

Polarização e cinética de eletrodo

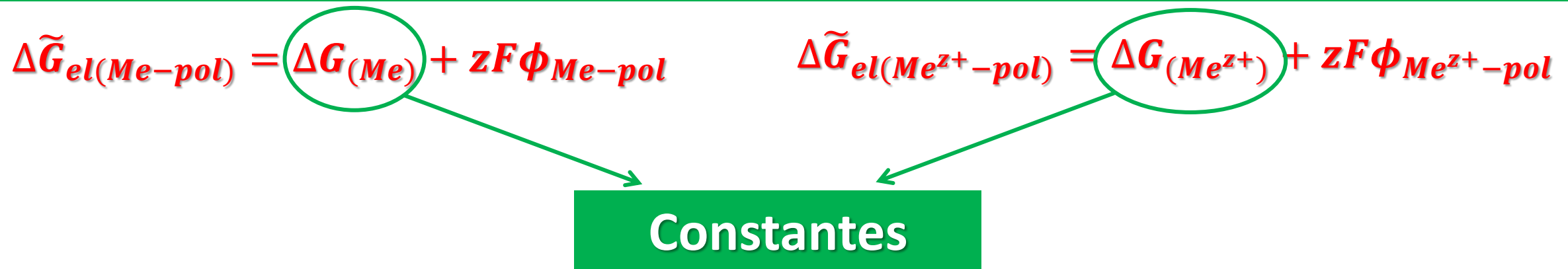
RESUMO DA POLARIZAÇÃO

- ✓ 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 ($E_{pol} \neq E_{eq}$);
- ✓ As **energias livres eletroquímicas** 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 livre eletroquímica**;
- ✓ 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 é **igual à velocidade de consumo/produção** destes pela reação interfacial – o valor do potencial nesta condição depende da cinética do eletrodo.

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) nem na natureza do metal.



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

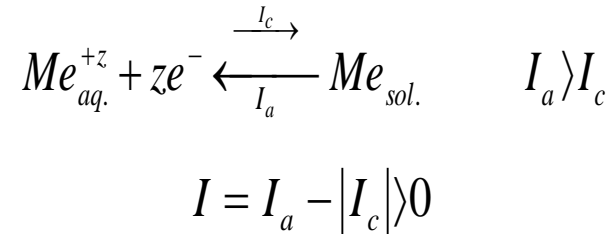
SOBRETENSÃO (η)

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

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

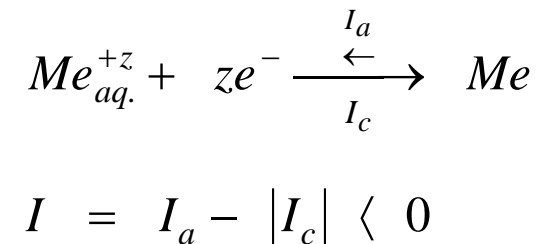
✓ Para um eletrodo polarizado anodicamente: $E_{pol} > E_e$:

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

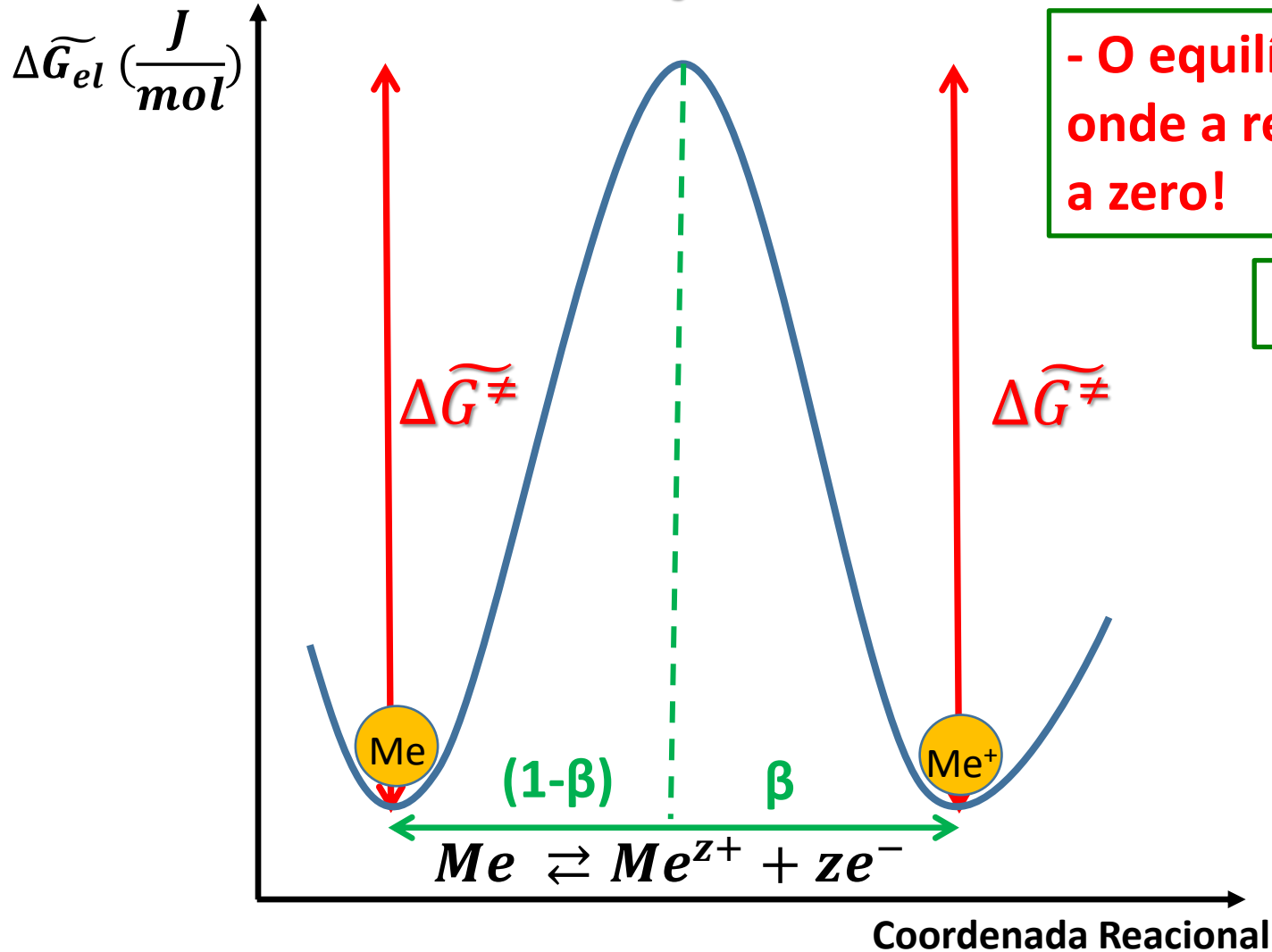


✓ Para um eletrodo polarizado catodicamente: $E_{pol} < E_e$:

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



POLARIZAÇÃO E CINÉTICA DE ELETRODO (ATIVAÇÃO)



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

Para uma reação em uma única etapa

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

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

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

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

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

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

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

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

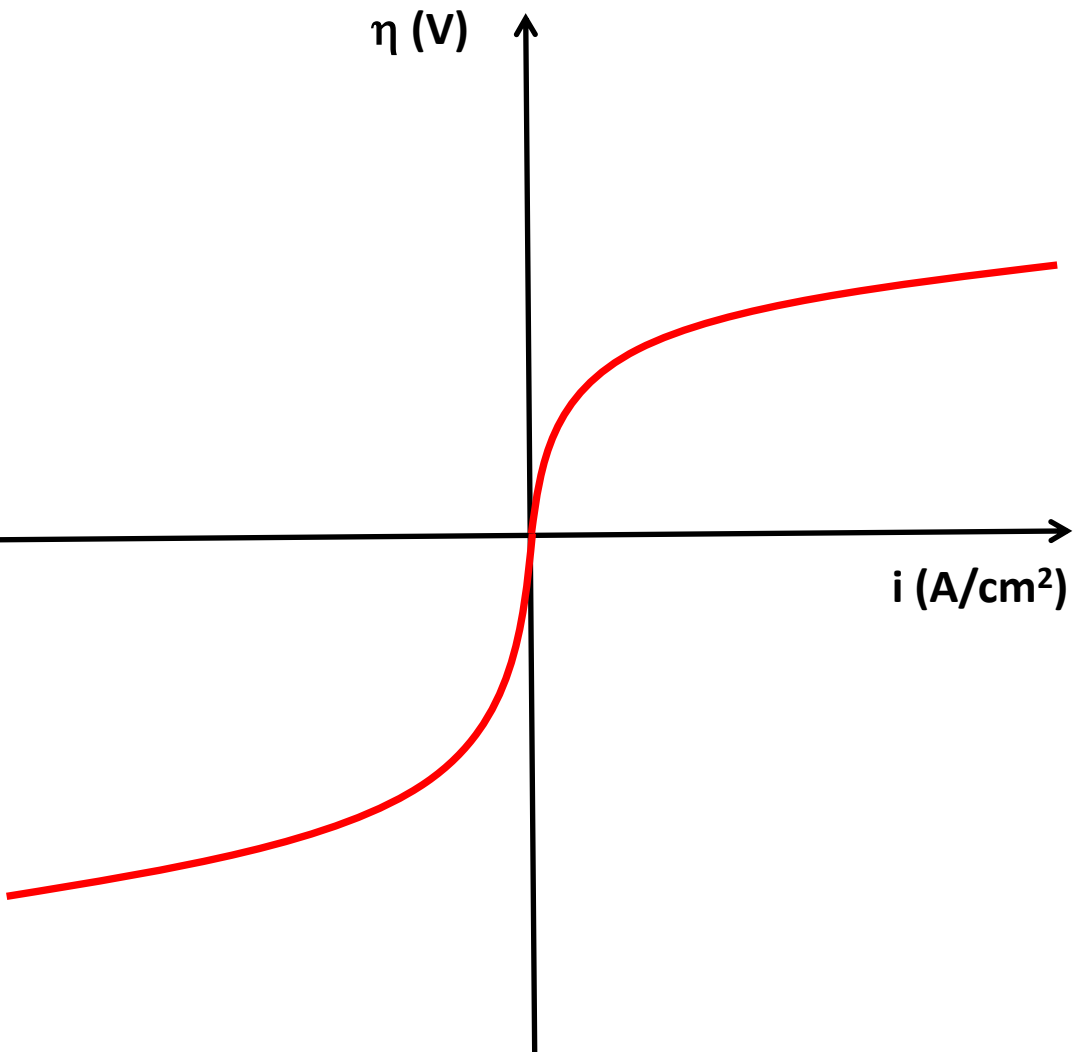
$$\Delta E_{pol} = \eta + \Delta E_e$$

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

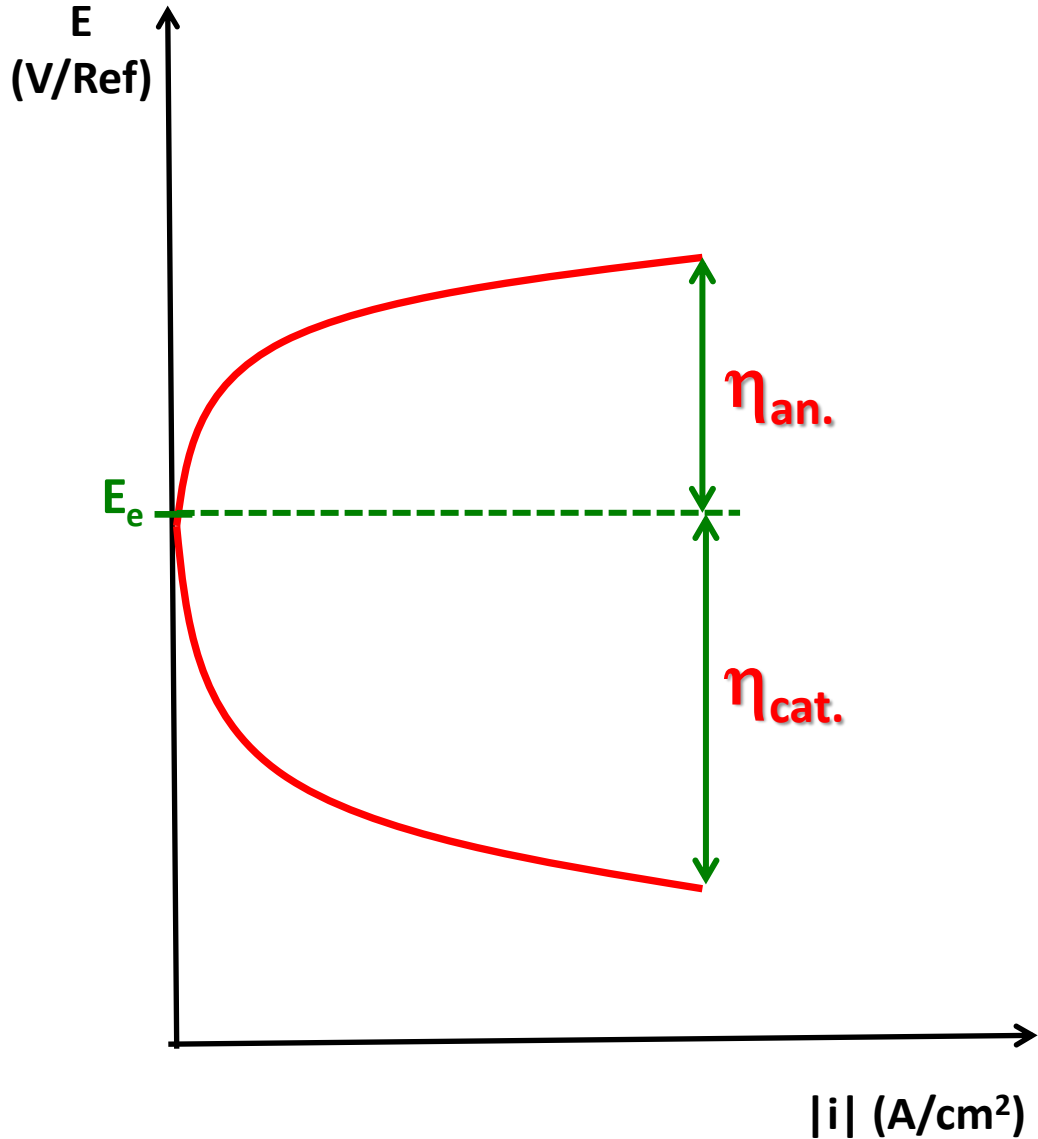
$$i = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right)} - e^{-\left(\frac{\beta zF\eta}{RT}\right)} \right\}$$

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

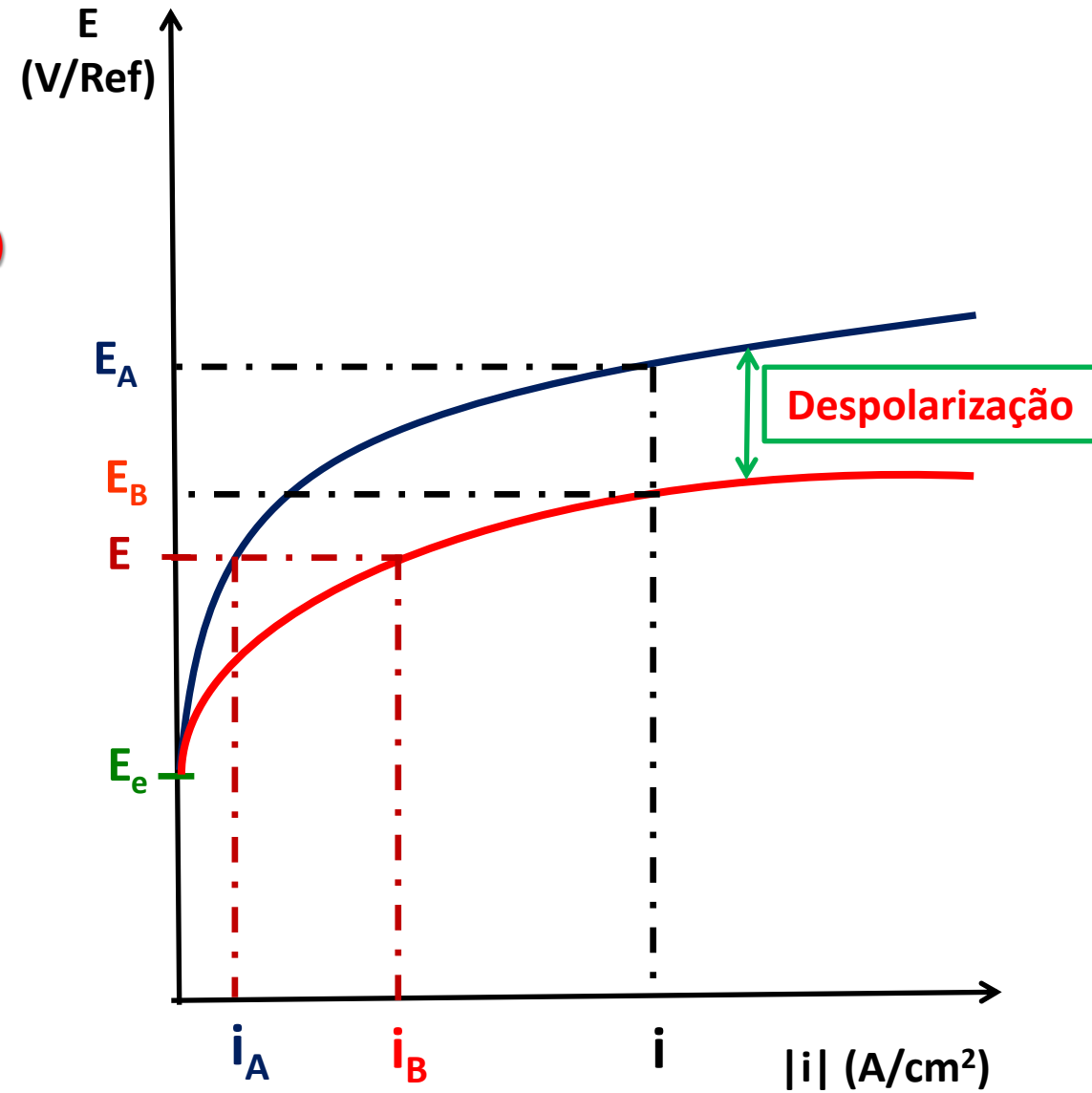
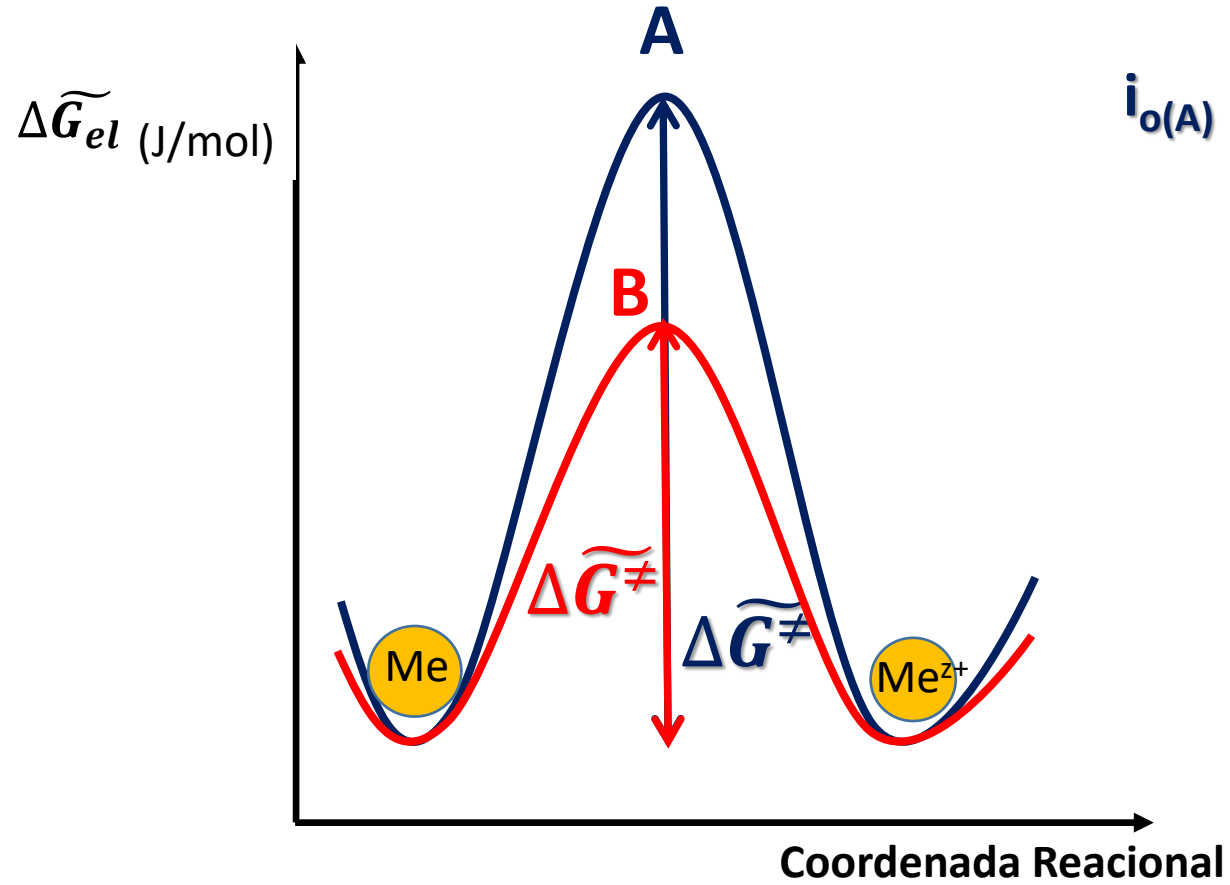
CURVAS DE POLARIZAÇÃO OU CURVAS "CORRENTE vs TENSÃO" - ATIVAÇÃO



OU



CURVAS DE POLARIZAÇÃO E A CINÉTICA NO EQUILÍBRIO (i_o)



POLARIZAÇÃO DE ATIVAÇÃO E CINÉTICA DE ELETRODO – EQUAÇÃO DE TAFEL

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

POLARIZAÇÃO DE ATIVAÇÃO E CINÉTICA DE ELETRODO – EQUAÇÃO DE TAFEL

- ✓ Para **sobretensões elevadas** – a equação de Tafel define uma **dependência linear** entre a sobretensão (diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio) e o logaritmo da corrente.

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

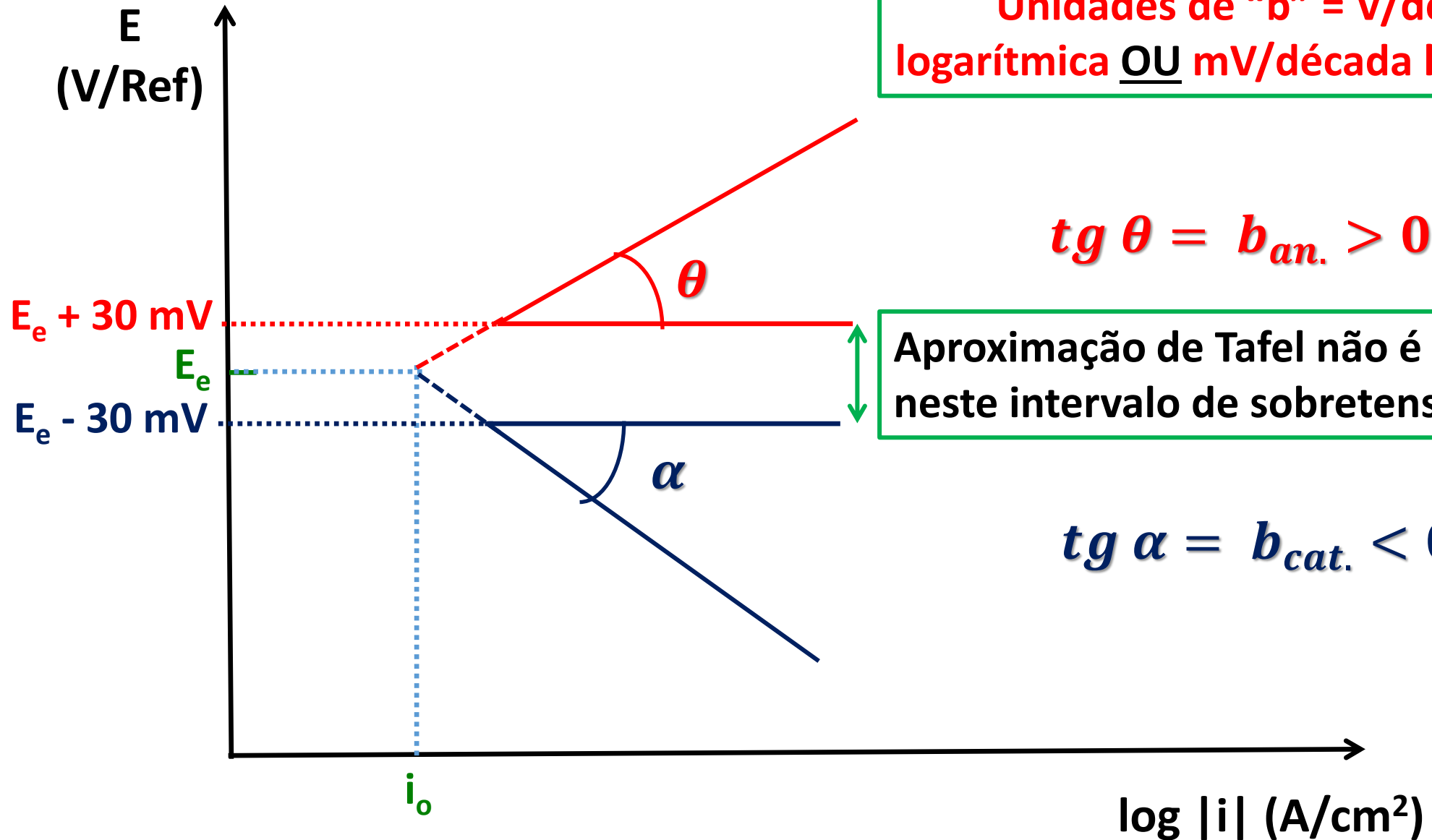
$$\eta_{an.} = b_{an.} \log \frac{i_{an.}}{i_o}$$

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

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

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

CURVAS DE POLARIZAÇÃO - REPRESENTAÇÃO DE TAFEL



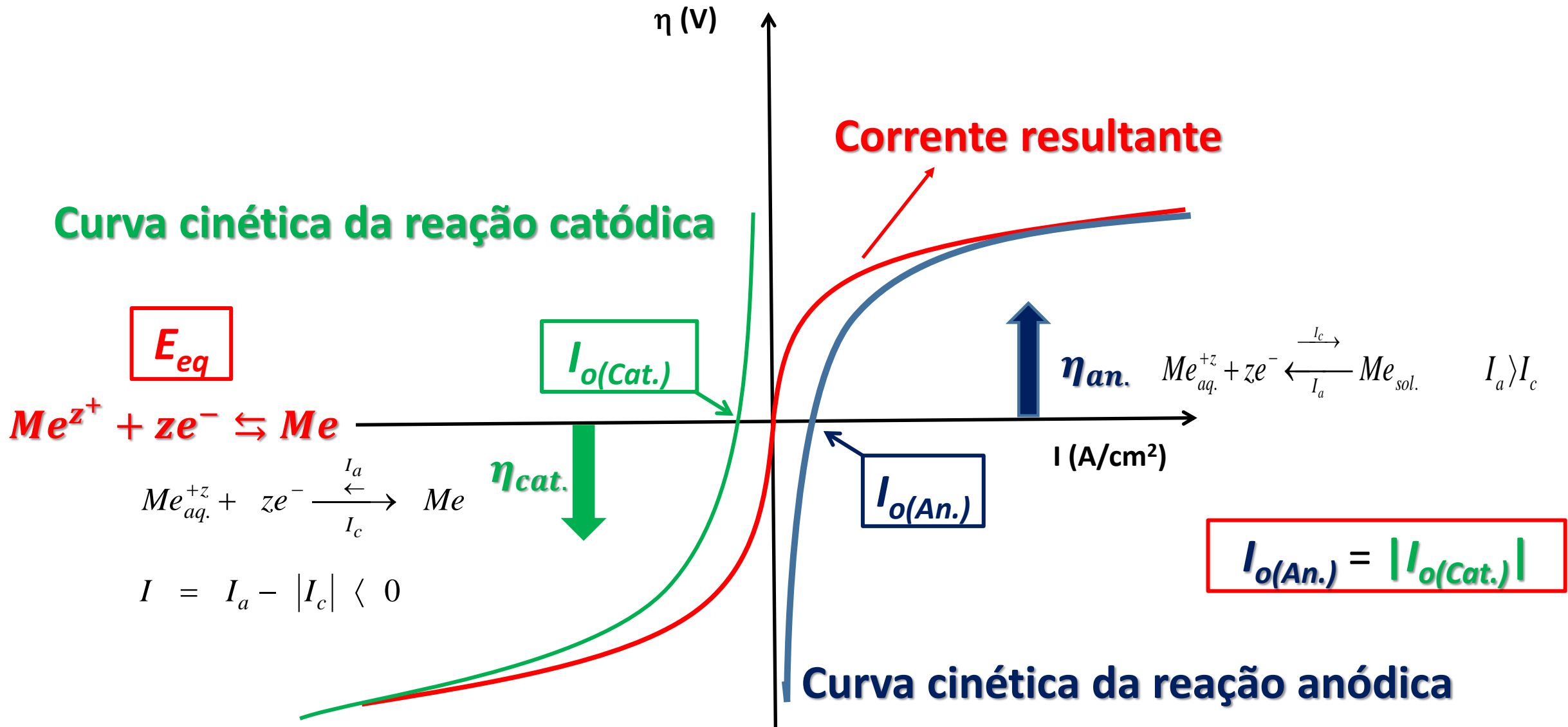
Unidades de "b" = V/década
logarítmica OU mV/década logarítmica

$$tg \theta = b_{an.} > 0$$

Aproximação de Tafel não é válida
neste intervalo de sobretensão!!!!

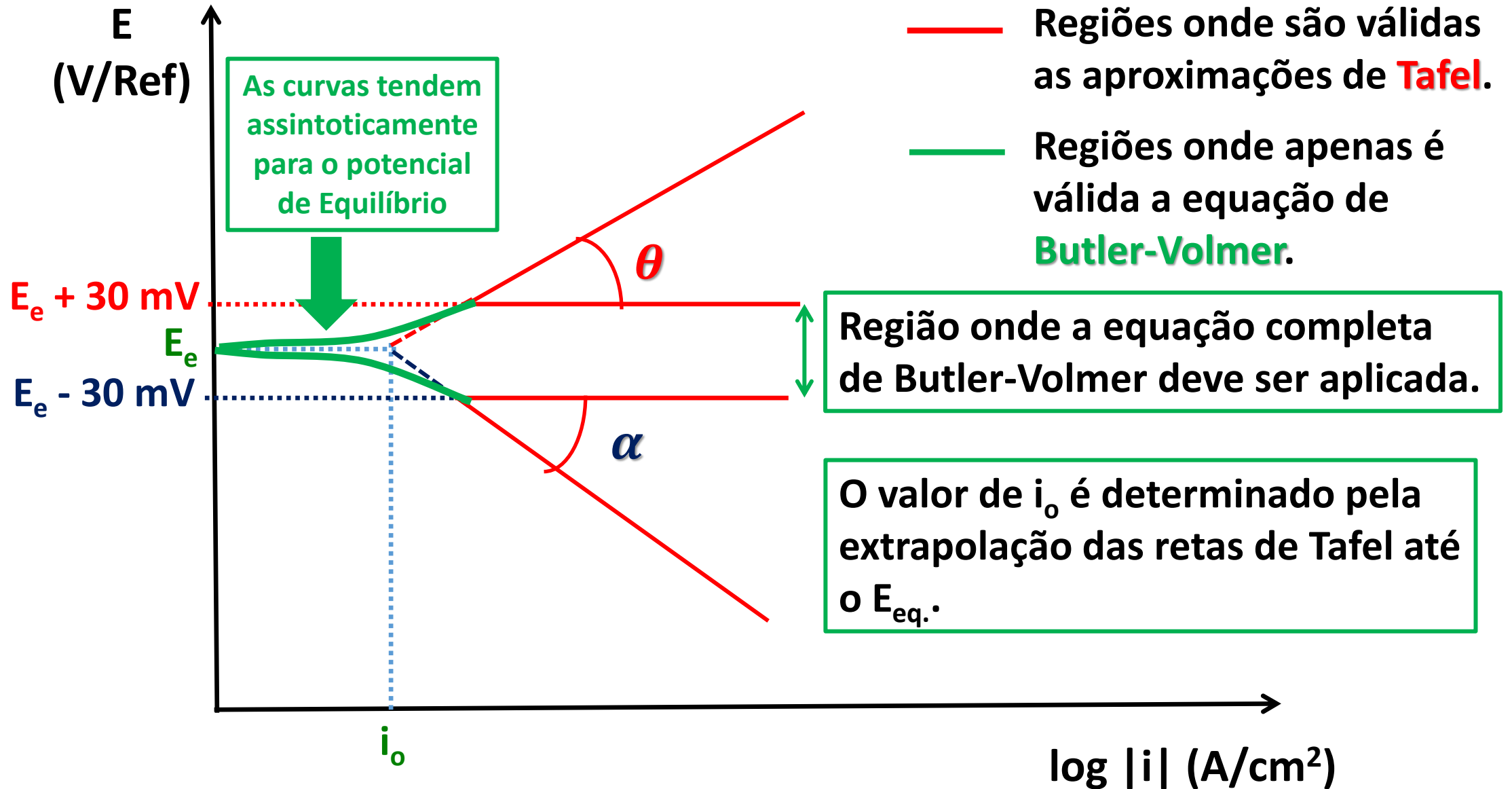
$$tg \alpha = b_{cat.} < 0$$

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

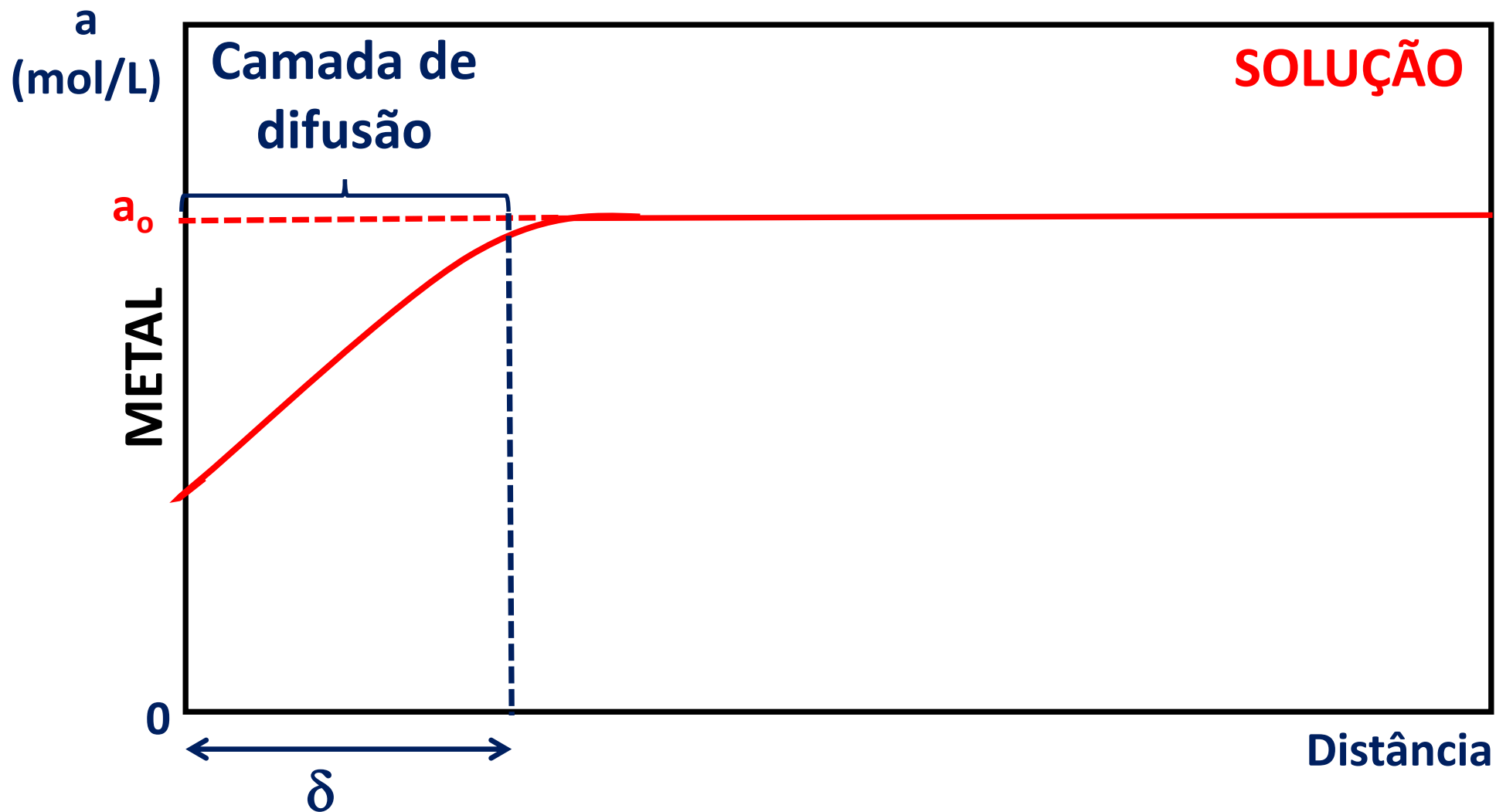
✓ Dissolução anódica muito rápida:

- 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 com íons metálicos solvatados** – controle cinético pela **difusão destes íons** da região de interface **para o interior da solução**.

✓ Reação de redução muito rápida:

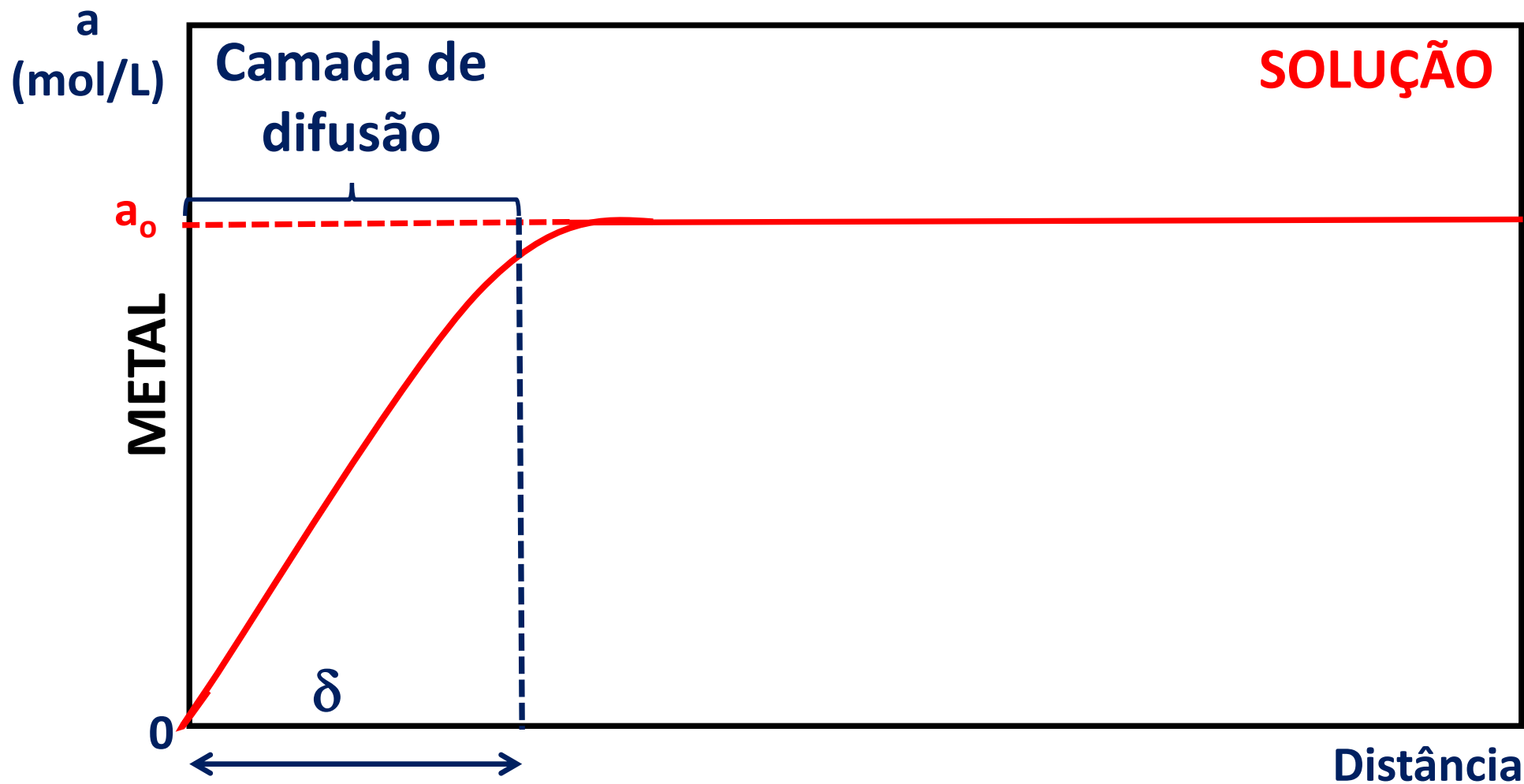
- A concentração do **reagente catódico** torna-se **virtualmente nula** na região de interface;

POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO



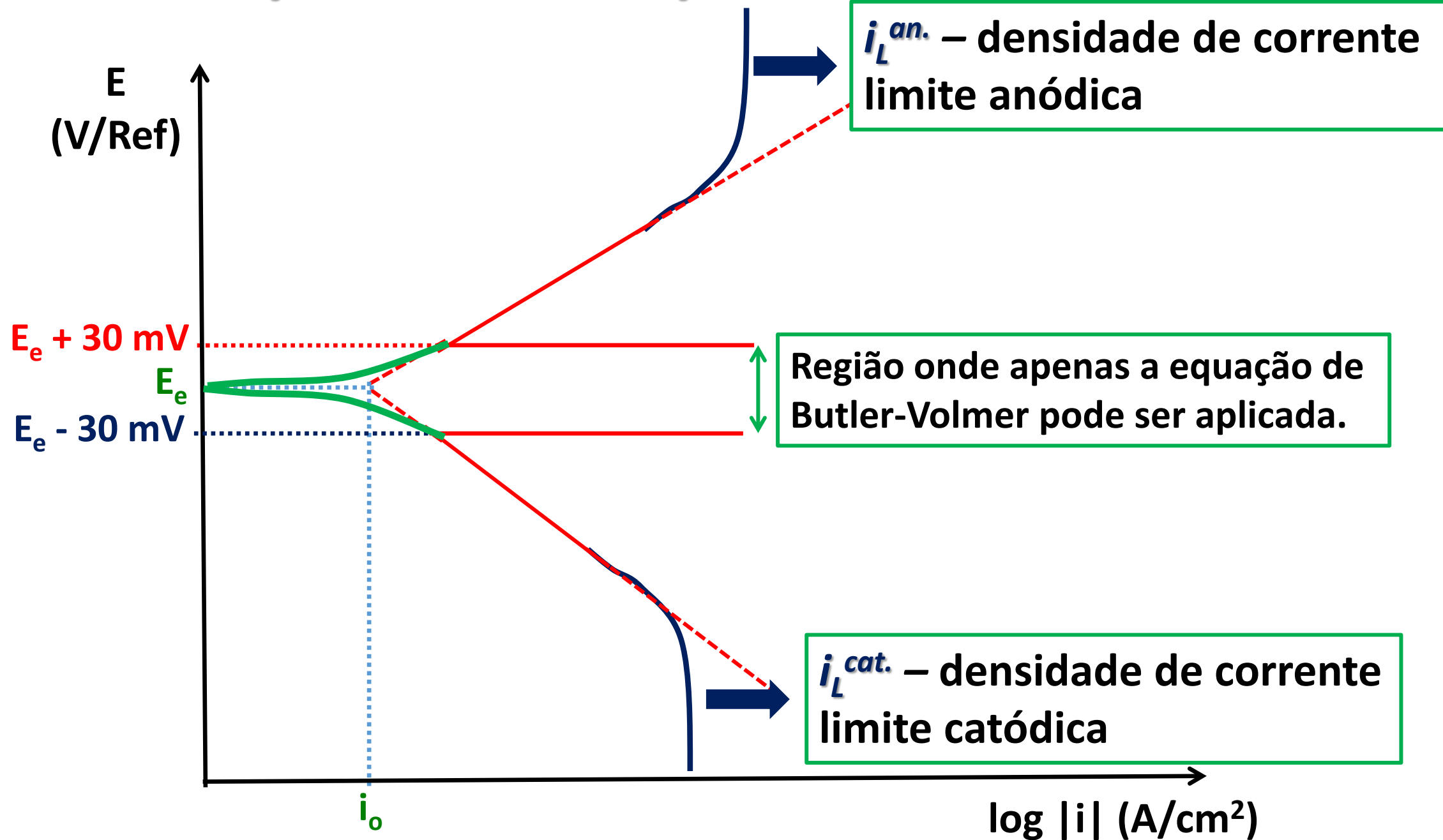
Aumentando a polarização do eletrodo o gradiente de concentração na camada de difusão ainda pode aumentar, aumentando a velocidade de reação na interface.

POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO – condição limite

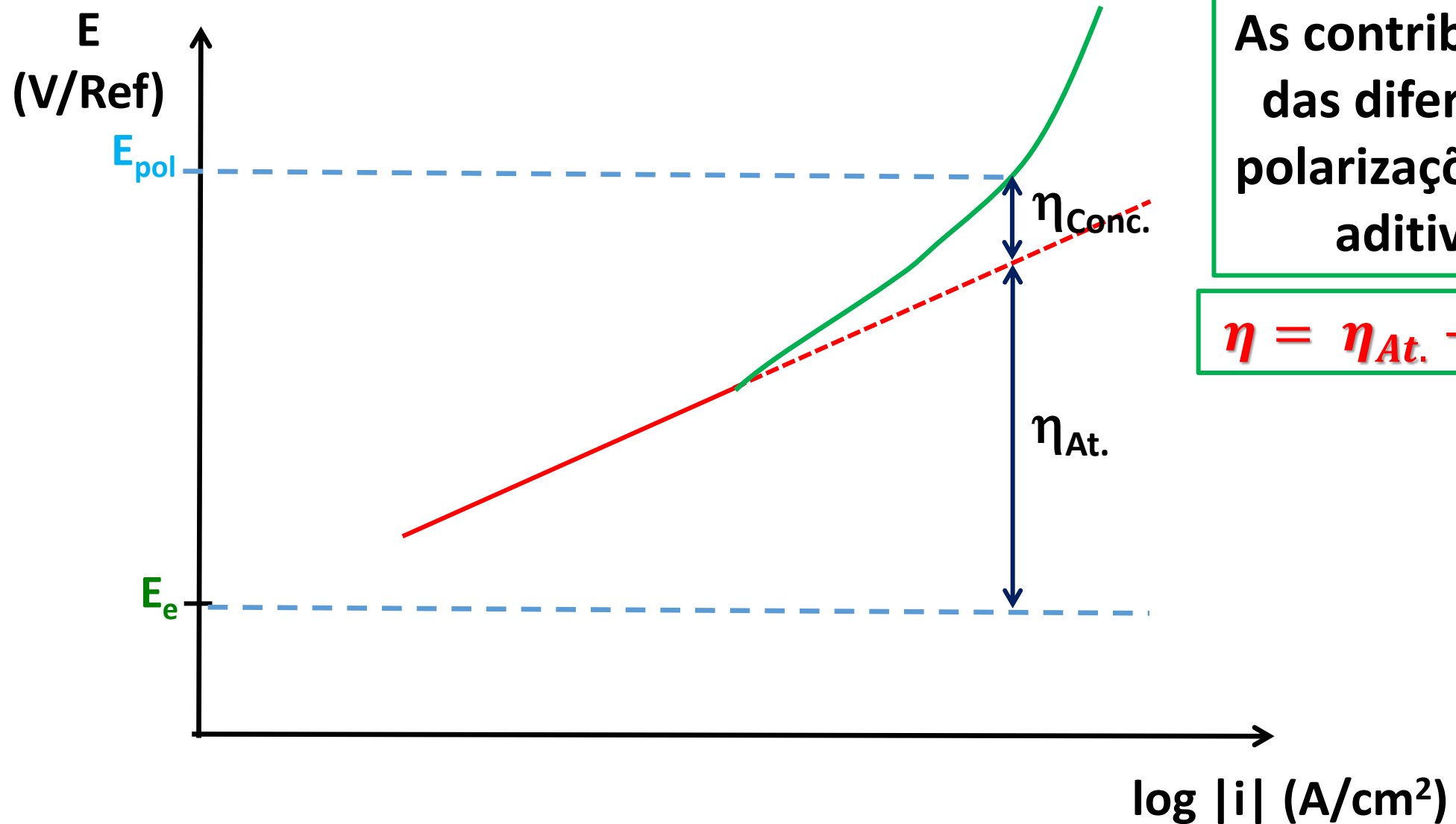


Aumentando a polarização do eletrodo a **velocidade de difusão das espécies** na camada não pode ser aumentada, conseqüentemente, a **velocidade da reação interfacial não mais se altera.**

POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO – curvas de polarização



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

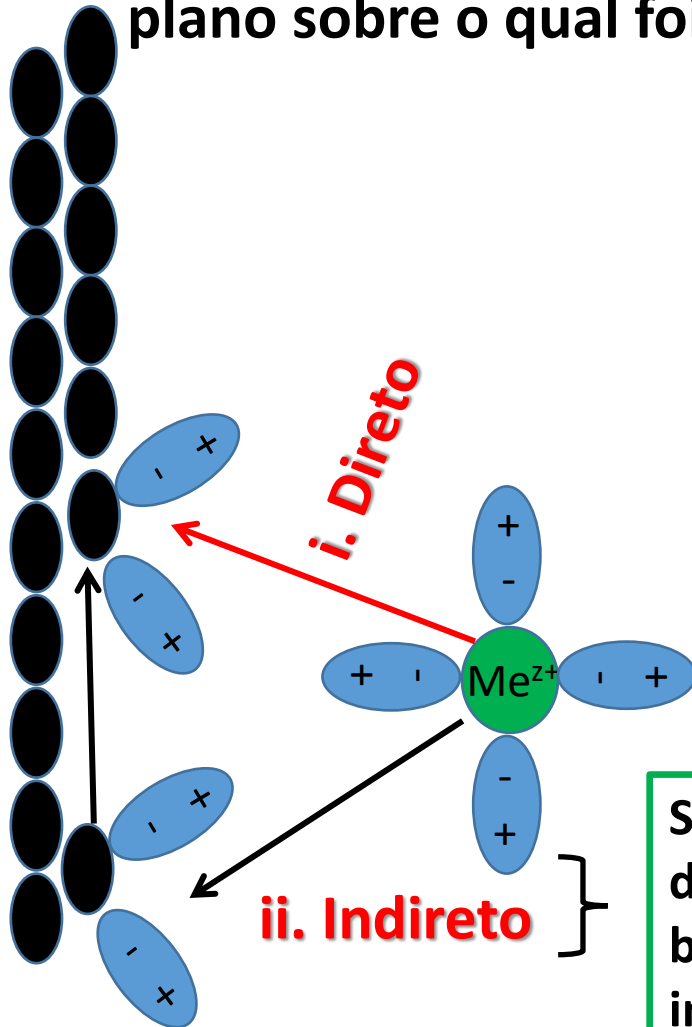


As contribuições das diferentes polarizações são aditivas

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

POLARIZAÇÃO DE 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. A superfície fica bloqueada para a deposição de novos íons até que os íons depositados se incorporem a um plano em crescimento.