Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es

A grandeza potencial elétrico e os diferentes conceitos envolvidos em eletroquímica e corrosão

Augusto A. Neto[1], Silvia M.L. Agostinho[2], Luís G.N. Barbosa[3], Ruth F.V.V. Jaimes[4], Klester S. Souza[5]

Abstract

The word potential presents a great variety of meanings in corrosion science depending on the adjective added to it: electrical potential, electrode equilibrium potential, corrosion potential, and so on. Students involved with Electrochemical / corrosion course have some difficulties in the understanding of these concepts. Some of these concepts involve knowledge obtained in different courses like Physics, Thermodynamics, Electrochemistry and Corrosion. This work has as objectives:- to present potential concepts with increasing order of complexity and necessary didactic to introduce fundamental concepts in corrosion; to suggest simple experiments in order to elucidate different types of potential.

Resumo

A palavra potencial apresenta uma grande variedade de significado na área de corrosão em função dos adjetivos a ela atribuídos: potencial elétrico, potencial de equilíbrio de eletrodo, potencial de corrosão, assim por diante. Os estudantes apresentam dificuldades em estudar estes conceitos na disciplina de eletroquímica e de corrosão. Alguns deste conceitos envolvem conhecimentos obtidos em diferentes disciplinas como Física, Termodinâmica, Eletroquímica e Corrosão. Este trabalho tem como objetivos: apresentar conceitos de potencial na ordem crescente de complexidade e com a necessária didática para introduzir conceitos fundamentais em corrosão; sugerir experimentos simples com o objetivo de elucidar diferentes tipos de potencial.

Palavras-chaves: potencial elétrico, potencial de equilíbrio, potencial químico, potencial de corrosão.

[1]Professor Livre Docente – Engenheiro Eletrônico – Departamento de Física da Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho – Campus de São Jose do Rio Preto
[2]Professora Livre Docente – Engenheira Química – Instituto de Química da Universidade de São Paulo
[3]Professora Doutora – Química – Universidade do Grande ABC
[4]Estudante de IC – Estudante de graduação – Instituto de Química da Universidade de São Paulo
[5]Mestrando – Licenciado em Química - Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Introdução

A grandeza potencial elétrico (medida em Volts no sistema internacional) é apresentada, em cursos de graduação da Área de Ciências Exatas, em diferentes disciplinas, tais como Física, Química Geral, Físico-Química e Eletroquímica. Nos estudos de processos de eletrodo, importantes na Eletroquímica e em Corrosão, diferentes conceitos de potencial (todos medidos em unidades de potencial elétrico) são apresentados, tais como, potencial de eletrodo, potencial de equilíbrio, potencial de corrosão, entre muitos outros. Nota-se que os alunos apresentam muita dificuldade em assimilar estes conceitos. A dificuldade se torna ainda maior em virtude dos conceitos de potencial químico e potencial eletroquímico, ambos medidos como energia por mol (J mol^{-1}). Duas razões podem ser apresentadas para a referida dificuldade: estes conceitos muitas vezes são apresentados ao longo dos quatro a cinco anos do curso, de maneira compartimentalizada, impedindo uma visão mais geral e aplicada por parte do estudante; nem sempre os autores de livros didáticos e/ou professores se preocupam em tratar estes conceitos, muitos deles admitidos assimilados em disciplinas anteriores.

Este trabalho teve como objetivos:

- apresentar os principais conceitos de potencial elétrico importantes na Eletroquímica e em particular, nos estudos de corrosão;

- estabelecer, à medida do possível, a relação entre eles;

-sugerir experimentos, sempre que possível, em que ao menos parte desses conceitos possam ser abordados e assimilados.

No referido trabalho serão apresentados os conceitos de: energia, potencial eletrostático, potencial de eletrodo relativo de equilíbrio, de equilíbrio padrão, de equilíbrio padrão formal, de circuito aberto estacionário ou de corrosão.

Energia

À grandeza *Energia* cabe papel fundamental na descrição quantitativa de processos e fenômenos observados. O vocábulo "energia" significa trabalho contido. Contribuem para a energia de uma partícula, (em que *partícula* é a idealização de um sistema em que os graus de liberdade internos não entram em considerações) a energia de repouso, a energia cinética, e a energia potencial.

A energia de uma partícula é dada pela seguinte relação:

$$E = mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\left[1-\left(\frac{v}{c}\right)^2\right]^{1/2}} \qquad (1)$$

Se a velocidade da partícula, *v*, que depende do referencial, for muito menor que a velocidade da luz no vácuo, *c*; a energia da partícula *E* pode ser escrita por:

$$E = m_0 c^2 + \frac{1}{2} m_0 v^2 + \ldots \qquad (2)$$

O primeiro termo é a energia de repouso, o segundo termo é a energia cinética (para $v << c$).

A energia potencial depende das interações entre as partículas.

São conhecidas três interações fundamentais: a interação forte: responsável por manter os núcleons estáveis no núcleo atômico, a interação eletromagnética fraca e a interação gravitacional.

A interação forte é atribuída à propriedade intrínseca da matéria denominada *cor* e que se manifesta em três qualidades. A interação eletromagnética é devido às cargas elétricas que podem ser positivas ou negativas. A interação gravitacional é atribuída à massa-energia das partículas.

A energia é uma grandeza mecânica aditiva; a energia de um sistema é a soma da energia de seus constituintes. Na determinação da energia de um sistema é necessário conhecer a disposição mútua de seus componentes para obter o valor da energia potencial.

O número de parâmetros necessários para especificar a configuração de um sistema é denominado *graus de liberdade do sistema*. É impossível especificar detalhadamente os graus de liberdade de um sistema macroscópico. Aproximações são necessárias.

Quando a descrição do sistema pode ser feita usando um número restrito de graus de liberdade a energia potencial de uma partícula ou de um sistema é definida como o trabalho realizado para trazer uma partícula de uma posição "muito distante" das outras até uma posição especificada.

Em símbolos:

$$E_p(P) = -\int_{\infty}^{P} \vec{F}.d\vec{r} \qquad (3)$$

Onde $\vec{F}$ representa a força, descrevendo a interação com outras partículas. Para um sistema em condições próximas das condições ambientais, as propriedades relacionadas à interação forte não se alteram, propriedades devidas à interação gravitacional não precisam ser consideradas uma vez que a interação gravitacional é várias ordens de grandeza menor que a interação devido à carga elétrica.

Para a interação de uma distribuição localizada de carga elétrica a energia potencial de uma partícula em ponto especificado pelo vetor de posição $\vec{r}$ é dada por:

$$E_p(\vec{r}) = -q\int_{-\infty}^{P(\vec{r})} \vec{E}.d\vec{r} \qquad (4)$$

Onde *q* representa a carga elétrica da partícula e $\vec{E}$ o campo elétrico.

Potencial Eletrostático

O potencial eletrostático é definido como a energia potencial por unidade de carga e se escreve.

$$V(\vec{r}) = -\int_{-\infty}^{P(r)} \vec{E}.d\vec{r} \quad (5)$$

Para um sistema que requer, em sua descrição, um número muito grande de graus de liberdade a descrição é feita em termos de valores médios. Esta descrição é feita considerando as possibilidades.

A variação da energia de um sistema macroscópico, em equilíbrio é:

$$dU = dW - dQ \quad (6)$$

Em palavras: a variação da energia (média) de um sistema ocorre pela realização de trabalho de forças (macroscópicas) e pela transferência de energia na forma de calor. Não é possível descrever dQ como o trabalho de uma força macroscópica.

Para processos "em equilíbrio" envolvendo variações infinitesimais:

$$dQ = TdS \qquad (7)$$

A energia transferida na forma de calor é dada pelo produto da temperatura absoluta pela variação de entropia, *dS*.

A entropia de um sistema é uma grandeza relacionada às possibilidades de ocupação dos múltiplos estados de um sistema.

Uma forma geral para a entropia é:

$$S = -k \sum_j P_j \ln P_j \qquad (8)$$

k é a constante de Boltzmann, P_j representa a probabilidade de ocupação do estado designado pelo índice j.

O valor da energia de um sistema isolado é constante e a probabilidade de ocupação de estados de mesma energia é igual. Se o número de estados com energia *E* é designado por Ω(E), teremos:

$$S = -k \sum_j \frac{1}{\Omega E} \ln\left(\frac{1}{\Omega E}\right) = k \ln \Omega(E) \quad (9)$$

Relação termodinâmica fundamental para o potencial termodinâmico.

A *Energia Interna do sistema*, função do volume, *V*, da entropia, *S*, e do número de partículas N_i, dada por:

$$dG = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dN_i \qquad (10)$$

Se *p*, *T* e N_i são os parâmetros independentes, o potencial termodinâmico é a *Energia Livre de Gibbs* dada pela equação:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \qquad (11)$$

O termo potencial termodinâmico, que já aparece em alguns textos, para a energia interna, entropia, entalpia, energia livre de Helmholtz, energia livre de Gibbs se deve à analogia com o potencial.

As componentes do campo eletrostático são obtidas a partir do potencial eletrostático por derivação parcial:

$$E_x = -\frac{\partial V}{\partial x} \qquad (12)$$

$$E_y = -\frac{\partial V}{\partial y} \qquad (13)$$

$$E_z = -\frac{\partial V}{\partial z} \qquad (14)$$

Potencial Químico

Da relação para a energia livre de Gibbs o potencial químico é obtido por:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_{j\neq i}} \qquad (15)$$

O potencial químico pode ser interpretado pela análise das contribuições:

$$\mu = \mu_0 + kT \ln \frac{N_i}{N} + kT \ln \gamma_i \qquad (16)$$

Onde Ni/N=fração molar do componente i, γ_i=coeficiente de atividade do componente i.

Ni/N . γ_i = a_i = atividade do componente i.

A primeira parcela μ_0 é a contribuição devido aos graus de liberdade inerentes ao subsistema: graus de liberdade translacionais, vibracionais, rotacionais e eletrônicos; o segundo termo pode ser interpretado como uma contribuição adicional à entropia; o último termo, com o símbolo γ representando o coeficiente de atividade, corresponde ao trabalho reversível realizado isotermicamente para acrescentar uma partícula da espécie química *i* ao sistema.

É importante lembrar que o potencial químico tem a dimensão de energia por mol, dado no SI por $Jmol^{-1}$.

Para as partículas com carga elétrica não nula o potencial químico deve ser acrescido do termo zeψ e se tem:

$$\mu_{i,el} = \mu_0 + kT \ln \frac{N_i}{N} + kt \ln \gamma_i + ze\psi \quad (17)$$

Onde $\mu_{i,el}$ recebe o nome de potencial eletroquímico.

Eletrodo

Dá-se o nome de eletrodo à associação de pelo menos um condutor metálico (eletrônico) e um condutor eletrolítico (iônico). Em meio aquoso quatro tipos de eletrodo podem ser descritos como eletrodos importantes no estudo da corrosão:

- eletrodo metal/íon metálico. Ex: Zn/ Zn^{2+}
- eletrodo metal inerte/gás/íon. Ex: $Pt/H_2(g)/H^+$
- eletrodo metal/eletrólito pouco solúvel/íon comum. Ex: $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$
- eletrodo metal inerte/íons de diferentes estados de oxidação. Ex: Pt/Fe(III),Fe(II)

Potencial de equilíbrio de eletrodo

Considere um metal imerso em um eletrólito. Haverá uma tendência do metal a se oxidar a íons metálicos, estabelecendo-se na interface uma semi-reação de oxidação representada pela equação:

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^- \quad (18)$$

Onde n representa o número de mols de elétrons liberados por mol de metal oxidado. Se não houver a circulação destes elétrons através de um circuito externo, surgirá a reação contrária de redução do íon M^{n+}. Um equilíbrio se estabelecerá entre estas duas espécies, de forma dinâmica, quando a velocidade do processo direto, de oxidação, for igual à velocidade do processo inverso de redução, podendo-se escrever:

$$M \leftrightarrow M^{n+} + ne^- \quad (19)$$

Dá-se o nome de potencial de equilíbrio E_{eq} à diferença de potencial estabelecida na interfase, entre o metal e a solução na condição de equilíbrio considerada, medida em relação a um eletrodo de referência. O potencial de equilíbrio, para a reação descrita pela equação (2) é dado pela equação de Nernst:

$$E_{eq} = E_{eq} + RT/nF \ln a_M^{n+} / a_M \quad (20)$$

Onde a_M^{n+} e a_M representam, respectivamente, as atividades do cátion e do metal, E_{eq} é o potencial padrão, quando as atividades forem unitárias, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e F é a constante de Faraday.

O potencial de equilíbrio, como grandeza termodinâmica, depende da temperatura. A diferença de potencial de equilíbrio, ou simplesmente potencial de equilíbrio, quando multiplicada pela carga envolvida no processo, é igual à energia livre de Gibbs da interfase, de acordo com a equação:

$$G = -nFE \quad (21)$$

O sinal negativo atende às convenções de potencial e de energia livre de Gibbs: significa que quanto mais positivo for *E*, mais negativo será *G* e portanto, mais espontânea é a reação no sentido da redução.

Supondo esta convenção, os pares metal/íon metálico com valores de E mais positivos são os que apresentam maior instabilidade na forma iônica, favorecendo

termodinamicamente a redução do íon a metal. Por outro lado, quanto mais negativo for o valor de E, mais instável é o metal, favorecendo a sua oxidação a íon.

Conforme dito anteriormente, os sistemas eletroquímicos correspondentes à interfase metal /solução estão bem distantes da idealidade, por corresponderem a sistemas condensados e envolvendo soluções eletrolíticas, isto é, soluções contendo íons, cátions e ânions , espécies carregadas eletricamente. Conseqüentemente a dependência entre potencial e concentração se torna complexa. Como resolver este problema?

Eletrólito suporte

A adição de um eletrólito inerte, indiferente, que não participa dos processos de eletrodo e se encontra em alta concentração, quando comparado às concentrações dos reagentes e produtos, torna os coeficientes de atividades constantes. Neste caso se pode dizer que a atividade das espécies iônicas se torna proporcional à concentração.

Potencial padrão formal

Corresponde ao potencial de equilíbrio padrão na presença de um eletrólito suporte, isto é, quando se considera a concentração unitária, em lugar da atividade unitária. Seja admitido que:

$$a = \gamma C \quad (22)$$

A equação de Nernst para a semi-reação:

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M \quad (23)$$

Se torna:

$$E_{M^{n+}/M} = E^{0`}{}_{M^{n+}/M} + \frac{0{,}0592}{n} \ln C_{M^{n+}} \quad (24)$$

Onde

$$E^{0`} = E^{0}{}_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{M^{n+}} \quad (25)$$

é o potencial padrão formal.

Potencial de corrosão

Considere-se, agora, um metal imerso em um eletrólito contendo um oxidante. Haverá uma tendência ao metal M se oxidar. Se a espécie iônica for solúvel no meio, a reação pode ser descrita pela semi equação

$$M \rightarrow Mn+(aq) + ne \quad (26)$$

A espécie O que atua como oxidante, por outro lado, receberá elétrons de acordo com a equação

$$O + ne \rightarrow R \quad (27)$$

Onde R representa a forma reduzida. Um condição estacionária se estabelecerá quando as velocidades de oxidação de M e de redução de O forem iguais. Quando esta condição ocorrer o eletrólito (interfase metal-solução) responderá a um potencial médio, chamado de potencial de corrosão.

A corrosão é um fenômeno espontâneo irreversível. Para que ocorra corrosão é necessário que os potenciais de equilíbrio dos pares M^{n+}/M e O/R deixem de existir e dêem lugar ao potencial de corrosão.

A velocidade de um processo de eletrodo (υ) pode ser dada pela variação do número de mols de metal M oxidado por unidade de área e de tempo, conforme a equação

$$\nu = -\frac{1}{S}\frac{dn}{dt} \quad (28)$$

A multiplicação de υ por nF (carga por mol de metal oxidado) é igual à densidade de corrente i, isto é,

$$i = nF\nu \quad (29)$$

No potencial de corrosão, E_{corr}, a densidade de corrente de oxidação e de redução são iguais e recebe o nome de densidade de corrente de corrosão.

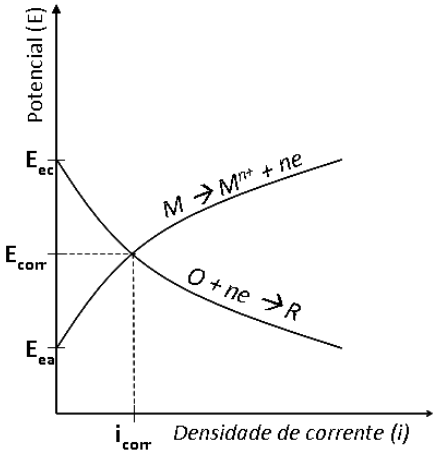

Fig. 1 – Descrição qualitativa da polarização hipotética dos pares O/R e M^{n+}/M durante o processo de corrosão.

A figura 1 representa o afastamento da condição de equilíbrio dos pares M^{n+}/M e O/R em virtude do processo corrosivo. As curvas parciais anódicas e catódicas, isto é, de oxidação e de redução respectivamente representam a polarização dos dois eletrodos (se os processos fossem estudados separadamente), em virtude do processo espontâneo de corrosão.

O encontro das duas curvas corresponde à densidade de corrente de corrosão, i_{corr}, e ao potencial de corrosão, E_{corr}. As ordenadas E_{ec} e E_{ea} representam respectivamente os potenciais de equilíbrio de redução dos pares O/R e M^{n+}/M. Entende-se, neste caso, a polarização como o afastamento do potencial de equilíbrio de cada um dos pares redox considerados até a condição estacionária de corrosão.

Proposta de Experimentos

1) Determinação experimental do potencial de equilíbrio formal e gráfica do potencial de equilíbrio padrão formal.

Preparar soluções contendo de $Fe(CN)^{4-}$ e $Fe(CN)^{3-}$ em concetração variáveis entre 10^{-5} e 10^{-3} $molL^{-1}$, empregando KCl como eletrólito suporte (0,1 $molL^{-1}$) imerso num eletrodo de platina. Medir com um voltímetro o potencial de equilíbrio em relação a um eletrodo de referencia.

Lançar no gráfico o potencial medido em relação ao Log $[Fe(CN)6]^{3-}/[Fe(CN)6]^{4-}$

Verificar a obediência a equação de Nernst.

Obter por extrapolação o valor do E_e (potencial de equilíbrio padrão formal).

2) Determinação do potencial de corrosão do cobre em meio de H_2SO_4 0,5 $molL^{-1}$ arejado. Colocar uma chapa de cobre de 5cmx2cm previamente lixada em 150 mL de uma solução aquosa 0,5 $molL^{-1}$ de H_2SO_4. Imergir na solução um eletrodo de referencia. Monitorar o potencial em função do tempo, com o auxilio de um voltímetro até obter valor constante do potencial de circuito aberto.

Traçar a curva do E_{ca} versos tempo e determinar o E_{corr}.

Bibliografia

KORYTA, J.; DVORAH, J.; KAVAN, L. **Principles of electrochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1993. p.486.

BOCRIS, J.O.; REDLY, A.K.N. **Modern Electrochemitry**. 3rd , New York: Plenun Press, 1972. 1p.432.

HILL, T.L. **An introduction to statistical thermodynamics**. London: Addition Wesley, 1962. p.50.