por ativação**

Sobretensões Intermediárias

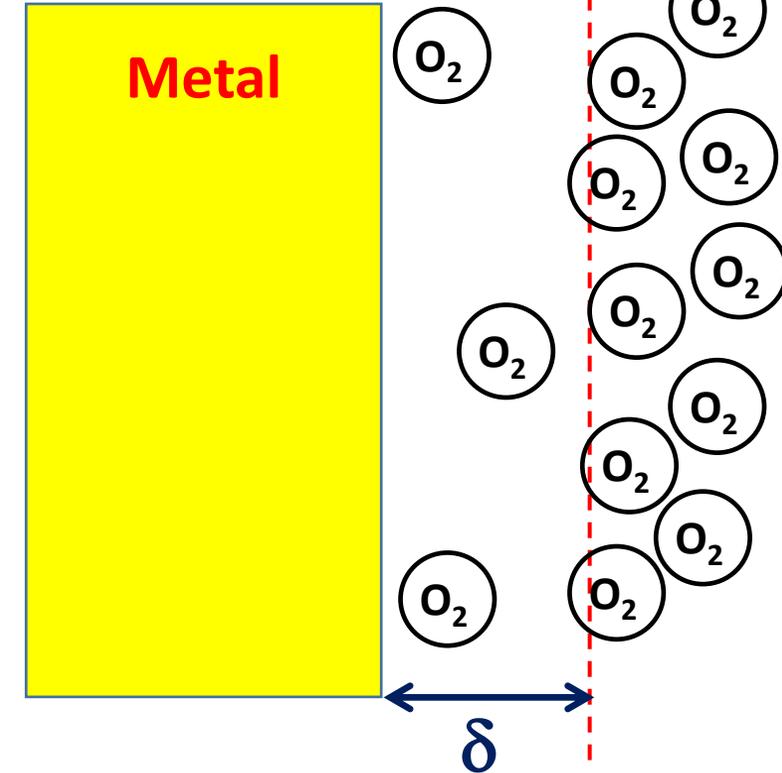
II



Distribuição de moléculas de oxigênio na interface próxima de um catodo – **processo com controle misto**

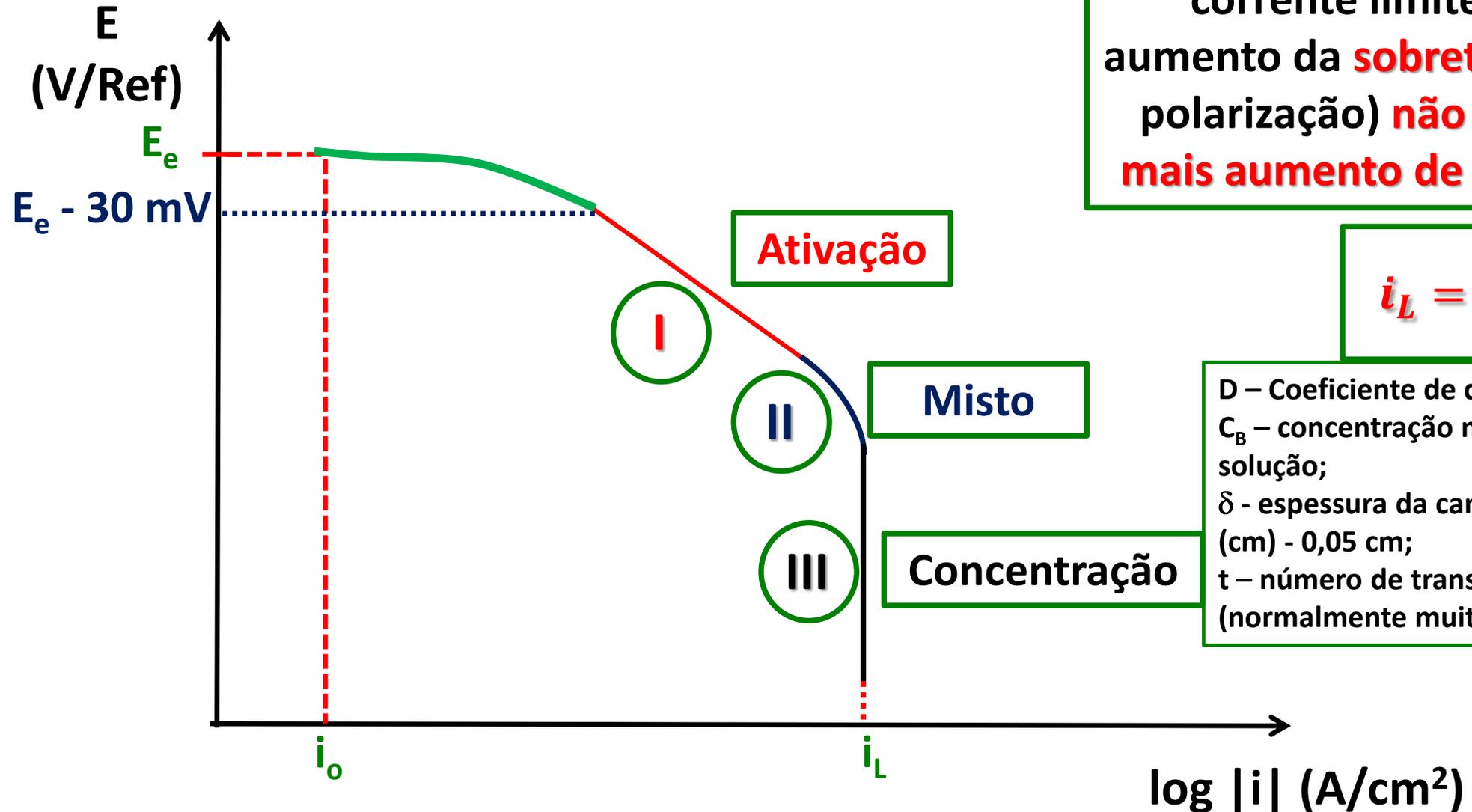
Sobretensões Elevadas

III



Distribuição de moléculas de oxigênio na interface próxima de um catodo – **processo controlado por difusão**<sup>36</sup>

# CURVA DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA - POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

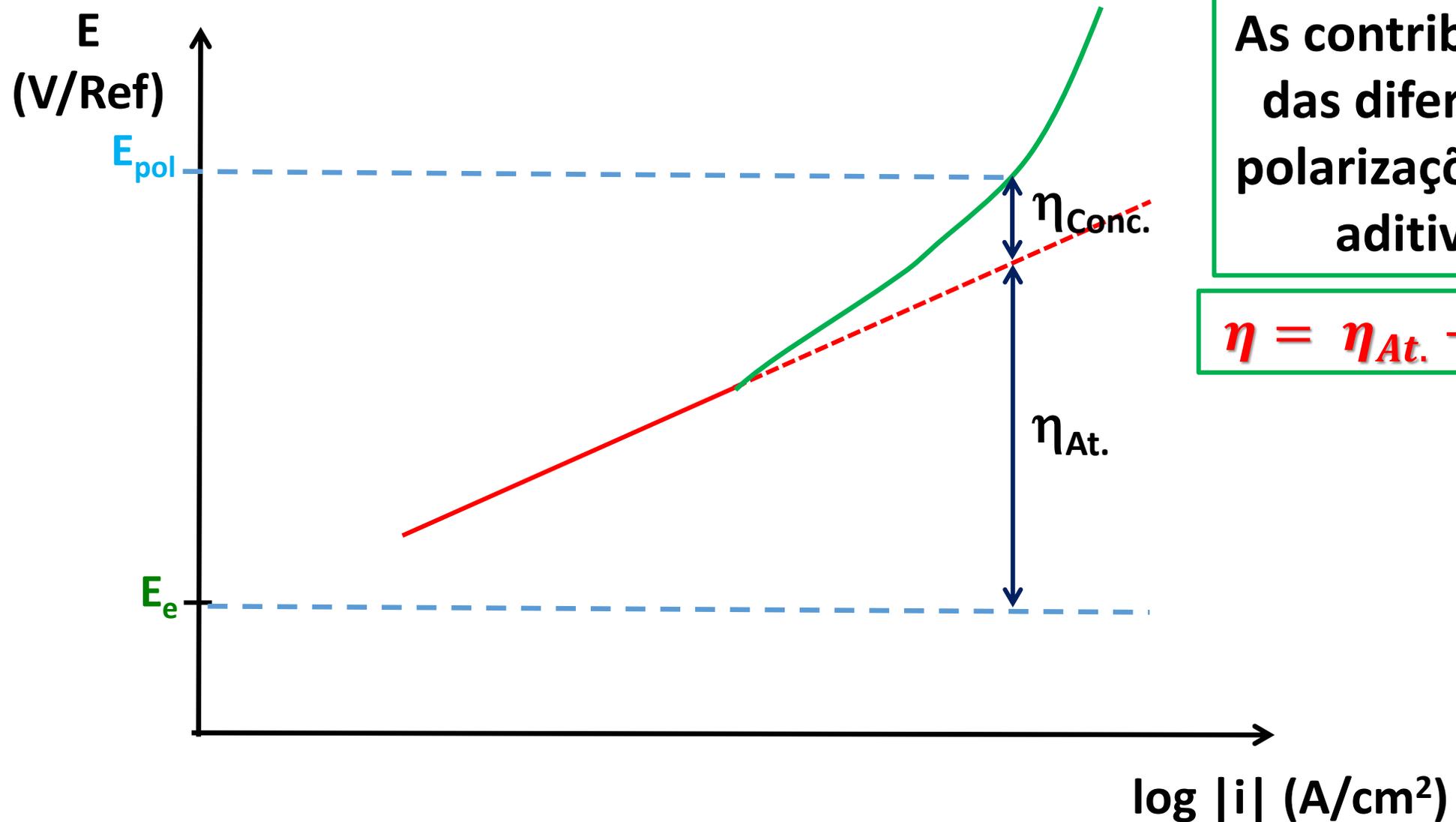


Ao atingir a densidade de corrente limite ( $i_L$ ) o aumento da **sobretensão** (da polarização) **não provoca mais aumento de corrente.**

$$i_L = \frac{DzFC_B}{(1-t)\delta}$$

D – Coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup>/s);  
C<sub>B</sub> – concentração no interior da solução;  
 $\delta$  - espessura da camada de difusão (cm) - 0,05 cm;  
t – número de transporte (normalmente muito pequeno).

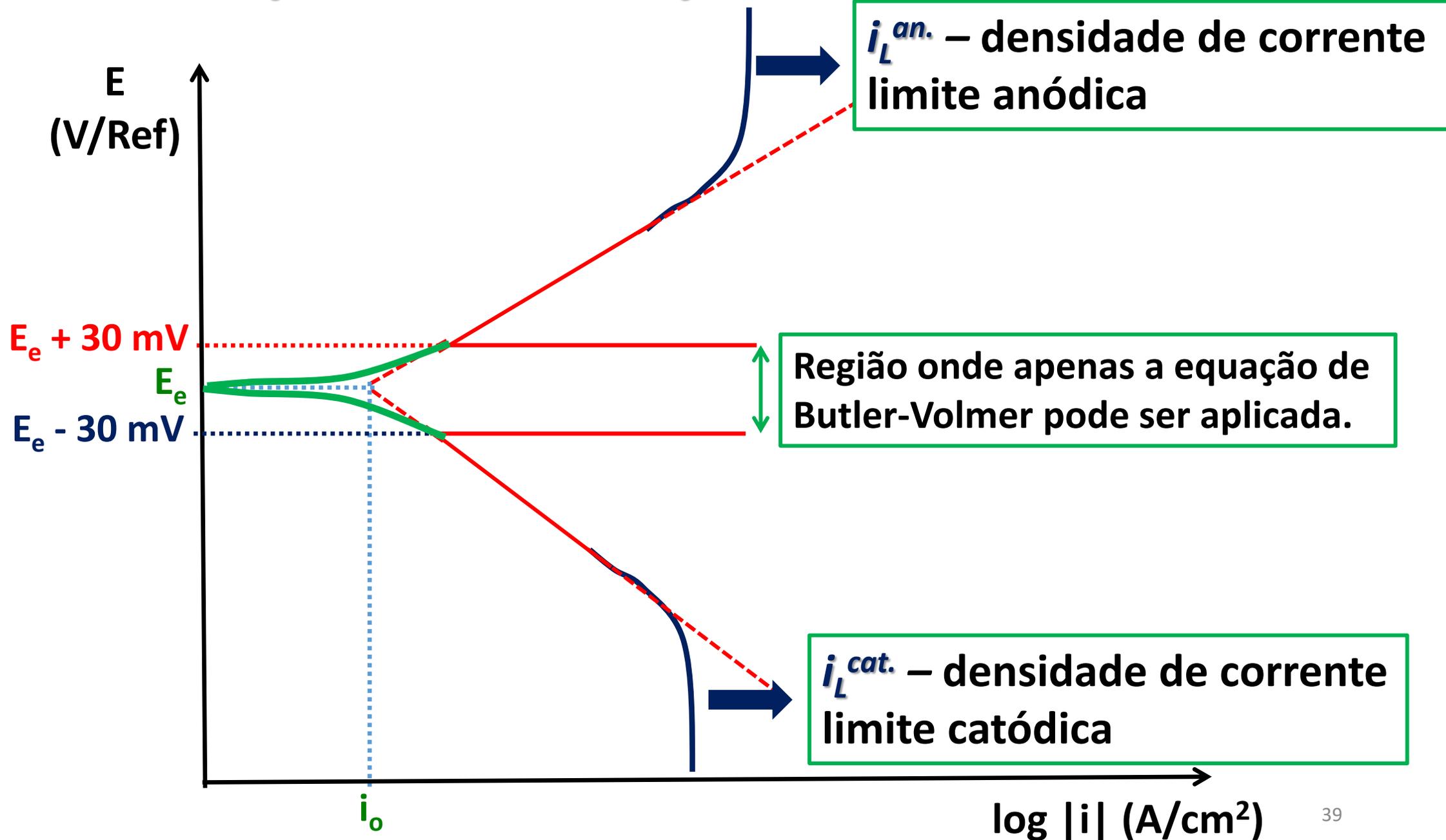
# Curvas de Polarização – Contribuição das sobretensões de ativação e de concentração



As contribuições das diferentes polarizações são aditivas

$$\eta = \eta_{At.} + \eta_{Conc.}$$

# POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO – curvas de polarização



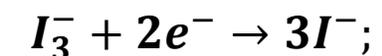
# CÁLCULO DA SOBRETENSÃO DE CONCENTRAÇÃO

$$\eta_c^C = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{i_c}{i_c^L} \right)$$

## FATORES DE QUE DEPENDE A SOBRETENSÃO DE CONCENTRAÇÃO

- **Agitação e velocidade do eletrólito (movimento relativo)** – transporte convectivo afeta a espessura da camada de difusão;
- **Temperatura** – aumenta o transporte de espécies na solução (coeficiente de difusão);
- **Aumento da concentração de íons metálico** - influencia na atividade e também na espessura da camada de difusão;
- **Coeficiente de difusão e número de transporte das espécies envolvidas.**

Influência da velocidade de rotação do eletrodo sobre a espessura da camada de difusão e sobre a densidade de corrente limite.



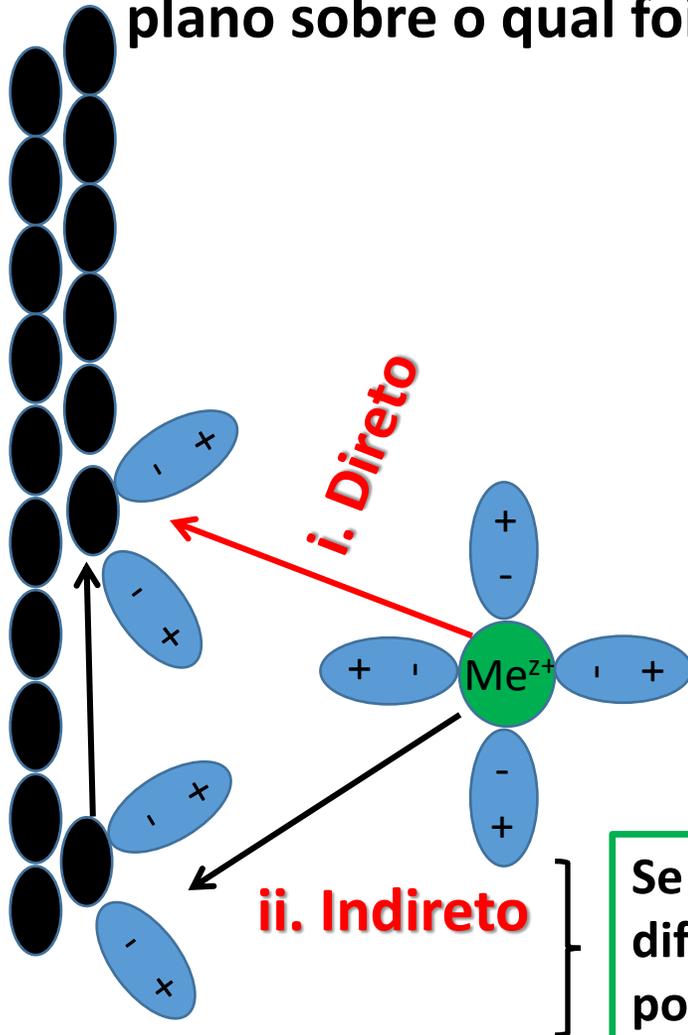
$$[KI_3] = 6,6 \times 10^{-4} M.$$

$$D_{I_3^-} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Condição do eletrodo	Densidade de corrente limite ( $\mu\text{amp.cm}^{-2}$ )	Espessura da camada de difusão ( $\delta$ ) (cm)
Estacionário	28,9	0,05
A 50 rpm	134,1	0,011
A 240 rpm	292,1	0,005 <sub>40</sub>

# POLARIZAÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO

- Gerada em um processo de deposição de um íon metálico:
  - Pode ser **incorporado diretamente** a um plano em crescimento (sítio estável);
  - Pode ser **depositado sobre um sítio ativo** – fica em contato apenas com átomos do plano sobre o qual foi depositado;



## POLARIZAÇÃO DE RESISTÊNCIA

Presença de uma película na superfície (pode ser de óxido ou de gás) que oferece resistência à passagem da corrente anódica ou catódica.

Se esta **cinética** for **lenta** a migração ou difusão superficial do íon descarregado pode **controlar a velocidade** da reação.