UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

INFLUÊNCIA DOS IONS CLORETO NA CINÉTICA
DE REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DOS IONS DE
 Bi^{3+} e Cu^{2+} NO ELETRODO DE MERCÚRIO

SILVIA MARIA LEITE AGOSTINHO
Tese de Doutorado

Prof. Dr. IVO JORDAN
Orientador

SÃO PAULO
- 1975 -

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ivo Jordan, pela orientação e pelo interesse demonstrado nesse trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Fausto de Almeida Neves pelas proveitosas sugestões e pela valiosa colaboração na parte experimental, sem a qual grande parte desse trabalho não teria sido realizada.

Ao Prof. Dr. Carl Herrmann Weis, do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, orientador no mestrado, pelos valiosos ensinamentos, apoio e estímulo durante a minha pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Hélio Cardoso Chagas pela inestimável colaboração nas medidas relativas ao método galvanostático do pulso de corrente.

Ao colega Augusto Agostinho Neto, do Instituto de Física, pela colaboração do programa de computador.

Aos colegas Cláudio Darwin Alonso e Luis Antonio de Azevedo pelas facilidades que me ofereceram no laboratório de Química Analítica desse Instituto.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela Bolsa de Estudos que me foi concedida.

Í N D I C E

INTRODUÇÃO	Pg. 1
CAPÍTULO I - A DUPLA CAMADA ELÉTRICA E A ADSORÇÃO ESPECÍFICA	6
I.1. Considerações gerais	6
I.2. Descrição qualitativa da dupla camada elétrica	6
I.3. Termodinâmica do eletrodo polarizado ideal	10
I.4. A equação eletrocapilar	10
I.5. Relações importantes derivadas da equação eletrocapilar	12
I.5.1. A densidade de excesso de carga no metal	12
I.5.2. Os excessos relativos de superfície	13
I.5.3. A capacidade diferencial da dupla camada elétrica	13
I.6. Determinação dos excessos relativos de superfície especificamente adsorvidos no caso de um eletrólito único	14
I.7. Determinação dos excessos relativos de superfície especificamente adsorvidos no caso de uma mistura binária de eletrólitos	17
I.8. Critérios de adsorção específica a partir de medidas eletrocapilares	21
I.9. Algumas considerações gerais sobre isotermas de adsorção	24
I.9.1. Descrição de uma isoterma de adsorção	24
I.9.2. As isotermas de adsorção mais simples	25
CAPÍTULO II - A CINÉTICA ELETROQUÍMICA E A INFLUÊNCIA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA NA VELOCIDADE DE REAÇÕES DE ELETRODO	
II.1. A cinética e os mecanismos de processos de eletrodo	29
II.1.1. Considerações gerais	29
II.1.2. Reações eletroquímicas em multietapas com velocidades comparáveis	33
II.1.3. Critérios para identificar o mecanismo de reações de eletrodo em multietapas com velocidades comparáveis	37

II.2. Influência da dupla, camada elétrica na cinética da reações de eletrodo	Pg. 40
II.2.1. Considerações gerais	40
II.2.2. Influência da dupla camada elétrica na ausência de adsorção específica	40
II.2.3. Influência da dupla camada elétrica quando há adsorção específica de íons não eletroativos	42
 CAPÍTULO III - EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES COM O MÉTODO GALVANOSTÁTICO DO PULSO DE CORRENTE	 45
III.1. Descrição qualitativa do método	45
III.2. Tratamento matemático do método	47
III.3. Aparelhagem, célula e reagentes empregados	54
III.3.1. Aparelhagem	54
III.3.2. Célula eletrolítica e eletrodos	55
III.3.3. Reagentes empregados e preparo das soluções	56
III.4. Determinação da área do eletrodo de trabalho	57
III.5. Determinação da resistência ôhmica da solução	59
III.6. Determinação do tempo de transição mínimo	60
III.7. Curva de polarização para o sistema Bi^{3+} 0,1 M Bi(Hg) 0,2 M e HClO_4 4,0 M	61
III.8. Outras curvas de polarização com o sistema $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi(Hg)}$	65
III.9. Discussão dos resultados e conclusões	68
 CAPÍTULO IV - MEDIDAS DE ADSORÇÃO COM O MÉTODO DO TEMPO DE GOTA	 73
IV.1. Teoria do método	73
IV.2. Aparelhagem, célula e reagentes empregados	75
IV.2.1. Circuito elétrico e aparelhagem utilizada	75
IV.2.2. Célula eletrolítica e eletrodos	76
IV.2.3. Reagentes empregados e preparo das soluções	78
IV.3. Verificação experimental do método	79
IV.4. Curvas eletrocapilares de soluções aquosas de ácido clorídrico a 25 °C	83
IV.5. Curvas eletrocapilares de soluções aquosas de ácido perclórico a 25 °C	89
IV.6. Medida de adsorção específica dos íons perclorato	93

IV.7. Comparação entre a adsorção específica dos anions cloreto e perclorato	Pg. 97
IV.8. Curvas eletrocapilares de misturas de ácido clorídrico e ácido perclórico a força iônica constante	98
IV.9. Determinação da adsorção específica de íons cloreto a partir de misturas de ácido clorídrico e ácido perclórico	101
CAPÍTULO V - MEDIDAS CINÉTICAS UTILIZANDO A POLAROGRAFIA	108
V.1. Considerações gerais	108
V.2. Estudo dos processos de eletrodo irreversíveis pela polarografia	108
V.2.1. Processos de eletrodo reversíveis e irreversíveis	108
V.2.2. O método potencioestático básico	111
V.2.3. O método potencioestático no caso da polarografia	113
V.3. Aparelhagem, célula e reagentes empregados	115
V.3.1. Aparelhagem utilizada	115
V.3.2. Célula eletrolítica e eletrodos	115
V.3.3. Reagentes empregados e preparo das soluções	116
V.3.4. Determinação da resistência elétrica da célula	116
V.4. Determinação do teor de cloreto no ácido perclórico P.A. utilizado	117
V.5. Estudo polarográfico do sistema Bi(III)/Bi(Hg)	118
V.5.1. Determinação do caráter irreversível dos polarogramas	118
V.5.2. Determinação do coeficiente de difusão dos íons Bi^{3+}	122
V.5.3. Determinação dos parâmetros cinéticos dos sistemas Bi(III)/Bi(Hg)	122
V.5.4. Correlação entre constante de velocidade e concentração de íons cloreto a vários potenciais	126
V.6. Estudo polarográfico do sistema Cu(II)/Cu(Hg)	128
V.6.1. Determinação do caráter irreversível dos polarogramas	128
V.6.2. Determinação do coeficiente de difusão dos íons de cobre	131

V.6.3. Determinação dos parâmetros cinéticos do sistema Cu(II)/Cu(Hg)	Pg. 132
V.6.4. Correlação entre constantes de velocidade e concentração de íons cloreto a vários potenciais	134
CAPÍTULO VI - DISCUSSÃO DA CORRELAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE ADSORÇÃO E CINÉTICA ELETROQUÍMICA E CONCLUSÕES	137
VI.1. Correlação entre os resultados de adsorção específica e cinética eletroquímica	137
VI.2. Conclusões e considerações finais	143
RESUMO	148
SUMMARY	150
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152

INTRODUÇÃO

A presença de íon cloreto, em soluções eletrolíticas, afeta a velocidade de muitos processos de eletrodo, sobretudo, aqueles que envolvem metais ou íons metálicos (2, 32, 38, 87, 92, 93). Na grande maioria dos casos, a influência dos íons cloreto se dá no sentido de acelerar a reação eletroquímica. Há exemplos, também, de casos em que a presença desses íons inibe o processo de eletrodo (94). Por essas razões, qualquer estudo realizado sobre a influência dos íons cloreto na cinética e no mecanismo de processos de eletrodo apresenta interesse teórico e prático.

São várias as causas da influência dos íons cloreto na cinética de reações de eletrodo. Mesmo quando a etapa determinante da velocidade do processo global é o transporte de matéria, a presença dos íons cloreto pode afetar a sua velocidade (87, 96), em virtude da forte tendência desses íons de formar complexos com os cátions metálicos (85). Os coeficientes de difusão dos íons eletroativos, nesse caso, corresponderão a um valor médio dos coeficientes de difusão das diferentes espécies complexadas. A presença de íons cloreto afeta mais ainda a velocidade de reações de eletrodo quando a etapa determinante da velocidade é a reação de transferência de cargas, isto é, quando o processo é dito irreversível. Nesse caso, a influência dos íons cloreto pode ser devida a vários fatores como, por exemplo:

- os íons cloreto podem formar complexos solúveis com os cátions metálicos, alterando a concentração da espécie eletroativa e participando da equação de velocidade do processo de eletrodo (51);

- os íons cloreto podem reagir com os cátions metálicos formando películas insolúveis no eletrodo, e bloqueando a superfície de reação (87);

- os íons cloreto podem ser especificamente adsorvidos na superfície do metal (2, 32, 38), modificando a estrutura da dupla camada elétrica.

Um estudo quantitativo da influência dos íons cloreto na cinética e no mecanismo de reações de eletrodo pode ser realizado, desde que sejam escolhidas condições experimentais em que cada um dos fatores acima apresentados sejam analisados separada

mente. Por exemplo, podemos estudar a cinética de reações de eletrodo irreversíveis, com o eletrodo de mercúrio, na presença de concentrações muito baixas de íons cloreto, de tal forma que não haja complexação apreciável dos cations metálicos, nem a possibilidade de formação de películas. Nessas condições, se o cloreto ainda afetar a cinética do processo de eletrodo, será devido à sua participação na dupla camada elétrica.

A finalidade do presente trabalho é estudar a influência dos íons cloreto na cinética de redução eletroquímica dos íons Bi^{3+} e Cu^{2+} , no eletrodo de mercúrio, em meio de ácido perclórico. Para isso foram realizadas medidas de adsorção específica dos íons cloreto e de constantes de velocidade de redução dos íons Bi^{3+} e Cu^{2+} presentes em misturas de ácido clorídrico e ácido perclórico, a força iônica constante, contendo íons cloreto em concentrações muito baixas. As medidas de adsorção, bem como as medidas cinéticas, foram realizadas em igualdade de condições experimentais - iguais eletrodos de trabalho e de referência, iguais potenciais de junção. As medidas de adsorção foram executadas a partir do levantamento de curvas eletrocapilares, utilizando o método do tempo de gota (21, 53, 54, 55). Nas medidas de cinética eletroquímica, foi utilizada a polarografia clássica (74 a 77) com eletrodo de mercúrio.

A escolha de ácido perclórico, como eletrólito suporte, foi feita por duas razões: o anion perclorato não é agente complexante apreciável para cations metálicos e, por outro lado, o meio ácido minimiza a formação de aquo-complexos de bismuto e de cobre (70, 85). Por essas razões, os dados sobre constantes de complexação desses íons, por cloreto, retirados da literatura, também se referem a meio de ácido perclórico (83, 85, 88).

Um estudo comparativo da influência dos íons Cl^- na cinética de redução eletroquímica dos íons de Bi^{3+} e de Cu^{2+} se torna interessante por vários motivos:

1º - Tanto a redução dos íons Bi^{3+} como a dos íons Cu^{2+} , em meio de ácido perclórico, no eletrodo de mercúrio (ou de amálgama) são irreversíveis, isto é, a etapa de transferência de cargas é lenta (26, 30, 86).

2º - O mecanismo de redução eletroquímica desses íons, em meio de ácido perclórico, é bem conhecido. Ambos os íons são reduzidos em várias etapas de um elétron, sem complicações de intermediários adsorvidos ou reações químicas acopladas (26, 30,

86). A cinética e o mecanismo da reação $\text{Bi}^{3+} + 3e \longrightarrow \text{Bi(Hg)}$, em meio de ácido perclórico já foi estudada por vários autores (26, 30, 39, 49-52). O trabalho mais completo foi feito por GORODETSKII e LOSEV (30) que provaram, através de medidas eletroquímicas e com traçadores radioativos, que o mecanismo dessa reação se dá em tres etapas de um elétron com velocidades comparáveis. Através da variação da concentração de íons na solução e de metal no amálgama, obtiveram as tres regiões, com diferentes inclinações, nas curvas de polarização catódica e anódica, características desse tipo de mecanismo (26, 30), e determinaram os coeficientes de transferência e as densidades de corrente de troca de cada uma das tres etapas. A cinética e o mecanismo da reação $\text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu(Hg)}$ também já foi estudada por vários autores em vários meios (26, 86, 97). Em particular, em meio de ácido perclórico, se destaca o estudo feito por GORODETSKII e LOSEV (86) utilizando um método estacionário, com agitação do eletrodo de amálgama. Esses autores concluíram que a reação se dá em duas etapas de um elétron e que, quando o potencial do eletrodo é mais positivo do que 0,26 V (em relação ao eletrodo normal de hidrogênio) a etapa determinante da velocidade do processo catódico é a reação $\text{Cu}^+ + e \longrightarrow \text{Cu(Hg)}$ enquanto que, em potenciais mais negativos, a etapa determinante é a reação $\text{Cu}^{2+} + e \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{Hg})$.

39 - Os dois íons (Bi^{3+} e Cu^{2+}) são reduzidos numa mesma região de potencial, onde a densidade superficial de carga no metal é muito positiva, superior a $+10\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Isso favorece o conhecimento da adsorção específica dos íons cloreto, mesmo na presença de excesso de ácido perclórico.

49 - As constantes de complexação dos íons de Bi^{3+} e Cu^{2+} por cloreto, em meio de ácido perclórico, já são conhecidas. Os principais estudos sobre a complexação dos íons Bi^{3+} por cloreto, em meio de perclorato, foram feitos por AHRLAND e GRENTHE (83) e por NEWMAN (84). Os primeiros autores observaram, por potenciometria, que o bismuto forma complexos mononucleares com o anion cloreto, do tipo BiCl_n^{3-n} , onde n varia de 1 a 6. As medidas de NEWMAN (84) foram feitas por espectrofotometria no ultravioleta e fornecem os valores para as cinco primeiras constantes. A formação de cloro-complexos de cobre foi estudada por McCONNELL e DAVIDSON (88) em misturas de ácido clorídrico e ácido perclórico a força iônica constante. Estes autores encontraram que as espécies predominantes são os dois primeiros complexos, isto é, CuCl^+ e CuCl_2 .

59 - A complexação dos íons Bi^{3+} , por cloreto, é muito maior do que a dos íons Cu^{2+} . Isso possibilita investigar, no caso do bismuto, a ação combinada da complexação e da adsorção e, no caso do cobre, apenas a influência da adsorção específica.

60 - A influência dos íons cloreto na cinética de redução dos íons de Bi^{3+} e Cu^{2+} só foi verificada de maneira qualitativa. A influência dos íons cloreto na cinética e no mecanismo da reação $\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi(Hg)}$ já foi observada por LOVRECEK e MEK-JAVIC (39), JOHANSSON (51), HEYROVSKY (98) e por GORODETSKII e LOSEV (31). Esses últimos autores mostraram que uma concentração de cloreto da ordem de 10^{-5} M já aumenta apreciavelmente a velocidade da reação, tanto no sentido anódico como no sentido catódico. Em vista dessas observações, levantaram a hipótese de que a influência dos íons cloreto se deva a sua adsorção específica, mas se limitaram a correlacionar a densidade de corrente de troca da reação $\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi(Hg)}$ com a concentração de cloreto no meio da solução. Os estudos de JOHANSSON (51), por outro lado, consistiram em correlacionar a densidade de corrente de troca com a forma complexada predominante no eletrodo, sem levar em conta a adsorção específica dos anions cloreto livres (não complexados). A influência do cloreto na cinética da reação $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu(Hg)}$ foi muito pouco estudada. Merece destaque o trabalho feito por HEYROVSKY (98), que estudou, qualitativamente, por polarografia oscilográfica, a influência de vários anions na eletrodeposição de vários metais. KOLTHOFF e OKINAKA (99) observaram, por polarografia com eletrodo de amálgama, que o cloreto, em concentrações da ordem de 10^{-5} M, em ácido perclórico 0,1 M, torna a onda do cobre mais reversível, e atribuíram esse efeito à adsorção do cloreto cuproso (CuCl).

A influência de íons especificamente adsorvidos, não eletroativos tais como cloreto, na cinética de reações de eletrodo, começou a ser estudada recentemente (32, 89-91). Também são recentes, e ainda em fase de aperfeiçoamento, as teorias que procuram justificar esse comportamento, através de um estudo da dupla camada elétrica e sua interação com o complexo ativado do íon reagente (32, 38, 100, 101). No caso particular da redução de metais, a influência de íons especificamente adsorvidos se torna difícil de ser tratada quantitativamente, em virtude da complexação dos íons da solução por cloreto, como foi mencionado anteriormente. No presente trabalho os estudos cinéticos serão conduzidos, dentro do possível, em condições tais que as concentrações,

no meio da solução, dos íons cloreto e dos cations a serem reduzidos, sejam muito baixas de tal forma que todos esses íons estejam praticamente livres, ou melhor, não complexados um pelo outro.

A presente tese está assim estruturada:

- O Capítulo I apresenta uma descrição sumária sobre a dupla camada elétrica, dando ênfase à adsorção específica no mercúrio, em particular, no caso de uma mistura binária de eletrólitos.

- O Capítulo II trata da cinética eletroquímica de reações de eletrodo em multietapas e apresenta os modelos teóricos que se conhecem sobre a influência da dupla camada elétrica na velocidade de reações de eletrodo.

- O Capítulo III mostra as experiências preliminares com o método galvanostático do pulso de corrente, através das quais se tomou conhecimento do mecanismo em multietapas para a reação $\text{Bi}^{3+} + 3e \longrightarrow \text{Bi(Hg)}$ bem como da influência dos íons cloreto na sua velocidade. Estas observações permitiram, assim, chegar ao objetivo do presente trabalho.

- O Capítulo IV apresenta as medidas de adsorção específica sobre mercúrio, dos íons perclorato, em soluções de ácido perclórico, e dos íons cloreto, em misturas de ácido perclórico e ácido clorídrico, a força iônica constante, usando o método do tempo de gota.

- O Capítulo V se refere às medidas de cinética eletroquímica correspondentes à redução eletroquímica dos íons de Bi^{3+} e Cu^{2+} no eletrodo de mercúrio, utilizando a polarografia, a partir de soluções contendo diferentes concentrações de íons cloreto. Nesse capítulo também são levados em conta os dados de constantes de complexação dos íons de Bi^{3+} e Cu^{2+} por cloreto, retirados da literatura.

- O Capítulo VI discute finalmente a correlação entre as medidas cinéticas de redução eletroquímica dos íons Bi^{3+} e Cu^{2+} e a adsorção específica dos íons cloreto. É feita uma comparação com outros resultados, encontrados para outros cations, e são dadas algumas justificativas para a variação dos parâmetros cinéticos com a concentração de íons cloreto. Ainda, no Capítulo VI são discutidas as dificuldades encontradas com os métodos empregados e suas potencialidades para o problema estudado. Finalizando, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO I

A DUPLA CAMADA ELÉTRICA E A ADSORÇÃO ESPECÍFICA

I.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Um estudo detalhado sobre dupla camada elétrica pode ser feito com auxílio das obras de GRAHAME (1), DELAHAY (2), PARSONS (3), BOCKRIS e REDDY (4) e das revisões de MOHILNER (5) e de PAYNE (6, 7). Nesses trabalhos se encontram os aspectos teóricos, bem como uma série de resultados experimentais relativos a interfaces metal (em particular mercúrio ou amálgama) - solução eletrolítica.

Nesse Capítulo serão abordados os aspectos da dupla camada elétrica que nos interessam diretamente e que são indispensáveis a um bom entendimento dos resultados experimentais encontrados.

I.2 - DESCRIÇÃO QUALITATIVA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA

O nome dupla camada elétrica define o arranjo de partículas carregadas e/ou dipolos orientados existente em qualquer interface entre duas fases condensadas. Essa interface pode ser constituída de um metal em contacto com uma solução eletrolítica. É esse tipo de interface que sempre está presente no estudo da cinética e do mecanismo de reações de eletrodo.

Uma descrição qualitativa, atual, da dupla camada elétrica numa interface metal/solução eletrolítica, baseada no modelo proposto por GRAHAME (1) e encontrada na revisão de MOHILNER (5) é dada na Figura I.1.

Essencialmente a dupla camada elétrica é constituída de tres partes:

- a) uma fase metálica;
- b) uma camada interna de solução, em contato com a fase metálica, com a espessura de alguns diâmetros moleculares;
- c) uma camada mais externa, chamada a camada difusa, entre a anterior e o meio da solução.

Figura I.1 - Diagrama Esquemático da Dupla Camada Elétrica.

A fase metálica apresenta em geral uma carga positiva ou negativa, resultante de uma deficiência ou de um excesso de elétrons, respectivamente. A densidade de excesso de cargas de elétrons no metal é representada por q_M e é expressa geralmente em $\mu\text{Coulombs por cm}^2$. Além da carga q_M , a fase metálica é definida pelo potencial ϕ_M , chamado potencial elétrico interno.

A camada interna de solução, também chamada camada compacta, rígida, de Helmholtz, contém moléculas de solvente e pode conter moléculas neutras adsorvidas e/ou uma monocamada de íons, especialmente ânions. Diz-se, nesse caso, que se tratam de íons especificamente adsorvidos. Dá-se o nome de plano interno de Helmholtz (PIH) ao plano que passa pelos centros elétricos desses íons especificamente adsorvidos e que fica a uma distância x_1 , aproximadamente igual ao raio do íon (não solvatado) especificamente adsorvido. O potencial elétrico no plano interno de Helmholtz é representado por ϕ_1 . A camada interna ainda é caracterizada por uma densidade superficial de excesso de carga especificamente adsorvida, q_i .

A natureza das forças responsáveis pela adsorção específica não está totalmente esclarecida (2, 5). Segundo GRAHAME (1) ela resulta da formação de uma ligação covalente entre o íon e a superfície metálica. De acordo com LEVINE, BELL e CALVERT (8) seria a força de imagem, a responsável pela adsorção específica. Existe ainda o grupo de BOCKRIS, DEVANATHAN e MULLER (9) que ad-

mite o grau e o tipo de hidratação como principais fatores da adsorção específica. Todas as teorias, porém, admitem que, antes de penetrar no PIH o íon perde a sua camada de solvatação, no mínimo, na direção do metal.

A camada difusa, causada por um compromisso entre a interação eletrostática com o metal e a agitação térmica dos íons da solução, é formada de íons solvatados que se estendem dentro de uma região tridimensional, desde a distância x_2 até o meio da solução. O plano que passa pelos centros elétricos desses íons solvatados, situados a distância x_2 ($> x_1$) recebe o nome de plano externo de Helmholtz (PEH). O potencial nesse plano é representado por ϕ_2 . A densidade de excesso de carga presente na camada difusa é representada por q_d . Em termos práticos, apesar de sua estrutura tridimensional, a camada difusa apresenta 99,99% da sua perturbação numa região de espessura de ordem de 10^{-4} a 10^{-8} cm. Essa espessura é tanto menor quanto maior for a concentração do eletrólito. Em outras palavras, se ϕ_s for o potencial elétrico no meio da solução, a uma distância da ordem ou inferior a 10^{-4} cm do PEH o potencial já é praticamente o da solução.

Na Figura I.2 é apresentado um modelo da dupla camada elétrica, sugerido por BOCKRIS, DEVANATHAN e MULLER (9). Os pequenos círculos, contendo setas, representam dipolos do solvente. Os círculos grandes representam anions especificamente adsorvidos.

Nas Figuras I.3a e I.3b são apresentados os perfis de potencial, em função da distância x do eletrodo, na ausência e na presença de adsorção específica, respectivamente.

Figura I.2 - Modelo da dupla camada elétrica (cf. ref. 9).

Figura I.3 - Perfil do potencial elétrico na ausência (a) na presença (b) de adsorção específica.

I.3 - TERMODINÂMICA DO ELETRODO POLARIZADO IDEAL

As propriedades termodinâmicas da dupla camada elétrica podem ser estudadas, de maneira quantitativa, no eletrodo polarizado ideal, no qual não ocorre nenhuma reação de transferência de cargas através da interface metal-solução, apesar de lhe ser imposto um potencial por uma fonte externa de tensão. O eletrodo polarizado ideal não se encontra na prática, mas existem sistemas que se aproximam bastante desta situação. O eletrodo gotejante de mercúrio em contato com um eletrólito suporte, na ausência de espécies oxidáveis ou redutíveis se comporta como um eletrodo polarizado ideal, dentro de uma razoável faixa de potencial.

A dupla camada elétrica deste sistema pode ser descrita em termos de um equilíbrio termodinâmico, definido pela temperatura, pressão, potencial químico e por uma variável elétrica, a carga q_M , no metal, ou o potencial elétrico E do eletrodo idealmente polarizado em relação a um eletrodo de referência. Este equilíbrio pode ser estudado a partir da isoterma de adsorção de Gibbs, dada pela equação

$$d\gamma = -\sigma dT - \Gamma_e d\tilde{\mu}_e - \sum_i \Gamma_i d\tilde{\mu}_i - \sum_j \Gamma_j d\tilde{\mu}_j - \sum_k \Gamma_k d\tilde{\mu}_k - \sum_h \Gamma_h d\mu_h \quad (I-1)$$

onde γ é a tensão interfacial metal-solução

σ é o excesso de entropia de superfície

Γ_i são os excessos de superfície (moles/cm²)

$\tilde{\mu}$ são os potenciais eletroquímicos

μ são os potenciais químicos

e os subíndices e , i , j , k , h representam os elétrons, as espécies iônicas na fase metálica, os cations na solução, os anions na solução e as moléculas neutras na solução, respectivamente.

I.4 - A EQUAÇÃO ELETROCAPILAR

Para aplicar a equação (I-1), vamos tomar um caso particular, para simplificação, e considerar a célula

na qual um amálgama de um metal M se encontra em contato com uma

solução aquosa de cloreto de potássio. As propriedades da interface KCl , H_2O-Hg , M podem ser estudadas completando-se a célula, como é mostrado no diagrama acima, com um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata, reversível ao anion Cl^- e com os terminais Cu' e Cu'' de mesma composição.

À temperatura constante a isoterma de adsorção de Gibbs, será então dada por

$$-dY = (\Gamma_e d\tilde{\mu}_e + \Gamma_{Hg} d\tilde{\mu}_{Hg} + \Gamma_M d\tilde{\mu}_M) + (\Gamma_{K^+} d\tilde{\mu}_{K^+} + \Gamma_{Cl^-} d\tilde{\mu}_{Cl^-}) + (\Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O}) \quad (I-2)$$

Os tres termos entre parenteses do segundo membro correspondem, respectivamente, à fase metálica, aos íons na fase solução e às moléculas na fase solução.

A Equação I-2 tem que ser modificada para que seja utilizada. É necessário eliminar os potenciais eletroquímicos das espécies iônicas e introduzir o potencial elétrico E do eletrodo de amálgama em relação ao eletrodo de referência. É preciso também, levar em conta a condição de eletroneutralidade da interface como um todo definida pela equação

$$q_M = - q_S \quad (I-3)$$

O tratamento matemático envolvido para modificar a equação I-2 pode ser encontrado nas obras de DELAHAY (2) e de MOHILNER (5) e compreende o seguinte:

a) escrevem-se todas as equações de equilíbrio para o amálgama, para as junções amálgama - Cu'' e $Cu' - Ag - AgCl$ e para a solução;

b) escrevem-se as equações diferenciais dos potenciais químicos e eletroquímicos dos terminais Cu' e Cu'' , lembrando que eles têm a mesma composição;

c) escrevem-se as equações de Gibbs-Duhem para a fase metálica e para a fase solução;

d) leva-se em conta a equação (I-3).

Com essas considerações a equação (I-2) passa a ter a forma

$$-d\gamma = q_M dE_- + \left(\Gamma_{M^+} - \frac{x_M}{x_{Hg}} \Gamma_{Hg^+} \right) d\mu_M + \left(\Gamma_{K^+} - \frac{x_{KCl}}{x_{H_2O}} \Gamma_{H_2O} \right) d\mu_{KCl} \quad (I-4)$$

Os termos entre parenteses recebem o nome de excessos relativos de superfície, dados por,

$$\begin{aligned} \Gamma_{M^+}(Hg) &= \Gamma_{M^+} - \frac{x_M}{x_{Hg}} \Gamma_{Hg^+} \\ \Gamma_{K^+}(H_2O) &= \Gamma_{K^+} - \frac{x_{KCl}}{x_{H_2O}} \Gamma_{H_2O} \end{aligned} \quad (I-5)$$

É importante notar, de acordo com as equações (I-4) e (I-5), que somente os excessos relativos de superfície podem ser determinados através de argumentos termodinâmicos (2).

Substituindo as equações (I-5) na (I-4) podemos obter a seguinte equação eletrocapilar

$$-d\gamma = q_M dE_- + \Gamma_{M^+}(Hg) d\mu_M + \Gamma_{K^+}(H_2O) d\mu_{KCl} \quad (I-6)$$

I.5 - RELAÇÕES IMPORTANTES DERIVADAS DA EQUAÇÃO ELETROCAPILAR

I.5.1 - A densidade de excesso de carga no metal

A derivação da tensão interfacial dada pela equação (I-4), em relação ao potencial E_- , mantidos constantes os potenciais químicos, fornece a densidade de excesso de carga no metal; assim:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E_-} \right)_{\mu} = - q_M \quad (I-7)$$

e esta equação (I-7) é conhecida como equação de Lippman.

I.5.2 - Os excessos relativos de superfície

A derivada da tensão interfacial em relação a um dos potenciais químicos, mantidos constantes o potencial elétrico e os potenciais químicos das demais espécies, fornece um dos excessos relativos de superfície. Por exemplo, os excessos relativos de superfície dos íons K^+ podem ser obtidos através da equação

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_{KCl}} \right)_{E_+, \mu_M} = \Gamma_{K^+(H_2O)} \quad (I-8)$$

É importante notar que, no caso de desejarmos obter excessos relativos de superfície de anions temos que derivar a tensão interfacial em relação ao potencial E_+ , isto é, tomando como eletrodo de referência um eletrodo reversível ao cation.

Muitas vezes, por dificuldades experimentais é necessário usar um eletrodo de referência que não é reversível nem ao cation nem ao anion. Nesse caso o potencial medido experimentalmente, E_r , deve ser transformado no potencial reversível (E_+ ou E_-) através de uma das equações (2)

$$E_+ = E_r - \frac{RT}{|z|F} \ln a_{\pm} + \text{constante}$$

ou

$$E_- = E_r + \frac{RT}{|z|F} \ln a_{\pm} + \text{constante}$$

(I-9)

onde E_r é o potencial medido em relação a um eletrodo de referência, acima mencionado; $a_{\pm}$ é a atividade média do eletrólito do tipo z-z e a junção líquida entre o eletrólito em estudo e o eletrodo de referência é constante.

I.5.3 - A capacidade diferencial da dupla camada elétrica

A derivada segunda da tensão interfacial em relação ao potencial, mantidos constantes os potenciais químicos, fornece a capacidade diferencial da dupla camada elétrica, dada por

$$\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E_-^2} \right)_{\mu} = C \quad (I-10)$$

I.6 - DETERMINAÇÃO DOS EXCESSOS RELATIVOS DE SUPERFÍCIE ESPECIFICAMENTE ADSORVIDOS NO CASO DE UM ELETRÓLITO ÚNICO

De acordo com o que foi visto no §I.5 a derivação da equação eletrocapilar em relação ao potencial fornece a densidade superficial de excesso de carga no metal q_M (ou simplesmente densidade de carga no metal), igual e de sinal contrário à densidade total de excesso de carga do lado da solução, q_s (ou simplesmente densidade de carga do lado da solução). Para que se saiba qual a carga presente no plano interno de Helmholtz, isto é, qual a densidade de excesso de carga especificamente adsorvida, é necessário, inicialmente, conhecer a distribuição de cargas na camada difusa.

Para um eletrólito único, a distribuição de cargas positivas e negativas na camada difusa pode ser obtida a partir das equações de Gouy-Chapman (1, 2, 4). No caso de um eletrólito z-z essas equações seriam dadas por

$$\begin{aligned} q_{+d} &= A(e^{-\psi/2} - 1) \\ q_{-d} &= -A(e^{\psi/2} - 1) \end{aligned} \quad (I-11)$$

onde $A = (\epsilon RTc/2\pi)^{1/2}$, sendo c a concentração do eletrólito e ϵ a constante dielétrica do solvente e $\psi = zF\phi_2/RT$.

À temperatura de 25°C e para $z = 1$, tem-se $A = 5,86c^{1/2}$ e $\psi = 39\phi_2$, sendo c expresso em moles por litro (M), ϕ_2 em volts (V) e a carga (q_+ ou q_-) em microcoulombs por centímetro quadrado ($\mu C/cm^2$).

Conhecidas as relações derivadas da equação eletrocapilar e a equação (I-11) é possível através de uma sequência de medidas experimentais e de cálculos, determinar a carga especificamente adsorvida.

Muitas vezes se torna necessário, ou mesmo aconselhável, medir a carga especificamente adsorvida escolhendo, como variável elétrica a ser mantida constante, a densidade de carga no metal (q_M) em lugar do potencial (E_+ ou E_-). Um processo simples de obter dados sobre adsorção específica, nessas condições, foi sugerido por PARSONS (10) e se resume no seguinte. A tensão interfacial γ , na equação eletrocapilar (equação I-6) pode ser substituída pela função ξ definida pela equação

$$\xi_- = \gamma + q_M E_- \quad (I-12)$$

Nesse caso, admitindo um eletrodo de referência reversível ao anion, a equação I-6 passa a ter a forma

$$d\xi_- = E_- dq_M + \Gamma_{M^+}(Hg) d\mu_M + \Gamma_{K^+}(H_2O) d\mu_{KCl} \quad (I-13)$$

A derivada da função ξ em relação a um dos potenciais químicos, mantida a densidade de carga q_M e os demais potenciais químicos constantes, fornece um dos excessos relativos de superfície.

Analogamente, no caso de se desejar obter o excesso relativo de superfície de anions, $\Gamma_{B^-}(H_2O)$, a q_M constante, se utiliza a função

$$\xi_+ = \gamma + q_M E_+ \quad (I-14)$$

e, com ajuda de um eletrodo de referência reversível ao cation se podem calcular todos os outros parâmetros relativos à dupla camada elétrica.

No livro de BOCKRIS e REDDY (4) se encontra um diagrama, muito útil, da sequência necessária à obtenção da densidade de excesso de carga especificamente adsorvida, mantido o potencial do eletrodo constante. Esse diagrama é apresentado na Figura I.4, para o caso de adsorção específica de anions, levando em conta, também, a condição de densidade de carga no metal, q_M constante.

A partir do conhecimento da densidade de excesso de carga podemos calcular os excessos relativos de superfície, através da relação

$$q_i = zF\Gamma_{i,j} \quad (I-15)$$

Figura I.4 - Sequência para obter a densidade de excesso de carga especificamente adsorvida de anions.

I.7 - DETERMINAÇÃO DOS EXCESSOS RELATIVOS DE SUPERFÍCIE ESPECIFICAMENTE ADSORVIDOS NO CASO DE UMA MISTURA BINÁRIA DE ELETRÓLITOS

De acordo com o que foi apresentado no §I.6 a determinação dos excessos relativos de superfície em soluções de um eletrólito único envolve uma série de medidas e de cálculos, estando sujeita, conseqüentemente, a uma grande imprecisão. Esse problema se agrava, sobretudo, quando se deseja conhecer a adsorção específica a elevadas densidades de carga no metal pois, nesse caso, maior é a imprecisão na determinação da carga na camada difusa (2).

HURWITZ (11) e DUTKIEWICZ e PARSONS (12) mostraram, que, em determinadas condições, é possível, no caso de uma mistura de eletrólitos, obter valores do excesso relativo de superfície de uma das espécies iônicas, sem a necessidade de levar em conta os cálculos da camada difusa. O tratamento termodinâmico feito por HURWITZ (11) é mais geral e se aplica a um sistema de mistura de p eletrólitos do tipo AB_n ($n = 1, 2 \dots p$) onde A é o íon comum e $B_1, B_2 \dots B_p$ são os íons diferentes. Ele admite que todos os eletrólitos são simétricos e univalentes. A análise feita por DUTKIEWICZ e PARSONS (12) se restringe a um caso particular, a uma mistura binária de eletrólitos iodeto e fluoreto de potássio.

Vamos apresentar, aqui, uma sequência semelhante ao que fizeram os autores acima mencionados (12), admitindo uma mistura binária de eletrólitos do tipo AB e AC , onde B e C são anions e A é o cation comum*. Vamos admitir, ainda, que os coeficientes de atividade médios de AB e AC sejam parecidos e que a força iônica das soluções seja constante e baixa.

A isoterma de adsorção de Gibbs para um eletrodo de mercúrio em contato com uma solução aquosa contendo uma mistura de AB e AC , à temperatura e pressão constantes, é dada por

$$d\gamma = -\Gamma_A d\tilde{\mu}_A - \Gamma_B d\tilde{\mu}_B - \Gamma_C d\tilde{\mu}_C \quad (I-16)$$

* Na parte experimental desse trabalho B será identificado como íons cloreto, C como íons perclorato e A como cátions hidrogênio.

A equação eletrocapilar correspondente, após as modificações descritas no §1.5, é dada por

$$d\gamma = -q_M dE_+ - \Gamma_{B^-(H_2O)} d\mu_{AB} - \Gamma_{C^-(H_2O)} d\mu_{AC} \quad (I-17)$$

Se m_{AB} for a molalidade do eletrólito AB podemos escrever

$$d\mu_{AB} = RT d \ln r_{AB} = RT d \ln x \quad (I-18)$$

onde

$$x = \frac{m_{AB}}{m_{AB} + m_{AC}} \quad (I-19)$$

$$m_{AB} + m_{AC} = \text{constante} \quad (I-20)$$

De maneira semelhante temos que

$$d\mu_{AC} = RT d \ln m_{AC} = RT d \ln (1-x) = -RT \frac{x}{1-x} d \ln x \quad (I-21)$$

Substituindo as equações (I-18) e (I-21) na equação (I-17) obtemos

$$d\gamma = -q_M dE_+ - \left[\Gamma_{B^-(H_2O)} - \frac{x}{1-x} \Gamma_{C^-(H_2O)} \right] RT d \ln x \quad (I-22)$$

A equação (I-22) fornece os excessos relativos totais de superfície isto é, uma combinação linear dos excessos de superfície presentes na camada difusa e no plano mais interno.

A equação (I-22) pode ser analisada para dois casos distintos:

Caso a) - Somente a anion B^- é especificamente adsorvido. Os anions C estão presentes apenas na camada

difusa*. Nesse caso o excesso total de superfície dos íons B correspondem à soma de duas parcelas e são dados por

$$\Gamma_{B^-(H_2O)} = \Gamma_{B^-(H_2O)i} + \Gamma_{B^-(H_2O)d} \quad (I-23)$$

onde $\Gamma_{B^-(H_2O)i}$ representa o excesso relativo de superfície na camada mais interna (especificamente adsorvido)

$\Gamma_{B^-(H_2O)d}$ representa o excesso relativo de superfície presente na camada difusa.

Se os íons C^- só se encontram na camada difusa é válida a equação

$$\Gamma_{C^-(H_2O)} = \Gamma_{C^-(H_2O)d} \quad (I-24)$$

Por outro lado, os excessos relativos de superfície na camada difusa são proporcionais à concentração no meio da solução e obedecem a seguinte relação.

$$\frac{\Gamma_{B^-(H_2O)d}}{\Gamma_{C^-(H_2O)d}} = \frac{x}{1-x} \quad (I-25)$$

Levando em conta as equações (I-23) e (I-25) podemos obter a seguinte equação eletrocapilar

$$dY = -q_M dE_+ - \Gamma_{B^-(H_2O)i} RT d \ln x \quad (I-26)$$

Se a concentração de A^+ se mantiver constante e os coeficientes de atividade forem constantes podemos escrever, com boa aproximação, que

$$dE_+ \approx dE_r \quad (I-27)$$

* Esse foi o caso estudado por Goulet e colaboradores (1960)

A derivada da tensão interfacial em relação à concentração de B^- a E_r constante, fornecerá o excesso relativo de superfície especificamente adsorvido do anion B^- , isto é,

$$\left(\frac{\partial \gamma}{RT \partial \ln x} \right)_{E_r} = \Gamma_{B^-(H_2O)i} \quad (I-28)$$

Caso b) - Os dois anions B e C são especificamente adsorvidos. Nesse caso a equação (I-24) deixa de ser obedecida e deve ser substituída pela equação

$$\Gamma_{C^-(H_2O)} = \Gamma_{C^-(H_2O)i} + \Gamma_{C^-(H_2O)d} \quad (I-29)$$

Essa modificação, mantidas idênticas as demais condições apresentadas no caso (a), fornece a seguinte expressão para a tensão interfacial.

$$d\gamma = -q_M dE_+ - \left[\Gamma_{B^-(H_2O)i} - \frac{x}{1-x} \Gamma_{C^-(H_2O)i} \right] d \ln x \quad (I-30)$$

Nesse caso a derivada da tensão interfacial em relação a concentração de B^- será igual a uma combinação linear dos excessos relativos de superfície especificamente adsorvidos de B^- e de C^- , e teremos a equação

$$\left(\frac{\partial \gamma}{RT \partial \ln x} \right)_{E_+} = \Gamma_{B^-(H_2O)i} - \frac{x}{1-x} \Gamma_{C^-(H_2O)i} \quad (I-31)$$

A equação (I-31) pode se identificar com a equação (I-28) em dois casos extremos:

- 1º - Se o anion C^- for adsorvido de maneira insignificante quando comparado com o anion B^-
- 2º - Se o anion C^- for adsorvido mais fracamente do que o anion B^- e se $x \ll 1$.

Muito embora os artigos de HURWITZ (11) e de DUTKIEWICZ e PARSONS (12) chamem a atenção da utilidade da equação (I-28)

na determinação de excessos de superfície quando um dos anions é fluoreto, trabalhos mais recentes, como a revisão de PAYNE (7) e os trabalhos de DAMASKIN (13, 14), mostram que a equação (I-31) pode ser utilizada e estendida a misturas de outros anions desde que uma das condições acima seja satisfeita.

Um trabalho mais completo sobre medidas de adsorção em misturas binárias foi feito por LAKSHMANAN e RANGARAJAN (15). Eles mostram que é possível, variando a concentração de B^- e também a força iônica de solução, determinar, separadamente, os excessos relativos especificamente adsorvidos de B^- e de C^- , mesmo quando os dois anions adsorvem de maneira competitiva.

I.8 - CRITÉRIOS DE ADSORÇÃO ESPECÍFICA A PARTIR DE MEDIDAS ELETROCAPILARES

Há varios critérios que podem ser utilizados, na prática, para detectar a adsorção específica de íons ou moléculas. Vamos nos restringir a analisar os principais critérios utilizados a partir de medidas eletrocapilares. Também existem outros critérios baseados em medidas da capacidade diferencial da dupla camada elétrica (2, 5).

Podemos admitir quatro critérios importantes na constatação experimental da adsorção específica a partir de medidas eletrocapilares; os dois primeiros são critérios qualitativos, os dois últimos são quantitativos. Esses critérios são os seguintes:

1º Abaixamento da Tensão Interfacial - O aumento da concentração de uma espécie (íon ou molécula) suscetível de ser adsorvida, numa solução eletrolítica faz baixar a tensão interfacial eletrodo-solução.

2º Deslocamento do Potencial de Carga Zero (E_z) - A adsorção específica de um anion faz com que o aumento da sua concentração desloque o potencial de carga zero para a direita, isto é, na direção de potenciais mais negativos (mais catódicos). Por outro lado, a adsorção específica de cations provoca o deslocamento do E_z no sentido contrário. Na Figura I.5 esses dois critérios qualitativos são ilustrados para o caso da adsorção específica de um anion genérico B^- presente num eletrólito AB.

3º Determinação dos Excessos Relativos de Superfície - No potencial de carga zero admite-se que há adsorção específica quando o excesso relativo de superfície de qualquer espécie iônica é positivo. Em potenciais mais positivos do que o E_z (isto é,

Figura 1.5 - Critérios qualitativos para detetar a adsorção específica de um anion B^- presente num eletrólito AB.

para $q_M > 0$) se diz que há adsorção específica quando o excesso relativo de superfície de qualquer cation é positivo. Por outro lado, a potenciais mais negativos do que o E_z (para $q_M < 0$) se diz que há adsorção específica quando o excesso relativo de superfície de qualquer anion é maior do que zero*.

49 Determinação do Coeficiente Esin-Markov - Dã-se o nome de efeito Esin e Markov ao deslocamento do potencial de carga zero do eletrólito com a concentração da espécie adsorvida. O coeficiente Esin-Markov é, por sua vez, definido pela equação

$$\left(\frac{\partial E_z}{\partial \mu_{\text{eletrólito}}} \right)_{T, P, q_M} = \left(\frac{\partial \Gamma_{F, H_2O}}{\partial q_M} \right)_{T, P, \mu_{\text{eletrólito}}} \quad (I-32)$$

* Geralmente admite que somente um íon, na maioria das vezes o anion, seja realmente adsorvido na camada interna. Os íons em excesso de sinal oposto estão localizados, na camada difusa, para manter a eletroneutralidade da interface.

A equação (I-32) resulta diretamente da equação eletrocapilar modificada (equação I-13) onde se leva em conta a função auxiliar ξ , uma vez que q_M é mantido constante.

Uma das maneiras de evidenciar a adsorção específica de ânions, por exemplo, presentes num eletrólito z-z, consiste na determinação experimental da relação $(\partial E_+ / \partial \mu_{\text{eletrólito}})_{T,P,q_M}$ ou, em outras palavras, da relação $(\partial E_+ / \partial \ln a_{\pm}^2)_{T,P,q_M}$.

No livro de DELAHAY (2) e na revisão de MOHILNER (5) se encontra a dedução matemática dos valores do coeficiente Esin-Markov quando não ocorre adsorção específica. Apresentaremos, aqui, apenas os resultados, para diferentes valores de densidade de carga no metal.

Para $q_M \gg 1$, na ausência de adsorção específica, o coeficiente Esin-Markov é dado por

$$\left(\frac{\partial E_+}{\partial \ln a_{\pm}^2} \right)_{T,P,q_M} = - \frac{RT}{zF} \quad (I-33)$$

Para $q_M = 0$ tem-se

$$\left(\frac{\partial E_+}{\partial \ln a_{\pm}^2} \right)_{q_M = 0} = - \frac{RT}{2zF} \quad (I-34)$$

Para $q_M/2A \ll -1$ tem-se

$$\left(\frac{\partial E_+}{\partial \ln a_{\pm}^2} \right)_{q_M} = 0 \quad (I-35)$$

Ainda, no potencial de carga zero, esse critério pode ser utilizado levando em conta o próprio potencial medido experimentalmente, isto é, o E_r . Nesse caso, tem-se a relação

$$\left(\frac{\partial E_r}{\partial \ln a_{\pm}^2} \right)_{q_M = 0} = 0 \quad (I-36)$$

I.9 - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

I.9.1 - Descrição de uma isoterma de adsorção

Essa descrição será baseada na matéria apresentada por DELAHAY (2).

Se, num eletrodo polarizado ideal, existir equilíbrio de uma espécie iônica A entre o seu estado adsorvido e no meio da solução, haverá uma igualdade nos seus potenciais eletroquímicos definida pela equação

$$\tilde{\mu}_{A,ad}^0 + RT \ln f(\Gamma) = \tilde{\mu}_{A,s}^0 + RT \ln a \quad (I-37)$$

onde $\tilde{\mu}_{A,ad}^0$ e $\tilde{\mu}_{A,s}^0$ representam, respectivamente, os potenciais eletroquímicos padrões de A, no estado adsorvido e em solução, respectivamente; $f(\Gamma)$ é uma função da concentração de A na superfície* e representa a atividade do adsorbato; a representa a atividade de A no meio da solução.

Lembrando que a energia livre padrão de adsorção é dada por

$$\Delta G^0 = \tilde{\mu}_{A,ad}^0 - \tilde{\mu}_{A,s}^0 \quad (I-38)$$

a função $f(\Gamma)$ pode ser definida, combinando as equações (I-26) e (I-27), pela equação

$$f(\Gamma) = a e^{-\Delta G^0/RT} \quad (I-39)$$

Introduzindo o parâmetro β , definido pela equação

$$\beta = e^{-\Delta G^0/RT} \quad (I-40)$$

* Essa concentração Γ (em moles/cm²) é diferente do que se chamou anteriormente, excesso de superfície. Somente a concentrações muito baixas do adsorbato essas duas grandezas se equivalem (ref. 63 pg. 684).

podemos escrever

$$f(\Gamma) = \beta a \quad (I-41)$$

A determinação da isoterma de adsorção consiste em encontrar uma forma explícita para a equação (I-41), isto é, em achar a dependência entre a concentração da espécie A na superfície (Γ) e a sua atividade no meio da solução (a). Isso é feito através de medidas experimentais em que se varia a atividade da espécie A mantidas constantes as atividades das demais espécies do eletrólito, a temperatura e a pressão.

É preciso levar em conta que, no caso de medidas de adsorção em eletrodos, a dependência entre Γ e a está vinculada a uma variável elétrica que pode ser o potencial elétrico ou a carga no metal. A determinação da isoterma tem que ser feita fazendo constante um desses dois parâmetros. De acordo com PARSONS, (16) a isoterma de carga constante fornece um ponto de partida mais conveniente para a interpretação dos resultados do que a isoterma de potencial constante. Recentemente, em seu trabalho de revisão, PAYNE (5) salienta que, muito embora a adsorção iônica seja frequentemente estudada à carga constante, não existe nenhuma justificativa teórica clara para essa escolha. Acreditamos, por outro lado, que, quando se deseja correlacionar as medidas de adsorção com constantes de velocidade de reação, medidas a diferentes potenciais de eletrodo, a escolha do potencial como variável elétrica de referência facilita a interpretação dos resultados experimentais.

A forma explícita da equação (I-41) depende das interações existentes entre as partículas e entre as partículas e o eletrodo.

Apresentamos, a seguir, as isotermas de adsorção mais simples e mais comumente utilizadas na interpretação da adsorção de íons sobre eletrodos. Maiores detalhes podem ser encontrados nos livros de DELAHAY (2) e GILEADI (7) e nos trabalhos de EVERETT (18) e PARSONS (16).

I.9.2 - As isotermas de adsorção mais simples

a) A Isoterma de Henry

A isoterma de adsorção mais simples é a isoterma de

Henry, definida pela equação

$$\beta_a = RT\Gamma \quad (I-42)$$

Ela admite que a espécie adsorvida se comporta como um gás ideal bidimensional não havendo interações partícula-partícula nem partícula-eletrodo. A equação de estado correspondente seria dada por

$$\pi = RT\Gamma \quad (I-43)$$

onde π é a pressão na superfície.

b) A Isoterma de Virial

A isoterma de Virial é definida pela equação

$$\beta_a = RT\Gamma e^{2g\Gamma/RT} \quad (I-44)$$

onde o termo exponencial corresponde a uma correção empírica que leva em conta as interações partícula-partícula. O fator g é positivo quando as interações são de atração e negativo no caso em que há repulsão. A isoterma de Virial admite que as partículas adsorvidas se comportam como um gás imperfeito bidimensional definido pela equação de estado

$$\pi = RT\Gamma + g\Gamma^2 \quad (I-45)$$

c) A Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é dada pela equação

$$\beta_a = \frac{\Gamma}{\Gamma_s - \Gamma} \quad (I-46)$$

ou, pela equação

$$\beta_a = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (I-47)$$

sendo Γ_s a concentração máxima da espécie adsorvida na superfície

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad \text{o grau de cobertura da superfície}$$

A isoterma de Langmuir admite que as partículas são adsorvidas em sítios localizados de uma superfície homogênea, onde não há interação entre as partículas adsorvidas, e que existe uma saturação desses sítios disponíveis, quando a superfície do eletrodo se acha recoberto por uma camada monomolecular (18).

A isoterma de Langmuir é, pela sua própria natureza, mais aplicável à adsorção de moléculas adsorvidas.

O modelo de Langmuir corresponde a seguinte equação de estado

$$\pi = -RT\Gamma_s \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_s}\right) \quad (I-48)$$

d) A Isoterma de Frumkin

A isoterma de Frumkin pode ser definida pela equação

$$\beta a = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{2g\Gamma/RT} \quad (I-49)$$

onde é levado em conta a saturação na superfície e as interações partícula-partícula. Essa isoterma corresponde a seguinte equação de estado

$$\pi = -RT\Gamma_s \ln (1 - \theta) + g\Gamma^2 \quad (I-50)$$

e) A Isoterma de Temkin

O acúmulo de dados experimentais mostrando a variação do calor de adsorção e da energia livre de adsorção com o grau de cobertura da superfície, levaram TEMKIN (17, 19) a propor uma nova isoterma. De acordo com a sua teoria a energia livre padrão de adsorção pode ser admitida como uma função linear do grau de cobertura da superfície, sendo definida pela equação

$$\overline{\Delta G}_{ads}^0 = \Delta G_{ads}^0 + r\theta \quad (I-51)$$

onde $\overline{\Delta G}_{ads}^0$ é a energia livre aparente de adsorção e ΔG_{ads}^0 é a energia livre de adsorção de uma superfície que não contém material adsorvido ($\theta \rightarrow 0$).

O parâmetro r é sempre expresso em unidades de RT e pode ser considerado constante e independente de θ (17)*.

A forma geral da isoterma de Temkin pode ser dada pela equação

$$\frac{1 + \beta a}{1 + \beta a \exp\left(-\frac{2g\Gamma_s}{RT}\right)} = \exp \frac{2g\Gamma}{RT} \quad (I-52)$$

onde o parâmetro β corresponderia a energia livre de adsorção quando $\theta \rightarrow 0$.

Para valores de cobertura intermediário, isto é, para $0,2 < \theta < 0,8$ a isoterma de Temkin toma uma forma mais simples, dada pela equação

$$\beta a = \exp \frac{2g\Gamma}{RT} \quad (I-53)$$

É importante observar que quando o excesso de superfície é muito pequeno qualquer uma das isotermas citadas se reduz à isoterma de Henry.

* Comparando o quadro de isotermas apresentado por DELAHAY (2) com a expressão para a isoterma de Temkin dada por GILEADY (7) o parâmetro r pode ser definido pela equação

$$r = 2g\Gamma_s$$

CAPÍTULO II

A CINÉTICA ELETROQUÍMICA E A INFLUÊNCIA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA NA VELOCIDADE DE REAÇÕES DE ELETRODO

II.1 - A CINÉTICA E OS MECANISMOS DE PROCESSOS DE ELETRODO

II.1.1 - Considerações gerais

O tratamento teórico, geral, sobre a cinética e os mecanismos de reações eletroquímicas pode ser encontrado nas obras de DELAHAY (2), BOCKRIS e REDDY (4), VETTER (20), CONWAY (21) e PARSONS (22).

Consideremos a seguinte reação de eletrodo

onde O representa a forma oxidada, solúvel no eletrólito, R representa a forma reduzida, solúvel no eletrólito ou no eletrodo e n representa o número de elétrons envolvidos na reação global. No caso particular em que a reação representada pela equação (II-1) se dá em uma única etapa de n elétrons, a qual é a etapa determinante da velocidade do processo global, as equações de velocidade para os processos catódico e anódico estão desenvolvíveis na maioria das obras citadas*. A equação de velocidade, nessas condições, é dada, em termos da densidade de corrente i, pela equação

$$i = \bar{i}_c - \bar{i}_a = nFC_O k^0 \exp(-\alpha nFE/RT) - nFC_R k^0 \exp(\beta nFE/RT) \quad (II-2)$$

onde $\bar{i}_c$ e $\bar{i}_a$ representam, respectivamente, as densidades de corrente parciais nos sentidos catódico e anódico; E é o potencial do eletrodo na presença da densidade de corrente i; C_O e C_R são,

* A dedução destas equações também se encontra em dissertações e teses realizadas neste Instituto (23, 24, 25).

respectivamente, as concentrações das espécies O e R na superfície do eletrodo; k^o e k^o são, respectivamente, as constantes de velocidade catódica e anódica, na ausência do potencial do eletrodo, isto é, para $E = 0$; α e β são os coeficientes de transferência das reações catódica e anódica, respectivamente.*

No potencial de equilíbrio, isto é, quando $E = E_e$, as densidades de corrente parciais catódica e anódica são iguais e se pode escrever a igualdade

$$\bar{i} = \bar{i} = i_o \quad (II-3)$$

onde i_o representa a densidade de corrente de troca.

Definindo a sobretensão de eletrodo por

$$\eta = E - E_e \quad (II-4)$$

a combinação adequada das equações (II-2) a (II-4) conduz à seguinte expressão para a densidade de corrente i

$$i = i_o \left[\exp\left(-\alpha \frac{nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\beta \frac{nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (II-5)$$

A equação (II-5) é conhecida como Equação de Butler-Volmer. Essa equação pode se tornar mais simples e mais útil em duas condições limites:

a) quando a sobretensão η é muito pequena, isto é, quando $\eta < 5$ mV, as exponenciais podem ser desenvolvidas em série e, levando-se em conta que $\beta = 1 - \alpha$ se chega, após considerar apenas os dois primeiros termos da série, à equação

$$i = \frac{i_o nF\eta}{RT} \quad (II-6)$$

A equação (II-6) mostra que a pequenas sobretensões existe uma relação linear entre a densidade de corrente e a sobretensão o que torna muito simples a determinação experimental da densidade de corrente de troca

* No caso particular da reação que estamos considerando $\beta = 1 - \alpha$.

b) em elevadas sobretensões catódicas, isto é, para $|\eta| \gg RT/nF$ a segunda exponencial da equação (II-2) pode ser desprezada e, se pode obter a equação

$$\log i = \log i_0 - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \quad (\text{II-7})$$

análogamente, em elevadas sobretensões anódicas, isto é, para $\eta \gg RT/nF$ a primeira exponencial pode ser desprezada e se tem

$$\log i = -\log i_0 + \frac{\beta n F \eta}{RT} \quad (\text{II-8})$$

As equações (II-7) e (II-8) definem as conhecidas retas de Tafel, através das quais, conhecido experimentalmente o comportamento linear do logaritmo da densidade de corrente com a sobretensão, a elevados valores de η , catódicas ou anódicas, se podem calcular os parâmetros cinéticos i_0 , α e β .

Quando n é maior do que 1 a reação de eletrodo tende a se processar em mais de uma etapa. Existe uma grande variedade de mecanismos possíveis constituídos de várias etapas de transferência de um só elétron, etapas de transferência de mais de um elétron, reações químicas homogêneas acopladas à reação de transferência de cargas, etapas de adsorção de reagentes, produtos ou intermediários, e assim por diante.

Vamos nos restringir a analisar o caso em que a reação de eletrodo se dá em n etapas de transferência de um só elétron. Existem duas situações extremas, fáceis de serem tratadas matematicamente:

a) apenas uma das etapas é a determinante da velocidade da reação de eletrodo. As $n-1$ etapas restantes correspondem a reações muito rápidas e são admitidas em estado de quase-equilíbrio;

b) todas as etapas do processo têm velocidades comparáveis, isto é, todas elas contribuem para a cinética do processo global.

Um estudo detalhado das reações eletroquímicas em multi-etapas no eletrodo de amálgama se encontra na revisão de LOSEV (26). O mecanismo (a) também é apresentado por LOVRECEK (27) e por BOCKRIS e REDDY (4). O mecanismo (b) para o caso em que $n=2$

é feito por VETTER (20) e por VILCHE e ALBAYA (28), no caso em que $n=3$ é feito por LOSEV (26). O tratamento geral para o mecanismo (b), para n elétrons, pode ser encontrado no trabalho de HURD (29).

De acordo com os estudos feitos por GORODETSKII e LOSEV (26, 30, 31), o mecanismo dos sistemas $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}(\text{Hg})$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$ corresponde ao caso (b), isto é, tanto a reação catódica como a anódica se dão em n etapas de um elétron com velocidades comparáveis.

Nesse capítulo será analisado o mecanismo do tipo (b) para os casos em que $n=2$ e $n=3$. Nesta análise admitiremos sempre satisfeitas as seguintes condições:

1a. - A reação está ocorrendo na presença de excesso de eletrólito suporte a força iônica constante.

2a. - Não há adsorção específica de reagentes, produtos ou intermediários*.

3a. - Não há reações eletroquímicas paralelas.

4a. - Não há controle do processo por difusão, isto é, o transporte de material é muito mais rápido do que a reação de transferência de cargas.

5a. - Tanto o processo global, catódico, como o anódico, bem como as etapas de um elétron, são reações de primeira ordem em relação às espécies reagentes correspondentes. Somente cations simples tomam parte do processo de eletrodo.

6a. - No meio da solução, a concentração dos intermediários se encontra em equilíbrio termodinâmico com as espécies oxidada e reduzida.

7a. - Nas vizinhanças do eletrodo, a concentração do intermediário está vinculada a um estado estacionário em que ele é produzido e consumido eletroquimicamente na mesma quantidade e onde se despreza a sua difusão para o meio da solução. Essa concentração depende da corrente que atravessa o sistema, em outras palavras, depende da sobretensão do eletrodo.

* Mesmo que haja adsorção específica de intermediários, as concentrações destes serão tão baixas, de modo que se tem $\Gamma_1 \ll C_1$ e a cinética não é afetada (ref. 26 pag. 319).

II.1.2 - Reações eletroquímicas em multietapas com velocidades comparáveis

Vamos admitir inicialmente que a reação representada pela equação (II-1) se dê em dois estágios, com velocidades comparáveis, dados por

Se a densidade de corrente total que atravessa o eletrodo for i , em condições estacionárias, ela estará igualmente dividida entre os estágios (1) e (2), isto é, podemos escrever

$$\begin{aligned} i_1 &= 1/2 i \\ i_2 &= 1/2 i \end{aligned} \quad (II-10)$$

Aplicando as equações (II-2) a (II-4) a cada uma das etapas do mecanismo acima apresentado pode-se mostrar (20, 26) que as densidades de corrente i_1 e i_2 serão dadas por

$$i_1 = \frac{1}{2}i = i_{o,1} \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha_1 F}{RT}\eta\right] - \frac{C_s}{\bar{C}_s} \exp\left[\frac{\beta_1 F}{RT}\eta\right] \right\} \quad (II-11)$$

$$i_2 = \frac{1}{2}i = i_{o,2} \left\{ \frac{C_s}{\bar{C}_s} \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT}\eta\right] - \exp\left[\frac{\beta_2 F}{RT}\eta\right] \right\} \quad (II-12)$$

onde α_1 e β_1 representam, respectivamente, os coeficientes de transferência catódico e anódico da etapa 1, C_s e $\bar{C}_s$ são as concentrações do intermediário no potencial E e no potencial de equilíbrio, respectivamente, e $i_{o,1}$ representa a densidade de corrente de troca da etapa 1.

Multiplicando-se a equação (II-11) por $i_{o,2} \exp[-\alpha_2 F\eta/RT]$ e a equação (II-12) por $i_{o,1} \exp[\beta_1 F\eta/RT]$ obtém-se, somando-se em seguida as duas equações e eliminando $C_s/\bar{C}_s$, a expressão

$$\frac{1}{2}i\{i_{o,2} \exp[-\frac{\alpha_2 F}{RT}\eta] + i_{o,1} \exp[\frac{\beta_1 F}{RT}\eta]\} =$$

$$= i_{o,1} \cdot i_{o,2} \left\{ \exp[-\frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{RT} F\eta] - \exp[\frac{(\beta_1 + \beta_2)}{RT} F\eta] \right\} \quad (\text{II-13})$$

A densidade de corrente total i é dada, por conseguinte, pela equação

$$i = 2i_{o,1} \cdot i_{o,2} \frac{\exp[-\frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{RT} F\eta] - \exp[\frac{(\beta_1 + \beta_2)}{RT} F\eta]}{i_{o,2} \exp[-\frac{\alpha_2 F}{RT}\eta] + i_{o,1} \exp[\frac{\beta_1 F}{RT}\eta]} \quad (\text{II-14})$$

Para altas sobretensões catódicas, isto é, para

$$|\eta| \gg \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i_{o,1}}{i_{o,2}} \right)$$

tem-se a equação simplificada

$$i = 2i_{o,1} \exp\left[-\frac{\alpha_1 F}{RT}\eta\right] \quad (\text{II-15})$$

Analogamente, a elevadas sobretensões anódicas, isto é, para

$$\eta \gg \frac{RT}{F} \ln \frac{i_{o,2}}{i_{o,1}}$$

a equação (II-14) se reduz a forma

$$i = -2i_{o,2} \exp\left[\frac{\beta_2 F}{RT}\eta\right] \quad (\text{II-16})$$

A equação (II-14) pode ainda ser analisada e simplificada para regiões de sobretensões intermediárias, não muito catódicas nem muito anódicas, desde que se conheçam as ordens de grandeza das densidades de corrente de troca.

Quando $i_{o,1} \gg i_{o,2}$, para sobretensões catódicas tais que

$$\frac{RT}{2F} \ll |\eta| \ll \frac{RT}{F} \ln \frac{i_{o,1}}{i_{o,2}}$$

obtem-se a expressão

$$i = 2i_{o,2} \exp\left[-\frac{(1 + \alpha_2)}{RT} F\eta\right] \quad (\text{II-17})$$

Por outro lado, quando $i_{o,2} \gg i_{o,1}$, para sobretensões anódicas, tais que

$$\frac{RT}{2F} \ll \eta \ll \frac{RT}{F} \ln \frac{i_{o,2}}{i_{o,1}}$$

obtem-se

$$i = -2i_{o,1} \exp\left[-\frac{(1 + \beta_1)}{RT} F\eta\right] \quad (\text{II-18})$$

Através das curvas de $\log i$ vs η , levando em conta os intervalos de variação de η bem como das equações (II-15) e (II-16) se podem calcular os parâmetros cinéticos $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2, i_{o,1}$ e $i_{o,2}$. As diferentes relações entre $i_{o,1}$ e $i_{o,2}$ podem ser obtidas fazendo-se variar a relação entre as concentrações da forma oxidada (C_O) e da forma reduzida (C_R). Por exemplo, a condição $i_{o,1} \gg i_{o,2}$ é favorecida colocando-se uma alta concentração da espécie O (na solução) e uma baixa concentração da espécie R (na solução ou no amálgama), enquanto a condição $i_{o,2} \gg i_{o,1}$ pode ser obtida fazendo-se variar as concentrações de O e de R no sentido inverso. Isto pode ser visto através da análise das equações (II-11) e (II-12).

Vamos admitir agora que a reação representada pela equação (II-1) se dê em tres etapas de um elétron, de acordo com as equações

Seguindo um raciocínio análogo ao apresentado anteriormente e levando em conta, agora, que existem tres etapas isto é, que em estado estacionário se tem $1/3i = i_1 = i_2 = i_3$, LOSEV (26), encontrou a seguinte expressão final para a curva de polarização

$$i = \frac{3i_{o,1}i_{o,2}i_{o,3} \left\{ \exp\left[-\frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}{RT}F\eta\right] - \exp\left[-\frac{(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3)}{RT}F\eta\right] \right\}}{i_{o,2}i_{o,3} \exp\left[-\frac{(\alpha_2 + \alpha_3)}{RT}F\eta\right] + i_{o,1}i_{o,3} \exp\left[-\frac{(\beta_1 - \beta_3)}{RT}F\eta\right] + i_{o,1}i_{o,2} \exp\left[-\frac{(\beta_1 + \beta_2)}{RT}F\eta\right]} \quad (\text{II-20})$$

A sobretensões catódicas suficientemente elevadas a equação (II-20) se reduz a

$$i = 3i_{o,1} \exp\left[-\frac{\alpha_1}{RT}F\eta\right] \quad (\text{II-21})$$

e, a sobretensões anódicas muito elevadas, a

$$i = -3i_{o,3} \exp\left[\frac{\beta_3}{RT}F\eta\right] \quad (\text{II-22})$$

Dependendo da relação existente entre as densidades de corrente de troca, $i_{o,1}$, $i_{o,2}$ e $i_{o,3}$ podem aparecer, nas curvas de $\log i$ vs. η , outras regiões lineares, a sobretensões mais baixas, de maneira semelhante ao que foi descrito anteriormente.

O aparecimento de várias regiões lineares nesse tipo de mecanismo se deve ao fato de cada etapa apresentar uma velocidade que depende diferentemente do potencial. Por exemplo, quando o potencial é deslocado no sentido negativo ou catódico, a etapa (1) é favorecida apenas pelo fato de haver um decréscimo na energia de ativação enquanto a etapa (3) é, além disso, favorecida pelo aumento da concentração do intermediário Q, fator que é incluído na equação de velocidade para essa etapa. De uma maneira qualitativa se pode prever que, na curva de polarização catódica, a partir do potencial de equilíbrio, haverá uma região

em que a etapa (3) determinará o processo, seguida de outra em que a etapa (2) é a determinante e, por último, uma região em que a etapa (1) é a mais lenta. Na curva de polarização anódica a sequência será inversa, primeiro a etapa (1), depois a etapa (2) e, por último, a etapa (3). A nitidez dessas três regiões, entretanto, dependerá das relações existentes entre as três correntes de troca, ou, em outras palavras, das relações entre as concentrações de O e de R. Quando a relação C_O/C_R é grande a curva de polarização catódica ($\log i$ vs η) pode apresentar três trechos lineares característicos dos três diferentes estágios. Quando a relação C_R/C_O é grande, a curva de polarização anódica é que passa a dar maiores informações, podendo também apresentar os três trechos lineares. Por outro lado, se as densidades de corrente de troca forem parecidas os trechos lineares ficam reduzidos e as quebras nas curvas de polarização passam a apresentar pouca nitidez (26).

II.1.3 - Critérios para identificar o mecanismo de reações de eletrodo em multietapas com velocidades comparáveis

Há vários meios de se verificar, através das curvas de polarização, se o mecanismo da reação de eletrodo se dá em multi etapas com velocidades comparáveis. De acordo com LOSEV (25) são quatro os critérios a serem utilizados:

1º - Critério da mudança de inclinação nas retas de Tafel (ou critério de Vetter). Como foi mencionado, anteriormente, o aparecimento de mais de uma região linear nas curvas de Tafel ($\log i$ vs η) serve para indicar a possível presença de um mecanismo em mais de uma etapa. Essas retas com diferentes inclinação corresponderão às diferentes etapas que limitam o processo nas diferentes regiões de potencial.

2º - Diferença entre os valores das correntes de troca obtidas por extrapolação das retas de Tafel. A análise das equações (II-15) e (II-16), bem como das equações (II-21) e (II-22) mostra que os valores de i_0 obtidas por extrapolação das curvas de Tafel anódica e catódica são diferentes, o que não ocorreria se o mecanismo desse em uma etapa única de n elétrons (2, 4, 20), ou em n etapas com apenas uma delas governando o processo (4,26).

Esse critério falha quando as densidades de corrente de

troca são muito parecidas, pois suas diferenças podem ser da ordem da precisão experimental:

Na Figura II-1 são apresentadas algumas curvas hipotéticas para ilustrar os dois critérios acima mencionados. Essas curvas foram calculadas por MURD (29) para o caso de uma reação de eletrodo em duas etapas de um elétron, isto é, para o caso descrito pelas equações (II-2). Os coeficientes de transferência foram fixados como sendo $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ e a densidade de corrente de troca da segunda etapa como sendo $i_{o,2} = 10^{-4}$ A/cm². As curvas foram traçadas para diferentes valores da densidade de corrente de troca da primeira etapa, isto é, para $i_{o,1}$ variando de 10^{-4} a 10^{-7} A/cm². Observa-se, nas curvas de polarização catódica, para essas relações de $i_{o,1}$ e $i_{o,2}$ apenas uma região linear. As curvas de polarização anódica, por outro lado, apresentam duas regiões lineares à medida que $i_{o,2}$ se torna muito maior do que $i_{o,1}$. Observa-se, também, que somente quando $i_{o,1}$ é igual a $i_{o,2}$ as extrapolações das retas de Tafel até o potencial de equilíbrio, conduzem ao mesmo valor de densidade de corrente, pois, obviamente, nesse caso, as duas etapas tem a mesma velocidade. Quanto maior a relação $i_{o,2}/i_{o,1}$ maior é a divergência nos valores extrapolados das retas de Tafel catódica e anódica. Além disso, em virtude do que já foi discutido no §II.1.2, para cada relação $i_{o,1}/i_{o,2} \gg 1$ a extrapolação da reta de Tafel, catódica coincide com a extrapolação do segundo trecho linear (a sobretensões mais baixas) da curva de polarização anódica; essas extrapolações correspondem, de acordo com as equações (II-15) e (II-18) a densidade de corrente de troca $i_{o,1}$.

39 - Diferença na soma dos coeficientes de transferência obtidas a partir das retas de Tafel. A análise das curvas de Tafel a partir das equações (II-15) e (II-16), ou das equações (II-21) e (II-22) nos forneceria, respectivamente

$$\alpha_1 + \beta_2 < 2$$

$$\alpha_1 + \beta_3 < 2$$

enquanto, no caso de um processo de eletrodo em uma única etapa de n elétrons, teríamos (4, 19)

$$n(\alpha + \beta) = n$$

Figura II.1 - Curvas de polarização teóricas de um sistema redox com um mecanismo em duas etapas de um elétron. (cf. ref. 29).

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5 \quad ; \quad i_{o,2} = 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

$$\circ \quad i_{o,1} = 10^{-4} \quad ; \quad * \quad 10^{-5} \quad ; \quad \square \quad 10^{-6} \quad ; \quad \triangle \quad 10^{-7} \text{ A/cm}^2$$

Esse último resultado também seria o esperado se o processo de eletrodo em multietapa apresentasse apenas uma etapa de terminando a velocidade (4, 25).

4º - Diferença entre a verdadeira densidade de corrente de troca ($i_{o,v}$), obtida a pequenas sobretensões ($\eta < 5 \text{ mV}$), e as correntes de troca obtidas por extrapolação das retas de Tafel ($i_{o,ext}$). Quando a reação ocorre em uma única etapa de n elétrons foi visto que a densidade de corrente de troca, obtida pela inclinação da curva de i vs η para $\eta < 5 \text{ mV}$ é igual a obtida por extrapolação das retas de Tafel anódica e catódica. No caso de processos de eletrodo em multietapas com velocidades comparáveis a densidade de corrente de troca obtida a pequenas sobretensões recebe o nome de verdadeira densidade de corrente de troca ($i_{o,v}$) e é dada por

$$\frac{1}{i_{o,v}} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{i_{o,1}} + \frac{1}{i_{o,2}} + \frac{1}{i_{o,3}} \right) \quad (\text{II-23})$$

sendo, portanto, diferente das densidades de corrente de troca obtidas por extrapolação das retas de Tafel.

Apesar desses critérios serem úteis, na elucidação do mecanismo, eles apresentam falhas, como aponta LOSEV em sua revisão (26). É aconselhável, quando se deseja determinar o mecanismo de uma reação eletroquímica, lançar mão de meios auxiliares, não eletroquímicos como, por exemplo, o uso de radiotraçadores.

II.2 - INFLUÊNCIA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA NA CINÉTICA DA REAÇÕES DE ELETRODO

II.2.1 - Considerações gerais

No §II.1 foi apresentada a cinética de reações de eletrodo sem levar em consideração a influência da dupla camada elétrica - admitiu-se um excesso de eletrólito suporte e ausência completa de substâncias especificamente adsorvidas.

A dupla camada elétrica pode afetar a cinética de reações eletroquímicas por várias razões:

a) Mesmo na ausência de espécies suscetíveis de serem adsorvidas no eletrodo, a existência da camada difusa e do potencial $\phi_2 \neq \phi_s$ faz com que as equações de velocidade fiquem mais complicadas, como será descrito a seguir.

b) Complicações adicionais podem surgir devido a adsorção específica apreciável de reagentes, intermediários ou produtos da reação de eletrodo.

c) Mesmo na ausência de adsorção específica de substâncias eletroativas a dupla camada elétrica pode afetar a cinética da reação de eletrodo pelo fato de haver adsorção específica do próprio eletrólito suporte ou de qualquer outra substância - íon ou molécula presente na solução.

De acordo com a literatura consultada (25, 26, 29, 30) não há nenhuma evidência experimental de que a cinética de redução dos íons Bi^{3+} e Cu^{2+} em meio de ácido perclórico apresente complicações resultantes da adsorção de reagentes intermediários ou produtos adsorvidos. Por essa razão o caso (b) não será discutido nesse Capítulo.

II.2.2 - Influência da dupla camada elétrica na ausência de adsorção específica

A importância da estrutura da dupla camada elétrica na

interpretação quantitativa da cinética de reações de eletrodo foi salientada, pela primeira vez, pela escola de FRUMKIN (2,32,33) estudando a reação de desprendimento de hidrogênio. Admitiu-se que a reação eletroquímica só pode ocorrer com as espécies reagentes da solução, presentes no plano externo de Helmholtz (de maior aproximação do íon solvatado). Essa hipótese traria duas consequências:

a) a velocidade da reação não seria mais afetada pela diferença de potencial ϕ_M entre o metal e a solução (onde o potencial ϕ_s é considerado zero) mas pela diferença $\phi_M - \phi_2$, onde ϕ_2 é o potencial no plano externo de Helmholtz em relação ao meio da solução.

b) A concentração da espécie reagente (C_O , por exemplo) no PEH é diferente da concentração no meio da solução, isto é, $C_O^{PEH} \neq C_O^s$. Admitindo que a concentração obedeça a uma distribuição de Boltzman temos a equação

$$C_O^{PEH} = C_O^s \exp \left[- \frac{z\phi_2 F}{RT} \right] \quad (II-24)$$

onde z é a carga do íon reagente O .

Levando em conta esses dois aspectos a expressão para a densidade de corrente catódica i , correspondente a redução da espécie O seria dada por

$$i = k C_O^s \exp \left[- \frac{z\phi_2 F}{RT} \right] \exp \left[- \frac{\alpha(\phi_M - \phi_2) F}{RT} \right] \quad (II-25)$$

A correção de Frumkin se faz necessária quando a cinética da reação é estudada em soluções de um eletrólito único, principalmente a concentrações muito baixas. Quando a reação de eletrodo se realiza na presença de excesso de eletrólito suporte, apesar de ainda haver uma diferença de potencial $\phi_2 - \phi_s$ essa diferença é bem menor e se mantém praticamente constante. Nesse caso os termos exponenciais envolvendo ϕ_2 são englobados na constante de velocidade k e a densidade de corrente passa a depender apenas do potencial ϕ_M .

II.2.3 - Influência da dupla camada elétrica quando há adsorção específica de íons não eletroativos

Foi apontado por PARSONS (32) que as correções de Frumkin não são suficientes para justificar o efeito da dupla camada elétrica na cinética de reações de eletrodo quando há adsorção específica.

Quando a reação eletroquímica ocorre na presença de adsorção específica várias possibilidades podem ser levantadas.

a) A partícula reagente ainda se encontra no plano externo de Helmholtz, mas o potencial ϕ_2 , nesse plano, se modifica, pelo fato de haver adsorção específica (vide figura I-3). Essa possibilidade foi estudada por PARSONS (32) através da comparação de medidas cinéticas de desprendimento de hidrogênio, realizadas por IOFA et al (34) com as medidas precisas de ϕ_2 , realizadas por GRAHAME (35). Nesse trabalho PARSONS procura mostrar que, mantidas constantes a corrente e a concentração do íon H^+ , a variação observada no potencial do eletrodo, quando se varia a natureza do anion (desde sulfato que praticamente não é adsorvido especificamente à iodeto, que é adsorvido apreciavelmente), chega a ser mais de dez vezes maior do que a calculada utilizando os valores de ϕ_2 fornecidos por GRAHAME. Consequentemente, a variação de ϕ_2 provocada pela presença de íons especificamente adsorvidos não é suficiente para justificar os resultados cinéticos.

b) A partícula reagente se move até um plano mais próximo do eletrodo, antes que a reação ocorra, e o potencial ϕ_2 tem que ser substituído pelo potencial nesse plano. Essa possibilidade tem sido investigada por vários autores, entre eles, FRUMKIN (36) e BREITER et al (37). De acordo com PARSONS (32) para que esse modelo justificasse o fato de a adsorção específica de haletos acelerar a reação de desprendimento de hidrogênio, seria necessário que o potencial ϕ_2 na equação (II-23) fosse substituído por um potencial mais negativo, uma vez que $\alpha - z < 0$. Como consequência, de acordo com a equação (II-22), os íons H^+ seriam mais fortemente adsorvidos na presença de íons haleto do que na sua ausência. Eventualmente, se se substituísse ϕ_2 por ϕ_1 isso implicaria em dizer que os íons H^+ são especificamente adsorvidos na presença de íons haletos especificamente adsorvidos. Não há, porém, nenhuma evidência experimental para isso.

c) Uma terceira alternativa para justificar a influência de adsorção específica na cinética de reações de eletrodo se

ria admitir, como fez PARSONS (32), que haja uma interação entre o complexo ativado da reação de eletrodo e os íons especificamente adsorvidos, na forma de um coeficiente de atividade. De acordo com a teoria das velocidades absolutas a constante de velocidade de uma reação é dada pela equação

$$k = \frac{(KT)}{h} \frac{\exp (-\Delta G^{\ddagger}/KT)}{\gamma^{\ddagger}} \quad (\text{II-26})$$

onde KT/h é o fator universal de frequência; $\Delta G^{\ddagger}$ é a energia livre padrão de ativação; $\gamma^{\ddagger}$ é o coeficiente de atividade do complexo ativado.

Em geral a equação (II-26) é utilizada admitindo $\gamma^{\ddagger}$ constante, independente do potencial e da composição da solução. Se for admitido que o complexo ativado está localizado na camada interna essa aproximação de $\gamma^{\ddagger}$ constante só seria válida na ausência de adsorção específica (32). O efeito da dupla camada elétrica na cinética de uma reação de eletrodo na presença de íons não eletroativos especificamente adsorvidos poderia ser representado por duas contribuições: 1a. - o efeito direto da carga no eletrodo, que é expresso, da mesma forma que na ausência de adsorção específica, através da equação (II-23); 2a. - o efeito da interação entre o complexo ativado e o íon especificamente adsorvido, expresso através da variação do coeficiente de atividade $\gamma^{\ddagger}$ do complexo ativado.

PARSONS admitiu que os íons especificamente adsorvidos podem ser tratados como um gás imperfeito bidimensional cujos desvios da idealidade seriam suficientemente descritos através do segundo coeficiente do virial. Nessas condições, utilizando a isoterma de adsorção de TEMKIN (19) para uma mistura de gases, e admitindo como estado de referência a película diluída ideal, ele encontrou a seguinte expressão para o coeficiente de atividade do complexo ativado

$$\gamma^{\ddagger} = \exp \sum_k 2 B_{\ddagger, k} \Gamma_k \quad (\text{II-27})$$

Admitindo que a concentração do complexo ativado ($\Gamma_{\ddagger}$) seja muito pequena, ele desprezou o termo $B_{\ddagger} \Gamma_{\ddagger}$. Na presença de um só íon especificamente adsorvido a expressão para $\gamma^{\ddagger}$ se reduz a

$$\gamma^* = \exp 2 B_{*,1} \Gamma_1 \quad (\text{II-28})$$

Combinando as equações (II-26) e (II-28) se observa que a constante de velocidade da reação de eletrodo depende da concentração superficial do íon especificamente adsorvido através da equação

$$\ln \frac{k}{k(\Gamma_1 = 0)} = -2 B_{*,1} \Gamma_1 \quad (\text{II-29})$$

onde $k(\Gamma_1 = 0)$ representa a constante de velocidade na ausência de adsorção específica.

A equação (II-27) é válida desde que se mantenham constantes o potencial e a concentração dos reagentes, e que se possam desprezar as correções da equação (II-23). Esta última condição pode ser satisfeita desde que se trabalhe na presença de excesso de eletrólito suporte a força iônica constante.

d) Um modelo mais recente sobre a influência de íons especificamente adsorvidos na cinética de reações de eletrodo foi proposto por GUIDELLI e FORESTI (38). Esses autores introduziram na equação de Frumkin o potencial médio na posição ocupada pela partícula reagente no estado de transição. O valor deste potencial foi obtido de um modelo da dupla camada elétrica na presença de adsorção específica de íons. É mostrado que, de acordo com esse modelo, se deve esperar que, a um potencial constante, haja uma variação linear do logaritmo da constante de velocidade com a densidade superficial de carga especificamente adsorvida.

CAPÍTULO III

EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES COM O MÉTODO GALVONOSTÁTICO DO PULSO DE CORRENTE

III.1 - DESCRIÇÃO QUALITATIVA DO MÉTODO

O método galvonostático do Pulso de Corrente consiste em se aplicar à célula eletrolítica um pulso retangular de corrente, de pequena duração, registrando-se, em seguida, a variação da sobretensão do eletrodo de trabalho com o tempo. O tempo de duração do pulso de corrente deve ser bem inferior ao tempo de transição* τ , da cronopotenciometria, de modo que a sobretensão de transporte de matéria seja desprezível em relação à sobretensão de transferência de cargas.

Nas Figuras III.1.a e III.1.b são apresentadas as curvas, em função do tempo, da variável perturbação (densidade de corrente) e da variável resposta (sobretensão), respectivamente. No instante $t=0$ a sobretensão varia bruscamente do valor zero a um valor η_{Ω} , correspondente à queda de tensão ohmica através da solução**.

Nos primeiros instantes da aplicação do pulso praticamente toda a corrente I que atravessa a célula é utilizada para carregar a dupla camada elétrica (4, 23). Nessas condições, o trecho inicial, linear, AB, da Figura III.1.b, corresponde à equação

$$I = I_c = CA \left(\frac{\partial \eta}{\partial t} \right)_{t=0} \quad (\text{III-1})$$

onde I_c é a corrente capacitiva, C é a capacidade diferencial da dupla camada elétrica, A é a área do eletrodo. No trecho BC, parte

* O tempo de transição τ será definido no §III.2.

** A rigor a variação da sobretensão se dá no tempo $t=0+\epsilon$ onde ϵ depende do tempo de subida do pulso de corrente (39).

Figura III.1.a - Pulso de corrente de duração T .

Figura III.1.b - Curva da sobretensão em função do tempo.

da corrente aplicada é utilizada para carregar a dupla camada elétrica e parte para realizar a reação de eletrodo. Nessas condições, temos a equação

$$I = I_F + I_C \quad (\text{III-2})$$

onde I_F é a corrente faradaica, responsável pela realização da reação de eletrodo, I_C é a corrente capacitiva, responsável pela carga da dupla camada elétrica. O trecho CD corresponde ao intervalo de tempo em que a dupla camada elétrica já foi carregada ($\partial\eta/\partial t = 0$), isto é, toda a corrente que atravessa o sistema é utilizada para realizar a reação de eletrodo ($I=I_F$), mas o transporte de material eletroativo ainda não afeta a velocidade do processo; em outras palavras, a sobretensão de transferência de car-

gas atinge um valor estacionário, η_t .

III.2 - TRATAMENTO MATEMÁTICO DO MÉTODO

No método galvanostático clássico, em que as sobretensões são grandes, a curva da sobretensão em função do tempo apresenta o aspecto esquematizado na Figura III.2. Se o tempo de duração T do degrau de corrente for cerca de cem a mil vezes menor do

Figura III.2 - Variação da sobretensão com o tempo no método galvanostático.

que o tempo de transição τ , isto é, se $T \sim \tau$, obtém-se apenas a curva ABCD, já discutida no §III.1 (39, 40), e o método galvanostático é o do pulso de corrente. Caso a duração do degrau de corrente seja da ordem de grandeza do tempo de transição τ , o trecho CDE será mais curto e menos nítido e aparecerá uma sobretensão adicional, η_d que é a sobretensão de difusão, motivada pela lentidão do transporte do reagente na solução. A partir do ponto F a concentração da espécie eletroativa se anula na superfície do eletrodo e a sobretensão cresce rapidamente até atingir um valor de potencial em que ocorre uma segunda reação de eletrodo. O método galvanostático, nesse caso, é mais conhecido pelo nome de cronopotenciometria (24, 25, 41).

O tratamento matemático da curva ABCDEF pode ser dividido, convenientemente, em duas partes, pelas seguintes razões práticas:

a) A carga da dupla camada elétrica ocorre nos primeiros instantes da aplicação do pulso de corrente (trecho ABC). Para tempos tais que $t > t_1$ toda a corrente é de natureza faradaica. Esse tempo t_1 pode ser da ordem de μ segundos (39, 42)*.

b) O transporte de matéria só se torna importante no trecho CDE para tempos tais que $t_2 < t \approx \tau$. O tempo pode ser da ordem de milissegundos**.

c) O tratamento geral em que se levam em conta os dois aspectos (efeito da dupla camada elétrica e do transporte de material), além de se tornar desnecessário em certos casos, em virtude de (a) e (b) seria bem mais complicado (41, 43). Esse tratamento foi feito por BERZINS e DELAHAY (43) para o caso particular em que $\eta < 5\text{mV}$.

Nesse Capítulo serão apresentados tratamentos matemáticos separados para os trechos DEF e ABCD, com a finalidade de salientar, quantitativamente, a presença do patamar CDE, ou seja, da sobretensão de transferência de cargas em regime estacionário. Em ambos os casos, considerando a reação de eletrodo representada pela equação II-1, admitiremos que se encontram estabelecidas as seguintes condições:

- a) a solução não é agitada;
- b) existe na solução um excesso de eletrólito indifferente;
- c) a difusão, o único processo de transporte na solução, é linear e semi-infinita;
- d) não existem reações químicas acopladas à reação de transferência de cargas.

* O tempo t decresce à medida que aumenta a densidade de corrente aplicada ou diminui a capacidade diferencial da dupla camada elétrica (39, 40).

** O tempo τ depende da densidade de corrente aplicada e da concentração da espécie eletroativa. A escolha desses parâmetros pode ser feita de tal forma que $\tau > t_2$.

No primeiro caso em que o tempo T de duração do degrau de corrente é da ordem de grandeza do tempo de transição τ , trecho CDEF da curva, o tratamento matemático corresponde ao da cronopotenciometria relativo a processos de eletrodo irreversíveis (25, 41). Admitindo-se então que a velocidade de reação de eletrodo seja controlada pela transferência de cargas e pelo transporte de material, a expressão para a densidade de corrente (equação de Butler-Volmer) é dada por:

$$i = i_0 \left[\frac{C_O}{C_O^0} \exp \left(- \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \frac{C_R}{C_R^0} \exp \left(\frac{\beta n F \eta}{RT} \right) \right] \quad (\text{III-3})$$

onde C_O e C_R são as concentrações das formas oxidada e reduzida na superfície do eletrodo, respectivamente, C_O^0 e C_R^0 são as concentrações das espécies O e R no meio da solução.

Para se obter a relação entre as variáveis densidade de corrente (ou corrente elétrica), sobretensão e tempo é necessário que se conheça, inicialmente, a distribuição de concentrações das espécies O e R como uma função das variáveis tempo e distância da superfície de reação. Para isto é necessário resolver a equação da 2a. lei de Fick, relativa a O e R, dada por

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{III-4})$$

onde o índice i representa a espécie O ou R, $C_i(x,t)$ representa as concentrações destas espécies em função da distância do eletrodo x e do tempo de eletrólise t e D_i representa os coeficientes de difusão das espécies consideradas.

Levando em conta as condições iniciais e de contorno relativas ao método em questão, a resolução da equação (III-4), para O e R feita por exemplo, através da transformada de Laplace, permite obter as expressões de $C_O(x,t)$ e $C_R(x,t)$ as quais se encontram nas obras de DELAHAY (2) e BOCKRIS (5). Para $x=0$ (superfície do eletrodo) estas expressões fornecem:

$$C_O = C_O^o - \frac{2i}{nF} \left(\frac{t}{\pi D_O} \right)^{1/2} \quad (\text{III-5})$$

$$C_R = C_R^o + \frac{2i}{nF} \left(\frac{t}{\pi D_R} \right)^{1/2}$$

Substituindo os valores de C_O e de C_R da equação (III-5) na equação (III-3) obtém-se

$$i = i_o \left\{ \exp \left[-\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] \left[1 - \frac{2i}{C_O^o n F} \left(\frac{t}{\pi D_O} \right)^{1/2} \right] - \right. \\ \left. - \exp \left[\frac{\beta n F \eta}{RT} \right] \left[1 + \frac{2i}{n F C_R^o} \left(\frac{t}{\pi D_O} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (\text{III-6})$$

Esta equação fornece a relação entre i , η e t para o trecho CDEF da curva.

Se a corrente aplicada for de tal ordem que a sobretensão de transferência de carga seja elevada, quer no sentido catódico ou anódico, apenas uma das exponenciais será considerada. Para $|\eta| \gg RT/nF$, isto é, a elevadas sobretensões catódicas, teremos

$$i = i_o \left\{ \exp \left[-\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] \right\} \left[1 - \frac{2i}{C_O^o n F} \left(\frac{t}{\pi D_O} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{III-7})$$

Para $\eta \gg RT/nF$, isto é, a elevadas sobretensões anódicas, teremos

$$i = i_o \left\{ \exp \left[\frac{\beta n F \eta}{RT} \right] \right\} \left[1 + \frac{2i}{n F C_R^o} \left(\frac{t}{\pi D_R} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{III-8})$$

O tempo de transição é definido, em cronopotenciometria, como o tempo necessário para que a concentração da espécie eletroativa se anule na superfície do eletrodo.

De acordo com as equações (III-5) o tempo de transição para a forma oxidada O seria dado por

$$\tau = \frac{n^2 F^2 C_O^0}{4i^2} (\pi D_O) \quad (\text{III-9})$$

As equações (III-7) e (III-8) mostram como a sobre-tensão depende do tempo, lembrando que $i = \text{constante}$. Quando esse tempo é muito menor do que o tempo de transição, isto é

para
$$t^{1/2} \ll \frac{C_O^0 n F}{2i} (\pi D_O)^{1/2}$$

ou
$$t^{1/2} \ll \frac{C_R^0 n F}{2i} (\pi D_R)^{1/2}$$

essas equações se reduzem a

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[- \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (\text{III-10})$$

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\beta n F \eta}{RT} \right] \right\}$$

As equações (III-10) revelam que, para tempos muito menores do que o tempo de transição a sobretensão medida só depende da densidade de corrente aplicada, atingindo assim um valor estacionário (trecho BC da Figura III.1.a), correspondente a η_t , isto é, à sobretensão de transferência de carga pois, em virtude das equações (III-5), nessas condições, as concentrações das espécies O e R na superfície do eletrodo são praticamente iguais às do meio da solução.

No segundo caso, em que a duração T do degrau de corrente é aproximadamente igual a $t_2 \ll \tau$ (trecho ABCD da curva da Figura III.2), o tratamento matemático corresponde ao do método galvanostático do pulso de corrente propriamente dito e pode ser encontrado nos trabalhos de PLONSKI (40, 44, 45). Neste caso, em que $T \ll \tau$ admitimos que o transporte do material eletroativo seja suficientemente rápido de tal forma que $C_O = C_O^0$ e $C_R = C_R^0$. A den

sidade de corrente total i , aplicada, em virtude da presença simultânea da corrente capacitiva e da reação de transferência de cargas, será então dada pela equação

$$i = C \frac{\partial \eta}{\partial t} + i_o \left[\exp \left(- \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{\beta F \eta}{RT} \right) \right] \quad (\text{III-11})$$

A resolução da equação (III-13) foi feita por PLONSKI (40) a partir das seguintes hipóteses:

a) os coeficientes α e β são iguais a 0,5, isto é, há uma barreira simétrica de energia, de modo que $\alpha n F / RT = \beta n F / RT = \alpha'$.

b) os termos $\exp \alpha n F \eta / RT$ e $\exp \beta n F \eta / RT$ na equação (III-11) são substituído por y . Dessa forma obteve PLONSKI uma equação diferencial de 2a. ordem em y , dada por

$$\frac{C}{\alpha'} \left(\frac{dy}{i_o y^2 - i y + i_o} \right) = dt \quad (\text{III-12})$$

A integração da equação (III-12) pode ser feita admitindo-se a seguinte condição inicial

$$t = 0 \quad \eta = 0 \quad y = 1 \quad (\text{III-13})$$

e se obtém a seguinte expressão para η :

$$\eta = \frac{1}{\alpha'} \ln \frac{a(1-b) - (1-a)b \exp \left(- \frac{\alpha'}{C} \sqrt{i^2 + 4i_o^2} t \right)}{1-b - (1-a) \exp \left(- \frac{\alpha'}{C} \sqrt{i^2 + 4i_o^2} t \right)} \quad (\text{III-14})$$

onde

$$a = - \frac{i}{2i_o} + \sqrt{\frac{i^2}{4i_o^2} + 1}$$

$$b = - \frac{i}{2i_o} - \sqrt{\frac{i^2}{4i_o^2} + 1}$$

É difícil ver diretamente, através da equação (III-14) a forma de curva ABCD da Figura III.2, isto é, a dependência de η com t . Isto pode ser feito, de maneira mais simples, atribuindo valores na equação (III-19) para i , i_0 e C , como fez PLONSKI (40).

Na Figura III.3 uma dessas curvas é apresentada para o caso particular em que

$$i = 6,35 \times 10^{-3}(\text{A}); \quad i_0 = 1 \times 10^{-5}(\text{A}) \quad \text{e} \quad C = 30 \mu\text{F}.$$

Figura III.3 - Variação da sobretensão com o tempo para o caso particular em que $i = 6,35 \times 10^{-3}(\text{A})$; $i_0 = 1 \times 10^{-5}(\text{A})$; $C = 30(\mu\text{F})$ de acordo com PLONSKI (40).

A Figura III.3 nos mostra que a partir de um certo tempo a sobretensão atinge um valor estacionário. Esse valor estacionário que PLONSKI chamou de η_∞ pode ser obtido admitindo que a densidade de corrente i , em estado estacionário, seja dada por

$$i = i_0 \left[\exp \left(- \frac{\alpha n F}{RT} \eta_\infty \right) - \exp \left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_\infty \right) \right] \quad (\text{III.15})$$

Fazendo na equação (III.15)

$$- \frac{\alpha n F}{RT} = \frac{\beta n F}{RT} = \alpha'$$

$$\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) = y$$

Obtem-se uma equação algébrica de 2a. ordem cuja raiz positiva permite calcular η_{∞} . Dessa forma obteve PLONSKI a seguinte expressão para a sobretensão de transferência de cargas em estado estacionário:

$$\eta_{\infty} = \eta_t = \frac{1}{\alpha'} \ln \left(\frac{i}{2i_0} + \sqrt{\frac{i^2}{4i_0^2} + 1} \right) \quad (\text{III-16})$$

É importante notar que a equação (III-16) se reduz à conhecida equação de Tafel quando $|i| \gg i_0$, isto é a elevadas sobretensões catódicas ou anódicas.

III.3 - APARELHAGEM, CÉLULA E REAGENTES EMPREGADOS

III.3.1 - Aparelhagem

Foi utilizada, nas experiências com o método galvanostático, a seguinte aparelhagem:

a) um gerador de pulsos de corrente, modelo 1217C e sua respectiva fonte de alimentação, modelo 1201C, "General Radio Co. (USA)";

b) um osciloscópio de raios catódicos, modelo 549, "Tektronix Inc. (USA)";

c) um amplificador DC modelo 1121 "Tektronix Inc. (USA)";

d) um circuito grampeador, construído no nosso laboratório pelo Prof. Hélio Chagas, semelhante ao que ele utilizou na sua tese (23);

e) um circuito de compensação constituído de uma bateria de 2 V, uma resistência variável de 100Ω e um capacitor de $250 \mu\text{F}$; esse circuito tinha como finalidade compensar a força eletromotriz da célula.

A Figura III.4 apresenta o diagrama de blocos da instrumentação descrita.

Figura III.4 - Diagrama de blocos da instrumentação utilizada no método galvanostático do pulso de corrente.

1. Amplificador
2. Osciloscópio de raios catódicos
3. Gerador de pulsos
4. Circuito grampeador
5. Célula eletrolítica e eletrodos
6. Circuito de compensação
7. Resistência de 1000Ω

A resistência de 1000Ω tinha como finalidade transformar o gerador de pulsos de tensão em gerador de pulsos de corrente.

III.3.2 - Célula eletrolítica e eletrodos

A célula era de vidro "pyrex", com junta esmerilhada na parte superior, através da qual se fixavam o eletrodo de trabalho e uma pequena colher de vidro, para destacar a gota de amálgama já utilizada.

Na Figura III.5 é apresentada a célula eletrolítica com os 3 eletrodos. O eletrodo de trabalho era o de gota pendente de amálgama, modelo 39016, "Beckman Instruments Inc.". Neste eletrodo, a gota pendente é obtida por extrusão através de um capilar, causada pelo movimento de um pistão por meio da rotação de um parafuso micrométrico. O eletrodo de referência era o de calomelano saturado da "Beckman Instruments Inc.", colocado no

Figura III.5 - Célula eletrolítica e eletrodos

compartimento 3. O contra-eletrodo, situado no fundo do compartimento 1, era constituído de amálgama de mesma composição que o eletrodo de trabalho e de área muito maior.

A célula ainda continha no seu interior, um borbulha - dor de nitrogênio para eliminar o oxigênio da solução. O sistema de purificação desse nitrogênio era o mesmo já descrito na tese de CHAGAS (23). O compartimento 2 era cheio com o eletrólito suporte e se comunicava com o compartimento 1 através de um capilar Luggin Haber.

A célula era colocada num banho termostático alimentado pela água de circulação proveniente de um termostato "Precision Scientific", de modo a manter constante a temperatura da solução em 25,0 °C.

III.3.3 - Reagentes empregados e preparo das soluções

Foram empregados os seguintes reagentes: óxido de bismuto (Bi_2O_3) p.a.; ácido perclórico (HClO_4) p.a.; água tridestilada; mercúrio tridestilado.

A solução estoque de perclorato de bismuto foi preparada por dissolução de óxido de bismuto em ácido perclórico concentrado, completando-se o volume com água tridestilada até as con-

centrações de Bi^{3+} e HClO_4 desejadas.

A dosagem dos íons Bi^{3+} foi feita por titulação complexométrica com titriplex, usando solução aquosa a 0,1% de violeta de pirocatequina como indicador*. Encontramos, de acordo com as nossas titulações, uma pureza de 99,9% no Bi_2O_3 utilizado.

Utilizamos, em nossas medidas, um amálgama contendo 0,3% de bismuto. O amálgama foi preparado de acordo com BRAUER (46). O bismuto foi dissolvido no mercúrio sob 2 ml de ácido perclórico 1 M, em lugar de ácido clorídrico diluído, para evitar a contaminação da solução por íons cloreto. O amálgama foi, em seguida, guardado sob HClO_4 1,0 M.

III.4 - DETERMINAÇÃO DA ÁREA DO ELETRODO DE TRABALHO

As primeiras experiências consistiram em aferir o aparelho destinado à obtenção das gotas de amálgama. Para isso foi colhido e pesado um certo número de gotas de mercúrio correspondentes a um certo número de voltas do parafuso micrométrico do eletrodo de trabalho. Em seguida foi calculado o volume de cada gota e, admitindo-a esférica, se calculou a área do eletrodo de trabalho.

As medidas foram feitas para gotas que correspondiam a uma volta completa do parafuso micrométrico e para gotas que correspondiam a 0,2 da volta. A razão disto é que era preciso trabalhar, também, com gotas equivalentes a frações da volta para se atingir com gotas de menor área, valores mais altos de densidade de corrente com um único gerador de pulsos.

Para o cálculo da área da gota equivalente a uma volta completa do parafuso micrométrico foi feito o seguinte: enchia-se totalmente o reservatório com mercúrio (a sua capacidade é de cerca de 200 μl ou o equivalente a duzentas voltas do parafuso micrométrico). Recolhia-se, dentro da solução 4,0 M em HClO_4 as primeiras cem gotas (depois de desprezar a primeira de todas). O mercúrio era em seguida lavado com água destilada, álcool, seco e pesado. Repetia-se a mesma experiência com as cem últimas

* A titulação seguiu a norma do "Boletim nº 3 de outubro de 1960 das informações Merck".

gotas. Foram feitas, para cada caso, tres medidas, que são apresentadas na Tabela 1.

Exp nº	Massa das Primeiras cem gotas (g)	Massa das Últimas cem gotas (g)
1	1,329	1,330
2	1,329	1,333
3	1,333	1,335

Tabela III.1 - Aferição do gerador de gotas para gotas equivalentes a uma volta completa do pa rafuso micrométrico.

Para calcular a área da gota equivalente a 0,2 da volta foram feitas tres experiências recolhendo, de cada vez, duzentas gotas de 0,2 da volta. Os resultados se encontram na Tabela III.2.

Exp nº	Massa das Duzentas gotas (g)	Massa média esperada de acordo com a Tabe <u>la</u> la III.1 (g)
1	0,532	0,532
2	0,534	
3	0,532	

Tabela III.2 - Aferição do gerador de gotas para gotas equivalentes a 0,2 da volta.

Em virtude da boa concordância entre as massas equivalentes a uma volta e as equivalentes a 0,2 da volta foi admitido que o gerador de gotas funcionaria de maneira reprodutível para as frações intermediárias (0,5 da volta, por exemplo) e para mais de uma volta (1,2 da volta, por exemplo).

Na Tabela III.3 se encontram os valores das áreas (A_{eletrodo}) e dos raios (r_{gota}) equivalentes a diferentes frações da volta por nós utilizadas nas experiências. Os cálculos foram feitos a partir dos seguintes dados:

massa média para gotas equivalentes a uma volta 13,3mg
 densidade do mercúrio $13,55 \text{ g/cm}^3$
 volume médio para gotas equivalentes a uma volta $0,982 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$

A gota máxima utilizada nas medidas foi a equivalente a duas voltas pois, a partir daí, a forma das gotas começava a deixar de ser esférica.

A gota mínima foi equivalente a 0,5 da volta, para evitar erros apreciáveis na medida da área do eletrodo (gotas menores apresentariam um raio muito próximo ao do capilar).

Fração da volta	V_{gota} ($\text{cm}^3 \times 10^3$)	r_{gota} ($\text{cm} \times 10^2$)	A_{eletrodo} ($\text{cm}^2 \times 10^2$)
0,50	0,491	4,89	3,01
0,75	0,737	5,59	3,93
1,00	0,982	6,16	4,75
1,25	1,23	6,64	5,53
1,50	1,47	7,04	6,23
1,75	1,72	7,41	6,90
2,00	1,96	7,76	7,57

Tabela III.3 - Área do eletrodo para diferentes frações de volta do parafuso micrométrico.

III.5 - DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA OHMICA DA SOLUÇÃO

De acordo com o que se observa na Figura III.1.b é possível, em princípio, medir diretamente, na tela do osciloscópio, a queda de tensão ohmica da solução; ela corresponde ao salto brusco que se observa, em $t=0$ no valor de η (desde $\eta=0$ a $\eta=\eta_{\Omega}$). Esta medida, porém, se torna difícil quando se aumenta a densidade de corrente, em virtude da rápida carga da dupla camada elétrica (26).

Diante da impossibilidade de ler diretamente a queda de tensão ohmica é possível calculá-la, utilizando a equação sugerida por MATTSON e BOCKRIS (47), através da qual a resistência ohmica, existente entre o eletrodo de trabalho e o capilar de LUGGIN-HABER do eletrodo de referência, é dada por

$$R = \frac{1}{4\pi\kappa} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right)$$

onde κ é a condutividade da solução, r é o raio da gota que constitui o eletrodo de trabalho, x é a distância entre o centro da gota e a ponta do capilar de Luggin-Haber.

Com esses dados foi calculada a resistência ohmica da solução para cada fração de gota utilizada. Os resultados se encontram na Tabela III.4.

Fração da volta	Raio do eletrodo (cm).	Resistência ohmica(Ω)
0,50	4,89	1,64
0,75	5,59	1,38
1,00	6,15	1,21
1,25	6,64	1,08
1,50	7,04	0,98
1,75	7,41	0,91
2,00	7,76	0,84

Tabela II.4 - Resistência ohmica da solução para diferentes frações de volta do parafuso micrométrico
 $\kappa_{25} = 0,743\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $x = 0,20$ cm. (os cálculos se referem a soluções 4,0 M em HClO_4).

III.6 - DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE TRANSIÇÃO MÍNIMO

De acordo com o que foi apresentado nos §§ III.1 e III.2 o tempo de duração T do pulso de corrente deve ser muito inferior ao tempo de transição para que a sobretensão de transporte de matéria possa ser desprezada.

O tempo de transição τ é dado pela equação (III-9). Uma vez escolhido o sistema e mantida constante a concentração da espécie eletroativa o tempo de transição será inversamente proporcional ao quadrado da densidade de corrente. Consequentemente, o problema da influência do transporte de matéria se torna grave quando se trabalha a densidades de correntes mais elevadas.

O tempo de transição mínimo, possível de ser observado nas nossas condições de trabalho, foi calculado a partir dos seguintes valores atribuídos as diferentes variáveis da equação (III-9): $n=3$, $F=96.500$ C, $c=0,1$ mol/l, $D=10^{-5}$ cm²/s, $i=10^3$ mA/cm².

Com esses dados obtivemos, para o tempo de transição mínimo, o valor $\tau=6,60$ milissegundos. Aplicamos, então, um pulso de corrente com a duração de 6,6 a 66 microsegundos, para densidades de corrente da ordem de 10^3 mA/cm².

Nas nossas medidas nem sempre os tempos foram tão curtos, mas tivemos o cuidado de que essa relação fosse guardada, isto é, que $T < \tau/100$. Só aplicamos pulsos mais longos para densidades de corrente mais baixas, em virtude da maior lentidão observada na carga da dupla camada elétrica.

III.7 - CURVA DE POLARIZAÇÃO PARA O SISTEMA Bi^{3+} 0,1 M Bi(Hg) 0,2 M e HClO_4 4,0 M

As primeiras experiências realizadas com o método galvanostático de pulso consistiram no levantamento de curvas de polarização catódica e anódica do sistema Bi^{3+} 0,1 M, Bi(Hg) 0,2 M e HClO_4 4,0 M, semelhante ao que fizeram LOVRECEK e MEKJAVIC (39). Essas experiências tinham como finalidade ensaiar a reprodutibilidade das nossas medidas.

As primeiras curvas de polarização por nós levantadas apresentaram uma irreprodutibilidade muito grande. A principal razão era uma queda de tensão adicional, irreprodutível, no interior do eletrodo de trabalho. O eletrodo de gota pendente utilizado, quando cheio com o amálgama, apresentava uma resistência interna variável, entre 1 e 5 Ω . Uma simples rotação do parafuso micrométrico era o suficiente para modificar o valor dessa resistência. As medidas melhoraram depois que se abriu o eletrodo, perfurou-se o parafuso micrométrico e se colocou um fio bom condutor ligando diretamente o contato externo ao pistão que provo-

cava a extrusão do amálgama*.

Na Tabela III.5 são apresentados os pontos experimentais utilizados na construção da Curva de Polarização Catódica da Figura III.6 (Curva A).

As medidas de corrente foram feitas substituindo-se a célula eletrolítica por uma resistência de $10,65\Omega$ e medindo-se, no osciloscópio, a queda de tensão entre seus terminais.

Observa-se, na Figura III.6, que os pontos experimentais são tão mais alinhados quanto menor é a densidade de corrente aplicada. A razão da irreprodutibilidade nas medidas da sobretensão a elevadas densidades de corrente está na indeterminação da queda de tensão ohmica, como se pode verificar pela análise da Tabela III.5. Quando $i=1000 \text{ mA/cm}^2$ o valor de η_Ω chega a ser 10% da sobretensão de transferência de cargas; para $i=10 \text{ mA/cm}^2$ o valor de η_Ω não chega a ser 3% de η_t e na vizinhança do potencial de equilíbrio a sobretensão ohmica é da mesma ordem de grandeza do desvio experimental na medida de η_t .

A curva de polarização catódica revela a presença de tres trechos lineares, semelhantes aos observados por LOVRECEK e MEKJAVIC (39).

Na Tabela III.6 são apresentados os pontos experimentais utilizados na construção da Curva de Polarização Anódica da Figura III.6 (Curva B).

As medidas de corrente foram feitas substituindo-se a célula eletrolítica por uma resistência de $11,15\Omega$.

* Uma outra maneira de contornar essa dificuldade consistia em substituir o eletrodo comercial pelo eletrodo que foi utilizado por CHAGAS (23): tratava-se de uma ponta de platina, amalgamada, sobre a qual se aderiu uma gota do amálgama a ser estudado, de área bem conhecida. Chegamos a fazer algumas medidas com esse eletrodo mas verificamos que a reprodutibilidade nos valores η_Ω era semelhante ao que se observava com o eletrodo da Beckman, após a melhoria do seu contato interno. Esse eletrodo, por outro lado, era mais prático, proporcionando medidas bem mais rápidas do que a ponta de platina.

I mA	S $\text{cm}^2 \times 10^2$	i mA/cm^2	η mV	η_{Ω} mV	η_t mV
0,10	6,23	1,6	4,2	0,2	4,0
0,10	4,75	2,1	6,4	0,2	6,2
0,19	7,57	2,5	8,0	0,3	7,7
0,19	6,33	3,0	10,5	0,4	10,1
0,28	7,57	3,7	15,3	0,5	14,8
0,19	3,93	4,8	16,5	0,4	16,1
0,28	4,75	5,9	24,7	0,6	24,1
0,19	3,01	6,3	19,5	0,5	19,0
0,28	3,93	7,1	26,0	0,6	25,4
0,26	3,01	9,3	31,0	0,7	30,3
0,70	4,75	14,7	42,0	1,4	40,6
0,70	3,93	17,8	27,4	1,5	45,9
1,60	7,57	21,1	52,4	2,7	49,7
1,60	4,75	33,7	69,6	3,3	66,3
2,82	6,23	45,3	75,2	5,1	70,1
2,82	4,75	59,4	85,6	5,8	79,8
2,65	3,93	63,4	84,6	5,9	78,7
5,30	7,57	70,0	88,7	8,9	79,8
2,65	3,01	88,0	91,0	6,5	84,5
2,82	3,01	93,7	98,8	7,0	91,8
5,30	4,75	112	110	11	99
10,3	6,23	165	129	19	110
5,30	3,01	176	127	13	114
13,1	6,23	210	159	24	135
10,3	4,75	218	145	21	124
13,1	3,93	333	182	29	153
10,3	3,01	342	174	25	149
18,8*	4,75	396	218	38	180
13,1	3,01	435	201	32	169
18,8	3,01	625	239	36	193

Tabela III.5 - Medidas de Polarização Catódica do Sistema Bi^{3+}
 0,10 M, $\text{Bi}(\text{Hg})$ 0,20 M, HClO_4 4,0 M a 25°C . (os valores da sobretensão ohmica levam em conta, além da queda da tensão dentro da solução, a resistência interna do eletrodo, igual a $0,8\Omega$).

* Esse ponto não foi incluído no cálculo da reta média.

I mA	S $\text{cm}^2 \times 10^2$	i mA/cm^2	η mV	η_{Ω} mV	η_t mV
0,09	7,57	1,2	9	0,1	8,9
0,09	3,01	3,0	16,5	0,2	16,3
0,18	5,53	3,3	15,5	0,2	15,3
0,31	7,57	4,1	15	0,3	14,7
0,31	6,90	4,5	19	0,3	18,7
0,67	7,57	8,9	24	0,6	23,4
0,67	6,90	9,7	28,5	0,6	27,9
0,67	4,75	14,1	33,5	0,8	32,7
0,58	3,01	19,4	39,0	1,0	38,0
1,79	7,57	23,6	49	1,5	47,5
1,79	4,75	38,0	55,4	2,0	53,4
3,14	7,57	41,5	63	3,0	60
2,83	5,53	51,0	63,6	3,1	60,5
2,78	4,75	58,5	71,4	3,4	68,0
4,22	6,23	67,7	75	4,1	70,9
4,22	4,75	88,8	80	5,1	74,9
2,78	3,01	92,4	79,6	4,9	74,7
7,35	6,23	118	86	7,2	78,8
9,87	7,57	130	90	8,3	81,7
4,22	3,01	140	88,5	7,4	81,1
9,87	4,75	208	100	12	88,0
17,0	6,90	246	115	15	100
8,52	3,01	283	110	14	96
14,8	4,75	312	115	18	97
18,4	5,53	333	123	20	105
17,0	4,75	358	125	21	104
20,6	5,53	373	128	22	106
14,8*	4,75	434	115	18	97
14,8	3,01	492	135	24	111
20,6	3,01	684	158	36	122

Tabela III.6 - Medidas de Polarização Anódica do Sistema Bi^{3+}
 0,10 M, Bi(Hg) 0,20 M, HClO_4 4,0 M. (Em algumas
 medidas a resistência interna do eletrodo de tra-
 balho era da ordem de $0,83\Omega$, em outras era de
 $0,91\Omega$).

* Esse ponto não foi incluído no cálculo da reta média.

As curvas cheias, na Figura III.6 correspondem à média dos pontos experimentais. Essas curvas médias (tanto a B como a A) foram traçadas admitindo regiões lineares com diferentes inclinações, na curva de polarização, e aplicando a cada uma dessas regiões, o ajuste pelo método dos mínimos quadrados.

A curva anódica obtida neste trabalho não apresenta o terceiro trecho linear a elevadas sobretensões, observado no trabalho de LOVRECEK e MEKJAVIC (39). De acordo com esses autores tal trecho deveria se iniciar a valores de densidade de corrente da ordem de 320 mA/cm^2 . Essa região se tornou difícil de ser identificada devido as grandes flutuações nas medidas de , de maneira semelhante ao que foi observado na curva catódica. Esse trecho talvez ficasse mais nítido se fizessemos mais experiências a densidade de corrente superiores a 680 mA/cm^2 . Infelizmente isso não foi possível dentro das condições experimentais em que trabalhamos.

III.8 - OUTRAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO COM O SISTEMA $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi(Hg)}$

Os resultados apresentados na Figura III.6 mostram uma grande flutuação nos pontos experimentais por nós obtidos. Isso acarretaria uma imprecisão acentuada na determinação dos parâmetros cinéticos da reação $\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi(Hg)}$, quer no sentido catódico, quer no sentido anódico, sobretudo, a elevadas sobretensões. Mesmo assim tentamos correlacionar quantitativamente as nossas medidas com as obtidas por LOVRECEK e MEJKA VIC (26). Essa correlação foi apresentada em um trabalho anterior (41) e será discutida no §III.10.

Algumas conclusões, ao menos, qualitativas, podem ser tiradas dessas primeiras experiências:

a) as curvas de polarização catódica e anódica apresentam mudanças de inclinação ("quebras"); essas "quebras" podem caracterizar um mecanismo de eletrodo em multietapas com velocidades comparáveis (26, 29).

b) as regiões lineares compreendidas entre as mudanças de inclinação, nas curvas de polarização, devem corresponder a sobretensões razoavelmente elevadas, isto é, a regiões de sobretensões em que o processo inverso possa ser desprezado.

Embora os autores do primeiro trabalho consultado (39) tivessem partido do pressuposto de que a reação $\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons$

Figura III.6 - Curvas de Polarização Catódica (A) e Anódica (B) do Sistema Bi^{3+} 0,1 M, Bi(Hg) , 0,2 M em ácido perclórico 4,0 M a 25°C.

↔ Bi(Hg) pudesse ser tratada como um mecanismo em tres etapas com apenas uma delas determinando o processo, o trabalho de GORODETSKII e LOSEV (30) prova o contrário. Através de um estudo cuidadoso e detalhado esses autores mostraram que o mecanismo do sistema $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi(Hg)}$ em meio de ácido perclórico se dá em tres etapas com velocidades comparáveis. As mudanças de inclinação nas

curvas de polarização corresponderiam à mudança na etapa limitante do processo global com o potencial. O tratamento matemático para esse tipo de mecanismo justificaria as curvas experimentais encontradas, sem a necessidade de recorrer a um mecanismo mais complicado, envolvendo etapas de desproporcionamento, como fizeram LOVRECEK e MEKJAVIC (39).

Restava saber se as "quebras" nas curvas de polarização por nós levantadas corresponderiam a sobretensões elevadas, em que se pudesse desprezar o processo inverso. Com essa finalidade foram levantadas curvas de polarização de sistemas contendo diferentes concentrações de íons Bi^{3+} na solução ou de bismuto no amálgama.

Inicialmente foi fixada constante a concentração do amálgama e variada a concentração do íon na solução. Na Figura III.7 são apresentados os resultados experimentais das curvas de polarização catódica (A) e anódica (B) do sistema $\text{Bi}^{3+} 8 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{Bi(Hg)} 0,2 \text{ M}$, $\text{HClO}_4 4,0 \text{ M}$. A curva catódica infelizmente quase não fornece informações: a solução era muito diluída e os tempos de duração do pulso rapidamente se tornaram comparáveis aos tempos de transição. Contudo, ainda se observou um trecho linear que comparado com a curva A da Figura III.6, corresponde a região de sobretensões mais elevadas. A curva anódica apresenta o mesmo comportamento que o da Figura III.5. Existem duas regiões lineares com iguais inclinações dentro do desvio experimental. Isso nos leva à conclusão de que ambas as regiões já correspondem a sobretensões elevadas, pois o processo anódico independe da concentração do íon no meio da solução.

Em seguida foi fixada constante a concentração do íon na solução e variada a concentração do amálgama. Tentamos levantar a curva de polarização do sistema $\text{Bi}^{3+} 0,1 \text{ M}$, $\text{Bi(Hg)} 10^{-4} \text{ M}$, $\text{HClO}_4 4,0 \text{ M}$. As medidas não foram reprodutíveis. Um estudo mais cuidadoso das ondas polarográficas (48) nos levou, posteriormente, à observação de que naquela relação de concentrações escolhidas o sistema $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi(Hg)}$ apresentava um potencial de equilíbrio muito positivo (360 mV) e poderia estar ocorrendo, também, a oxidação anódica do mercúrio do amálgama, quando na presença de pequenas concentrações de cloreto*. Como será mostrado no

* Tratava-se apenas de uma suposição que deveria ser confirmada experimentalmente.

§III.10 e no Capítulo V as nossas soluções deviam conter cloreto numa concentração igual ou superior a 10^{-5} M. A presença de Hg_2Cl_2 insolúvel, na gota pendente de amálgama, deveria ser o responsável pela irreprodutibilidade das nossas medidas.

III.9 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

As experiências descritas nos dois parágrafos anteriores, tiveram como finalidade ensaiar as nossas condições experimentais de utilização do método galvanostático no estudo da cinética e do mecanismo de reações de eletrodo.

Figura III.7 - Curvas de Polarização Catódica (A) e Anódica (B) do sistema Bi^{3+} 8×10^{-4} M. Bi(Hg) 0,2 M, HClO_4 4,0 M a 25°C . ($E = 250$ mV em relação ao ENH).

Na Tabela III.7 são apresentados os valores dos coeficientes angulares das retas de Tafel, catódica e anódicas, obtidas neste trabalho e por LOVRECEK e MEKJAVIC (39).

	$d\eta/d \log i \text{ (mV)}$				
	Sobretensões Intermediárias			Sobretensões Elevadas	
	I	II		I	II
	Conforme Figura			Conforme Figura	
	III.6	III.7		III.6	III.7
Curva Catódica	68		68	118	102
Curva Anódica	45	44	42		77

Tabela III.7 - Comparação entre os coeficientes angulares das Curvas de Tafel obtidas nesse trabalho (I) e por LOVRECEK e MEKJAVIC (II).

Os resultados experimentais por nós encontrados estão em razoável concordância com o trabalho consultado (39), dentro da precisão das nossas medidas. Observando a Figura III.6 se pode verificar que muitos dos pontos experimentais apresentam um desvio de no máximo 2 mV em relação à curva média, para regiões de sobretensões intermediárias. Na região de elevadas sobretensões o desvio chega a ser de 6 mV.

As densidades de corrente de troca das diferentes etapas da reação $\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi(Hg)}$ podem ser obtidas por extrapolação das retas de Tafel até o potencial de equilíbrio, conforme demonstrou LOSEV (25) e foi apresentado de maneira sumária no Capítulo II.

A extrapolação das retas de Tafel correspondentes às elevadas sobretensões catódicas e anódicas fornece, respectivamente, a densidade de corrente de troca da etapa $\text{Bi}^{3+} + e \longrightarrow \text{Bi}^{2+}$ e da etapa $\text{Bi}^{+} + e \longrightarrow \text{Bi(Hg)}$.

As regiões de sobretensões intermediárias (tanto a catódica como a anódica) nos parecem indicar que correspondem a uma mesma etapa determinando ambos os processos. Os prolongamentos das duas retas até o potencial de equilíbrio fornecem, dentro da imprecisão experimental, o mesmo valor da densidade de corrente de troca. Esse valor deve corresponder à etapa $\text{Bi}^{2+} + e \longrightarrow \text{Bi}^+$. Se isto for verdade, entretanto, deveremos encontrar, a 25°C, os seguintes valores para os coeficientes de Tafel (ref. 25 pag.) catódico e anódico, respectivamente,

$$30 \text{ mV} < b_c < 60 \text{ mV}$$

$$30 \text{ mV} < b_a < 60 \text{ mV}$$

A curva catódica apresentou um coeficiente angular igual a 68 mV, portanto maior do que o esperado. Acreditamos, porém, baseados no trabalho mais completo de GORODETSKII e LOSEV (30) que, nessa região de sobretensões catódicas intermediárias o processo anódico tivesse que ser levado em conta, uma vez que trabalhamos com uma concentração elevada de amálgama. Em outras palavras, essa região intermediária só poderá ser estudada de maneira quantitativa, através de curvas de polarização, escolhendo uma das seguintes alternativas:

1a. - podemos levantar curvas de polarização catódica de um sistema contendo elevada concentração de íons Bi^{3+} na solução e uma baixa concentração de bismuto no amálgama.

2a. - podemos levantar curvas de polarização anódica de um sistema contendo baixa concentração de íon Bi^{3+} na solução e uma alta concentração de bismuto no amálgama.

Consultando a figura 6 do trabalho de GORODETSKII e LOSEV (30) podemos verificar que a região de sobretensões intermediárias na curva de polarização catódica só apresenta nitidez apreciável quando a relação entre as concentrações de íons na solução e de metal no amálgama é de 1:100.

Em virtude da grande flutuação dos nossos pontos experimentais a elevadas sobretensões e da possível interferência de um processo (anódico, por exemplo) na curva de polarização do outro (catódico, por exemplo) a sobretensões intermediárias, achamos desnecessário obter as densidades de corrente de troca. Deve

mos salientar, porém, que obtivemos densidades de corrente da mesma ordem de grandeza que obtiveram LOVRECEK e MEKJAVIK (39). Em seu trabalho esses autores fazem uma comparação entre as constantes de velocidade obtidas para a reação $\text{Bi}^{3+} + 3e \longrightarrow \text{Bi(Hg)}$ em meio de ácido perclórico por vários autores, entre eles, RANGLES e SOMERTON (49), MOUSSA e SAMMOUR (50), JOHANSSON (51) e GORODETSKII e LOSEV (30, 52). Os trabalhos de GORODETSKII e LOSEV se salientam pelo cuidado que eles tiveram na purificação do ácido perclórico e do perclorato de bismuto empregados. Aqueles autores chamam a atenção de que a presença de impurezas, principalmente cloreto, em solução de perclorato, fazem com que as medidas cinéticas, nesse meio, cheguem a variar ordens de grandeza de um trabalho para outro. As nossas medidas, bem como as de LOVRECEK e MEKJAVIC apresentaram densidades de corrente de troca cerca de vinte vezes maiores do que as obtidas por GORODETSKII e LOSEV. Tudo leva a crer que as nossas soluções estavam contaminadas por íons cloreto por várias razões:

1a. - Os íons cloreto podem surgir da simples dissolução do óxido de bismuto em ácido perclórico concentrado (52). Em virtude da reação ser exotérmica pode ocorrer decomposição do ácido perclórico com formação de cloreto.

2a. - Em ambos os trabalhos foi utilizado, como eletrodo de referência, o eletrodo saturado de calomelano. Há, portanto, a possibilidade da difusão dos íons cloreto de um compartimento para o outro.

3a. - Como será mostrado no Capítulo V o próprio ácido perclórico p.a. original continha uma concentração apreciável de íons cloreto.

Embora essas experiências preliminares tenham sido imprecisas, e tenham se resumido em repetir trabalhos já encontrados na literatura, elas se tornaram importantes por várias razões:

1a. - Através desses estudos preliminares foi possível conhecer a potencialidade de um método transitório eletroquímico, na determinação de parâmetros cinéticos; observamos as principais causas de erro nas suas medidas e como contorná-las.

2a. - Através do levantamento dessas curvas de polarização nos familiarizamos com o tipo de mecanismo de reações de eletrodo em multietapas, fazendo uma análise matemática e experi

mental.

3a. - Essas experiências preliminares correlacionando medidas obtidas por diferentes métodos e por diferentes autores, nos levaram a definir o trabalho de tese propriamente dito. Resolvemos estudar a influência dos íons cloreto na cinética de reações de eletrodo.

Uma vez definido o tema do presente trabalho, as experiências com o método galvanostático foram suspensas, pois se tornava necessário, em primeiro lugar, estudar a adsorção dos íons cloreto, em meio de ácido perclórico, no eletrodo de mercúrio, na região de potencial em que a cinética das reações de eletrodo seria estudada.

CAPÍTULO IV

MEDIDAS DE ADSORÇÃO COM O MÉTODO DO TEMPO DE GOTA

IV.1 - TEORIA DO MÉTODO

O método do tempo de gota foi desenvolvido por GOUY (2, 21, 53) em 1903 e consiste no seguinte: aplica-se ao eletrodo polarizado ideal - de mercúrio ou amálgama gotejante - um potencial fixo, em relação a um outro eletrodo de referência, e se mede o tempo de queda das gotas de mercúrio (ou amálgama). Quanto maior a tensão interfacial eletrodo-solução maior o tempo de queda observado.

Partindo de uma solução padrão de tensão interfacial conhecida é possível calcular a tensão interfacial de uma solução problema a partir da equação (54)

$$\gamma = \frac{\gamma_p}{t_p} t \quad (\text{IV-1})$$

onde γ_p e t_p são, respectivamente a tensão interfacial e o tempo de queda da solução padrão; γ e t são, respectivamente, a tensão interfacial e o tempo de queda da solução em estudo.

O valor de γ_p é obtido da literatura, enquanto que t_p é o valor determinado experimentalmente para a solução padrão, em igualdade de condições da solução problema, isto é, com o mesmo capilar, a mesma altura do capilar e a mesma temperatura de trabalho. Em geral se escolhe como γ_p a tensão interfacial máxima do eletrólito escolhido como padrão, isto é, a tensão interfacial no potencial de carga zero (máximo eletrocapilar).

Para deduzir a equação (IV-1) e discutir as considerações quantitativas sobre o método vamos considerar uma gota de mercúrio de massa M, presa à extremidade inferior de um capilar, imersa numa solução eletrolítica. Esta gota estará sujeita às seguintes forças (55, 56, 57): uma força devida ao peso dada pela equação

$$P = \left(\frac{D - d}{D} \right) Mg \quad (\text{IV-2})$$

onde D é a densidade do mercúrio e d é a densidade da solução ; uma força devido à tensão interfacial mercúrio-solução, dirigida para cima, dada por

$$F = 2\pi r\gamma \quad (\text{IV-3})$$

onde r é o raio interno do capilar e uma força, também oposta à tensão interfacial, chamada contrapressão, dada por

$$p = \frac{2\pi r^2 \gamma}{R} \quad (\text{IV-4})$$

onde R é o raio instantâneo da gota. No instante em que a gota se destaca do capilar essas tres forças se compensam e se pode escrever a equação

$$2\pi r\gamma = \left(\frac{D - d}{D} \right) Mg + \frac{2\pi r^2 \gamma}{R} \quad (\text{IV-5})$$

A relação entre a tensão interfacial γ e o tempo de queda t das gotas de mercúrio pode ser feita, de uma maneira detalhada e mais precisa, a partir da equação (IV-5), como fizeram BARRADAS e KIMMERLE (57). Podemos, entretanto, escolher condições de trabalho tais que a contrapressão possa ser desprezada e se obtenha uma relação mais simples entre γ e t, como é demonstrado por CORBUSIER e GIERST (55). Neste caso, desde que a massa da gota seja proporcional à sua idade, isto é, desde que a vazão m de mercúrio seja uniforme, é possível obter uma proporcionalidade entre a tensão interfacial e o tempo de queda das gotas de mercúrio.

De acordo com os últimos autores acima mencionados(55), essa proporcionalidade pode ser obtida dentro das seguintes condições experimentais:

- a) o capilar utilizado deve ser um capilar polarográfico com raio interno da ordem de 10^{-3} cm;
- b) a altura da coluna de mercúrio deve ser da ordem de

1 metro ou mais;

c) o tempo de queda deve estar entre 3 e 6 segundos.

Utilizando um capilar polarográfico, com raio interno igual a $2,8 \times 10^{-3}$ cm e uma coluna de mercúrio com a altura de 1 metro CORBUSIER e GIERST (55) deduziram a seguinte relação entre a tensão interfacial e o tempo de queda

$$\frac{\gamma_p - \gamma}{\gamma} = 0,973 \frac{t_p - t}{t} \quad (\text{IV-6})$$

Nesta dedução os autores chamam a atenção para os seguintes aspectos (55): a diferença $\gamma_p - \gamma$ deve ser inferior a 10%, isto é, $\gamma_p - \gamma < 0,1 \gamma_p$, para que a aproximação dada pela equação (IV-6) seja válida; a concentração da substância tensioativa tem que ser superior a 10^{-7} M para que o método possa ser aplicado, e o fator de proporcionalidade pode se aproximar ainda mais da unidade se for utilizado um capilar de maior raio interno e uma coluna de mercúrio de maior altura.

Levando em conta estas considerações, se admitirmos, agora, na equação (IV-6), a constante de proporcionalidade igual a 1 obteremos a equação (IV-1) que será utilizada na parte experimental deste trabalho.

IV.2 - APARELHAGEM, CÉLULA E REAGENTES EMPREGADOS

IV.2.1 - Circuito elétrico e aparelhagem utilizada

O circuito elétrico utilizado no método do tempo de gota é muito simples e está esquematizado na Figura IV.1

A célula eletrolítica C, em geral composta de dois eletrodos, é acoplada a um circuito elétrico constituído de um divisor de tensão, de um medidor de corrente (A) e de um potenciômetro (P) para a medida do potencial do eletrodo.

Nas nossas experiências a célula foi diretamente ligada a um polarógrafo, Sargent Welch, Modelo III, através do qual se controlava o potencial aplicado (com precisão de 1 mV) como também a corrente que atravessava a célula*, com auxílio do po -

* O controle da corrente precisa ser feito, nas medidas eletrocapilares, para verificar se, de fato, o eletrodo se comporta como idealmente polarizado. Se não há reação de eletrodo a corrente deve ser muito baixa pois se trata apenas de corrente capacitiva.

Figura IV.1 - Circuito elétrico utilizado nas medidas eletrocapilares com o método do tempo de gota.

tenciômetro e do galvanômetro incorporados neste instrumento. A escala dos potenciais do polalôgrafo foi calibrada com um potenciômetro da Metrohm Herisau Type E 516, com precisão de 0,2 mV. As medidas do tempo de queda foram feitas com um relógio elétrico, da Precision Scientific Co, com precisão de 0,1 s.

IV.2.2 - Célula eletrolítica e eletrodos

A célula por nós utilizada, semelhante à de TOKORO (58), era de vidro "pyrex" e constava de tres compartimentos, como mostra a Figura IV.2.

Nos compartimentos A e B era colocada a solução a ser estudada, e no compartimento C, o eletrodo de referência. O eletrodo polarizado ideal, de mercúrio gotejante, se encontrava no compartimento A. O eletrodo de referência era o de calomelano saturado com cloreto de sódio. A utilização de cloreto de sódio, em lugar de cloreto de potássio, foi feita em virtude da presença de ácido perclórico nas soluções estudadas. A difusão dos íons perclorato para o compartimento C ocasionaria a precipitação do perclorato de potássio. O potencial desse eletrodo de referência era frequentemente medido apresentando um valor igual a -6 mV em relação a um eletrodo de calomelano saturado de cloreto de potássio, da Beckman. Todas as experiências, descritas nesse Capítulo

Figura IV.2 - Célula eletrolítica utilizada nas medidas eletrocapilares (cf. ref. 58).

e nos seguintes, foram realizadas usando, como eletrodo de referência, o eletrodo de calomelano saturado de cloreto de sódio. Os compartimentos eram separados por placas porosas de vidro (G) e ainda existia uma camada de solução de gelatina a 3% contendo cloreto de potássio 1 M entre os compartimentos B e C, com a finalidade de dificultar a difusão dos íons cloreto presentes na solução do eletrodo de referência.

Os compartimentos A e B, da célula, eram abertos, no fundo, para facilidade de lavagem e fechados, inicialmente, com tampas de teflon (F). Essas tampas, com o tempo, ficavam folgadas e por essa razão, foram substituídas por rolhas de borracha*.

* As rolhas de borracha foram adequadamente tratadas antes de serem utilizadas. Por outro lado, as medidas eletrocapilares não apresentaram nenhuma alteração quando essas tampas foram trocadas.

A célula era colocada dentro de uma cuba, com água de circulação proveniente de um banho termostato Forma Scientific, mantido a temperatura de 25,0 °C.

A eliminação do oxigênio do compartimento 1 era feita com nitrogênio. Este, antes de entrar na célula, passava por quatro frascos lavadores: os dois primeiros continham solução ácida de íons de Cr^{3+} sobre zinco amalgamado; o seguinte continha uma solução ligeiramente alcalina e o último, ligado à célula, água destilada.

O sistema constituído por banho, célula e eletrodos era colocado sobre uma base sólida contendo um regulador de nível. A altura da coluna de mercúrio era da ordem de 1 metro, de modo que as correções devido a contra pressão se tornaram desnecessárias (55). Os tempos de gotejamento eram da ordem de 5 s. O capilar utilizado nas nossas experiências era um capilar polarográfico normal, com raio interno da ordem de $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^*$.

Todos esses cuidados com o eletrodo de trabalho se basearam na discussão feita por CORBUSIER e GIERST (55).

IV.2.3 - Reagentes empregados e preparo das soluções

Em todas as medidas eletrocapilares foram empregadas água e mercúrio bidestilados. A segunda destilação da água foi feita em meio de permanganato de potássio e hidróxido de sódio, conforme recomendações de BAUER (59). O mercúrio, antes de ser destilado, era lavado com solução de hidróxido de sódio a 10%, depois com solução de ácido nítrico a 10%, sob vigorosa agitação por várias horas, e, finalmente, com água destilada.

Foram utilizados os seguintes reagentes: ácido perclórico p.a. Merck, ácido clorídrico p.a. Baker, cloreto de potássio p.a. Merck.

As soluções de ácido clorídrico e de ácido perclórico foram tituladas por hidróxido de sódio, usando fenolftaleína como indicador. O hidróxido de sódio foi previamente padronizado com uma solução de biftalato de potássio.

* O raio do capilar foi calculado a partir da equação (IV-5) desprezando-se o termo correspondente à contrapressão.

IV.3 - VERIFICAÇÃO EXPERIMENTAL DO MÉTODO

A primeira experiência realizada com o método do tempo de gota consistiu na obtenção da curva eletrocapilar de uma solução de cloreto de potássio 0,1 M. Essa solução seria utilizada, posteriormente, como padrão na determinação da tensão interfacial de outras soluções.

Na Tabela IV.1 são apresentadas as nossas medidas e as de DEVANATHAN e PERIES (60), utilizando o método do eletrômetro capilar de Lippmann. Na Figura IV.3 é apresentada a curva eletrocapilar do KCl 0,1 M. O cálculo das tensões interfaciais a partir dos tempos de queda da gota foi feito admitindo como padrões os valores de t e γ no máximo eletrocapilar da curva do KCl 0,1 M. Foi tomado como $\gamma_{\max}$ o valor de 426,2 dina/cm obtido por DEVANATHAN e PERIES (60). Cada medida de t equivale ao valor médio entre duas a três experiências em que se contava o tempo equivalente à queda de dez gotas.

Figura IV.3 - Curva eletrocapilar do KCl 0,1 M a 25 °C (potenciais relativos ao eletrodo de calomelano saturado com cloreto de sódio).

E(mV) vs eletrodo de calomelano de NaCl sat	E-E _z (mV)	γ (dina/cm)	
		obtido neste trabalho	obtido por Devanathan (60)
0	460	383	—
-60	400	393	395,6
-100	360	402	—
-160	300	408	409,4
-200	260	413	—
-260	200	419	419,0
-300	160	421	—
-360	100	425	424,4
-400	60	426	—
-460	0	426,2	426,2
-500	-40	426	—
-560	-100	425	424,9
-600	-140	423	—
-660	-200	420	421,4
-700	-240	411	—
-760	-300	416	415,7
-800	-340	412	—
-860	-400	408	408,3
-900	-440	404	—
-960	-500	399	399,1
-1000	-540	394	—
-1060	-600	387	388,4

Tabela IV.1 - Medidas eletrocapilares para a solução de
KCl 0,1 M a 25 °C.

Observa-se, pela análise da Tabela IV.1 que as nossas medidas diferem, em média, de 0,8 dina/cm das obtidas por DEVANATHAN (60), o que consideramos muito boa concordância dentro do nosso desvio experimental*.

* Esta flutuação nas medidas, de apenas 0,2% serve para justificar a utilização da equação (IV-1), neste trabalho, em lugar da equação (IV-6).

Na Figura IV.4 se encontram os valores da carga q_M no metal, obtidos por derivação gráfica, comparados com os de GRAHAM (61) obtidos por integração de medidas de capacidade com o método da ponte de impedância.

Figura IV.4 - Carga no eletrodo de mercúrio imerso em KCl 0,1 M a 25 °C.

o pontos experimentais ; — de acordo com ref. (61).

O cálculo de q_M a partir da derivação gráfica, como se vê na Figura IV.4, apresenta uma imprecisão muito grande, principalmente, na vizinhança do máximo eletrocapilar. Uma maneira mais precisa de se obter a densidade superficial de carga consiste em derivar um polinômio de ordem n que melhor se ajuste aos pontos experimentais da curva eletrocapilar.

Foi utilizado um programa de computador*, em linguagem FORTRAN, de ajuste, pelo método dos mínimos quadrados de um polinômio de grau n . O programa foi aplicado aos pontos experimentais

* O programa nos foi fornecido pelo colega A.A. Neto, do Instituto de Física.

das curvas eletrocapilares levantadas, fazendo $n=7$, conforme sugere BARRADAS (57). Esse programa fornecia a curva eletrocapilar média, a derivada primeira e a derivada segunda.

Na Tabela IV.2 apresentamos alguns dos valores experimentais obtidos e os fornecidos pela curva eletrocapilar média, no caso de uma solução de cloreto de potássio 0,1 M.

Observa-se, nessas dez medidas, um desvio médio de 0,5 dina/cm o que corresponde a imprecisão nas medidas do tempo de queda por nós efetuadas.

E(mV)	γ (dina/cm)		$\Delta\gamma$
	Experimental	Médio	
0	383,0	382,8	0,2
-100	402,0	400,7	1,3
-200	413,1	413,2	0,1
-300	421,0	421,4	0,4
-400	425,8	425,5	0,3
-500	425,8	425,9	0,1
-600	422,6	423,3	0,7
-700	418,7	418,6	0,1
-800	411,5	412,5	1,0
-900	404,4	405,0	0,6

Tabela IV.2 - Análise das medidas eletrocapilares para Cloreto de Potássio 0,1 M.

Em todas as medidas eletrocapilares realizadas o desvio dos pontos experimentais para a curva média foi, no máximo, de 1 a 2 dina/cm e o desvio médio da curva eletrocapilar completa, incluindo vinte a trinta medidas, foi inferior a 1 dina/cm.

Observamos que medidas realizadas em dias diferentes, de soluções com mesma composição, apresentavam um desvio nos valores da tensão interfacial, da ordem de 1 a 3 dina/cm*. Com o

* Essa observação será melhor discutida no Capítulo VI.

fim de estimar melhor a imprecisão das medidas com o método em - pregado, foram levantadas várias curvas eletrocapilares para uma mesma solução, cloreto de potássio 0,1 M, em dias diferentes. Os resultados apresentados pelas curvas médias de quatro experiências distintas se encontram na Tabela IV.3. Essas experiências serviram para mostrar a flutuação nas medidas da tensão interfacial bem como nas medidas da densidade superficial de carga no metal.

Os valores dos desvios médios revelam que o método por nós utilizado pode apresentar uma flutuação, nos valores da tensão interfacial, semelhante à obtida com o método do eletrômetro capilar de Lippman (60, 62). Por outro lado, a flutuação na medida da densidade superficial de carga no metal não é muito superior à observada através da integração das curvas da capacidade diferencial em função do potencial, obtidas pelo método da ponte de impedância (61). A precisão do método do tempo de gota pode ainda ser aumentada, utilizando-se medidores de tempo mais precisos e as correções sugeridas por BARRADAS e KIMMERLE (57).

As medidas da capacidade diferencial da dupla camada elétrica (derivada segunda da curva eletrocapilar) apresentaram um desvio acentuado, da ordem de 1 a 3 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, o que equivale a um erro percentual igual ou superior a 2,5%. As medidas da capacidade, através do método do tempo de gota, são têm significado qualitativo, uma vez que a sua determinação pode ser feita, de maneira muito mais precisa, utilizando o método da ponte de impedância (2, 6, 63).

Essa série de medidas com cloreto de potássio 0,1 M também serviu para mostrar a flutuação nos valores do potencial de carga zero, utilizando o método do tempo de gota. Na Tabela IV.4 são apresentados os quatro valores obtidos para o E_2 , medidos através da curva média.

De acordo com as nossas observações podemos atribuir uma imprecisão de 10 mV na medida do potencial de carga zero com o método do tempo de gota.

IV.4 - CURVAS ELETROCAPILARES DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO CLORÍDRICO A 25 °C

A interface mercúrio-soluções aquosas de ácido clorídrico já foi estudada por vários autores (57, 62, 64, 65). O estudo mais detalhado sobre esse sistema foi feito por MINK e JUR-

E(mV)	·Y(dina/cm)				Y médio	ΔY	q _M (μC/cm ²)				q médio	Δq
	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4			Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4		
-100	399,4	400,0	398,9	400,7	399,8	0,6	15,3	14,5	15,0	14,9	14,9	0,2
-200	412,3	412,4	411,8	413,2	412,4	0,4	10,6	10,4	10,7	10,3	10,5	0,2
-300	420,7	420,8	420,6	421,4	420,9	0,3	6,3	6,4	6,7	6,1	6,4	0,2
-400	425,1	425,1	425,3	425,5	425,2	0,2	2,5	2,2	2,8	2,2	2,4	0,2
-500	425,8	425,4	426,3	425,9	425,8	0,3	-0,5	-1,48	-0,78	-1,2	-1,1	0,3
-600	423,4	422,6	423,4	423,3	423,3	0,4	-3,8	-3,8	-3,8	-3,8	-3,8	0,0
-700	418,4	418,1	418,9	418,6	418,5	0,3	-5,9	-5,0	-6,0	-5,5	-5,6	0,5
-800	411,8	412,7	412,2	412,5	412,3	0,3	-7,3	-5,8	-7,3	-6,7	-6,8	0,5
-900	403,7	406,1	404,4	405,0	404,8	0,8	-9,0	-7,7	-8,2	-8,4	-8,3	0,4

Tabela IV.3 - Imprecisão na medida de γ e de q_M utilizando o método do tempo de gota.

Exp nº	E_z (mV)	$E_{zmédio}$ (mV)	$\Delta E_{zmédio}$ (mV)
1	470	468	8
2	456		
3	477		
4	460		

Tabela IV.4 - Imprecisão na medida do potencial de carga zero para várias curvas eletrocapilares de cloreto de potássio 0,1 M a 25 °C.

KIEWICZ-HERBICH (62), a várias temperaturas, através de medidas de capacidade diferencial com a ponte de impedância e de curvas eletrocapilares com o eletrômetro capilar de Lippman.

Levantamos curvas eletrocapilares de cinco soluções de ácido clorídrico nas mesmas concentrações utilizadas pelos últimos autores acima citados (62), a saber; 1,0; 0,6; 0,4; 0,2 e 0,1 M, a 25 °C. Essas experiências tiveram como finalidade verificar a reprodutibilidade das nossas condições de trabalho para outras soluções, além daquela escolhida como padrão, isto é, a solução de cloreto de potássio 0,1 M.

A escolha do trabalho de MINC e JURKIEWICZ-HERBICH como ponto de referência apresentava duas grandes vantagens:

1a. - esses autores utilizaram métodos diferentes daquele por nós empregado e, apresentados, na literatura, como métodos mais precisos, na investigação sobre a dupla camada elétrica, do que o método do tempo de gota (2, 6, 21);

2a. - o sistema mercúrio-soluções aquosas de ácido clorídrico serviria de base para um estudo posterior sobre a interface mercúrio-soluções aquosas de ácido clorídrico e ácido perclórico a força iônica constante, dando-nos conhecimento da ordem de grandeza dos parâmetros experimentais e das suas variações.

Na Tabela IV.5 é apresentada uma comparação entre os nossos resultados (I) e os obtidos por aqueles autores (II), a 25 °C, para a tensão interfacial no máximo eletrocapilar.

C (mol/l)	$\gamma_{\max}$ (dina/cm)	
	I	II
0,1	426,9	427,5
0,2	425,0	424,5
0,4	423,4	423,9
0,6	421,8	422,0
1,0	421,4	420,8

Tabela IV.5 - Tensão interfacial no máximo eletrocapilar de soluções aquosas de ácido clorídrico a 25 °C*.

Os valores de $\gamma_{\max}$ por nós obtidos apresentam um desvio da ordem de 0,5 dina/cm quando comparados com os resultados do trabalho consultado, o que está dentro do nosso erro experimental.

Na Figura IV.5 são apresentadas algumas das curvas eletrocapilares levantadas. Observa-se que os pontos experimentais se afastam, no máximo, de 2 dina/cm da curva média.

Na Figura IV.6 é apresentada a dependência entre o potencial E_+ e a atividade média das soluções de ácido clorídrico a diferentes valores de densidade de carga no metal. Esses potenciais foram calculados, conhecidas as curvas eletrocapilares médias, a partir da equação (I-9), desprezando-se o potencial de junção. As atividades médias foram calculadas a partir dos coeficientes de atividade médios, fornecidos por CONWAY (66) e da equação

$$a_{\pm} = f_{\pm} C \quad (\text{IV-7})$$

* Esses valores vêm novamente, justificar a utilização da Equação (IV.1), em lugar da equação (IV.6).

Figura IV.5 - Curvas eletrocapilares de soluções de ácido clorídrico a 25 °C.

o 0,1 M ; + 0,4 M ; Δ 0,6 M

onde C representa a concentração em molalidade das soluções de ácido clorídrico.

As retas médias da Figura IV.6 foram obtidas através de ajuste por mínimos quadrados dos pontos experimentais. Os potenciais são relativos ao eletrodo de calomelano saturado de cloreto de sódio.

O desvio médio nas medidas de E_+ foi de 14 mV para q_M igual a zero, de 5 mV para q_M igual a $+5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e de 4 mV para q_M igual a $+10\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Observa-se que a curva média, para $q_M = \text{zero}$

Figura IV.6 - Variação do potencial com a atividade média de soluções de ácido clorídrico a diferentes valores de densidade superficial de carga no metal. (Potenciais relativos ao eletrodo de calomelano saturado de cloreto de sódio).

Δ A partir dos dados de MINC e JURKIEWICZ HERBICH (62) para $q_M = 0$

○ A partir dos dados de PARSONS e DEVANATHAN (64) para $q_M = 0$.

concorda, dentro da precisão experimental, com os dados da literatura*.

* É preciso notar que, PARSONS e DEVANATHAN (64) utilizaram um eletrodo de hidrogênio, MINC e JURKIEWICZ-HERBICH (62) um eletrodo de calomelano saturado de cloreto de potássio e, neste trabalho, foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado de cloreto de sódio, o que implica em diferentes potenciais de junção nos diferentes trabalhos.

Na Tabela IV.6 são apresentados os valores, encontrados neste trabalho, para o coeficiente de adsorção (isto é, o coeficiente Esin-Markov), retirados das retas médias da Figura IV.6.

$q_M (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$\left(-\frac{\partial E_+}{\partial \ln a} + \frac{2RT}{F} \right)_{q_M}$
0	1,13
+5	1,07
+10	1,08

Tabela IV.6 - Valores do coeficiente de adsorção para HCl, a 25 °C, a várias densidades superficiais de carga no metal.

Podemos admitir, dentro da precisão experimental, de acordo com a Figura IV.6 e com a Tabela IV.6 que o coeficiente Esin-Markov para soluções aquosas de ácido clorídrico, a densidade de cargas positivas, independe do valor de q_M . Conforme foi apresentado no Capítulo I §1.8 essa constatação experimental serve para evidenciar a presença da adsorção específica dos ânions cloreto em toda a região de potencial à esquerda do máximo eletrocapilar.

IV.5 - CURVAS ELETROCAPILARES DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDO PERCLÓRICO A 25 °C

Não encontramos, na literatura, nenhum trabalho sobre medidas de adsorção específica de íons perclorato a partir de soluções aquosas de ácido perclórico. Todavia, a adsorção específica dos íons perclorato sobre mercúrio foi estudada por PAYNE(67) em misturas binárias fluoreto-perclorato de amônio a força iônica constante; também merecem destaque os estudos eletrocapilares sobre a interface mercúrio-soluções aquosas de perclorato de sódio realizados por DAMASKIN e outros (68) e por WROBLOWA e ou

tros (65).

Uma das dificuldades encontradas no estudo da interface mercúrio-soluções aquosas de ácido perclórico consiste na impossibilidade experimental de se obterem soluções desse ácido isentas de ânions cloreto. Como será mostrado no Capítulo V o ácido perclórico p.a. por nós empregado apresentava uma concentração de cloreto da ordem de 10^{-5} moles de íons Cl^- por mol de íons ClO_4^- . Os trabalhos de PAYNE, por outro lado, sobre adsorção de cloreto (69) e de perclorato (67), na presença de fluoreto, indicam que, na região de carga muito positiva, o anion cloreto é adsorvido duas a tres vezes mais do que o anion perclorato. Em outras palavras, para um mesmo valor de densidade de carga no metal uma solução 0,1 M de perclorato apresenta uma carga especificamente adsorvida cerca de duas vezes menor do que uma solução 0,1 M de cloreto (ambas à mesma força iônica). Diante dessas informações e da constatação experimental de que a tensão interfacial mercúrio-solução de ácido perclórico varia consideravelmente com a concentração desse ácido, resolvemos levantar curvas eletrocapilares de ácido perclórico, com a finalidade de obter alguma informação quantitativa sobre a adsorção específica dos ânions perclorato a vários valores da densidade da carga positiva elevada no metal. Acreditamos que as nossas soluções de ácido perclórico, com uma proporção cloreto-perclorato de $10^{-5}:1$ possam ser estudadas atribuindo-se, praticamente, a variação na tensão interfacial à variação da concentração dos íons perclorato.

Foram levantadas curvas eletrocapilares de oito soluções aquosas de ácido perclórico, a 25°C , nas seguintes concentrações: 0,25; 0,61; 0,83; 0,97; 1,29; 1,66; 2,08 e 3,07 M. Algumas dessas curvas são apresentadas na Figura IV.7.

O máximo eletrocapilar ocorre a potenciais mais negativos à medida que aumenta a concentração de perclorato. Em toda a região de potencial à esquerda do máximo eletrocapilar há um abaixamento da tensão interfacial à medida que cresce a concentração de íons perclorato. À direita do máximo eletrocapilar, ao contrário, se observa um aumento na tensão interfacial à medida que cresce a concentração do ácido. Esse fato também foi observado por DAMASKIN e outros (68) em soluções mais concentradas de perclorato de sódio.

Encontramos uma concordância muito boa dos pontos expe

Figura IV.7 - Curvas eletrocapilares de soluções de ácido perclórico a 25 °C.

0,25 ; + 0,97 ; o 3,07 M

rimentais com a curva média, obtida, de maneira semelhante às anteriores, por ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, de um polinômio de 7º grau. O desvio médio entre os pontos experimentais e a curva média foi inferior a 1 dina/cm. Cada curva eletrocapilar corresponde a uma série de vinte a vinte e cinco medidas de tempo de queda com intervalos de 20 a 50 mV, entre +200 e -800 mV vs eletrodo de calomelano saturado de cloreto de sódio.

Na Figura IV.8 é mostrada a dependência entre o poten-

cial e a atividade média das soluções de ácido perclórico, a diferentes valores de densidade superficial de carga no metal.

Figura IV.8 - Variação do Potencial E_+ com a atividade média de soluções de ácido perclórico a diferentes valores de densidade superficial de excesso de carga no metal.

Esses potenciais foram calculados, de maneira semelhante ao que foi feito para as soluções de ácido clorídrico, desprezando-se o potencial de junção.

O desvio médio nas medidas de E_+ foi de 5 mV para $q_M = 0$, de 5 mV para $q_M = +5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, de 7 mV para $q_M = +10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e de 7 mV para q_M igual a $+15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Na Tabela IV.7 são apresentados os valores encontrados para o coeficiente de adsorção, retirados das retas médias da Figura IV.8.

Os desvios na medida do coeficiente angular correspondem ao desvio médio, obtido a partir das diferenças entre o coeficiente angular médio e o calculado, para cada ponto experimental, através da equação

$q_M (\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$-\partial E_+ / \frac{2RT}{F} \partial \ln a_{\pm} q_M$
0	$1,1 \pm 0,2$
+5	$1,0 \pm 0,2$
+10	$0,7 \pm 0,3$
+15	$0,8 \pm 0,5$

Tabela IV.7 - Coeficientes Esin-Markov para soluções aquosas de ácido perclórico a 25 °C, a várias densidades superficiais de carga no metal

$$a = \frac{y_i - b}{x_i}$$

onde b representa o valor do potencial para $a_{\pm} = 1$, na curva média; x_i e y_i são as coordenadas de cada ponto experimental.

Devemos concluir, dentro da precisão experimental que o coeficiente Esin-Markov, para soluções de ácido perclórico, in depende do valor de q_M . De acordo com os critérios anteriormente mencionados, estas conclusões permitem afirmar que há adsorção es pecífica de íons perclorato em toda a região de potencial a es - querda do máximo eletrocapilar.

IV.6 - MEDIDA DA ADSORÇÃO ESPECÍFICA DO ÍONS PERCLORATO

De acordo com PARSONS (10) e com o apresentado no Cap- tulo I §1.6.2, é possível obter, de maneira relativamente sim - ples, as isotermas de adsorção de anions, à densidade de carga constante, utilizando a função auxiliar

$$\xi_+ = \gamma + q_M E_+ \quad (I-14)$$

A derivada das curvas de ξ_+ em função de $2RT/F \ln a_+$ fornece a carga total de anions, presente na camada interna (q_{-i}), e na camada difusa (q_{-d}). Em seguida, a utilização da Equação de Gouy Chapman (Equação I.10) e do diagrama representado pela Figura I.4 possibilita a determinação da carga especificamente adsorvida e, conseqüentemente, da isoterma de adsorção do anion.

Na Figura IV.9 são apresentadas as curvas ξ_+ em função da atividade média das soluções de ácido perclórico a diferentes valores de densidade superficial de carga no metal.

Figura IV.9 - Variação de ξ_+ com a atividade média das soluções de ácido perclórico a diferentes valores de densidade superficial de carga no metal. (q_M em $\mu C/cm^2$).

As curvas médias foram traçadas a partir do ajuste, por mínimos quadrados, de um polinômio de terceiro grau. O desvio médio entre cada ponto experimental e a curva média foi de 0,6 dina/cm.

A razão para a escolha de valores fracionários para q_M é que eles serão utilizados no §IV.9.

Na Tabela IV.8 se encontram os valores de q_- (carga total de anions) obtidos por derivação dos polinômios de terceiro grau apresentados na Figura IV.9.

$q_M (\mu C/cm^2)$ c moles/l	3,9	5,0	6,3	8,6	10,0	13,6
0,61	6,3	7,7	8,5	10,2	12,0	15,2
0,83	7,0	8,7	9,5	11,9	13,6	15,9
0,97	7,2	9,0	9,9	12,1	14,1	16,0
1,29	7,4	9,3	10,2	12,6	14,7	16,2
1,66	7,2	8,8	10,0	12,3	14,2	15,9

Tabela IV.8 - Carga total de anions (em $\mu C/cm^2$) em função da concentração de íons perclorato e da densidade superficial de carga no metal.

Na Tabela IV.9 se encontram os valores calculados para o potencial ϕ_2 , a partir dos dados da Tabela IV.8 e do procedimento resumido no diagrama da Figura I.4. Observa-se que o potencial ϕ_2 variou muito pouco com a densidade de carga e com a concentração de eletrólito. Podemos atribuir grande parte dessas flutuações à imprecisão experimental na medida da tensão interfacial e no cálculo deste potencial.

Na Figura IV.10 é apresentada a dependência entre a carga especificamente adsorvida e a concentração das soluções de ácido perclórico a diferentes valores de densidade superficial de carga no metal. Observa-se, de maneira semelhante às soluções de perclorato de sódio (68), que há uma diminuição da carga especificamente adsorvida quando as soluções se tornam muito concentradas. A curva tracejada corresponde aos resultados de WROBLOWA e outros (65) para soluções diluídas de perclorato de sódio a $q_M = +10 \mu C/cm^2$. Os nossos resultados divergem daqueles encontrados pelos autores acima citados, no máximo de $1,8 \mu C/cm^2$, o que consideramos muito boa concordância dentro da precisão experimental do método empregado. É importante lembrar, também, que os

$q_M (\mu C/cm^2)$	3,9	5,0	6,3	8,6	10,0	13,6
c moles/l						
0,61	-22	-24	-20	-15	-19	-15
0,83	-24	-27	-24	-25	-26	-18
0,97	-23	-27	-25	-24	-28	-18
1,29	-22	-26	-24	-24	-27	-17
1,66	-19	-21	-20	-20	-23	-14

Tabela IV.9 - Variação do potencial ϕ_2 (em mV), no PEH, com a concentração de íons perclorato e com a densidade superficial de carga no metal.

cálculos envolvendo a camada difusa se tornam imprecisos a eleva dos valores de densidade de carga no metal (2).

Figura IV.10 - Carga especificamente adsorvida para diferentes valores de densidade de carga no metal, em função da concentração de ácido perclórico (q_M indicada, sobre cada curva, em $\mu C/cm^2$). A curva tracejada corresponde aos dados de WROBLOWA (65) para $NaClO_4$ e $q_M = 10 \mu C/cm^2$.

IV.7 - COMPARAÇÃO ENTRE A ADSORÇÃO ESPECÍFICA DOS ANIONS CLORETO E PERCLORATO

É possível comparar, em igualdade de condições experimentais, a adsorção específica dos anions cloreto com a dos anions perclorato. Fixemos a densidade superficial de carga no metal como sendo $q_M = +10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, e a atividade média, tanto do ácido clorídrico como do ácido perclórico como sendo $a_{\pm} = 1$. Nessas condições a interpolação da curva de q_{-Cl} vs $2RT/F \ln a_{\pm}$ obtida por MINC e JURKIEWICZ-HERBICH (62) fornece $q_i = -22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, para os anions cloreto. No caso dos anions perclorato a curva da Figura IV.10 fornece $q_i = -16,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Observa-se, de acordo com esses dados, que, embora o íon cloreto seja mais fortemente adsorvido do que o íon perclorato, as cargas especificamente adsorvidas desses íons chegam a ser da mesma ordem de grandeza.

Os dados sobre adsorção específica de íons cloreto e perclorato acima apresentados podem, por sua vez, ser comparados, qualitativamente, com os resultados obtidos por PAYNE para a adsorção específica de anions cloreto (65), presentes em misturas cloreto-fluoreto de potássio, e de anions perclorato (64), presentes em misturas perclorato-fluoreto de amônio. Na Figura IV.11 são apresentadas as curvas da carga especificamente adsorvida de íons cloreto (curva A) e de íons perclorato (curva B) obtidas a partir dos dados de PAYNE, em função da concentração molar (x) de cloreto e de perclorato, respectivamente.

Nota-se que, para concentrações superiores a 0,05 M a adsorção específica dos íons cloreto é cerca de duas vezes maior que a dos íons perclorato. Essas soluções apresentam praticamente a mesma força iônica que as soluções de ácido clorídrico e de ácido perclórico anteriormente comparadas. Infelizmente essa comparação não pode ser feita para concentrações de cloreto e de perclorato mais próximos da atividade unitária, previamente escolhida, em virtude de não dispormos de dados experimentais, a concentrações mais elevadas, nos trabalhos consultados.

Tendo em vista estes resultados sobre a adsorção específica de anions cloreto e perclorato, de soluções separadas de ácido clorídrico e de ácido perclórico, ou de misturas binárias cloreto-fluoreto de potássio e perclorato-fluoreto de amônio, resolvemos determinar a adsorção específica dos anions cloreto em

Figura IV.11 - Carga especificamente adsorvida de ânions cloreto (curva A) e de ânions perclorato (curva B), de acordo com dados de PAYNE (64, 65), para $q_M = +10\mu\text{C}/\text{cm}^2$.
 Curva A misturas $x \text{ M KCl} + (1-x) \text{ M KF}$
 Curva B misturas $x \text{ M NH}_4\text{ClO}_4 + (1-x) \text{ M NH}_4\text{F}$.

misturas de ácido clorídrico e ácido perclórico, a força iônica constante. Estas determinações tinham por finalidade saber qual é a carga especificamente adsorvida de íons cloreto quando a sua concentração no meio da solução é muito menor do que a dos íons perclorato. Essas medidas seriam úteis, posteriormente, na correlação entre a adsorção específica de íons cloreto e sua influência na cinética de reações de eletrodo.

IV.8 - CURVAS ELETROCAPILARES DE MISTURAS DE ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁCIDO PERCLÓRICO A FORÇA IÔNICA CONSTANTE

Na obtenção das curvas eletrocapilares de misturas de ácido clorídrico e ácido perclórico foi escolhida a concentração total 1 M pelas seguintes razões:

- 1a. - em concentrações mais baixas as medidas cinéti -

cas poderiam ser complicadas quer pela formação de aquo complexos (70), quer pela maior variação do potencial ϕ_2 ;

2a. - em concentrações mais elevadas do que 1 M a força iônica seria mais alta e as condições estabelecidas no Capítulo I §1.7 deixariam de ser obedecidas;

3a. - na concentração 1 M as soluções de ácido clorídrico e de ácido perclórico apresentam coeficientes de atividade médios muito próximos, isto é, diferindo apenas em 1%.

Foram levantadas curvas eletrocapilares de dez soluções x M em ácido clorídrico e (1-x) M e, ácido perclórico. As concentrações de ácido clorídrico estudadas foram as seguintes: 6×10^{-5} ; 6×10^{-3} ; $1,2 \times 10^{-2}$; $3,0 \times 10^{-2}$; $6,0 \times 10^{-2}$; $1,19 \times 10^{-1}$; $1,49 \times 10^{-1}$; $4,48 \times 10^{-1}$; $7,46 \times 10^{-1}$ e 1,00 M.

Nestas experiências foram feitas medidas de tempo correspondentes à queda de dez gotas consecutivas em intervalos de 50 mV de potencial. Na faixa de potencial em que, posteriormente, a cinética de redução dos íons Bi^{3+} e Cu^{2+} seria estudada, isto é, entre +200 e -200 mV as medidas eletrocapilares foram feitas a intervalos de 20 mV. Nessas condições foram realizadas cerca de vinte e cinco a quarenta medidas experimentais, compreendidas entre +200 e -800 mV (vs. eletrodo de calomelano saturado de cloreto de sódio). As curvas médias foram obtidas de maneira semelhante às medidas anteriores.

Na Tabela IV.10 são apresentados os valores médios para a tensão interfacial em função do potencial e da concentração de íons cloreto. Observou-se um desvio médio de 0,3 dina/cm entre os valores de γ obtidos experimentalmente e os valores médios. Há um abaixamento na tensão interfacial quando se aumenta a concentração de íons cloreto, em toda a faixa de potencial à esquerda do máximo eletrocapilar. Esse abaixamento é tão mais acentuado quanto mais positivo é o potencial, isto é, quanto mais positiva é a densidade superficial de carga no metal. A potenciais mais negativos, à direita do máximo eletrocapilar, praticamente não se observou, dentro da precisão experimental, nenhuma variação apreciável da tensão interfacial com a concentração de íons cloreto.

Na Figura IV.12 é apresentada a dependência entre a densidade de carga no metal e a concentração de íons cloreto, para diferentes valores de potencial do eletrodo. Observa-se que

E(mV) C_{Cl^-} (mol/)	+100*	0	-100	-200	-300	-400	-500	-600	-700	-800
4×10^{-5}	373,2	386,9	398,8	408,8	416,5	421,5	423,6	422,6	418,8	413,4
$6,0 \times 10^{-3}$	370,1	385,8	398,1	408,1	415,6	420,5	422,6	421,9	418,1	411,8
$1,2 \times 10^{-2}$	369,6	385,9	398,4	408,3	415,6	420,4	422,6	422,2	417,9	411,4
$3,0 \times 10^{-2}$	366,8	385,6	400,1	410,6	418,3	423,4	425,7	426,0	424,4	414,1
$6,0 \times 10^{-2}$	361,3	382,7	397,6	408,2	415,6	420,2	422,1	421,3	418,0	411,1
$1,19 \times 10^{-1}$	—	381,5	397,3	408,2	416,2	421,5	423,6	421,9	417,9	411,2
$1,49 \times 10^{-1}$	—	377,6	394,3	406,2	414,9	420,4	423,0	422,5	418,9	414,2
$4,48 \times 10^{-1}$	—	372,6	391,9	405,9	415,8	421,4	423,6	423,1	419,2	412,4
$7,46 \times 10^{-1}$	—	366,1	387,4	401,9	413,1	420,4	423,8	423,4	419,2	414,7
1,00	—	365,1	386,1	401,8	412,6	419,2	421,9	420,9	416,7	409,8

Tabela IV.10 - Valores médios da tensão interfacial de soluções de HCl x M + $HClO_4$ (1-x) M a vários potenciais a 25 °C.

* Para $x=1,19 \times 10^{-1}$ já se observava, nesse potencial, o início da onda de dissolução anódica do mercúrio por cloreto.

para concentrações muito baixas de íons cloreto a carga no metal se apresenta praticamente constante, para cada potencial. Quanto mais negativo é o potencial, isto é, quanto mais baixo é o valor da densidade de carga no metal, menor a variação de q_M com a concentração x de íons cloreto. Mesmo a potenciais muito catódicos, a zero mV (vs eletrodo de calomelano saturado de cloreto de sódio), para concentrações de cloreto muito baixas, isto é, para $x < 10^{-2}$, as flutuações observadas no valor de q_M são da ordem de $0,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, o que está dentro do desvio experimental. Essas observações mostram que, nas medidas eletrocapilares feitas com baixas concentrações de cloreto, para cada potencial, a carga q_M se manteve constante. Da relação entre q_M e ϕ_2 o fato de q_M ser constante acarreta que as medidas cinéticas tenham sido realizadas em condições de potencial ϕ_2 constante, uma vez que todas as soluções apresentavam a mesma força iônica. Esta observação será de grande importância na interpretação dos resultados cinéticos, a serem apresentados no Capítulo VI.

Figura IV.12 - Variação da densidade de carga no metal com a concentração de íons cloreto, em misturas $\text{HCl} \times M + \text{HClO}_4 (1-x) M$ a vários potenciais (potenciais indicados em mV).

IV.9 - DETERMINAÇÃO DA ADSORÇÃO ESPECÍFICA DE ÍONS CLORETO A PARTIR DE MISTURAS DE ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁCIDO PERCLÓRICO

Na Figura IV.13 são apresentadas as curvas da tensão

interfacial em função do logaritmo da concentração de íons cloreto, a diferentes valores de potencial do eletrodo.

Figura IV.13 - Variação da tensão interfacial de soluções de ácido clorídrico e ácido perclórico $\text{HCl } x \text{ M} + \text{HClO}_4 (1-x) \text{ M}$ com o logaritmo da concentração de íons cloreto a vários potenciais (potenciais indicados em mV).

As curvas da Figura IV.13 e a equação (I-31)

$$\left(\frac{\partial \gamma}{RT \partial \ln x} \right) = \Gamma_{\text{B}^-(\text{H}_2\text{O})\text{i}} - \frac{x}{1-x} \Gamma_{\text{C}^-(\text{H}_2\text{O})\text{i}} \quad (\text{I-31})$$

permitem determinar a combinação linear das cargas especificamente adsorvidas dos íons cloreto (q_{i,Cl^-}) e perclorato ($q_{\text{i},\text{ClO}_4^-}$). Para isto basta introduzir $q_{\text{i}} = z F \Gamma_{\text{i}}$ com $z = 1$ na equação (I-31), o que fornece a equação

$$\frac{RT}{F} \frac{\partial \gamma}{\ln x} = q_{\text{i},\text{ap}} = q_{\text{i},\text{Cl}^-} - \frac{x}{1-x} q_{\text{i},\text{ClO}_4^-} \quad (\text{IV-8})$$

Na equação (IV-8) chamamos de $q_{i,ap}$ à densidade superficial de carga aparente especificamente adsorvida, a qual é obtida diretamente das derivadas das curvas da Figura (IV.13).

Observa-se que as derivadas das curvas da Figura IV.13, isto é, $q_{i,ap}$, aumenta com a concentração de íons cloreto e com o potencial, à medida que nos afastamos do máximo eletrocapilar, em direção a potenciais mais positivos. Também se pode notar que, quando a concentração de íons cloreto tende a 1, $q_{i,ap}$ tende para $28\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (71). Esse valor é muito parecido com a carga de saturação encontrada por MINC (62) em soluções de ácido clorídrico, igual a $35\text{ C}/\text{cm}^2$ e por PAYNE (65) em misturas de fluoreto e cloreto de potássio, igual a $25\mu\text{C}/\text{cm}^2$.*

Para concentrações de cloreto superiores a 10^{-2} M , isto é, para $x > 10^{-2}$, acreditamos que seja impossível obter q_{i,Cl^-} a partir do conhecimento de $q_{i,ap}$, uma vez que não dispomos de dados sobre as interações eletrostáticas cloreto-perclorato. A determinação dos excessos relativos de superfície especificamente adsorvidas de cloreto e perclorato, separadamente, presentes numa mistura binária, talvez possa ser feita a partir do levantamento de curvas eletrocapilares de misturas ácido clorídrico-ácido perclórico a vários valores de força iônica (72), como sugerem LAKSHMANAN e RANGAKAJAN (15).

Por outro lado, a derivação das curvas da Figura IV.13 para baixas concentrações de cloreto se torna difícil. Verificamos, porém, que para concentrações de cloreto inferiores a $1,5 \times 10^{-1}$ moles/l a tensão interfacial das soluções varia linearmente com a concentração de íons cloreto. Isso é ilustrado na Figura IV.14

Se admitirmos que, para concentrações de cloreto muito baixas a adsorção específica "aparente" obedeça à isoterma de Henry (equação I-42) podemos escrever

$$q_{i,ap} = K_1 x \quad (\text{IV-9})$$

* Lembrar que quando $x \rightarrow 1$ $q_{i,\text{ClO}_4^-} \rightarrow$ zero e as derivadas das curvas da Figura IV.13 tendem para q_{i,Cl^-} .

Figura IV.14 - Dependência linear entre a tensão interfacial de soluções $\text{HCl } x \text{ M} + \text{HClO}_4 (1-x) \text{ M}$ com a concentração de íons cloreto a vários potenciais (potenciais indicados sobre cada curva, em mV).

onde K_1 é uma constante de proporcionalidade para cada potencial (ou carga) constante.

Substituindo o valor de $q_{i,ap}$ da equação (IV.9) na equação (IV-8) se tem a relação

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln x} \right)_E = K_1 x \quad (\text{IV-10})$$

ou

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x} \right)_E = \frac{RT}{F} K_1 \quad (\text{IV-11})$$

A equação (IV-11) mostra que os nossos resultados experimentais, apresentados na Figura IV.14, concordam com o modelo da isoterma de Henry.

Na Tabela IV.11 são apresentados os valores da constan

te K_1 em função da densidade de carga e do potencial no metal, retirados das retas médias (obtidas por ajuste por mínimos quadrados) da Figura IV.14 e usando a equação (IV-11).

E (mV)	q_M ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	K_1 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
+100	15 a 26	+ 712
0	13,6	- 213
-100	11,6	- 114
-200	8,6	- 94

Tabela IV.11 - Determinação da constante K_1 para diferentes valores de potencial e de densidade de carga no metal.

A potenciais muito positivos, isto é, para $E = +100$ mV, a densidade de carga no metal não se manteve constante mesmo para as concentrações muito baixas de cloreto consideradas. Para potenciais mais negativos do que -200 mV, conforme se pode ver pela Tabela IV.10, a variação da tensão interfacial com a concentração de cloreto (para $C_{\text{Cl}^-} < 1,49 \times 10^{-1}$ M) foi pouco significativa, levando em conta a precisão do método empregado. Muito embora tenhamos encontrado um tipo de isoterma para $q_{i,\text{ap}}$ o que nos interessa saber é o valor de q_{i,Cl^-} , isto é, da carga especificamente adsorvida de íons cloreto. Para concentrações muito baixas de íons Cl^- , isto é, para $x \ll 1$ a equação (IV-8) toma a forma

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\frac{RT}{F} \partial \ln x} \right) = q_{i,\text{ap}} = q_{i,\text{Cl}^-} - x q_{i,\text{ClO}_4} \quad (\text{IV-12})$$

ou ainda, admitindo a isoterma de Henry,

$$K_1 x = q_{i,Cl^-} - x q_{i,ClO_4^-} \quad (IV-13)$$

Não podemos, em princípio, saber exatamente quanto vale q_{i,Cl^-} . Podemos entretanto, como primeira aproximação, admitir que, para $x < 10^{-3}$ a concentração de ânions perclorato praticamente não varia, tanto no meio da solução como na superfície do eletrodo. Em outras palavras, podemos escrever

$$q_{i,ClO_4^-} = K_2 \quad \text{para } x < 10^{-3} \quad (IV-14)$$

Combinando a equação (IV-13) e (IV-14) encontramos a seguinte expressão para a carga especificamente adsorvida de íons cloreto

$$q_{i,Cl^-} = K_1 x + K_2 x = (K_1 + K_2)x \quad (IV-15)$$

A equação (IV-15) mostra que, qualquer que seja o valor da constante K_2 , quando $x < 10^{-3}$, se pode admitir uma proporcionalidade entre a carga especificamente adsorvida e a concentração de íons cloreto no meio da solução.

A constante K_2 pode ser obtida a partir das medidas da adsorção específica de íons perclorato de soluções de ácido perclórico, realizadas anteriormente. Dentro da aproximação sugerida, K_2 corresponde à carga especificamente adsorvida de íons perclorato, quando a concentração de ácido perclórico no meio da solução for igual a 1,0 M, para um certo valor de densidade de carga no metal.

Na Figura IV.15 se encontram os valores da constante K_2 em função da densidade de carga no metal.

Uma vez calculadas as constantes K_1 e K_2 foi feita uma estimativa da diferença entre $q_{i,ap}$ e q_{i,Cl^-} , que permite avaliar o erro que se comete em chamar de carga especificamente adsorvida de íons cloreto às derivadas das curvas da Figura (IV.13). Essa estimativa é apresentada na Tabela IV.12.

É importante notar que, justamente na região de potencial em que a cinética de redução dos íons Bi^{3+} e Cu^{2+} , foi estudada (conforme será mostrado no Capítulo V) isto é, entre +50 e

Figura IV.15 - Valores da Constante K_2 (carga especificamente adsorvida de íons perclorato, q_{i,ClO_4^-} , quando $C_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ M}$) em função da densidade de carga positiva no metal.

E (mV)	q_M ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$q_{i,\text{ap}}$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	q_{i,Cl^-} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$\frac{q_{i,\text{Cl}^-} - q_{i,\text{ap}}}{q_{i,\text{Cl}^-}}$
0	13,6	-0,252	-0,272	0,073
-100	11,6	-0,114	-0,131	0,13
-200	8,6	-0,094	-0,108	0,13

Tabela IV.12 - Avaliação da diferença entre $q_{i,\text{ap}}$ e q_{i,Cl^-} para $x = 10^{-3} \text{ M}$.

-50 mV, a diferença entre q_{i,Cl^-} e $q_{i,\text{ap}}$ é muito pequena. Um desvio de 10% nesse tipo de medida já corresponde, praticamente, à imprecisão envolvida na determinação experimental e nos cálculos. Essa pequena diferença justifica o estudo de $q_{i,\text{ap}}$ em termos de uma isoterma, como foi sugerido na equação (IV-9).

CAPÍTULO V

MEDIDAS CINÉTICAS UTILIZANDO A POLAROGRAFIA

V.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

A polarografia convencional é um método eletroquímico bastante conhecido e utilizado. Os seus fundamentos teóricos podem ser encontrados, por exemplo, nas obras de KOLTHOFF e LINGANE (73), DELAHAY (74), MEITES (75), HEYROVSKY e KUTA (76) e na monografia de ARVIA e BOLZAN (77).

Nesse capítulo, antes de se iniciar a parte experimental, será feita uma breve discussão sobre a aplicação da polarografia no estudo de reações de eletrodo irreversíveis, visando a determinação dos seus parâmetros cinéticos.

V.2 - ESTUDO DOS PROCESSOS DE ELETRODO IRREVERSÍVEIS PELA POLAROGRAFIA

V.2.1 - Processos de eletrodo reversíveis e irreversíveis

Na cinética eletroquímica costuma-se dizer que um processo de eletrodo é reversível quando a reação de transferência de cargas é tão rápida que o eletrodo se encontra sempre em equilíbrio eletroquímico; em outras palavras, a equação de Nernst pode sempre ser aplicada no cálculo do potencial do eletrodo. Neste processo o transporte de matéria (em geral a difusão) é então a etapa determinante do processo global. Um processo de eletrodo é considerado irreversível quando uma ou mais reações de transferência de cargas determinam a velocidade do processo global. Existem, entre esses dois extremos, os processos ditos quase reversíveis, nos quais o transporte de matéria e a reação de transferência de cargas apresentam velocidades comparáveis. Diz-se ainda que um processo de eletrodo é totalmente irreversível quando, além da etapa de transferência de cargas ser a determinante da velocidade, a reação inversa pode ser desprezada.

Na Figura V.1 é mostrada, qualitativamente, a diferença entre os processos reversíveis e irreversíveis, por meio das ondas polarográficas correspondentes, relativas a uma reação catódica. A onda irreversível ocorre a potenciais mais catódicos e

é mais deitada do que a onda reversível. No trecho AB, na cur-

Figura V.1 - Descrição qualitativa das ondas polarográficas reversíveis (curva I) e irreversíveis (curva II).

va II, a velocidade da reação de transferência de cargas é tão baixa que praticamente nenhuma corrente é observada. À medida que o potencial se torna mais catódico (mais negativo) maior é a velocidade do processo de transferência de cargas (vide equação (II-2)) e se observa uma corrente apreciável (trecho BC). A passagem desta corrente faz com que a velocidade do processo de eletrodo dependa cada vez mais do transporte de material eletroativo do meio da solução para a superfície do eletrodo, até que, na parte superior da onda (no patamar CD) seja inteiramente controlada por este processo de transporte. A corrente constante, correspondente ao patamar CD é a chamada corrente limite. No caso da polarografia, a corrente limite é determinada apenas pelo transporte por difusão da espécie eletroativa ao eletrodo. Então, se apenas uma espécie eletroativa está sendo reduzida no eletrodo, a diferença entre a corrente limite e a corrente capacitiva (num certo potencial) fornece a corrente de difusão, I_d . A corrente capacitiva pode ser determinada fazendo-se um polarograma do eletrólito suporte*.

* Em geral, o polarograma do eletrólito suporte fornece o que se conhece com o nome de corrente residual que, além da componente capacitiva, pode conter alguma corrente faradaica, resultante da redução de alguma impureza presente no eletrólito.

Há vários critérios para se verificar, quantitativamente, o caráter reversível ou irreversível de um polarograma (73 - 76). Um desses critérios consiste no levantamento de curvas de $\log [I/(I_d - I)]$ em função do potencial E do eletrodo. Para o caso de uma onda catódica reversível a dependência entre o potencial do eletrodo e a corrente é dada pela equação

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I} \quad (V-1)$$

sendo I a corrente medida no potencial E , I_d a corrente de difusão, $E_{1/2}$ o potencial de meia onda (quando $I = I_d/2$) e n o número de elétrons envolvidos na reação global de transferência de cargas. Em particular, a 25 °C, a curva de E em função de $\log [I/(I_d - I)]$ para uma onda reversível deve apresentar um coeficiente angular da ordem de 60 mV para $n=1$, de 30 mV para $n=2$ ou ainda de 20 mV para $n=3$. Quando a onda catódica é irreversível também se observa uma dependência linear entre E e $\log I/(I_d - I)$, dada pela equação

$$E = E'_0 + \frac{RT}{\tilde{\alpha} n' F} \ln 0,886 k_s \left(\frac{t}{D_0} \right)^{1/2} - \frac{RT}{\tilde{\alpha} n' F} \ln \frac{I}{I_d - I} \quad (V-2)$$

onde E'_0 é o potencial normal formal, k_s é a constante de velocidade padrão, $\tilde{\alpha}$ é o coeficiente de transferência total, e n' é o número de elétrons envolvido na etapa determinante da velocidade. No caso de uma reação de eletrodo ocorrendo em n etapas de um elétron com apenas uma das etapas limitando o processo, o coeficiente de transferência total $\tilde{\alpha}$ se relaciona com o coeficiente de transferência α da etapa determinante da velocidade através da equação (4, 26, 27)

$$\tilde{\alpha} = \alpha + n - \tilde{\gamma} - 1 \quad (V-3)$$

onde $\tilde{\gamma}$ corresponde ao número de etapas que sucede, no sentido ca

tódico, a etapa determinante da velocidade*.

De acordo com a equação (V-2) o coeficiente angular de E em função de $\log [I/(I_d - I)]$, para processos irreversíveis, é igual a $RT/\alpha nF$ e difere dos valores numéricos anteriormente mencionados para processos reversíveis.

V.2.2 - O método potencioestático básico

Vamos, novamente, admitir que a reação de eletrodo seja representada pela equação

onde O, R e n têm o mesmo significado dado no §II.1.

No método potencioestático básico aplica-se ao eletrodo um potencial E, constante; admite-se ainda que haja difusão linear semi-infinita e que as condições estabelecidas no Capítulo II pág. 27 sejam satisfeitas.

Se o processo de eletrodo for controlado por uma etapa única de transferência de cargas, determinante da velocidade, a corrente que atravessa a célula será dada pela equação

$$I = nFA \left(\bar{k}_{C_O}(0,t) - \bar{k}_{C_R}(0,t) \right)$$

A relação entre a corrente e as concentrações de O e R na superfície do eletrodo vai depender da solução encontrada para a 2a. lei de Fick, já apresentada no Capítulo III, equação (III-4).

No caso do método potencioestático temos as seguintes condições iniciais:

* Conforme foi discutido no Capítulo II, embora os sistemas $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}(\text{Hg})$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$ apresentem um mecanismo em n etapas com velocidades comparáveis pode ocorrer, dentro de certas condições experimentais, que apenas uma das etapas seja a determinante da velocidade numa razoável faixa de potencial. Nesse caso as equações (V-2) e (V-3) podem ser aplicadas.

$$C_0(x,0) = C_0^0 \quad ; \quad C_R(x,0) = 0$$

e as condições de contorno

$$D_0 \left(\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \vec{k} C_0(0,t) - \vec{k} C_R(0,t)$$

$$D_0 \left(\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_R \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \bigg|_{x=0} = 0$$

$$x \longrightarrow \infty \quad C_0(x,t) = C_0^0 \quad ; \quad C_R(x,t) = 0$$

A resolução da equação (III-4) com as condições iniciais e de contorno acima apresentadas foi feita, independentemente, por SMUTEK (78), KAMBARA e TACHI (79) e DELAHAY (80).

A solução para a corrente catódica é dada pela equação

$$I = nFA C_0^0 \vec{k} \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(QT^{1/2}) \quad (V-4)$$

onde

$$Q = \frac{\vec{k}}{D_0^{1/2}} + \frac{\vec{k}}{D_R^{1/2}}$$

Quando o potencial do eletrodo é tal que o efeito da reação inversa pode ser desprezado, isto é, para sobretensões catódicas suficientemente elevadas, o processo, como já vimos, pode ser considerado totalmente irreversível e a corrente passará a ter a expressão:

$$I = nFA C_0^0 \vec{k} \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda) \quad (V-5)$$

onde

$$\lambda = \frac{\vec{k} t^{1/2}}{D_0^{1/2}} \quad (V-6)$$

A equação (V-5) pode ainda ser dada da seguinte forma

$$I = nFA D_0^{1/2} C_0^0 \frac{1}{t^{1/2}} \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda) \quad (V-7)$$

É fácil provar que, quando $C_0(0,t) = 0$ e apenas o transporte por difusão determina a velocidade do processo global, a corrente, que chamamos de corrente de difusão, I_d , é dada pela equação

$$I_d = nFA D_0^{1/2} C_0^0 \frac{1}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (V-8)^*$$

Dividindo membro a membro a equação (V-7) pela equação (V-8) encontramos a relação

$$\frac{I}{I_d} = \pi^{1/2} \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda) \quad (V-9)$$

A equação (V-9) mostra que é possível, conhecida a relação I/I_d , calcular o parâmetro λ e, conseqüentemente, a constante de velocidade $\vec{k}$ do processo catódico.

V.2.3 - O método potencioestático no caso da polarografia

A polarografia é o nome que se dá ao método potencioestático quando o eletrodo de trabalho é o eletrodo gotejante de mercúrio.

A teoria da difusão a um eletrodo gotejante de mercúrio se torna complicada por dois fatores: o eletrodo apresenta uma superfície que cresce com o tempo e essa superfície não é plana, mas esférica.

O primeiro tratamento quantitativo da difusão a um eletrodo gotejante de mercúrio foi feito por ILKOVIC (81). Ele introduziu na equação (V.8) a área do eletrodo, admitindo-o de forma esférica, levando em conta as seguintes características do ca

* De acordo com a referência 74 pág. 51.

pilar: a vazão m de mercúrio e o tempo t de vida da gota na qual a corrente era medida. Além disso, levou em conta o distúrbio no processo de difusão provocado pelo fato de a gota se expandir, através de um fator de correção igual a $(7/3)^{1/2}$. Nessas condições, para o caso da polarografia a equação (V-8) passa a ter a forma

$$I_d = 708 \, n \, m^{2/3} \, t^{1/6} \, D^{1/2} \, C_0^0 \quad (V-10)$$

onde m é dado em mg/s, t em segundos, C_0^0 em milimol/l, D em cm^2/s e I_d em μA .

A aplicação da polarografia ao estudo de processos de eletrodo irreversíveis foi feita por KOUTECKY (82) a partir de aproximações semelhantes aquelas feitas por ILKOVIC (81) para o caso de uma corrente puramente controlada por difusão. Nesse caso as equações correspondentes à 2a. lei de Fick tomam a forma (74, 77)

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} \quad (V-11)$$

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x}$$

A solução das equações (V-11) para as mesmas condições iniciais e de contorno estabelecidas no §5.2.2 fornecem a seguinte expressão para a corrente

$$I = I_d F(\chi) \quad (V-12)$$

onde

$$\chi = \frac{12}{7} \left(\frac{\bar{k}}{D_O^{1/2}} + \frac{\bar{k}}{D_R^{1/2}} \right) \quad (V-13)$$

sendo I a corrente instantânea, medida no fim da vida da gota de mercúrio no tempo t e I_d a corrente de difusão medida em igualda

de de condições a I.

Analogamente ao que foi discutido no caso de difusão linear, se a sobretensão for suficientemente catódica se pode desprezar a reação inversa e se tem

$$I = I_d F(\theta) \quad (V-14)$$

onde

$$\theta = \frac{12}{7} \frac{\bar{k} t^{1/2}}{D_0^{1/2}} \quad (V-15)$$

ou, em virtude da equação (V-6), $\theta = 12/7\lambda$.

Valores de θ em função de I/I_d são tabelados e podem ser encontrados nos livros de DELAHAY (74) e HEYROVSKY e KUTA (76).

A medida de correntes instantaneas, ou melhor, das relações I/I_d , possibilita o cálculo da constante de velocidade $\bar{k}$ do processo catódico em cada potencial aplicado. Esta constante de velocidade depende do potencial através da equação (vide equação (II-2))

$$\bar{k} = \bar{k}^0 \exp \left(- \frac{\alpha n F E}{RT} \right) \quad (V-16)$$

V.3 - APARELHAGEM, CÉLULA E REAGENTES EMPREGADOS

V.3.1 - Aparelhagem utilizada

As medidas polarográficas foram feitas com a mesma aparelhagem utilizada nas medidas eletrocapilares, descritas no §IV.3.1.

O polarógrafo apresentava uma reprodutibilidade, na escala de potenciais, de ± 1 mV. A escala do galvanômetro era periodicamente calibrada com uma resistência padrão de 250.000 Ω .

V.3.2 - Célula eletrolítica e eletrodos

Também foram utilizados a mesma célula eletrolítica e os mesmos eletrodos do §IV.3.2. As medidas correspondentes à de-

terminação polarográfica do teor de cloreto nas soluções de ácido perclórico foram feitas com um capilar mais curto que fornecia tempos de gotejamento da ordem de 2,5 a 3s. Esse cuidado foi tomado para evitar que, em tempos mais longos, houvesse entupimento do capilar pelo cloreto mercurioso, insolúvel, formado durante a dissolução do mercúrio por íons cloreto.

V.3.3 - Reagentes empregados e preparo das soluções

Todos os reagentes empregados já foram descritos nos Capítulos III e IV, nos §§ III.3.3 e IV.3.3, respectivamente, com exceção dos percloratos de cobre e de cádmio.

O perclorato de cobre foi obtido, em nosso laboratório, a partir da reação entre carbonato de cobre e ácido perclórico. A solução estoque de perclorato de cobre foi padronizada por eletrodeposição.

As soluções de perclorato de cádmio foram obtidas a partir da dissolução de sulfato de cádmio octahidratado ($3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$) em ácido perclórico. Essas soluções foram preparadas com a finalidade de medir a resistência elétrica da célula. Foram utilizadas as seguintes concentrações de íons Cd^{2+} $-1,25 \times 10^{-3}$ e $1,25 \times 10^{-2}$ M, dissolvidos em ácido perclórico 1,0 M.

V.3.4 - Determinação da resistência elétrica da célula

A resistência elétrica da célula foi determinada medindo-se a diferença no potencial de meia onda de duas soluções de íons Cd^{2+} em ácido perclórico 1,0 M (o mesmo eletrólito a ser utilizado nas medidas cinéticas de redução dos íons Bi^{3+} e Cu^{2+}).

Admitindo-se que a onda do cádmio em meio de ácido perclórico é reversível, a diferença no potencial de meia onda para duas soluções com concentrações diferentes de íons Cd^{2+} (uma dez vezes maior do que a outra) seria devido à queda de potencial ôhmico da solução. Foi encontrada uma resistência elétrica da ordem de 150 Ω .

Essa resistência elétrica, para as ordens de grandeza de corrente observadas, correspondia a uma correção no potencial da ordem de 1 mV. Essa correção foi desprezada pois era comparável à imprecisão na medida do potencial.

V.4 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORETO NO ÁCIDO PERCLÓRICO P.A. UTILIZADO

Conforme foi discutido no Capítulo III §III.10 o ácido perclórico p.a. por nós utilizado deveria conter íons cloreto numa concentração apreciável, de modo a afetar a cinética da reação $\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} \longrightarrow \text{Bi(Hg)}$ (30, 42).

A dosagem de íons cloreto foi feita por polarografia, através da medida da corrente de dissolução anódica do mercúrio por íons cloreto. Para isto foram obtidos quatro polarogramas de ácido perclórico 1,0 M contendo as seguintes concentrações de íons Cl^- : "zero", $1,5 \times 10^{-4}$; $6,0 \times 10^{-4}$ e $9,0 \times 10^{-4}$.

Na Figura V.2 é apresentado um dos polarogramas. Conforme é ilustrado, a corrente de difusão foi medida, graficamente, no potencial de 350 mV, a partir da diferença entre a corrente limite e a corrente residual extrapolada.

Na Figura V.3 é apresentada a dependência entre a corrente de difusão e a concentração de íons cloreto. Observa-se que os pontos experimentais estão contidos numa reta que não passa pela origem dos eixos. Isso revela que as soluções originais de ácido perclórico 1,0 M já apresentavam uma concentração cons-

Figura V.2 - Onda de dissolução anódica do mercúrio por íons cloreto. $C_{\text{Cl}^-} = 9 \times 10^{-4}$ M.

tante de íons cloreto. A reta tracejada, com a mesma inclinação que a reta experimental^{*}, fornece as verdadeiras concentrações de cloreto nas soluções estudadas. Concluimos, a partir dos dados da Figura V.3, que o ácido perclórico p.a. por nós empregado continha uma concentração de íons cloreto da ordem de $5,6 \times 10^{-5}$ moles de íons Cl^- por mol de íons ClO_4^- . Essa determinação envolveu correntes de difusão da ordem de grandeza da corrente capacitiva, o que representa o limite de precisão do método de análise polarográfico.

Figura V.3 - Determinação da concentração de íons cloreto no ácido perclórico p.a. utilizado.

V.5 - ESTUDO POLAROGRÁFICO DO SISTEMA $\text{Bi(III)}/\text{Bi(Hg)}$

V.5.1 - Determinação do caráter irreversível dos polarogramas

Foram obtidos polarogramas de sete soluções de Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3}$ M em meio de ácido perclórico 1,0 M contendo as seguintes concentrações de íons cloreto: $1,5 \times 10^{-4}$; $2,1 \times 10^{-4}$;

* A reta média experimental foi obtida por ajuste por mínimos quadrados e, a partir dos seus parâmetros a e b se calculou a concentração de cloreto no ácido perclórico original.

$3,6 \times 10^{-4}$; $6,6 \times 10^{-4}$; $9,6 \times 10^{-4}$; $1,25 \times 10^{-3}$ e $1,86 \times 10^{-3}$ M.

Na Figura V.4 são apresentados alguns dos polarogramas. Observa-se que, quanto maior a concentração de íons cloreto menos irreversível se torna o sistema, isto é, mais rápida é a reação de transferência de cargas.

Figura V.4 - Polarogramas de soluções Bi^{3+} $1,0 \times 10^{-3}$ M + HClO_4 1,0 M + $\text{Cl}^- \times \text{M}$.

$\circ \times = 1,5 \times 10^{-4}$; $\square 6,6 \times 10^{-4}$; $\triangle 1,86 \times 10^{-3}$ M.

Na Figura V.5 é apresentada a curva de polarização catódica do sistema Bi(III)/Bi(Hg) em meio de ácido perclórico 1,0 M, contendo uma concentração de cloreto igual a $1,5 \times 10^{-4}$ M. Observam-se, novamente, mudanças de inclinação ("quebras") na curva de polarização. O trecho inicial AB, a baixas sobretensões, apresenta um coeficiente angular da ordem de 30 mV e corresponde à região de potencial em que a etapa $\text{Bi}^+ + e \longrightarrow \text{Bi(Hg)}$ é a determinante da velocidade (26). A análise dessa estreita região só poderia ser feita se tivéssemos usado um eletrodo de amálgama de bismuto; como o nosso eletrodo de trabalho era de mercúrio, as medidas nessa região tem caráter apenas qualitativo. O trecho CD, a sobretensões intermediárias, apresenta uma inclinação da ordem de 60 mV e corresponde à região de potencial em que a etapa $\text{Bi}^{2+} + e \longrightarrow \text{Bi}^+$ é a determinante da velocidade (26, 42), conforme foi discutido no §III.9. De acordo com GORODETSKII e LOSEV (30) o processo catódico, nessa região de potencial, independe

da concentração do amálgama, o que nos leva a concluir que se trata de sobretensões suficientemente elevadas, ao ponto de se poder desprezar a reação inversa e, inclusive, estudar a reação catódica sobre eletrodo de mercúrio.

Figura V.5 - Curva de polarização catódica do sistema Bi^{3+} 10^{-3} M + HClO_4 1 M + Cl^- $1,5 \times 10^{-4}$ M.

Nesse trabalho, a influência dos íons cloreto será estudada na região de potencial correspondente ao trecho CD da curva da Figura V.5, isto é, entre +20 e -30 mV. A sobretensões ainda mais elevadas aparece uma terceira região EF, que deve corresponder a etapa $\text{Bi}^{3+} + e \rightarrow \text{Bi}^{2+}$ limitando a reação de transferência de cargas. Esse último trecho da curva de polarização já corresponde a correntes muito elevadas, que diferem em menos de 10% da corrente de difusão, o que dificulta o seu estudo através

do método polarográfico.

Uma vez fixada a faixa de potencial em que a influência dos íons cloreto seria estudada, foram traçadas as curvas de E em função de $\log I/I_d - I$ com a finalidade de determinar o caráter irreversível de todos os polarogramas obtidos. Na Tabela V.1 são apresentados os coeficientes angulares das retas médias.

$C_{Cl^-} \times 10^3$ (M)	$dE/d \log \frac{I}{I_d - I}$ (mV)
0,15	55 ± 2
0,21	54 ± 3
0,36	55 ± 4
0,66	40 ± 5
0,96	39 ± 2
1,25	32 ± 1
1,86	28 ± 1

Tabela V.1 - Determinação do caráter irreversível dos polarogramas para o caso do bismuto (Bi^{3+} 10^{-3} M + $HClO_4$ 1,0 M + Cl^- x M).

Os desvios nos valores de $dE/d \log I/I_d - I$ foram calculados de maneira semelhante ao descrito no §IV.5.

Observa-se, pela Tabela V.1, que em toda a faixa de concentrações de cloreto estudada os polarogramas foram irreversíveis. De acordo com o discutido no §V.2.1 a onda polarográfica reversível, para três elétrons, teria um coeficiente angular igual a $2,3 RT/3F$, isto é, 19,7 mV a 25 °C. Observa-se que o coeficiente angular, ou seja, $dE/d \log [I/(I_d - I)]$ é praticamente constante para concentrações de cloreto muito baixas; de acordo com a equação (V-2) isso revela que o coeficiente de transferência α independe da concentração de íons cloreto quando $C_{Cl^-} \ll 3,6 \times 10^{-4}$ M. Esse parâmetro cinético será calculado e discutido com mais detalhes no §V.5.3 e no Capítulo VI.

V.5.2 - Determinação do coeficiente de difusão dos íons Bi^{3+}

O coeficiente de difusão da espécie eletroativa pode ser determinada, por polarografia, através da medida da corrente de difusão, I_d , para uma dada concentração C_0^0 , utilizando a equação V.10, conhecidos a vazão m e o tempo de queda t .

Para melhor precisão, no cálculo de D , foi feita uma curva de I_d vs. C_0^0 para quatro concentrações diferentes de íons Bi^{3+} em ácido perclórico 1,0 M a 25 °C. Essa curva, é apresentada na Figura V.6. O coeficiente angular da reta média, obtido por ajuste pelo método dos mínimos quadrados à equação $y = ax$ foi igual a 9,98 $\mu\text{A.l/mmol}$.

A vazão m foi obtida recolhendo-se, dentro de uma das soluções de Bi^{3+} em HClO_4 1,0 M, um certo número de gotas de mercúrio, num intervalo de tempo conhecido, da ordem de 1000 s e pesando-se em seguida o mercúrio recolhido. Encontrou-se, como valor médio, entre tres experiências, $m = 1,62 \text{ mg/s}$.

O tempo t foi obtido medindo-se o tempo de queda de dez gotas num potencial em que se observava a corrente limite e próximo ao potencial de carga zero. Foi encontrado, a -500 mV, o valor $t = 5,49 \text{ s}$.

Com esses dados encontramos para o coeficiente de difusão dos íons Bi^{3+} em meio de ácido perclórico 1,0 M, a 25 °C, o valor $D = 6,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

V.5.3 - Determinação dos parâmetros cinéticos dos sistemas $\text{Bi(III)}/\text{Bi(Hg)}$

As medidas de constante de velocidade foram feitas a partir do conhecimento das correntes, em cada potencial aplicado*, e da corrente de difusão, de acordo com a descrição teórica do §V.2.3. Foram admitidas como correntes instantâneas, correspondentes ao fim da vida da gota, as correntes máximas registradas

* Essas correntes correspondiam à diferença entre a corrente total, medida experimentalmente, e a corrente residual, obtida através do levantamento de um polarograma de eletrólito suporte, isto é, da solução 1,0 M em ácido perclórico, a 25 °C. As medidas de I_d foram feitas no potencial de -500 mV, para todas as soluções estudadas.

Figura V.6 - Determinação do coeficiente de difusão dos íons Bi^{3+} em $HClO_4$ 1,0 M.

no galvanômetro, para um tempo de queda da ordem de 5 segundos.

Na Tabela V.2 são apresentados os valores experimentais para as relações I/I_d bem como os valores calculados para as constantes de velocidade a vários potenciais.

De acordo com a equação (V-14) é possível, através do conhecimento da constante de velocidade em função do potencial, calcular o coeficiente de transferência da etapa determinante da velocidade da reação catódica.

Na Figura V.7 é apresentada a dependência entre o logaritmo da constante de velocidade e o potencial do eletrodo, para várias concentrações de íons cloreto. Observa-se que a imprecisão na medida de k se torna maior à medida que o sistema fica mais reversível*.

* A função θ , para valores de $I/I_d > 0,90$, cresce muito rapidamente (74, 76) o que justifica a maior imprecisão no cálculo da constante de velocidade.

C_{Cl^-} mol/l $\times 10^4$	$E = + 20$		$E = zero$		$E = - 10$		$E = - 20$	
	I/I_d	$k \times 10^3$ (cm/s)	I/I_d	$k \times 10^3$ (cm/s)	I/I_d	$k \times 10^3$ (cm/s)	I/I_d	$k \times 10^3$ (cm/s)
1,5	—	—	0,683	1,68	0,773	2,54	0,831	3,52
2,1	0,517	0,90	0,739	2,16	0,810	3,16	0,863	4,51
3,6	0,560	1,05	0,774	2,55	0,841	3,80	0,889	5,69
6,6	0,541	0,99	0,797	2,93	0,865	4,53	0,925	8,12
9,6	0,638	1,41	0,874	4,94	0,915	7,41	0,954	14,1
12,5	0,660	1,55	0,899	6,20	0,951	13	0,972	—
18,6	0,716	1,94	0,946	7,69	0,971	—	0,982	—

Tabela V.2 - Determinação da constante de velocidade da etapa $Bi^{2+} + e \longrightarrow Bi^+$ a vários potenciais na presença de diferentes concentrações de íons cloreto (potenciais indicados em mV).

Figura V.7 - Determinação do coeficiente de transferência da etapa determinante da velocidade da reação

$$C_{\text{Cl}^-} = \begin{array}{ll} \circ & 1,5 \times 10^{-4} ; \triangle & 2,1 \times 10^{-4} \\ \bullet & 9,6 \times 10^{-4} ; + & 6,6 \times 10^{-4} \\ \times & 1,86 \times 10^{-3} \text{ M.} \end{array}$$

Na Tabela V.3 são apresentados os valores do coeficiente de transferência α para as diferentes concentrações de íons cloreto empregados, obtidos a partir das curvas de $\log k$ e de $\log [I/(I_d - I)]$ em função de E . As retas médias foram obtidas, de maneira semelhante às anteriores, por ajuste por mínimos quadrados aplicado aos pontos experimentais no intervalo de +20 a -30 mV de potencial, para cada concentração de cloreto estudada.

Como foi dito anteriormente, no §V.5.1, nessa região de potencial, a etapa determinante do processo é a reação $\text{Bi}^{2+} + e \longrightarrow \text{Bi}^+$. Note-se a concordância, dentro da precisão experimental das relações $dE/d \log k$ da Tabela V.3 com as relações $dE/d \log [I/(I_d - I)]$ da Tabela V.1, como era de se esperar, comparando as equações (V-16) e (V-2).

Para concentrações de cloreto menores ou iguais a $3,6 \times 10^{-4}$ M foi observada praticamente uma constância no valor do coeficiente de transferência. Esse valor também se assemelha ao encontrado por LOSEV (26) para o sistema $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi(Hg)}$ em meio

C_{Cl^-}	$dE/d \log k$ (mV)	A partir da Equação V.2	A partir da Equação V.15
$1,5 \times 10^{-4}$	63 ± 2	$1,08 \pm 0,04$	$0,95 \pm 0,03$
$2,1 \times 10^{-4}$	62 ± 3	$1,09 \pm 0,06$	$0,95 \pm 0,05$
$3,6 \times 10^{-4}$	59 ± 6	$1,08 \pm 0,08$	$1,01 \pm 0,03$
$6,6 \times 10^{-4}$	46 ± 2	$1,50 \pm 0,02$	$1,29 \pm 0,06$
$9,6 \times 10^{-4}$	43 ± 2	$1,51 \pm 0,08$	$1,39 \pm 0,06$
$1,25 \times 10^{-3}$	32 ± 1	$1,86 \pm 0,06$	$1,83 \pm 0,06$
$1,86 \times 10^{-3}$	33 ± 9	$2,14 \pm 0,08$	$1,80 \pm 0,05$

Tabela V.3 - Coeficientes de transferência total da reação $Bi^{3+} + 3e \longrightarrow Bi(Hg)$ a várias concentrações de íons cloreto.

de ácido perclórico 2 M, igual a 1,18. A variação acentuada do coeficiente de transferência para concentrações de cloreto maiores do que $3,6 \times 10^{-4}$ M pode sugerir que, além do cloreto acelerar o processo, haja uma modificação no mecanismo da reação global. A interpretação do mecanismo, por outro lado, se torna complicada em virtude da maior complexação dos íons Bi^{3+} por cloreto, como será mostrado no §V.5.4.

V.5.4 - Correlação entre constante de velocidade e concentração de íons cloreto a vários potenciais

Na Figura V.8 são apresentadas as curvas da constante de velocidade da reação $Bi^{3+} + 3e \longrightarrow Bi(Hg)$ em função da concentração de íons cloreto a vários potenciais.

Observa-se uma dependência linear entre $\log k$ e C_{Cl^-} .

No Capítulo VI essa observação experimental será discutida levando em conta as medidas de adsorção específica de íons cloreto apresentadas no Capítulo IV.

Antes, porém, de interpretar os resultados apresentados na Figura V.8 em termos de adsorção específica é importante salientar que os íons Bi^{3+} são fortemente complexáveis por íons cloreto (83-85). Na Figura V.9 são apresentadas as frações de íons Cl^- (curva A) e de íons Bi^{3+} (curva B) não complexadas, em

Figura V.8 - Variação da constante de velocidade da reação $\text{Bi}^{2+} + e \longrightarrow \text{Bi}^+$ com a concentração de íons cloreto a vários potenciais.

função da concentração total de íons cloreto, para o caso em que a concentração total de íons Bi^{3+} é 10^{-3} M. Essas curvas foram traçadas, de acordo com os dados de constantes de complexação de AHRLAND e GRENTHE (83) admitindo, na solução, a presença dos tres primeiros complexos mononucleares, ou seja, BiCl^{2+} , BiCl_2^+ e BiCl_3 . Na faixa de concentrações de íons cloreto em que a cinética foi estudada, isto é, para $C_{\text{Cl}^-} \leq 1 \times 10^{-3}$, 80% ou mais dos íons Bi^{3+} se encontram não complexados por íons cloreto. O mais interessante é que, embora uma parte apreciável dos íons cloreto se encontre na forma complexada a percentagem desses íons presentes na forma livre, além de ser predominante, varia apenas de 81 a 83%. Em outras palavras, a fração de íons cloreto não complexada é praticamente constante.

Os resultados apresentados nas Figuras (V.8) e (V.9) sugerem que existe uma dependência linear entre o logaritmo da constante de velocidade da reação $\text{Bi}^{2+} + e \longrightarrow \text{Bi}^+$ e a concentração de íons cloreto não complexada, na solução. No Capítulo VI a correlação entre as medidas cinéticas para o bismuto e a adsor

ção específica de íons cloreto será feita levando em conta a concentração de íons Cl^- não complexada, $[\text{Cl}^-]$.

Figura V.9 - Frações de íons Cl^- (curva A) e de íons Bi^{3+} (curva B) encontradas na forma não complexada, como uma função da concentração total de íons cloreto. Concentração total de íons Bi^{3+} constante, igual a 10^{-3} M.

V.6 - ESTUDO POLAROGRAFICO DO SISTEMA $\text{Cu(II)}/\text{Cu(Hg)}$

V.6.1 - Determinação do caráter irreversível dos polarogramas

Foram obtidos polarogramas de cinco soluções de Cu^{2+} $1,0 \times 10^{-3}$ M + HClO_4 1,0 M contendo as seguintes concentrações de íons cloreto: 6×10^{-5} M; $1,5 \times 10^{-4}$ M; $2,1 \times 10^{-4}$ M; $3,6 \times 10^{-4}$ M e $6,6 \times 10^{-4}$ M.

As medidas de corrente foram feitas em igualdade de condições às descritas para os íons Bi^{3+} .

Na Figura V.11 são apresentados alguns dos polarogramas obtidos.

Observa-se, de maneira semelhante ao que ocorreu com o bismuto, que o aumento da concentração de íons cloreto torna a onda do cobre menos irreversível.

Na Figura V.12 é apresentada a curva de polarização catódica do sistema $\text{Cu(II)}/\text{Cu(Hg)}$ em meio de ácido perclórico 1,0 M contendo uma concentração de cloreto igual a $1,5 \times 10^{-4}$ M.

De maneira semelhante ao sistema $\text{Bi(III)}/\text{Bi(Hg)}$ obser-

Figura V.10 - Polarogramas de soluções Cu^{2+} $1,0 \times 10^{-3}$ M
 + HClO_4 1,0 M + Cl^- x M.
 x = o 6×10^{-5} ; Δ $6,6 \times 10^{-4}$ M.

va-se uma mudança de inclinação ("quebras") na curva de polarização, havendo, nesse caso, duas regiões lineares. O trecho inicial AB, a baixas sobretensões, apresenta um coeficiente angular da ordem de 40 mV. Esse resultado concorda com o encontrado por GORODETSKII e LOSEV(26,86) para o sistema Cu(II)/Cu(Hg) em meio de ácido perclórico 5 M a 20°C . Esses autores encontraram, para baixas sobretensões, um coeficiente angular igual a 42 mV. Novamente, levando em conta que o nosso eletrodo de trabalho era de mercúrio, essa região de pequenas sobretensões apenas fornece informações qualitativas. Podemos, contudo, afirmar que, nessa faixa de potencial a etapa limitante do processo é a reação $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu(Hg)}$. O trecho CD, a sobretensões mais elevadas, apresenta uma inclinação igual a 126 ± 6 mV, que pode ser comparada com o valor 144 mV encontrado por GORODETSKII e LOSEV(26,86). Esse trecho, que se encontra no intervalo de potenciais compreendido entre 0 mV e -50 mV, vs. eletrodo de calomelano saturado de cloreto de sódio, deve corresponder à etapa $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$ de

terminando a velocidade da reação de transferência de cargas global.

Figura V.11 - Curva de polarização catódica do sistema $\text{Cu}^{2+} 10^{-3} \text{ M} + \text{HClO}_4 1 \text{ M} + \text{Cl}^- 1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

A influência dos íons cloreto na cinética de redução dos íons Cu^{2+} será estudada no intervalo de potenciais correspondente a curva CD da Figura V.11, ou seja, entre 0 e -50 mV. Essa região já corresponde a sobretensões catódicas muito elevadas (região de Tafel) onde se pode, com certeza, desprezar o processo inverso e, como é o caso, estudar a redução do cobre sobre eletrodo de mercúrio.

Na Tabela V.4 são apresentados os coeficientes angulares das curvas de E em função de $\log [I/(I_d - I)]$ revelando o caráter irreversível dos polarogramas obtidos. A curva polarográfica re-

C_{Cl^-} (M)	$dE/d \log \frac{I}{I_d - I}$ (mV)
6×10^{-5}	102 ± 5
$1,5 \times 10^{-4}$	126 ± 6
$2,1 \times 10^{-4}$	119 ± 8
$3,6 \times 10^{-4}$	130 ± 14
$6,6 \times 10^{-4}$	166 ± 12

Tabela V.4 - Determinação do caráter irreversível dos polarogramas para o caso do cobre ($Cu^{2+} 10^{-3}$ M + $HClO_4$ 1 M + $Cl^- \times M$).

versível, no caso do cobre, teria um coeficiente angular igual a $2,3 RT/2F$, isto é, 29,6 mV. A quase constância no valor do coeficiente angular vem provar, dentro da precisão experimental, que o coeficiente de transferência independe da concentração de íons cloreto presente na solução, para $C_{Cl^-} < 3,6 \times 10^{-4}$ M.

V.6.2 - Determinação do coeficiente de difusão dos íons de cobre

De maneira análoga ao que foi apresentado no §V.5.2, para os íons Bi^{3+} , o coeficiente de difusão dos íons Cu^{2+} foi determinado através do cálculo do coeficiente angular da curva I_d vs Cu^{2+} , apresentada na Figura V.12, e das medidas experimentais de m e t .

A corrente de difusão I_d , foi obtida a partir da diferença entre a corrente total e a corrente residual no potencial de -500 mV.

Encontramos, para a vazão de mercúrio, o valor $m = 1,64$ mg/s. O tempo de gotejamento foi igual a 5,53s. O coeficiente angular da reta média da Figura V.12 foi igual a 6,70 $\mu A.1/mmol$.

Encontramos para o coeficiente de difusão dos íons Cu^{2+} o valor $D = 6,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. TAVARES (87) encontrou, tam -

Figura V.12 - Determinação do coeficiente de difusão dos íons de cobre em $HClO_4$ 1,0 M.

bém por polarografia em meio de ácido perclórico 1,0 M, o valor $D = 6,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

V.6.3 - Determinação dos parâmetros cinéticos do sistema $Cu(II)/Cu(Hg)$

Em igualdade de condições experimentais descritas no §V.5.3, a constante de velocidade da etapa $Cu^{2+} + e \longrightarrow Cu^+$ foi calculada para vários potenciais na presença de diferentes concentrações de íons cloreto. Na Tabela V.5 são apresentados os valores de I/I_d medidos experimentalmente, bem como os valores calculados para a constante de velocidade.

Na Figura V.13 é mostrada a dependência entre a constante de velocidade da reação $Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu(Hg)$ e o potencial do eletrodo para diferentes concentrações de íons cloreto. Os coeficientes angulares das retas médias são apresentados na Tabela V.6, bem como os valores calculados para o coeficiente de transferência.

C_{Cl^-} mol/l	E = zero		E = - 10		E = - 20		E = - 30		E = - 40	
	I/I_d	$k \times 10^3$ (cm/s)	I/I_d	$k \times 10^3$ (cm/s)	I/I_d	$k \times 10^3$ (cm/s)	I/I_d	$k \times 10^3$ (cm/s)	I/I_d	$k \times 10^3$ (cm/s)
6×10^{-5}	0,569	1,13	0,655	1,56	0,697	1,81	0,734	2,11	0,788	2,71
$1,5 \times 10^{-4}$	0,624	1,39	0,679	1,70	0,716	1,94	0,753	2,28	0,783	2,63
$2,1 \times 10^{-4}$	0,655	1,56	0,714	1,96	0,754	2,39	0,792	2,80	0,814	3,19
$3,6 \times 10^{-4}$	0,747	2,26	0,800	2,95	0,821	3,31	0,841	3,83	0,866	4,73
$6,6 \times 10^{-4}$	0,786	2,74	0,850	4,09	0,873	4,83	0,882	5,22	0,894	6,03

Tabela V.5 - Determinação da constante de velocidade da etapa $Cu^{2+} + e \longrightarrow Cu^+$, a vários potenciais, em soluções $Cu^{2+} 1 \times 10^{-3} M + HClO_4 1,0 M$ contendo diferentes concentrações de íons cloreto (potenciais indicados em mV).

Conforme foi dito anteriormente, de acordo com os nossos resultados e com as medidas feitas por GORODETSKII e LOSEV (26), na região de potencial em que a cinética da reação $\text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu(Hg)}$ foi estudada a etapa determinante da velocidade é a reação $\text{Cu}^{2+} + e \longrightarrow \text{Cu}^+$.

C_{Cl^-} mol/l	dE/d log k (mV)	A partir da Equação V.2	A partir da Equação V.15
6×10^{-5}	112 ± 11	$0,58 \pm 0,3$	$0,53 \pm 0,5$
$1,5 \times 10^{-4}$	145 ± 8	$0,47 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,02$
$2,1 \times 10^{-4}$	128 ± 7	$0,50 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,03$
$3,6 \times 10^{-4}$	133 ± 10	$0,45 \pm 0,05$	$0,44 \pm 0,03$
$6,6 \times 10^{-4}$	182 ± 10	$0,36 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,02$

Tabela V.6 - Coeficientes de transferência da etapa determinante da velocidade da reação $\text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu(Hg)}$ a várias concentrações de íons cloreto.

Acreditamos que, ao menos para concentrações de cloreto iguais ou inferiores a $6,6 \times 10^{-4}$ M o mecanismo da reação $\text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu(Hg)}$ não é alterado pela presença de íons cloreto.

A análise desse mecanismo, por outro lado, para concentrações de cloreto mais elevadas, se torna impossível dentro da potencialidade do método polarográfico, em virtude dos valores muito elevados das constantes de velocidade.

V.6.4 - Correlação entre constantes de velocidade e concentração de íons cloreto a vários potenciais.

Na Figura V.14 são apresentadas as curvas da constante de velocidade da reação $\text{Cu}^{2+} + e \longrightarrow \text{Cu}^+$ em função da concentração de íons cloreto a vários potenciais.

Observa-se, também, no caso do cobre, uma dependência linear entre o logaritmo da constante de velocidade e a concentração de íons cloreto.

Figura V.13 - Determinação do coeficiente de transferência da etapa $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$
 C_{Cl^-} o $1,5 \times 10^{-4}$; Δ $3,6 \times 10^{-4}$;
 + $6,6 \times 10^{-4}$.

A complexação dos íons cúpricos por cloreto é bem menor do que a observada para os íons Bi^{3+} . Baseados nos dados de constantes de complexação de McCONNEL e DAVIDSON (88) correspondentes a formação dos dois primeiros complexos mononucleares CuCl^+ e CuCl_2 , foram calculadas as frações de íons Cl^- e Cu^{2+} presentes na forma não complexada, para uma concentração constante 10^{-3} M de íons Cu^{2+} . Observamos que, para concentração de cloreto menores do que 10^{-2} M tanto os íons cúpricos como os íons cloreto se encontram livres, isto é, não complexados um pelo outro.

No Capítulo VI as medidas cinéticas, no caso do cobre, serão correlacionadas com a carga especificamente adsorvida de íons cloreto para cada concentração total de íons Cl^- estudada.

Figura V.14 - Variação da constante de velocidade da reação $Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$ com a concentração de íons cloreto a vários potenciais (potenciais indicados em mV).

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO DA CORRELAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE ADSORÇÃO E CINÉTICA ELETROQUÍMICA E CONCLUSÕES

VI.1 - CORRELAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE ADSORÇÃO ESPECÍFICA E CINÉTICA ELETROQUÍMICA

Os resultados do estudo da adsorção específica dos íons cloreto, apresentados no Capítulo IV, mostraram que, em baixas concentrações destes íons ($C_{Cl^-} \leq 10^{-1}$ M) existe uma relação linear entre a carga especificamente adsorvida e a concentração dos íons cloreto presentes na solução. Por outro lado, como foi mostrado no Capítulo V, os íons de cloreto, mesmo em pequenas concentrações (iguais ou inferiores a 10^{-3} M) aceleram as reações de redução eletroquímica dos íons Bi^{3+} e Cu^{2+} . A investigação da cinética eletroquímica destas reduções permitiu estabelecer uma relação linear entre o logaritmo das constantes de velocidade das reações $Bi^{3+} + 3e \longrightarrow Bi(Hg)$ e $Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu(Hg)$ e a concentração dos íons cloreto livres (não complexados) presentes na solução. Estes resultados experimentais, obtidos isoladamente, sugerem que exista uma relação linear entre os logaritmos das constantes de velocidades das reações estudadas e a carga especificamente adsorvida de íons cloreto. Nas Figuras VI.1 e VI.2 são mostrados os resultados encontrados para a relação entre as constantes de velocidade das reduções consideradas e a carga especificamente adsorvida q_{i,Cl^-} , para três diferentes valores de potencial. Nas soluções contendo íons Bi^{3+} , em virtude da complexação dos íons cloreto, os valores de q_{i,Cl^-} foram calculados levando em conta a concentração de íons cloreto, $[Cl^-]^*$. No caso dos íons Cu^{2+} essa correção não foi necessária, pois, de acordo com o discutido anteriormente, na faixa de concentrações de

* É preciso notar que o cloreto complexado se encontra, predominantemente, constituindo as espécies $BiCl^{2+}$ e $BiCl_2^+$ (83, 84). Deve-se esperar que essas espécies, como cations, não se encontrem especificamente adsorvidas nessa região de potencial, onde a densidade de carga no metal é muito positiva.

cloreto em que a cinética do cobre foi estudada tanto os íons Cu^{2+} como os íons Cl^- se encontram não complexados.

Figura VI.1 - Relação entre a constante de velocidade da reação $\text{Bi}^{3+} + e \rightarrow \text{Bi}^{2+}$ e a carga especificamente adsorvida de íons cloreto a vários potenciais (potenciais indicados em mV).

Observa-se, das Figuras VI.1 e VI.2 que tanto no caso do bismuto como no do cobre existe uma relação linear entre $\log k$ e q_{Cl^-} e um coeficiente angular com a ordem de grandeza esperada de acordo com as teorias de PARSONS (32) e de GUIDELLI e FORESTI (38), bem como com os resultados experimentais já observados para o hidrogênio (32) e para o zinco (90). No caso do bismuto esse coeficiente angular varia apreciavelmente com o potencial, sendo praticamente constante no caso do cobre, como seria previsto teoricamente (32, 38).

As medidas de cinética eletroquímica, no caso do bismuto, nos conduzem à conclusão de que a influência dos íons cloreto na velocidade do processo catódico é determinada, principalmente, pela adsorção específica destes íons no eletrodo. A presença da complexação de apenas 20% do cloreto dificulta a interpretação dos

Figura VI.2 - Relação entre a constante da velocidade da reação $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$ e a carga especificamente adsorvida de íons cloreto a vários potenciais (potenciais indicados em mV).

resultados e pode justificar a variação do coeficiente angular das retas da Figura VI.1. À medida que o potencial se torna mais catódico menor é a concentração de íons Bi^{3+} na superfície do eletrodo em relação ao meio da solução. Então, no decorrer da redução destes íons mais cloreto se encontra livre na vizinhança do eletrodo; isso acarreta que, para uma mesma concentração de cloreto previamente escolhida, a concentração desse íon, na forma livre cresce, nas vizinhanças da interface, à medida que o potencial se torna mais negativo, resultando assim que a constante de velocidade aumenta cada vez mais com o potencial. A presença simultânea da adsorção específica dos íons cloreto e da complexação dos íons presentes na solução (tanto o Cl^- como o Bi^{3+}) torna difícil a interpretação dos resultados encontrados para os coeficientes de transferência, apresentados na tabela V.3. Para concentrações de cloreto iguais ou inferiores a 3×10^{-4} M se observou, dentro do

desvio experimental, uma constância no valor do coeficiente de transferência, valor este praticamente coincidente com o encontrado em meio de ácido perclórico (26). Essa observação nos leva a concluir que a presença de concentrações muito baixas de cloreto ($< 3 \times 10^{-4}$ M) afeta a velocidade do processo mas o mecanismo não é alterado. Já para concentrações de cloreto mais elevadas ($C_{Cl^-} > 6 \times 10^{-4}$ M) a interpretação mecanística se torna mais difícil, em virtude da complexação apreciável dos íons Bi^{3+} . Observa-se, neste caso, uma variação muito grande no coeficiente de transferência α e, por outro lado, as concentrações de cloreto nas vizinhanças do eletrodo são maiores do que no meio da solução, começando a depender do potencial. É possível que haja, inclusive uma modificação do mecanismo. Acreditamos, porém, que mesmo modificando o mecanismo, a influência do cloreto na velocidade ainda se dava, sobretudo, a sua adsorção específica sobre o mercúrio.

No caso do cobre, as medidas de cinética eletroquímica nos levam à conclusão de que apenas a adsorção específica dos íons cloreto é a responsável pelo efeito acelerador na reação de redução catódica e que o mecanismo da reação $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu(Hg)$ continua o mesmo observado em meio de ácido perclórico. As curvas de $\log k$ em relação a q_i, Cl^- apresentaram um coeficiente angular igual a $3,8 \text{ cm}^2/\mu C$. Esse valor pode ser comparado, ao menos qualitativamente, com o encontrado por PARSONS (32) para o hidrogênio, igual a $1,52 \text{ cm}^2/\mu C$ e por SLUYTERS e outros (90), para o zinco, igual a $2,57 \text{ cm}^2/\mu C$.

Embora os modelos teóricos existentes sobre a influência da adsorção específica de um íon não eletroativo na velocidade de reações de eletrodo ainda estejam se aperfeiçoando (32,38), todos eles prevêm um comportamento linear do logaritmo da constante de velocidade com a carga especificamente adsorvida. Da mesma maneira, os resultados experimentais nesse trabalho vêm reforçar o pequeno número de estudos já realizados com outros cations e acima mencionados.

Uma vez verificado experimentalmente que a velocidade de um processo de eletrodo depende da carga especificamente adsorvida, a expressão para a constante de velocidade desse processo antes apresentada na forma da equação V-16, necessita ser reformulada. Assim, na presença de adsorção específica, a equação V-16 da por

$$\vec{k} = \vec{k}^0 \exp \left(- \frac{\vec{\alpha} n' F E}{RT} \right) \quad (V-16)$$

deve tomar a forma

$$\vec{k} = \vec{k}^0 \exp \left(- \frac{\vec{\alpha} n' F E}{RT} \right) \exp (- a q_{-i}) \quad (VI-1)$$

devido a relação linear entre o $\log k$ e a carga especificamente adsorvida q_{-i} , quando o potencial é mantido constante. O segundo termo exponencial da equação VI.1 que leva em conta este fato, apresenta assim a carga especificamente adsorvida q_{-i} multiplicada por uma constante de proporcionalidade a que independe do potencial.

A carga especificamente adsorvida de um modo geral, depende do potencial do eletrodo. Numa primeira aproximação podemos admitir essa dependência por meio da equação

$$q_{-i} = a_1 + a_2 E \quad (VI-2)$$

onde a_1 e a_2 são constantes.

Essa hipótese nos leva à conclusão de que, na presença de adsorção específica, o coeficiente de transferência calculado a partir das curvas de $\log k$ em função do potencial é um coeficiente de transferência "aparente". De fato, a combinação das equações VI-1 e VI-2 conduz à seguinte relação

$$\frac{d \log k}{dE} = - \left(\frac{\vec{\alpha} n' F}{RT} + a a_2 \right) \quad (VI-3)$$

A equação VI-3 pode justificar a diminuição do coeficiente de transferência da reação $\text{Cu}^{2+} + e \longrightarrow \text{Cu}^+$ quando se aumenta a concentração de íons cloreto, conforme foi visto na tabela V.6. É preciso notar, porém, que no caso de uma mistura binária de eletrólitos a carga total q_{-i} é dada pela soma de dois termos. No caso deste trabalho, por exemplo, q_{-i} seria dada por

$$q_{-i} = q_{i, \text{ClO}_4^-} + q_{i, \text{Cl}^-} \quad (VI-4)$$

O primeiro termo, no nosso caso, pode ser considerado constante e independente da concentração de íons cloreto para $C_{Cl^-} \leq 10^{-3}$ M. Além disso, na faixa de potenciais em que a cinética do cobre foi estudada q_{i, ClO_4^-} também depende muito pouco do potencial (como mostram as Figuras IV.10 e IV.15). Nessas condições, a constante de velocidade da reação $Cu^{2+} + e \longrightarrow Cu^+$ pode ser dada pela expressão

$$\bar{k} = \bar{k}' \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}_{FE}}{RT}\right) \exp(-a q_{i, Cl^-}) \quad (IV-5)$$

onde $\bar{k}'$ já engloba o termo constante acima considerado.

Levando em conta a equação (VI-2) podemos escrever

$$\bar{k} = \bar{k}' \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}_{FE}}{RT}\right) \exp\left[-a(a_1 + a_2 E)\right]$$

ou ainda

$$k = k'' \exp\left(-\left(\frac{F}{RT} + a a_2\right)E\right) \quad (IV-6)$$

onde $k'' = k' \exp(-a a_1)$.

No Capítulo IV foi visto que q_{i, Cl^-} é dado pela equação

$$q_{i, Cl^-} = (K_1 + K_2)x \quad (IV-15)$$

onde

$$K_1 = \left(\frac{dY}{dx}\right) \frac{F}{RT} = f(E) \quad (VI-7)$$

A dependência de dY/dx do potencial foi estudada no intervalo de potenciais compreendido entre +20 e -50 mV. Encontramos, com um desvio inferior a 2%, a seguinte equação

$$\frac{dY}{dx} = -55,2 - 417 E \quad (VI-8)$$

onde γ é medido em dina/cm e E em V.

A combinação conveniente das equações (IV-15) (VI-7) e (VI-8), lembrando que k_2 independe de x e de E , fornece a seguinte expressão para k

$$\bar{k} = \bar{k}^0 \exp -(\bar{\alpha} - 41,7 ax) \frac{F}{RT} E \quad (\text{VI-9})$$

sendo a constante $\bar{a}$ dada em $\text{cm}^2/\mu\text{C}$.

A equação (VI-9) mostra que o coeficiente de transferência aparente depende da fração molar x (ou da concentração C_{Cl^-}) de íons cloreto presente na solução. No caso do cobre a constante $\bar{a}$ calculada a partir da Figura VI-2 é igual a 8,7.

Admitindo que $\bar{\alpha}$ seja da ordem de 0,5 (26, 86) quando $x = 3,6 \times 10^{-4}$ teremos

$$\bar{\alpha} - 41,7 ax = 0,5 - 0,1 \approx 0,5$$

quando $x = 6,6 \times 10^{-4}$ teremos

$$\bar{\alpha} - 41,7 ax = 0,5 - 0,2 \approx 0,3$$

Os resultados acima apresentados para o coeficiente de transferência aparente justificam de maneira satisfatória, os valores anteriormente encontrados e apresentados na Tabela V.6.

VI.2 - CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nesse trabalho nos permitem chegar às seguintes conclusões:

1a. - Os íons cloreto, quando presentes em misturas de ácido clorídrico e ácido perclórico a força iônica constante, são especificamente adsorvidos no eletrodo de mercúrio mesmo quando se encontram em concentrações muito baixas, da ordem de 10^{-2} a 10^{-5} M. Nessas concentrações, a película destes íons adsorvidos obedece à isoterma de adsorção de Henry.

2a. - Os íons cloreto, quando presentes em misturas de ácido clorídrico e ácido perclórico à força iônica constante aumentam a velocidade de redução eletroquímica dos íons de Bi^{3+} e

$$\bar{k} = \bar{k}^0 \exp \left(- \frac{\alpha n F E}{RT} \right) \exp (-\alpha q_1)$$

8a. - Levando em conta que a carga especificamente adsorvida depende do potencial foi possível provar que, na presença de íons especificamente adsorvidos o coeficiente de transferência, calculado a partir de curvas de $\log k$ vs. E , pode variar sem que, necessariamente haja uma modificação na barreira de energia ou no mecanismo da reação de eletrodo. No caso do cobre a correção no valor de α , feita a partir da relação entre q_1 e E justifica os resultados encontrados a partir das curvas de $\log k$ em função de E .

Quanto às considerações finais, esse trabalho nos permite fazer a seguinte análise sobre os métodos empregados:

1º Método Galvanostático do Pulso de Corrente:

Apresenta, como todo método de relaxação, uma grande potencialidade no estudo de reações de eletrodo rápidas. Encontramos, porém, uma grande dificuldade em obter curvas de polarização completas, incluindo as regiões de Tafel, de elevadas densidades de corrente, em vista da queda de tensão ohmica elevada e irrepudutível presente no eletrodo. O método também exige uma série de cuidados experimentais, tais como: eliminação de ruídos especialmente em densidades de corrente mais baixas, blindagem da célula e a presença de fio terra eficiente. No estudo da influência da adsorção específica na velocidade do processo seria mais recomendável a escolha de um método potencioestático, principalmente a sobretensões elevadas, uma vez que a carga especificamente adsorvida depende do potencial e o tempo de duração do pulso, da ordem de microssegundos, pode não ser o suficiente para estabelecer o equilíbrio de adsorção.

2º Método do Tempo de Gota

Trata-se de um método muito simples, tanto na instrumentação como na maneira de operar. A utilização de medidores de tempo mais precisos pode tornar, em princípio, o método mais sensível e tão eficiente quanto outros métodos mais sofisticados, usados no estudo da dupla camada elétrica. Nesse trabalho, porém, observamos que a imprecisão na medida da tensão interfacial, dentro de uma mesma curva eletrocapilar, era de 0,5 a 1 dina/cm, correspondentes à imprecisão na medida do tempo de queda. A seguir, levantando outra curva eletrocapilar com a mesma solução,

Cu^{2+} , mesmo quando se encontram em concentrações muito baixas, da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} M.

3a. - No caso dos íons Bi^{3+} , para uma concentração destes íons igual a 10^{-3} M, até concentrações de cloreto da ordem de 4×10^{-4} M, o aumento da velocidade de redução não determina uma mudança no mecanismo da reação $\text{Bi}^{3+} + 3e \longrightarrow \text{Bi(Hg)}$ que é o mesmo observado em soluções de ácido perclórico puro. Nestas concentrações de cloreto a adsorção específica destes íons é predominantemente a responsável pelo seu efeito na velocidade do processo e se pode desprezar a influência da complexação. À medida que a concentração de cloreto se torna mais elevada a influência dessas íons na velocidade do processo de redução passa a resultar da sua adsorção específica no eletrodo e da complexação dos íons Cl^- e Bi^{3+} na solução.

4a. - No caso dos íons Cu^{2+} , para uma concentração destes íons igual a 10^{-3} M, os íons cloreto afetam a cinética do processo de redução apenas através da sua adsorção específica no eletrodo, uma vez que tanto os íons Cl^- como os íons Cu^{2+} se encontram na forma livre (não complexada) na solução. Observou-se, ainda, que o mecanismo da reação $\text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu(Hg)}$, na presença dessas concentrações de cloreto investigadas, é o mesmo que se observa em soluções de ácido perclórico puro.

5a. - Na faixa de concentrações de cloreto compreendida entre 10^{-5} e 10^{-2} M a densidade de excesso de carga no metal depende do potencial do eletrodo mas independe da concentração de íons cloreto, de modo que no estudo da redução dos íons Bi^{3+} e Cu^{2+} , o potencial ϕ_2 se manteve constante.

6a. - Em toda a faixa de concentrações de íons cloreto estudada encontrou-se, tanto para o bismuto como para o cobre, uma relação linear entre o logaritmo da constante de velocidade da reação e a carga especificamente adsorvida de íons cloreto, em concordância com os estudos de redução de outros cations já realizados e com as teorias já existentes, sobre o efeito de íons não eletroativos especificamente adsorvidos na cinética de reações de eletrodo.

7a. - Baseados nos resultados experimentais e nos modelos teóricos podemos admitir que, na presença de adsorção específica de um íon não eletroativo, a constante de velocidade da redução catódica depende do potencial através da equação

se observava às vezes um desvio, nos valores de γ , de até 3 dina/cm, para toda a curva eletrocapilar em relação à anterior. Não encontramos uma explicação satisfatória para essa variação. Observamos que a relação γ_p/γ_t , com o cloreto de potássio 0,1 M, variava, no correr do dia, e essa variação parecia depender da temperatura da sala. A reprodutibilidade nas medidas melhorou um pouco quando se passou a trabalhar numa sala em que a temperatura era controlada. Mesmo assim a imprecisão na medida de γ era acima da esperada, levando em conta o erro na medida dos tempos. Acreditamos que, enquanto existirem problemas desse tipo, não adianta lançar mão de medidores de tempo mais precisos. O revestimento do capilar com silicone, como recomenda alguns autores, não apresentou nenhuma mudança apreciável nas nossas medidas, dentro do desvio experimental.

3º Método Polarográfico

A polarografia, que é um método bastante simples, apresenta grande utilidade no estudo de processos de eletrodo irreversíveis, quando se deseja correlacionar medidas cinéticas com medidas de adsorção específica, uma vez que se pode trabalhar, em igualdade de condições experimentais usando o mesmo eletrodo. Apesar da série de aproximações envolvidas no tratamento matemático relativo à polarografia, esse método ainda tem a vantagem de ser um método potenciostático. A grande limitação da polarografia é no estudo de processo de eletrodo rápidos, não sendo possível a investigação da cinética eletroquímica quando as constantes de velocidade da reação de eletrodo são maiores do que 10^{-2} cm/s.

Para finalizar acrescentamos algumas sugestões para trabalhos futuros:

1º - Nesse trabalho conseguimos determinar, com aproximações, a carga especificamente adsorvida de íons cloreto, em misturas ácido clorídrico - ácido perclórico apenas quando os íons Cl^- se encontram em muito baixas concentrações. Seria útil fazer um estudo mais amplo desse sistema, usando inclusive outros métodos, numa tentativa de se determinar a adsorção competitiva dos anions cloreto e perclorato quando em concentrações comparáveis. Já iniciamos um estudo nesse sentido (72) a partir de medidas eletrocapilares e de capacidade diferencial da dupla camada elétrica, utilizando, nesse último caso, o método desenvolvido por CHAGAS (95).

29 - Estudos, tanto de adsorção como de cinética eletroquímica, na presença de mistura binária de eletrólitos, são de grande importância prática. Sugerimos que esses estudos sejam estendidos a eletrodos sólidos. Acreditamos que um estudo comparativo de sistemas semelhantes aos que foram estudados nesse trabalho, com eletrodos sólidos e de mercúrio, possa trazer informações sobre mecanismos mais complicados e de maior interesse tecnológico.

30 - Neste trabalho foi mostrada apenas a influência de íons não eletroativos especificamente adsorvidos na cinética de reações de eletrodo através de interações eletrostáticas com os íons que participam da reação. A velocidade de uma reação de eletrodo também pode ser afetada pela presença de substâncias moleculares, em geral moléculas orgânicas, que, quando especificamente adsorvidas, bloqueiam parcial ou totalmente a superfície de reação (2, 32). Em geral essas substâncias exercem um efeito inibidor na velocidade do processo de eletrodo. Sugerimos que seja feito um estudo do efeito competitivo de íons e de moléculas, especificamente adsorvidos, na cinética de reações eletroquímicas. Esse estudo será de grande interesse na inibição de processos de eletrodo indesejáveis, como, por exemplo, os que ocorrem na corrosão.

RESUMO

A influência de pequenas concentrações de íons cloreto na cinética de redução eletroquímica dos íons Bi^{3+} e Cu^{2+} foi estudada através de medidas independentes de adsorção específica e de cinética eletroquímica. A adsorção específica foi determinada por meio das curvas eletrocapilares obtidas com o método do tempo de gota, para soluções aquosas de misturas de ácido clorídrico xM e de ácido perclórico $(1 - x)M$. Observou-se que, em concentrações de cloreto muito baixas, iguais ou inferiores a $10^{-2} M$, a adsorção específica desses íons segue a isoterma de adsorção de Henry.

A cinética da redução eletroquímica dos íons de Bi^{3+} e Cu^{2+} , na presença de pequenas concentrações de íons cloreto, em meio de ácido perclórico $1 M$, foi estudada por polarografia com o eletrodo de mercúrio. Os valores das constantes de velocidade foram calculados, a partir da relação existente entre a corrente, medida em cada potencial, e a corrente de difusão, usando as equações relativas a processos de eletrodos irreversíveis. Estes valores mostraram que, para as concentrações mais baixas de cloreto estudadas, esses íons aceleram as reações $\text{Bi}^{3+} + 3e \longrightarrow \text{Bi(Hg)}$ e $\text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu(Hg)}$. O mecanismo de redução, por outro lado, permanece o mesmo já observado por outros autores em soluções de ácido perclórico puro, ou seja, os íons Bi^{3+} e Cu^{2+} são reduzidos em etapas de um elétron com velocidades comparáveis. No caso do bismuto, para as concentrações mais altas de cloreto estudadas, o efeito da complexação dos íons Cl^- e Bi^{3+} no meio da solução se torna apreciável e a influência dos íons cloreto na velocidade de redução se deve a uma ação combinada da sua adsorção específica sobre o eletrodo e da sua tendência em formar complexos. No caso do cobre apenas a adsorção específica dos íons cloreto é a responsável pelo seu efeito na cinética do processo, em virtude da não complexação dos íons Cl^- e Cu^{2+} presentes na solução.

Tanto no caso do bismuto como no do cobre se observou uma relação linear entre os logaritmos das constantes de velocidade de redução e a carga especificamente adsorvida de íons cloreto, a um potencial constante. Esses resultados estão em concordância com os modelos teóricos de PARSONS e de GUIDELLI e FORES-

TI, sobre a influência de íons não eletroativos especificamente adsorvidos na cinética de reações de eletrodo.

A presença de uma carga especificamente adsorvida, dependente do potencial do eletrodo, justifica a variação no coeficiente de transferência à medida que se varia a concentração do íon especificamente adsorvido; no caso do cobre, onde apenas a adsorção específica é a responsável pelo aumento da velocidade de redução eletroquímica, a correção no valor do coeficiente de transferência a partir dos dados de adsorção, coincide com os resultados experimentais obtidos a partir da variação do logaritmo da constante de velocidade com o potencial.

SUMMARY

In the present work, the effect of chloride ions in small concentrations on the electrochemical reduction of Bi^{3+} and Cu^{2+} ions was studied by means of independent measurements of specific adsorption and electrode kinetics. Specific adsorption was calculated from electrocapillary curve data, obtained by means of the drop time method for aqueous solutions of $x\text{M}$ hydrochloric acid and $(1 - x)\text{M}$ perchloric acid mixtures. It was observed that, for low chloride concentrations (less than or equal to 10^{-2}M), specific adsorption of these ions on the mercury electrode obeys the Henry's adsorption isotherm.

The kinetics of the electrochemical reduction of Bi^{3+} and Cu^{2+} ions, in the presence of small concentrations of chloride ions in 1M HClO_4 was studied by dropping mercury electrode polarography. The rate constants was calculated from the ratio between the current, measured at each potential, and the diffusion current, using the equations for irreversible electrode processes. It is shown from these rate constants, that for the smaller chloride concentrations, the velocity of the reaction $\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Bi(Hg)}$ and $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu(Hg)}$ is increased by the presence of chloride ions. The reduction mechanism remains the same as that observed by other investigators in pure HClO_4 , i.e., the reduction occur in one electron steps and the rates of each step are comparable. In the case of bismuth the effect of complexation of Bi^{3+} by Cl^- ions is appreciable for the higher chloride concentrations; the influence of the chloride ions on the reduction velocity thus results from a combination of its specific adsorption on the electrode and its tendency for complex formation. In the case of copper, only the specific adsorption of chloride ions is responsible for their effect on the electrode process kinetics since there is no complexation of the Cu^{2+} ion by Cl^- in solution. For the reductions of both bismuth and copper ions, a linear relation between the logarithms of the rate constants and the specifically adsorbed charge of Cl^- ions is observed at constant potential. These results agree with the theoretical models of PARSONS and of GUIDELLI and FORESTI describing the effect of non-electroactive specifically adsorbed ions on the kinetics of electrode processes.

The presence of specifically adsorbed charge, that depends on the electrode potential, explains the observed variation

of the transfer coefficient as the concentration of the specifically adsorbed ion is increased. For copper, in which only specific adsorption is responsible for the increase of the velocity, transfer coefficients corrected using the specific adsorption data are in agreement with the experimental results obtained from the variation of the logarithm of the rate constant with the potential.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Grahame, D.C., Chem. Rev. 41, 441 (1947).
2. Delahay, P., "Double Layer and Electrode Kinetics", Int. Publ., New York (1965).
3. Parsons, R. "Modern Aspects of Electrochemistry", vol. 1, pag. 103, editado por J.O'M Bockris, Butterworths, London (1954).
4. Bockris, J.O'M e A.K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry", vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.
5. Mohilner, D.M. "Electroanalytical Chemistry" vol. 1. Marcel Dekker Inc. New York (1966).
6. Payne, R. "Techniques of Electrochemistry", vol. 1, editado por Ernest Yeager e Alvin J. Salkind, Wiley Interscience, New York (1972).
7. Payne, R., J. Electroanal. Chem. 41, 277 (1973).
8. Levine, S; G.M. Bell e D. Calvert, Canad. J. Chem. 40, 518 (1962).
9. Bockris, J.O'M; M.A.V. Devanathan e K. Muller, Proc. Roy. Soc. London A 274, 55 (1963).
10. Parsons, R., Trans. Far. Soc. 51, 1518 (1955).
11. Hurwitz, H.D. J. Electroanal. Chem. 10, 35 (1965).
12. Dutkiewicz, E. e R. Parsons, J. Electroanal. Chem. 11, 100 (1966).
13. Damaskin, B.B. Sov. Electrochem. 5, 717 (1969).
14. Damaskin, B.B. Sov. Electrochem. 7, 776 (1971).
15. Lakshmanan, S. e S.K. Rangarajan, J. Electroanal. Chem. 27, 127 (1970).
16. Parsons, R., J. Electroanal. Chem. 7, 136 (1964).
17. Gileadi, E. "Electrosorption", Cap. 1, editado por E. Gileadi, Plenum Press, New York (1967).
18. Everett, D.H. Trans. Far. Soc. 46, 453, 942 (1950).
19. Temkin, Zh. Fiz. Khim. 15, 296 (1961) cf. ref. 16.
20. Vetter, K.J., "Electrochemical Kinetics. Theoretical Aspects", Academic Press, New York (1967).

21. Conway, B.E. "Theory and Principles of Electrode Processes ,
Ronald Press Co, New York (1965).
22. Parsons, R. em "Advances in Electrochemistry and Electroche-
mical Engineering", vol. 1, pag. 1, editado por Delahay e
Tobias, Interscience, New York (1951).
23. Chagas, H.C. "Estudo da Cinética Eletroquímica dos Sistemas
Cd(II)/Cd(Hg) e Bi(III)/Bi(Hg) pelo método da Relaxação do
Pulso de Corrente", Instituto de Química da Universidade de
São Paulo, tese (1972).
24. Rabockai, T. "Estudo do Comportamento Eletroquímico do Euró-
pio em Formamida pelo método da Cronopotenciometria", Insti-
tuto de Química da Universidade de São Paulo, tese (1972).
25. Guedes, O.A. "Cronopotenciometria do Sistema $Pb^{2+}/Pb(Hg)$ em
formamida e suas soluções aquosas", Instituto de Química da
Universidade de São Paulo, dissertação de mestrado (1974).
26. Losev, V.V. em "Modern Aspects of Electrochemistry", 7, 314,
editado por B.G. Conway e J.O'M Bockris, Plenum Press, New
York (1972).
27. Lovrecek, B.J. Phys, Chem. 18, 1795 (1959).
28. Vilche, J.A. e H.C. Albaya, Z. Physik, Chemie Neue Folge, 81,
294 (1972).
29. Hurd, R.M., J. Electrochem. Soc. 109, 327 (1962).
30. Gorodetskii, V.V. e V.V. Losev, Sov. Electrochem, 3, 1063
(1967).
31. Gorodetskii, V.V. e V.V. Losev, Sov. Electrochem, 2, 607
(1963).
32. Parsons, R., J. Electroanal Chem. 21, 35 (1969).
33. Frumkin, A.N., Z. Physik Chem, 164 A, 121 (1933) cf. refs. 2
e 32.
34. Iofa, Z.A., B. Kabanov, E. Kuchinskii e F. Chistyakov, Acta.
Physicochem. URSS, 10, 317 (1939) cf. ref. 32.
35. Grahame, D.C. J. Am. Chem. Soc. 80, 4201 (1958).
36. Frumkin, A.N. Advan. Electrochem. Electrochem Eng. 1, 65(1961).
37. Breiter, M.; M. Kleinerman e P. Delahay, J. Am. Chem. Soc. ,
80, 5111 (1958).
38. Guidelli, R. e M.L. Foresti, Electrochem. Acta, 18, 301 (1973).

39. Lovrecek, B. e I. Mekjavic, *Electrochimica Acta*, 14, 301 (1961).
40. Plonski, I.H. *J. Electrochem. Soc.* 116, 944 (1969).
41. Damaskin, B.B., "The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions", McGraw-Hill Book Co (1967).
42. Chagas, H.C. e S.M.L. Agostinho, "Estudo do Mecanismo de Reações de Eletrodo em Multietapas pelo método do Pulso de Corrente", II Encontro Nacional de Corrosão, ITA, CTA, São Paulo, outubro de 1973.
43. Berzins, T. e P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6448 (1955).
44. Plonski, I.H., *J. Electrochem. Soc.* 116, 1688 (1969).
45. Plonski, I.H., *J. Electrochem. Soc.* 117, 1048 (1969).
46. Brauer, G., "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry" , Ed. G. Brauer, Academic Press, N.Y., 1965.
47. Mattsson, E. e J.O'M. Bockris, *Trans. Far. Soc.* 55, 1586 (1959).
48. Kolthoff, I.M. e C.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1405 (1941).
49. Randles, J.E.B. e K.W. Somerton; *Trans. Far. Soc.* 48, 951 (1952).
50. Moussa, A.A. e H.M. Sammour, *J. Chem. Soc.* 2151 (1960).
51. Johansson, R. *Acta. Chem. Scand.* 18, 1809 (1964).
52. Hamelin, A. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 259, 362 (1964).
53. Gouy, G.M. *Ann. Chem. et Phys* 8, 291 (1906) cf. ref. 21.
54. Sawamoto, H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 2096 (1970).
55. Corbusier, P. e L. Gierst, *Anal. Chim. Acta*, 15, 254 (1956).
56. Smith, G.S. *Trans. Far. Soc.* 47, 63 (1951).
57. Barradas, R.G. e F.M. Kimmerle, *Can. J. Chem.* 45, 109 (1967).
58. Tokoro, R. "A Existência de Onda Catalítica no Sistema Cobalto(II)/Azoteto/Ácido Azotídrico", Instituto de Química Universidade de São Paulo, 1974, dissertação de mestrado.
59. Bauer, N. em "Physical Methods of Organic Chemistry", Ed. A. Weissberger, vol. 1, Interscience Publ. Inc., New York (1945) pg. 72.

60. Devanathan, M.A.V. e (Miss) P. Peries, Trans. Far. Soc. 50, 1236 (1954).
61. Grahame, D.C. et. al. J. Amer. Chem. Soc. 74, 4422 (1952).
62. Minc, S. e M. Jurkiewicz-Herbich, J. Electroanal. Chem., 34, 351 (1972).
63. Grahame, D.C., J. Amer. Chem. Soc. 63, Pt. 2, 1207 (1941).
64. Parsons, R. e M.A.V. Devanathan, Trans. Far. Soc. 49, 673 (1953).
65. Wroblowa, H., Z. Kovac e J.O'M Bockris, Trans. Far. Soc. 61, 1523 (1965).
66. Conway, B.E. "Electrochemical Data", Elsevier Publ. Co., New York (1952).
67. Payne, R., J. Phys. Che. 70, 204 (1966).
68. Damaskin, B.B.; A.N. Frumkin, V.F. Ivanov, N.I. Melekhova e V.F. Khonina, Sov. Electrochem. 4, 1200 (1968).
69. Payne, R., Trans. Far. Soc. 64, 1638 (1968).
70. Moorhead, E.D. e S. Lipcsey, J. Electroanal. Chem. 26, 27 (1970).
71. Jordan, I., E.F.A. Neves e S.M.L. Agostinho "A Interface Mercúrio-Soluções Aquosas de Ácido Perclórico e Ácido Clorídrico a Força Iônica Constante", trabalho apresentado no 2º Congresso Latino Americano de Eletroquímica e III Encontro Nacional de Corrosão, Rio de Janeiro, outubro, 1974.
72. Chagas, H.C. e S.M.L. Agostinho, trabalho a ser publicado.
73. Kolthoff, M.I. e J.J. Lingane, "Polarography", Interscience Publishers, Inc. New York, 1952, vols. I e II.
74. Delahay, P. "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 1954.
75. Meites, L. "Polarographic Techniques", Interscience Publishers New York (1955).
76. Heyrovsky, J. e J. Kuta, "Principles of Polarography" Academic Press, New York, 1966.
77. Arvia, A.J. e J.A. Bolzan "Polarografia", Monografia nº 13, Série de Química, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Secretaría General de la Organization de los Estados Americanos, Washington, D.C., 1974.

78. Smutek, M. Chem. Listy, 45, 241 (1951) cf. ref. 74.
79. Kambara, T. e I. Tachi, Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 135 (1952).
80. Delahay, P. J. Am. Chem. Soc. 75, 1430 (1953).
81. Ilkovic, D. J. Chim. Phys. 35, 129 (1938).
82. Koutecky, J. Chem. Listy, 47, 323 (1953) cf. ref. 74.
83. Newman, L. e D.N. Hume, J. Am. Chem. Soc. 79, 4576 (1957).
84. Ahrland, E. e I. Grenthe, Acta. Chem. Scand. 11, 111 (1957).
85. Bjerrum, Jannik, G. Schwarzenbach e C.G. Sillen em "Stability Constants, Part II: Inorganic Ligand", The Chemical Society, Burlington House, London (1958).
86. Losev, V.V., L.E. Sribnyi e A.I. Molodov Sov. Electrochem. 2, 1306 (1966).
87. Tavares, L.C. "Corrosão do Cobre por Íons Cúpricos em soluções com Concentração de Cloreto Variável mas com Força Iônica Total Constante, tese de mestrado, ITA, (1973).
88. McConnel, H. e N. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 72, 3164 (1950).
89. P. Teppema, M. Sluyters - Rehbach e J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 16, 165 (1968).
90. M. Sluyters - Rehbach, J.S.M.C. Breukel e J.H. Sluyters J. Electroanal. Chem. 19, 85 (1968).
91. C.W. De Kreuk, M. Sluyters - Rehbach e J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 28, 391 (1970).
92. Uhlig, H.H. "Corrosion Handbook", John Wiley & Sons. Inc. New York (1948).
93. Tomashov, N.D. "Theory of Corrosion and Protection of Metals", traduzido e editado por B.H. Tytell, I. Geld e H.S. Preiser, Macmillan Co New York (1966).
94. Arvia, A.J. e J.J. Podesta. "Electroquímica Aplicada a Mecanismos de Corrosion" publicado em "Estudo sobre Corrosion Metálica" do "Servicio Naval de Investigation y Desarrollo", Buenos Aires, 1973.
95. Chagas, H.C. "Registro Automático das Curvas da Capacidade Diferencial em Função do Potencial", trabalho a ser apresentado no IV Encontro Nacional de Corrosão, São Paulo, novembro de 1975.

96. Agostinho, S.M.L., Emprego do Disco Rotativo no Estudo da Corrosão do Cobre - Tese de Mestrado, ITA (1971).
97. Chao, F. e M. Costa, Bull. Soc. Chim. France 10, 4015 (1968).
98. Heyrovsky, J. Disc. Faraday Soc. 1, 212 (1947).
99. Kolthoff, I.M. e Y. Okinaka, J. Am. Chem. Soc., 81, 2296 (1959).
100. Fawcett, W.R. J. Electroanal Chem. 22, 19 (1969).
101. De Levie, R. J. Electrochem. Soc., 118, 185 C (1971).