

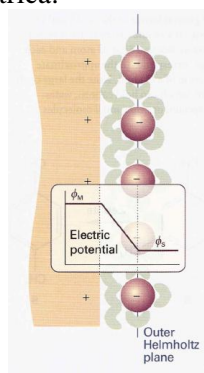
# CINÉTICA ELETROQUÍMICA

Prof. Harley P. Martins Filho

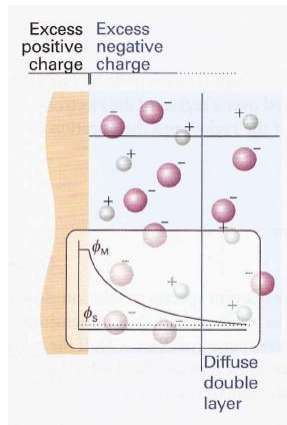
- A interface eletrodo-solução

Quando um eletrodo metálico é mergulhado em água ou uma solução de eletrólitos, ele adquire carga, ou por oxi-redução ou por adsorção preferencial de um dos íons da solução. Íons de carga oposta ao eletrodo tendem então a se aglomerar perto da superfície → formação de uma dupla camada elétrica.

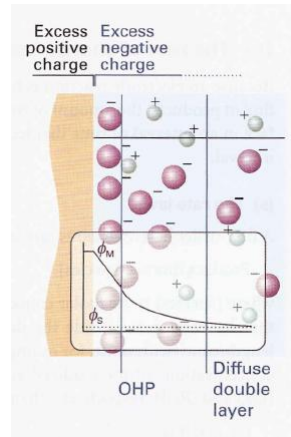
Modelo da dupla camada de Helmholtz: contra-íons solvatados formam uma camada rígida a uma distância fixa da superfície do metal.



Modelo de Gouy-Chapman da dupla camada difusa: agitação térmica não deixa a camada de contra-íons ficar rígida.



Modelo de Stern: há uma camada rígida de contra-íons mais uma camada difusa com concentração decrescente.



Devido ao acúmulo de carga no eletrodo, o seu potencial elétrico fica diferente do potencial elétrico da solução. Além disso, o potencial do eletrodo pode ser adicionalmente alterado em condições de operação por uma fonte externa. Se o potencial resultante no seio do eletrodo é  $\phi_M$  (**potencial Galvani do eletrodo**) e o do seio da solução é  $\phi_S$  (**potencial Galvani da solução**) a diferença de potencial Galvani  $\Delta\phi$  é definida como

$$\Delta\phi = \phi_M - \phi_S$$

O potencial do eletrodo  $E$  não é exatamente o potencial galvani  $\phi_M$  do eletrodo (que não é mensurável), mas pode-se mostrar que  $E$  e  $\Delta\phi$  diferem por uma constante:

$$E = \Delta\phi + C \quad (1)$$

- A velocidade da transferência de carga

➤ As leis da cinética nos eletrodos

Medida da velocidade: **densidade de corrente  $j$** .

O fluxo de produtos (quantidade produzida (mol) por unidade de área (m<sup>2</sup>) por unidade de tempo (s)) é dado por

$$\text{Fluxo de produtos} = v = k[\text{espécie ativa}]$$

No eletrodo acontecem simultaneamente as reações de oxidação da forma reduzida (Red) e redução da forma oxidada (Ox):

$$\begin{aligned} v_{\text{Ox}} &= k_c[\text{Ox}] \\ v_{\text{Red}} &= k_a[\text{Red}] \end{aligned}$$

Se cada íon Ox for reduzido com  $v$  elétrons,

$$\text{nº de mols de } e^- \text{ saindo por m}^2 \text{ por s} = v \times v_{\text{Ox}}$$

$$\text{nº de } e^- \text{ saindo por m}^2 \text{ por s} = N_A v v_{\text{Ox}}$$

$$\text{Carga elétrica saindo por m}^2 \text{ por s} = j_c = e N_A v v_{\text{Ox}} = F v v_{\text{Ox}}$$

A **densidade de corrente  $j$**  no eletrodo é a quantidade de carga transferida por área por tempo.

$$\text{Densidade de corrente catódica} = j_c = F v k_c[\text{Ox}]$$

$$\text{Densidade de corrente anódica} = j_a = F v k_a[\text{Red}]$$

$$\rightarrow \text{Densidade de corrente líquida: } j = j_a - j_c = F v k_a[\text{Red}] - F v k_c[\text{Ox}]$$

Definida deste modo, se  $j > 0$  a corrente é anódica

➤ A energia de Gibbs de ativação

Redução ou oxidação de íon em solução → dessolvatação, migração através da dupla camada elétrica, troca eletrônica e reajuste da esfera de hidratação. Se espécie está no eletrodo → migração através da dupla camada elétrica e ganho de esfera de hidratação. Os processos são portanto ativados:

$$k = B e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

$\Delta G^\ddagger$  = energia de ativação de Gibbs

$B$  = constante com unidades de  $k$

$$\begin{aligned} \rightarrow j &= F \nu B_a [\text{Red}] e^{-\Delta G_a^\ddagger / RT} - F \nu B_c [\text{Ox}] e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT} \\ &= C_a e^{-\Delta G_a^\ddagger / RT} - C_c e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT} \end{aligned} \quad (2)$$

Perfil de  $G_m$  contra coordenada de reação para o processo catódico em eletrodo **sem dupla camada** em que um íon monovalente Ox sofre redução.

Aumento da energia livre de um cátion de carga +1 ( $q = e$ ) em um ponto dentro da dupla camada:

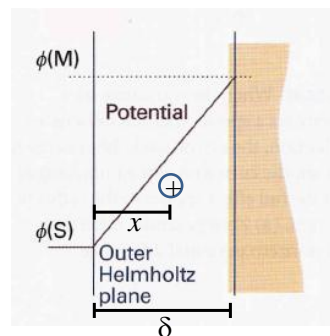
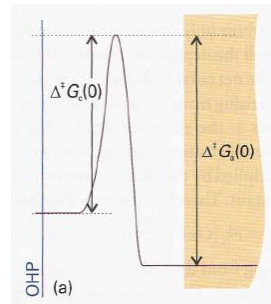
Se o potencial elétrico aumenta linearmente com a posição,

Posição    Aumento em  $G$

$$\delta \rightarrow e\Delta\phi$$

$$x \rightarrow \Delta G(x)$$

$$\rightarrow \Delta G(x) = \frac{x e \Delta \phi}{\delta} = f e \Delta \phi$$



onde  $f$  é a fração de dupla camada percorrida em  $x$ .

Para um mol de cátions na posição  $x$ :

$$\Delta G_m(x) = N_A f e \Delta \phi = f F \Delta \phi$$

Se na posição do máximo da curva de  $G_m$  as partículas percorrem uma fração  $\alpha$  da dupla camada, o máximo de  $G_m$  aumentará portanto em  $\Delta G_m = \alpha F \Delta \phi$ .

No fim da curva (superfície do eletrodo) as partículas terão percorrido a fração inteira 1 da dupla camada. O valor de  $G_m$  aumentará então em  $\Delta G_m = F \Delta \phi$ .

A energia livre de ativação catódica aumenta pelo fator  $\alpha F \Delta \phi$ :

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_c^\ddagger(0) + \alpha F \Delta \phi$$

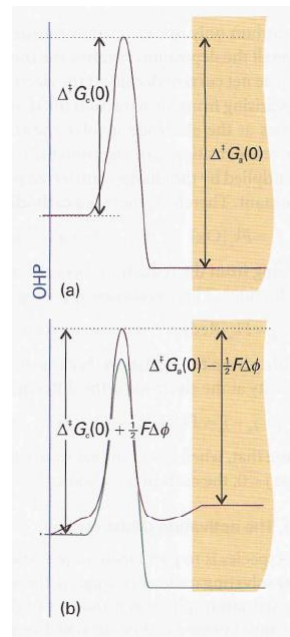
$\alpha$  é o **coeficiente de transferência** (entre 0 e 1), assumindo frequentemente valor em torno de 0,5.

Se potencial  $E$  do eletrodo aumenta ( $\Delta \phi$  maior),  $\Delta G_c^\ddagger$  aumenta  $\rightarrow$  reação catódica fica mais lenta.

A energia de ativação anódica é calculada como

$$\begin{aligned} \Delta G_a^\ddagger &= \Delta G_a^\ddagger(0) + \alpha F \Delta \phi - F \Delta \phi \\ &= \Delta G_a^\ddagger(0) - (1 - \alpha) F \Delta \phi \end{aligned}$$

Se potencial  $E$  do eletrodo aumenta ( $\Delta \phi$  maior),  $\Delta G_a^\ddagger$  diminui  $\rightarrow$  reação anódica fica mais rápida.



Substituindo as duas energias de ativação na equação (2):

$$\begin{aligned} j &= C_a e^{-\left(\Delta G_a^\ddagger(0) - (1-\alpha)F\Delta\phi\right)/RT} - C_c e^{-\left(\Delta G_c^\ddagger(0) + \alpha F\Delta\phi\right)/RT} \\ &= C_a e^{-\Delta G_a^\ddagger(0)/RT} e^{(1-\alpha)F\Delta\phi/RT} - C_c e^{-\Delta G_c^\ddagger(0)/RT} e^{-\alpha F\Delta\phi/RT} \end{aligned}$$

Definindo  $f = F/RT$  e incluindo exponenciais com  $\Delta G^\ddagger(0)$  nas constantes:

$$j = C'_a e^{(1-\alpha)f\Delta\phi} - C'_c e^{-\alpha f\Delta\phi} \quad (3)$$

Considerando que  $E = \Delta\phi + C \rightarrow \Delta\phi = E - C$ ,

$$\begin{aligned} j &= C'_a e^{(1-\alpha)f(E-C)} - C'_c e^{-\alpha f(E-C)} = C'_a e^{(1-\alpha)fE} e^{-(1-\alpha)fC} - C'_c e^{-\alpha fE} e^{\alpha fC} \\ &= C''_a e^{(1-\alpha)fE} - C''_c e^{-\alpha fE} \end{aligned} \quad (4)$$

Com o eletrodo em operação, seu potencial  $E$  é ajustado em um valor diferente do potencial de corrente nula  $E_{cn}$ , aparecendo uma **sobretensão**  $\eta$ :

$$E = E_{cn} + \eta$$

A equação (4) fica então na forma

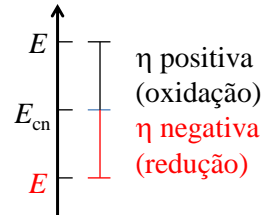
$$j = C''_a e^{(1-\alpha)f(E_{cn}+\eta)} - C''_c e^{-\alpha f(E_{cn}+\eta)} = C''_a e^{(1-\alpha)fE_{cn}} e^{(1-\alpha)f\eta} - C''_c e^{-\alpha fE_{cn}} e^{-\alpha f\eta}$$

Se [Ox] e [Red] são mantidas constantes,  $E_{cn}$  é constante.

$$\rightarrow j = C'''_a e^{(1-\alpha)f\eta} - C'''_c e^{-\alpha f\eta} \quad (5)$$

Com o eletrodo equilibrado contra um potencial externo ( $E = E_{cn}$ ), não há corrente líquida e a sobretensão é nula:

$$j = 0 = C'''_a e^{(1-\alpha)f0} - C'''_c e^{-\alpha f0} = C'''_a - C'''_c$$



Nesta situação, densidades de corrente anódica (primeiro termo à direita) e catódica (segundo termo à direita) são iguais, assumindo o valor  $j_0$ , a **densidade de corrente de troca**.

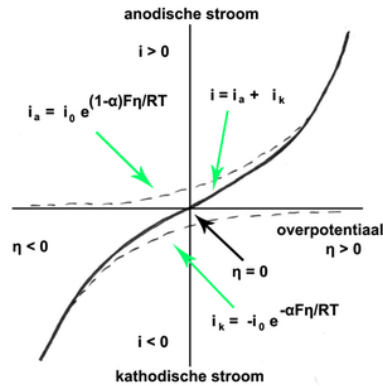
$$C_a''' = C_c''' = j_0$$

Introduzindo a definição de  $j_0$  na equação geral (5), temos

$$j = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta} - j_0 e^{-\alpha f\eta}$$

→ **Equação de Butler-Volmer:**

$$j = j_0 \left\{ e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta} \right\}$$



Atkins e de Paula, 7a edição, exercício 29.15(a):

**29.14 (b)** A densidade de corrente de troca no eletrodo  $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$  é de  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . O potencial padrão do eletrodo é  $+0,77 \text{ V}$ .

**29.15 (a)** Imagine que o potencial do eletrodo seja fixado em  $1,00 \text{ V}$ . A densidade de corrente de troca é de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  e  $\alpha = 0,50$ . Calcule a densidade de corrente, quando a razão entre as atividades  $a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})$  varia entre 0,1 e 10,0, a  $25^\circ\text{C}$ .

$\text{Pt} | \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}$  (ex. 29.16(b))

$j_0 = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (do ex. 29.14(b))

➤ O limite da sobretensão baixa

Para valores muito baixos de  $x$  ( $x \ll 1$ ), uma exponencial  $e^x$  pode ser aproximada como  $1 + x + (1/2)x^2 + \dots$ . Então na eq. de Butler-Volmer, se  $f\eta \ll 1$  (na prática,  $\eta < 0,01$  V),

$$j = j_0 \{1 + (1 - \alpha) f\eta + \dots - (1 - \alpha f\eta + \dots)\} \approx j_0 f\eta \quad (5)$$

É possível calcular a sobretensão necessária para que haja uma certa densidade de corrente no eletrodo :  $\eta = j/j_0 f$

Exemplo: para o eletrodo  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq})$ , a  $25^\circ\text{C}$ ,  $j_0 = 0,79 \text{ mA cm}^{-2}$ . Que corrente flui através de um eletrodo padrão de área total  $5,0 \text{ cm}^2$  quando a sobretensão for  $5,0 \text{ mV}$ ?

$$j = j_0 f\eta = \frac{(0,79 \text{ mA cm}^{-2})(5,0 \text{ mV})}{25,7 \text{ mV}} = 0,15 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$\rightarrow I = jA = 0,75 \text{ mA}$$

➤ O limite de sobretensão alta

Para  $\eta$  grande e positiva (na prática  $\geq 0,12$  V, eletrodo é anodo em uma eletrólise),  $\exp(-\alpha f\eta) \ll \exp((1 - \alpha) f\eta)$ . Eq. de Butler-Volmer pode ser simplificada para

$$j = j_0 e^{(1 - \alpha) f\eta}$$

ou

$$\ln j = \ln j_0 + (1 - \alpha) f\eta$$

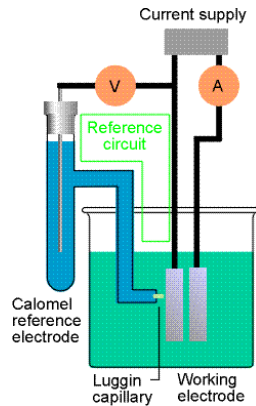
Para sobretensão alta e negativa,  $\exp(-\alpha f\eta) \gg \exp((1 - \alpha) f\eta)$ .

$$j = -j_0 e^{-\alpha f\eta}$$

$$\ln(-j) = \ln j_0 - \alpha f\eta$$



### Gráficos $\ln j \times \eta \rightarrow$ gráficos de Tafel



✓ Aplicando-se diferença de potencial externa para anular corrente, mede-se diferença de potencial do circuito de referência ( $\Delta E_{ref,0} = E_{cn} - E_{calom}$ ).

✓ Aumenta-se dif. de potencial até corrente atingir valor desejado. No circuito de referência lê-se a nova diferença de potencial ( $\Delta E_{ref} = (E_{cn} + \eta) - E_{calom}$ ). Calcula-se a sobretensão no eletrodo de trabalho como

$$\Delta E_{ref} - \Delta E_{ref,0} = (E_{cn} + \eta) - E_{calom} - (E_{cn} - E_{calom}) = \eta$$

✓ Repete-se procedimento para várias correntes.

Exemplo: dados de corrente obtida em eletrodo de platina de  $2,0 \text{ cm}^2$  em contato com solução de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  a 298 K:

$\eta/\text{mV}$	50	100	150	200	250
$I/\text{mA}$	8.8	25.0	58.0	131	298

$\eta$  alta e positiva  $\rightarrow$  corrente anódica  $\rightarrow$  oxidação  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ .  
Calcular  $j$  como  $I/2,0$  e tirar logaritmo dos valores obtidos:

$$\ln j = \ln j_0 + (1 - \alpha)f\eta$$

$j/(\text{mA cm}^{-2})$	4.4	12.5	29.0	65.5	149
$\ln(j/(\text{mA cm}^{-2}))$	1.48	2.53	3.37	4.18	5.00

$$\text{Coef. linear} = 0,92 = \ln j_0 \rightarrow j_0 = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$\begin{aligned} \text{Coef. angular} &= 0,0163 \text{ mV}^{-1} = (1 - \alpha)f \\ &= (1 - \alpha)/25,7 \text{ mV} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \alpha = 0,58$$

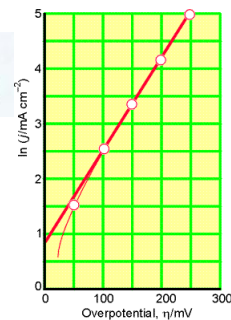


Table 29.1 Exchange current densities and transfer coefficients at 298 K

Reaction	Electrode	$j_0/(\text{A cm}^{-2})$	$\alpha$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Pt	$7.9 \times 10^{-4}$	
	Cu	$1 \times 10^{-6}$	
	Ni	$6.3 \times 10^{-6}$	0.58
	Hg	$7.9 \times 10^{-13}$	0.50
	Pb	$5.0 \times 10^{-12}$	
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	Pt	$2.5 \times 10^{-3}$	0.58
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	Pt	$4.0 \times 10^{-5}$	0.75

Data: Principally J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern electrochemistry*, Plenum, New York (1970).

Para o par redox  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_3^-$  sobre platina  $j_0 = 10^{-76} \text{ A cm}^{-2}$  (73 ordens de magnitude menor que o do par  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2$ ). Rompimento da ligação  $\text{N}\equiv\text{N}$  leva a uma alta energia de ativação para a oxidação e portanto menor  $j_0$ .

Atkins e de Paula, 7a edição, exercício 29.16(a):

**29.16 (a)** Estime a sobretensão necessária para sustentar uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  num eletrodo  $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ , quando a atividade média dos dois íons é  $\alpha = 0,10$ .

$j_0 = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\alpha = 0,50$  (dos exercs. 29.14(b) e 29.15(a))