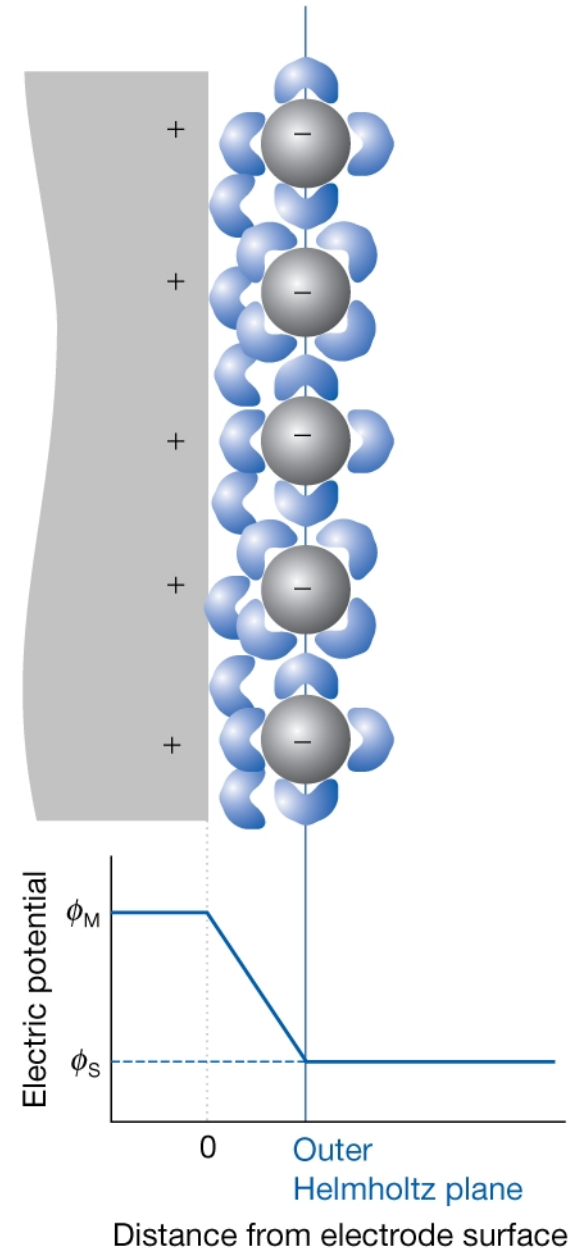


Dinâmica da transferência de elétrons

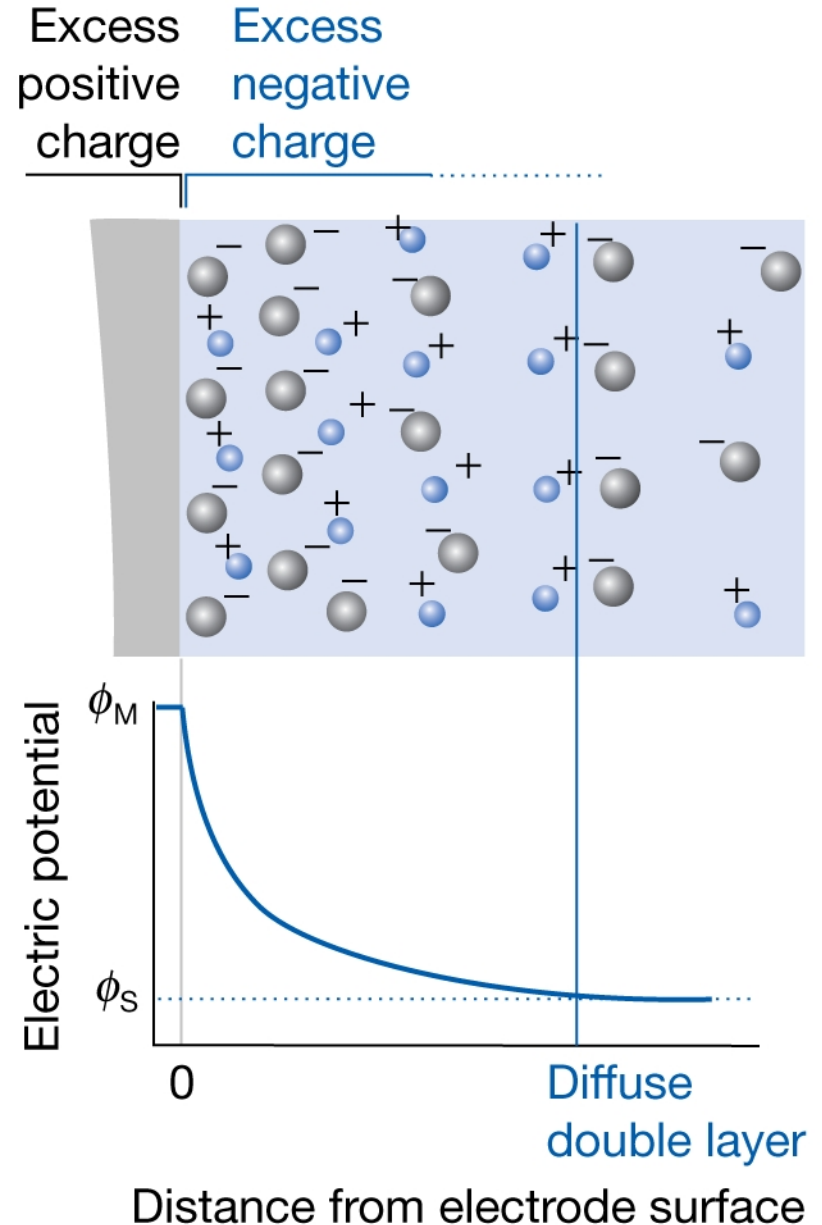
Dupla camada elétrica

- Modelo mais simples:
- Superfície do eletrodo + plano externo de Helmholtz (PEH): íons mais camada de solvatação
- Vale quando a camada externa é rígida (atração supera a agitação térmica)



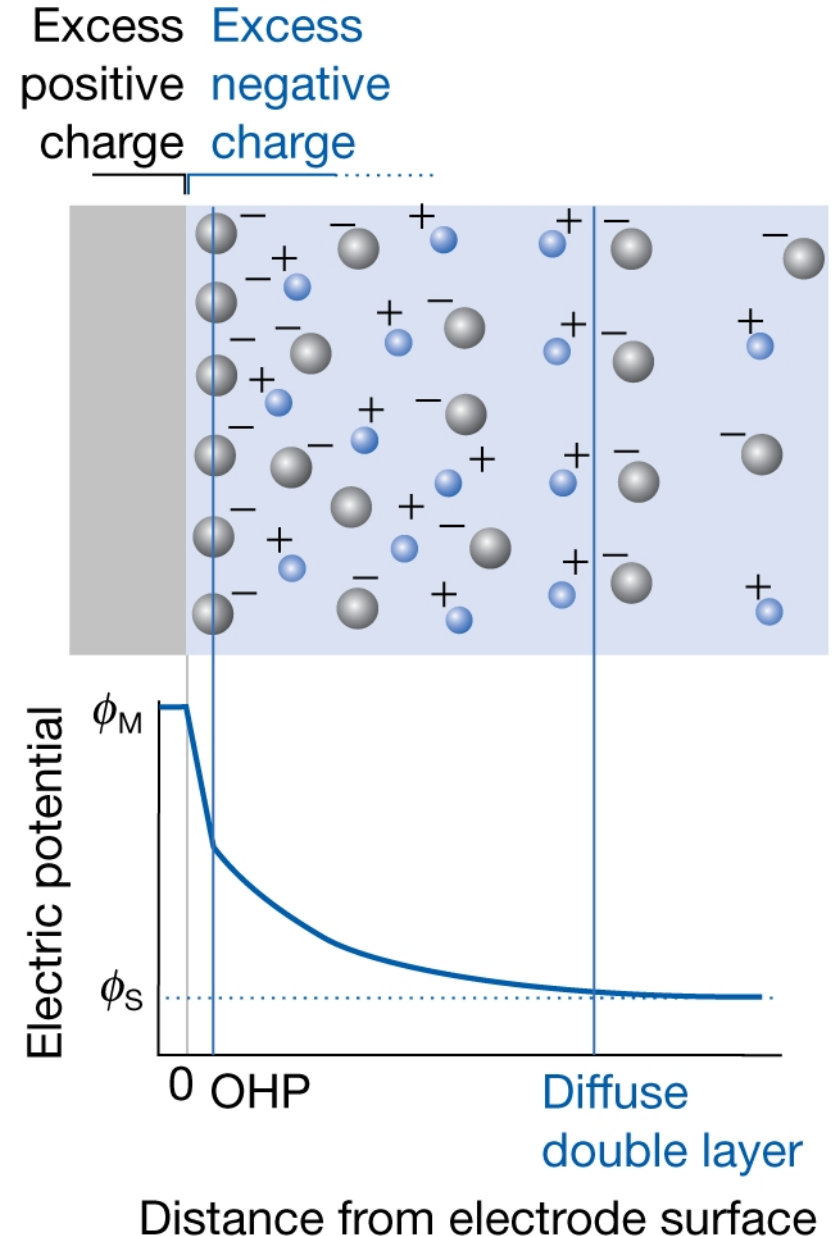
Dupla camada elétrica

- Modelo de Gouy-Chapman:
- Superfície do eletrodo + atmosfera difusa de contra-íons (como em DH).
- O potencial varia gradualmente, no líquido.

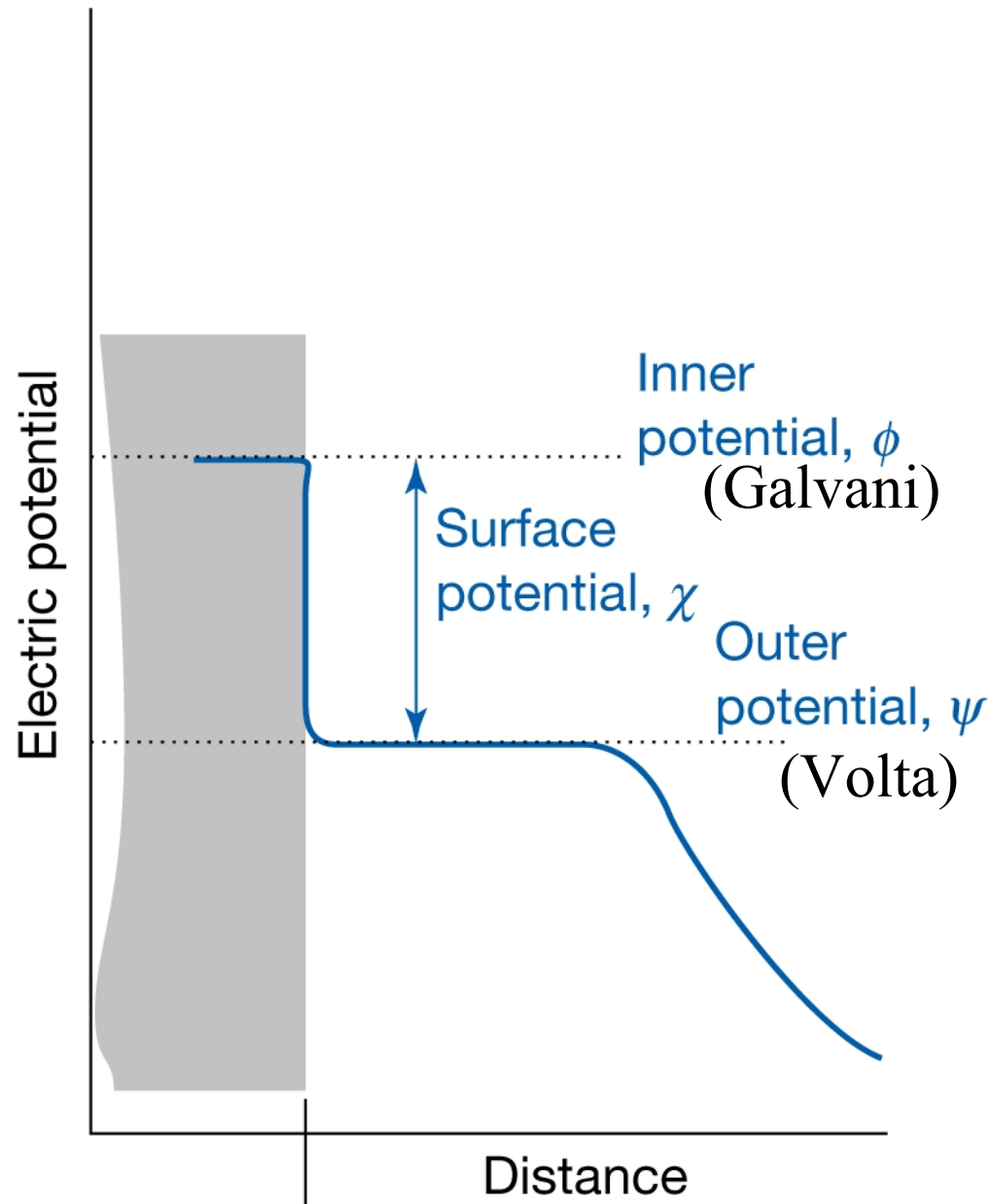


Dupla camada elétrica

- Modelo de Stern:
- Uma camada firmemente ligada ao eletrodo, seguida por uma camada difusa de contra-íons.
- O potencial varia abruptamente até o PEH (OHP), depois gradualmente, no líquido.

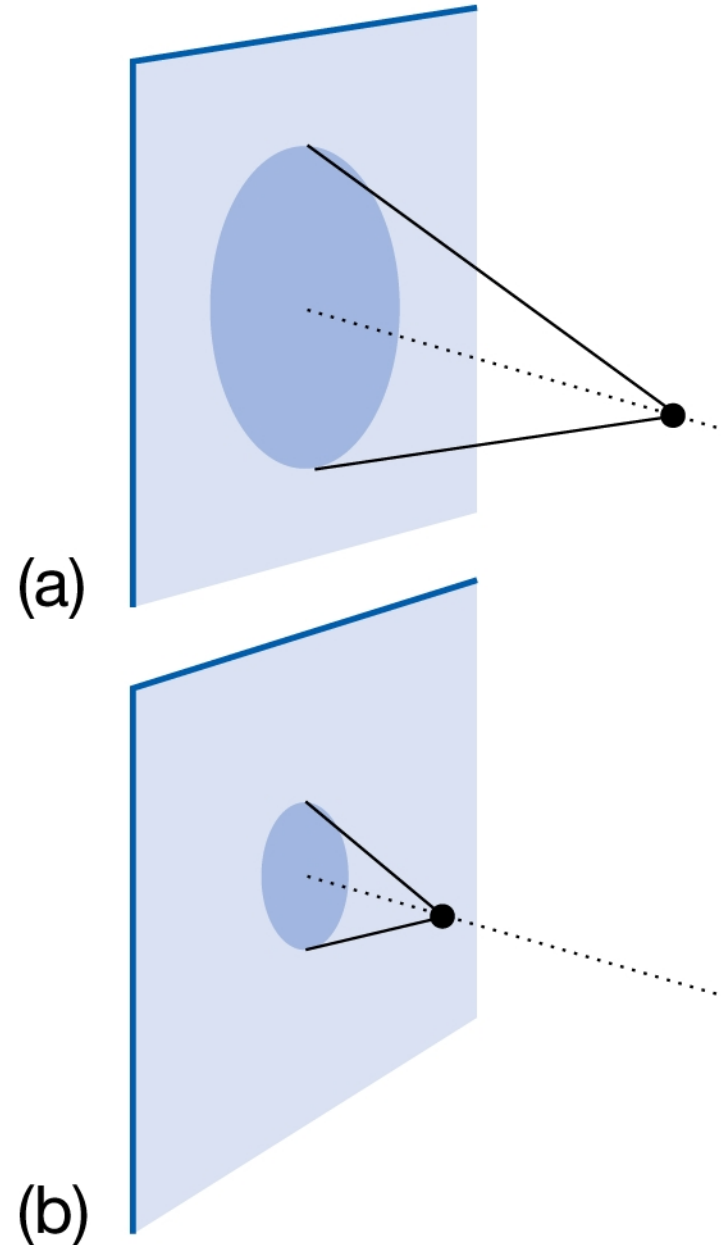


- Em uma pilha, a diferença entre os potenciais dos dois eletrodos é a diferença entre os potenciais de Galvani de cada eletrodo.



Potencial vs. distância

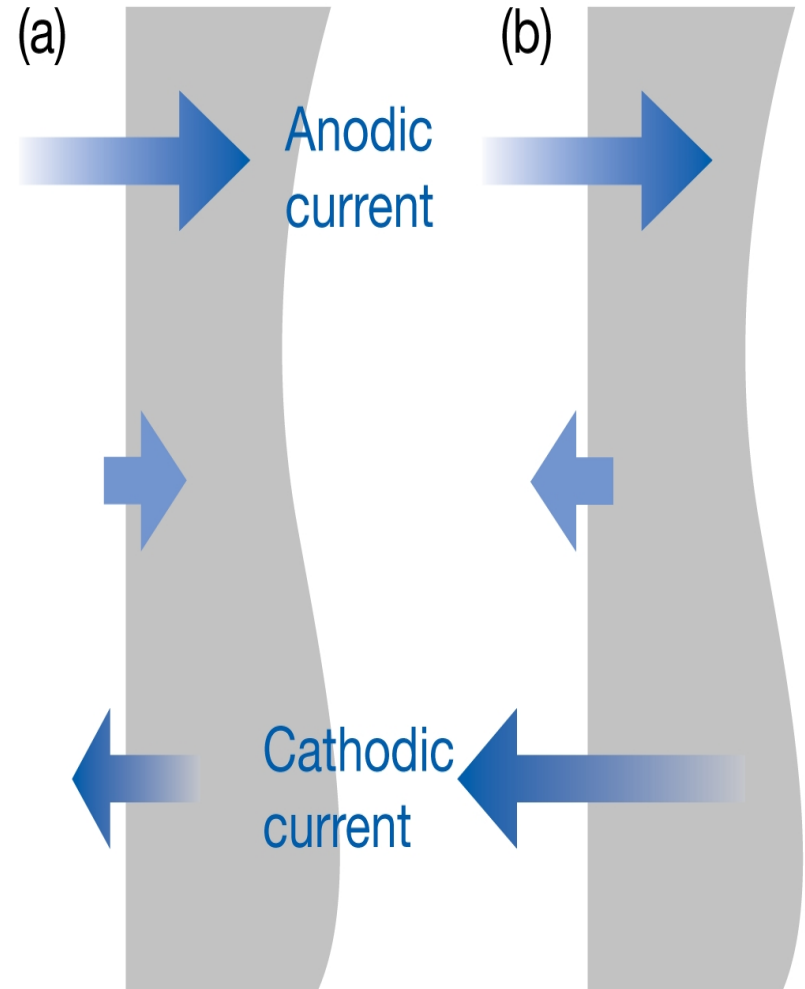
- Próximo à superfície, o potencial varia pouco com a distância.
- ...devido à mudança na área de interação.



Corrente na pilha

- Depende da cinética das reações nos eletrodos.
- Velocidade = fluxo de produtos = quantidade de material/(A.t)
- Fluxo = $k[\text{espécie ativa}]$
- $v_{\text{ox}} = k_c[\text{Ox}]$ e $v_{\text{red}} = k_a[\text{Red}]$
- Fluxo de elétrons (reações de transferência de 1 elétron):
 - $j_c = Fk_c[\text{Ox}]$ e $j_a = Fk_a[\text{Red}]$
- Densidade de corrente líquida: $j = j_a - j_c$

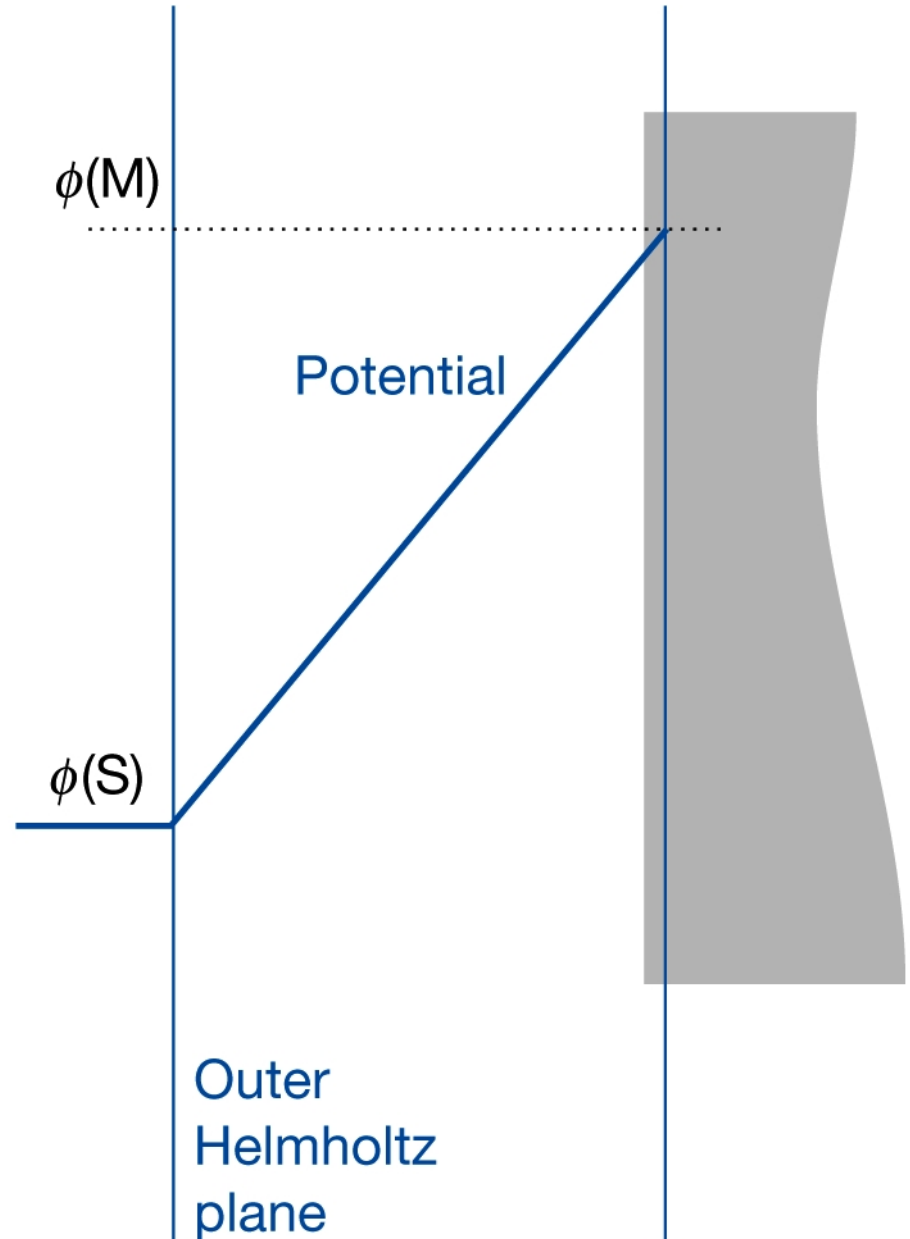
- Quando a corrente anódica predomina, o processo global é uma **oxidação**.
- Quando a corrente catódica predomina, o processo global é uma **redução**.



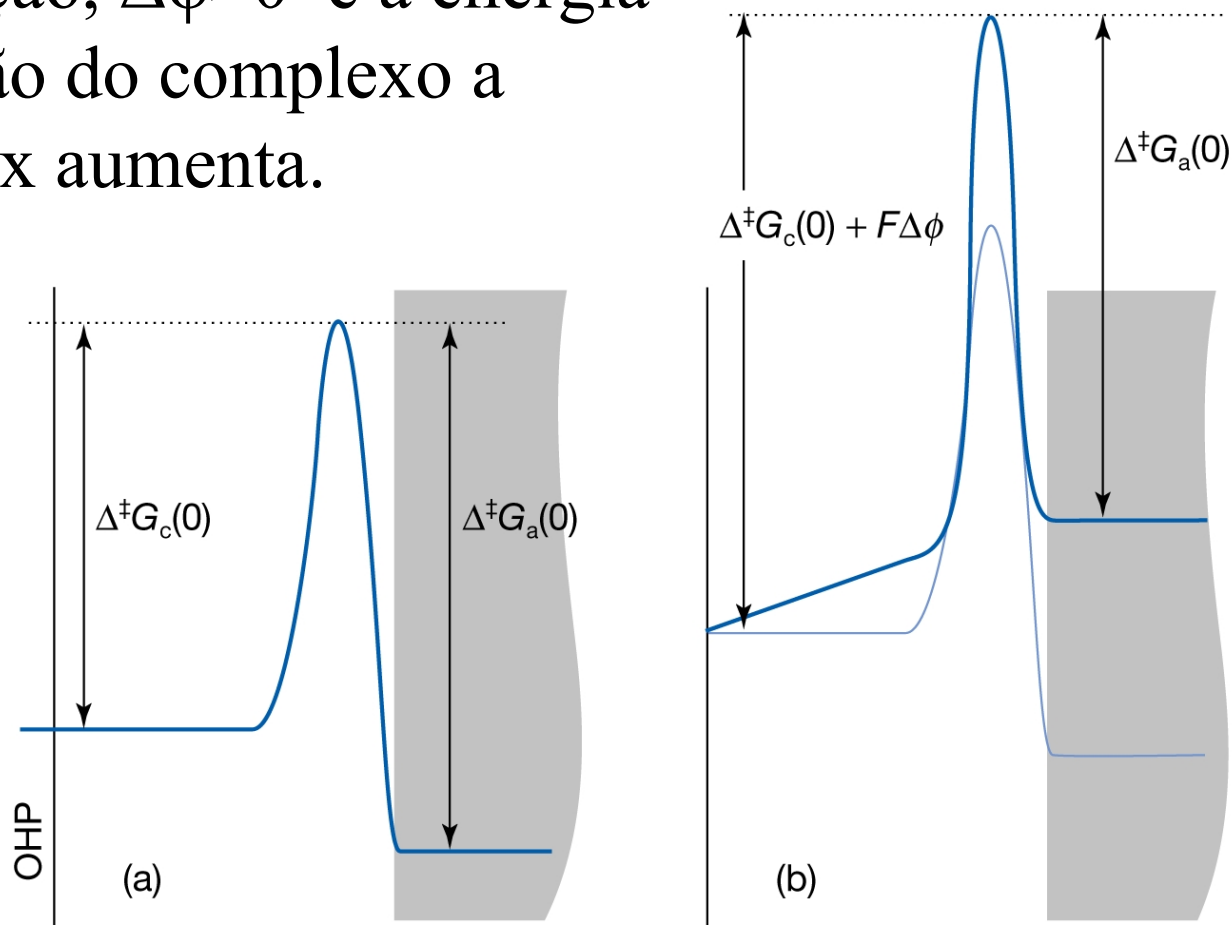
Energia de Gibbs de ativação

- Para que haja oxidação ou redução, as espécies devem:
 - Separar-se do solvente ou do eletrodo
 - Migrar do eletrodo para a solução ou da solução para o eletrodo.
- Uma forma razoável: $k = B \exp(-\Delta^\ddagger G/RT)$
- Resulta: $j = j_a - j_c =$
 $FB_a [\text{Red}] \exp(-\Delta^\ddagger G_a/RT) - FB_c [\text{Ox}] \exp(-\Delta^\ddagger G_c/RT)$

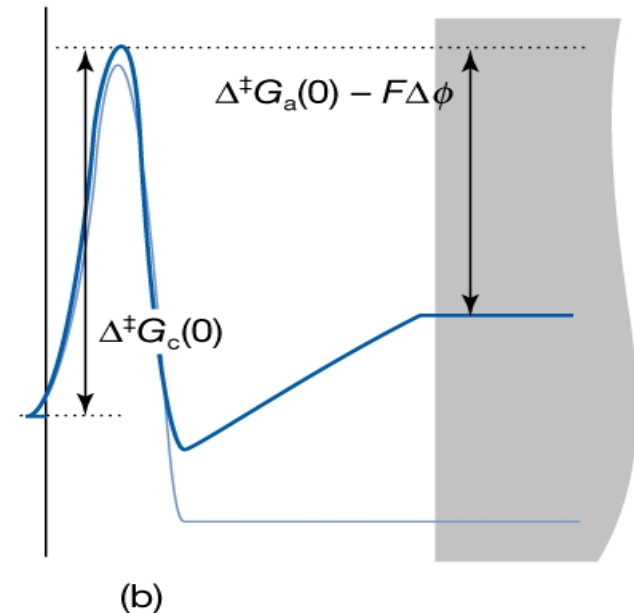
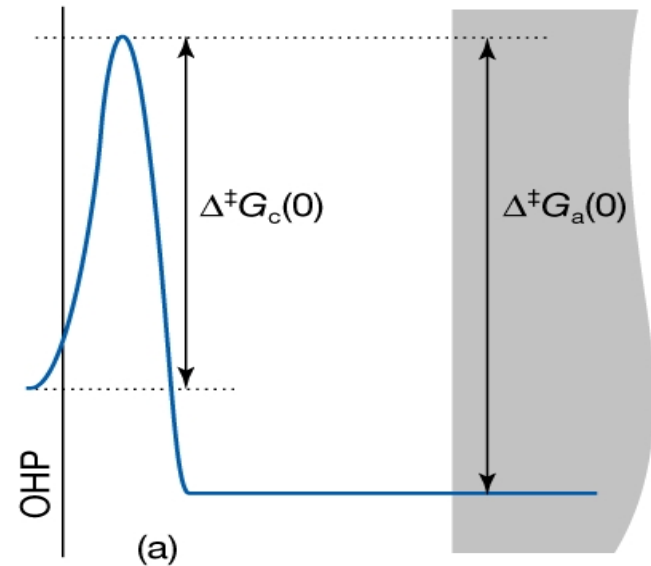
- Como o potencial elétrico muda entre a solução e o eletrodo, $\Delta^\ddagger G_c = \Delta^\ddagger G_c(0) + F\Delta\phi$



- $\text{Ox} + e \rightarrow \text{Red}$, estado de transição semelhante ao produto
- Se o eletrodo for mais positivo que a solução, $\Delta\phi > 0$ e a energia de formação do complexo a partir de Ox aumenta.



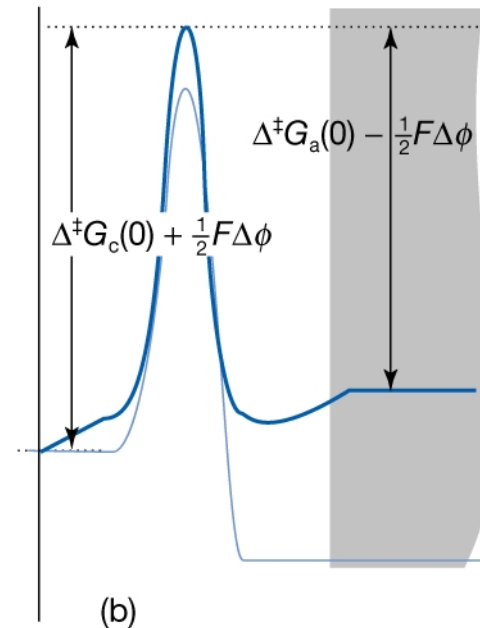
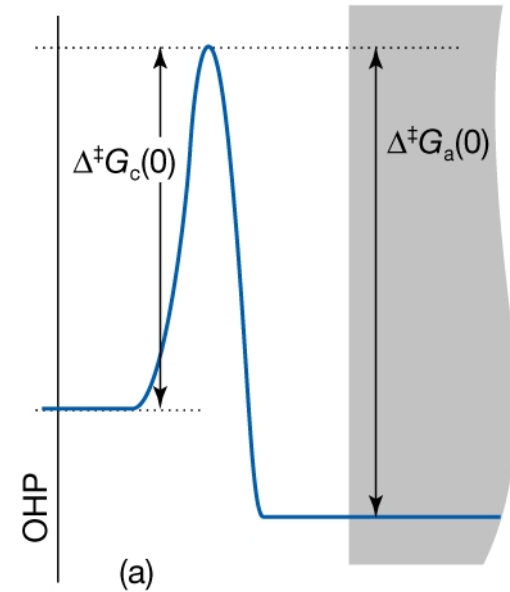
- Quando o estado de transição é semelhante à espécie que sofreu oxidação:
 - Energia de Gibbs de ativação da corrente catódica quase não se altera.
 - Energia de Gibbs de ativação da corrente anódica é muito alterada.



- Quando o estado de transição é intermediário:
 - As duas energias de ativação são afetadas, da corrente anódica e da corrente catódica.

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

$$\Delta^\ddagger G_a = \Delta^\ddagger G_a(0) - (1 - \alpha) F \Delta \phi$$



Equação de Butler-Volmer

- j em função da sobretensão do eletrodo, $\eta = E' - E$

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

onde $f=F/RT$.

- Portanto, podemos saber se a densidade de corrente será positiva ou negativa, dependendo do valor de η .
- j_o é a densidade de corrente quiescente, aquela que é igual nos dois sentidos e que se observa quando não há corrente elétrica através do eletrodo, correspondendo à situação de equilíbrio dinâmico.

- No limite de η pequeno, $j \approx j_o f \eta$ e a densidade de corrente é diretamente proporcional à sobretensão.
- No limite de η grande,

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

- Um gráfico semilog de j vs. η é uma *curva de Tafel*. Curvas de Tafel permitem o cálculo de j_o ; um valor elevado deste parâmetro indica que se trata de uma reação favorecida cineticamente, cujos produtos podem ser obtidos em alto rendimento.

- Arranjo experimental para medidas cinéticas em eletroquímica

