

ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO

SOLUÇÕES ELECTROLÍTICAS

- 1. Condução da corrente eléctrica** – propriedade de transporte em que carga eléctrica (transportada por electrões ou iões) se move através de um sistema. Num caso temos sobretudo transporte de carga e noutro transporte simultâneo de carga e massa.
- 2. Materiais que conduzem a corrente eléctrica** – a tabela seguinte mostra os vários tipos de materiais que conduzem corrente eléctrica:

Tabela I. Materiais que conduzem a corrente eléctrica

Condutores	Condutores electrónicos	Metais
		Alguns óxidos
		Semicondutores
		Polímeros condutores
	Condutores mistos	Plasmas
		Alguns sólidos e soluções
	Condutores iónicos	Soluções de electrólitos
		Sais fundidos
		Sólidos iónicos condutores
		Cristais dopados

3. Condutividade eléctrica

A corrente eléctrica, I , é definida como o fluxo de carga através de um material condutor:

$$I = dQ/dt$$

dQ é a carga que passa através de uma secção recta de um condutor no tempo dt .

Unidade SI: Ampère 1 A = 1 C/s

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I dt$$

Consideremos um dado condutor. Se $\Delta\phi$ for a diferença de potencial entre as extremidades do condutor, a resistência do condutor, R , é definida da seguinte forma:

$$R = |\Delta\phi| / I$$

Unidade SI: Ohm, Ω

A resistência depende das dimensões do condutor. É directamente proporcional ao seu comprimento, l , e inversamente proporcional à área, A , da sua secção recta.

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

ρ é a resistividade eléctrica.

Unidade SI: Ωm

A condutividade eléctrica, k , é o inverso da resistividade:

$$k = \frac{1}{\rho}$$

Unidade SI: $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ou Sm^{-1}

Estas propriedades, k e ρ dependem da composição do condutor mas não das respectivas dimensões!

Materiais para os quais k é independente do campo eléctrico aplicado, diz-se que obedecem à **Lei de Ohm** (exemplos: metais e soluções electrolíticas). A condutividade eléctrica pode ainda ser relacionada com o inverso da resistência, ou condutância, G , da seguinte forma:

$$G = k \frac{A}{l}$$

A tabela seguinte compara a condutividade eléctrica de alguns materiais à temperatura ambiente:

Tabela II. Condutividade eléctrica de alguns materiais (maioria a 298 K)

Material	$k/ \text{S.m}^{-1}$	Transporte de carga
Supercondutores ($T \rightarrow 0$)	∞	Pares de electrões
Ag	6.3×10^7	Electrões
Cu	6.0×10^7	Electrões
Hg	1.0×10^6	Electrões
C(grafite)	4×10^4	Electrões
KCl fundido (a 1043 K)	217	K^+ e Cl^-
H_2SO_4 5.2 M (ácido de baterias)	82	H^+ e HSO_4^-
Água do Mar	5.2	Catiões e aniões
Ge	2.2	Electrões e buracos
KCl 0.1 M	1.3	K^+ e Cl^-
H_2O	5.7×10^{-6}	H^+ e OH^-
Vidro comum	3×10^{-10}	Catiões univalentes
Teflon	1×10^{-15}	?
Vácuo e maioria dos gases	0	--

4. Condução através de alguns materiais

4.1. Metais

Nos metais os átomos encontram-se ligados através dos respectivos electrões de valência na chamada ligação metálica. Esta ligação é uma ligação não direccionada, podendo os electrões circular livremente em torno dos núcleos positivos dos diversos

átomos. Na ausência de um potencial eléctrico, o movimento dos electrões é aleatório pelo que não há fluxo resultante em nenhuma direcção preferencial. Na presença de um potencial eléctrico aplicado, os electrões adquirem um movimento de deriva segundo a direcção do campo, com velocidade proporcional ao campo aplicado.

4.2. Semicondutores

4.2.1. Intrínsecos

As condutividades eléctricas nos materiais semicondutores são intermédias entre os metais (condutores) e os isoladores (maus condutores), como se pode verificar na tabela II. Os semicondutores intrínsecos são materiais puros, como o silício e o germânio. Cada um destes elementos tem átomos com quatro electrões na camada de valência, ligando os átomos numa rede cristalina, não permitindo a mobilidade dos electrões. Mediante o fornecimento de energia, um electrão pode adquirir energia suficiente para “saltar” para fora da sua posição ligante, tornado-se um electrão livre ao mesmo tempo que dá origem a um “buraco” positivamente carregado na rede cristalina. Tanto os electrões como os “buracos” podem transportar a carga mediante um campo eléctrico aplicado.

4.2.2. Extrínsecos

Os semicondutores extrínsecos são elementos dopados com outro elemento de diferente valência em pequenas quantidades. Se por exemplo adicionarmos fósforo, P, ao silício, a substituição de um átomo de silício por um átomo de fósforo introduz um electrão adicional. Sob acção de um campo eléctrico, este electrão transforma-se num electrão livre capaz de conduzir a corrente eléctrica, e o átomo de fósforo fica carregado positivamente. Os semicondutores de Si ou Ge que contêm átomos de impurezas como o P, As ou Sb designam-se por **semicondutores extrínsecos do tipo n**. (negativo)

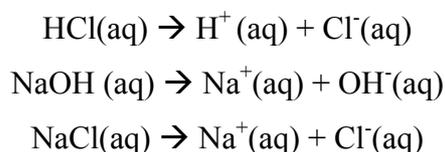
Se pelo contrário introduzirmos como impureza um átomo de boro, B, na rede cristalina do silício fica a faltar um electrão e aparece um “buraco” positivo. Sob aplicação de um campo eléctrico um electrão vizinho pode adquirir energia suficiente para “saltar” para esse buraco pelo que o átomo de boro adquire uma carga negativa, havendo portanto transporte de carga. Átomos como o B, Al ou Ga dão origem a **semicondutores extrínsecos do tipo p** (transportador de carga maioritário é um “buraco” positivo)

4.3. Soluções electrolíticas

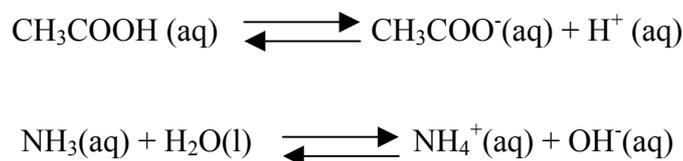
As substâncias que no todo ou parcialmente estão presentes como iões em solução são designados electrólitos. Estes iões são capazes de migrar sob acção de um campo eléctrico, transportando desta forma corrente eléctrica.

Existem dois tipos fundamentais de electrólitos: os **sais fundidos** (sólidos iónicos puros no estado líquido) e as **soluções iónicas**, constituídas por um solvente contendo espécies ionizadas. Estas últimas são mais frequentes.

O ácido clorídrico, hidróxido de sódio, cloreto de sódio, etc., estão completamente ionizados em solução aquosa e são por isso chamados de **electrólitos fortes**:

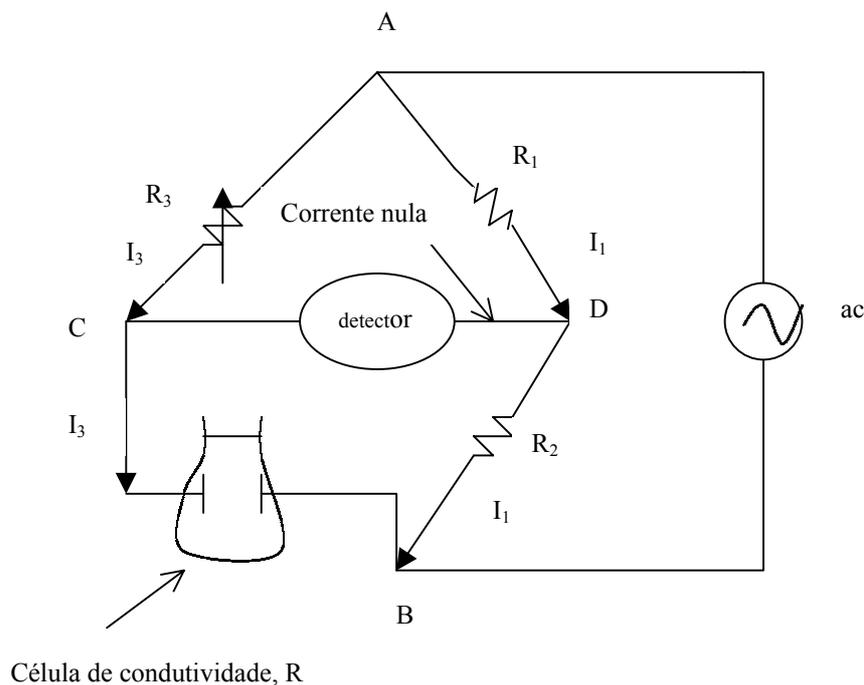


Pelo contrário, o ácido acético e o amoníaco estão apenas parcialmente ionizados e designam-se por **electrólitos fracos**:



Os estudos sobre a condutância de soluções electrolíticas apoiam a conclusão de que há uma variação do grau de ionização (ou grau de dissociação) de umas substâncias para outras. As condutâncias dos materiais são referidas a uma quantidade que se designa por condutividade. Esta quantidade é, como vimos atrás, o inverso da resistividade, a qual é definida como a resistência (Volt/Ampère) através de duas faces opostas de um cubo de material com dimensões unitárias. Para medir experimentalmente a condutância (ou resistência) de uma solução electrolítica não devemos utilizar corrente contínua, que pode provocar a alteração da concentração do electrólito. Para isso utiliza-se corrente alternada e eléctrodos de platina com negro de platina depositado (solução coloidal de platina) que impede a polarização e absorve os gases que possam ter sido produzidos

durante cada ciclo de corrente alternada. Neste método utiliza-se uma ponte de Wheatstone:



O potencial no ponto C é igual ao potencial no ponto D. Isto implica que $|\Delta\phi|_{AC} = |\Delta\phi|_{AD}$ e $|\Delta\phi|_{CB} = |\Delta\phi|_{DB}$, logo $I_3 \times R_3 = I_1 \times R_1$ e $I_3 \times R = I_1 \times R_2$. A resistência da solução electrolítica vem então:

$$R = \frac{R_2}{R_1} \times R_3$$

e

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

A razão l/A é a chamada **constante de célula**, geralmente determinada usando soluções padrão de KCl cuja resistividade é conhecida.

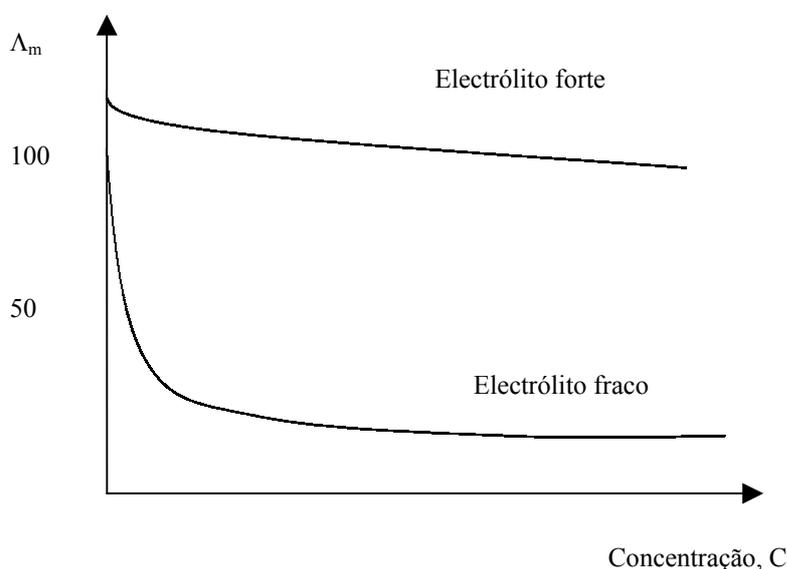
5. Leis de Kohlrausch

Kohlrausch verificou que a condutividade não é uma medida conveniente para comparar as condutâncias das substâncias. Uma solução electrolítica mais concentrada pode ter uma condutividade maior em virtude do maior número de iões que contem.

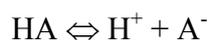
É necessário uma medida que compare diferentes concentrações, a condutividade molar, Λ_m :

$$\Lambda_m / \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} = \frac{k / \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}{c / \text{mol dm}^{-3}} \times 1000$$

A importância da condutividade molar reside na informação que fornece sobre o grau de dissociação das substâncias, permitindo distinguir entre electrólitos fortes e electrólitos fracos. A condutividade molar de soluções de sais (como o cloreto de sódio) e de ácidos e bases fortes só variam ligeiramente com a concentração. A condutividade de ácidos e bases fracas decresce rapidamente com o aumento de concentração.



O químico alemão Ostwald explicou a variação da condutividade molar com a concentração para electrólitos fracos admitindo que ocorre variação do grau de dissociação. Considere-se então a dissociação de um electrólito fraco:



Suponhamos que o número de moles de electrólito, HA, dissolvido em V litros é n, e que a fracção dissociada é α . A fracção não dissociada é $(1-\alpha)$. No equilíbrio temos:

	HA	H ⁺	A ⁻
n° de moles no equilíbrio	n(1-α)	nα	nα
Concentração no equilíbrio	n(1-α)/V	nα/V	nα/V

As concentrações estão relacionadas pela constante de equilíbrio:

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

Assim,

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \text{constante} \times V$$

Quanto maior o volume, ou menor a concentração, maior o grau de dissociação, α, logo aumenta a condutividade molar.

O comportamento dos electrólitos fortes foi explicado por Debye e Huckel. De acordo com esta teoria, o decréscimo da condutividade molar de um electrólito forte é devida a interferência mútua dos iões, que se torna mais importante à medida que a concentração aumenta (forças atractivas entre iões de carga oposta).

No caso dos electrólitos fortes, Kohlrausch chegou à seguinte relação entre a condutividade molar e a concentração:

$$\Lambda_m = \Lambda_0 - B\sqrt{c}$$

em que B é uma constante para cada tipo de electrólito (embora o valor de B seja muito semelhante para por exemplo electrólitos do tipo 1:1) e Λ_0 é a condutividade molar a diluição infinita, isto é, quando $c \rightarrow 0$. A equação anterior expressa a chamada 1ª Lei de Kohlrausch.

Na tabela III indicam-se as condutividades molares a diluição infinita de alguns electrólitos em água a 298 K

Tabela III. Condutividades molares a diluição infinita a 298 K

Electrólito	$\Lambda_0 / \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
HCl	42.616
CH ₃ COOH	39.071
LiCl	11.503
NaCl	12.645
AgCl	13.720
KCl	14.985
LiNO ₃	11.014
NaNO ₃	12.156
KNO ₃	14.496
CuSO ₄	26.724
NaCH ₃ COO	9.100

Com base nos dados experimentais podem verificar-se algumas relações interessantes:

$$\Lambda_0(\text{KCl}) - \Lambda_0(\text{NaCl}) = 23.4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_0(\text{KNO}_3) - \Lambda_0(\text{NaNO}_3) = 23.4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Observações deste tipo levaram Kohlrausch a estabelecer a 2ª Lei de acordo com a seguinte relação:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

ou, genericamente para um electrólito que dá origem a v_+ catiões e v_- aniões:

$$\Lambda_0 = v_+ \lambda_0^+ + v_- \lambda_0^-$$

onde λ_0^+ e λ_0^- são as condutividades iónicas molares a diluição infinita – lei das migrações independentes de Kohlrausch.

Arrhenius sugeriu que a diluição infinita qualquer electrólito, fraco ou forte, está completamente dissociado, e que o grau de dissociação pode ser calculado a partir de

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

No caso de

$$K = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

obtemos

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{K\Lambda_0^2}(\Lambda c) + \frac{1}{\Lambda_0}$$

Esta expressão permite determinar o valor de Λ_0 e K pela regressão linear de $1/\Lambda$ em função de Λc

6. Mobilidade iónica e números de transporte

Para interpretar as medidas de condutividade é necessário o conceito de mobilidade dos iões. Consideremos dois eléctrodos a uma distância l e com uma diferença de potencial $\Delta\phi$. Os iões estão sujeitos a um campo eléctrico uniforme

$$E = \frac{\Delta\phi}{l}$$

Um ião de carga ze (onde e é a carga do electrão) sofre uma força dada por:

$$F = zeE = \frac{ze\Delta\phi}{l}$$

Enquanto se move, o ião é retardado pela força friccional, proporcional à velocidade e dada pela fórmula de Stokes

$$F' = fs \quad \text{com} \quad f = 6\pi\eta a$$

Onde s é a velocidade do ião, a o raio hidrodinâmico e η a viscosidade do solvente.

Quando $F = F'$, obtemos

$$s = \frac{zeE}{f}$$

ou

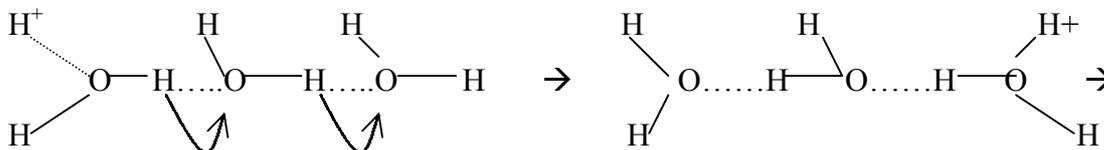
$$s = \mu E$$

Em que μ é a mobilidade iónica (independente do campo eléctrico aplicado). A tabela seguinte mostra a mobilidade iónica de alguns aniões e catiões:

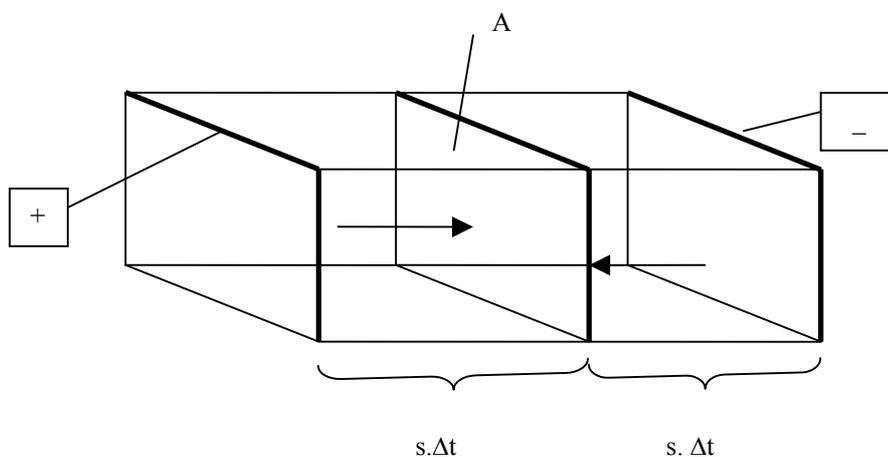
Tabela IV. Mobilidade iónica a diluição extrema em soluções aquosas a 298 K

catião	$\mu^0 \times 10^9 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$	anião	$\mu^0 \times 10^9 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$
H ⁺	362.5	OH ⁻	204.8
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	102.8	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	114.5
K ⁺	76.2	Fe(CN) ₆ ³⁻	104.7
NH ₄ ⁺	76.1	SO ₄ ²⁻	82.7
Ag ⁺	64.2	Br ⁻	81.3
Cu ²⁺	58.6	Cl ⁻	79.1
Mg ²⁺	55.0	NO ₃ ⁻	74.0
Zn ²⁺	54.7	CO ₃ ²⁻	71.8
Na ⁺	51.9	ClO ₄ ⁻	69.8
Li ⁺	40.1	HCO ₃ ⁻	46.1
(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	19.8	C ₆ H ₅ COO ⁻	33.5

As mobilidades iônicas do ião H^+ e OH^- são superiores às dos outros iões devido ao mecanismo de Grotthuss:



Considere-se uma solução de um electrólito forte de concentração c , que dá origem a v_+ catiões e v_- aniões, com cargas z_+e e z_-e . As concentrações de cada tipo de iões são v_+c e v_-c e a densidade numérica v_+cN_A . Os catiões e aniões têm velocidades s_+ e s_- . O nº de iões de cada tipo que passam uma janela imaginária de área A no intervalo de tempo Δt é igual ao número de iões contidos no volume $s\Delta tA$ ou seja, $s\Delta tA \times v_+cN_A$. (ver figura)



O fluxo de iões é dado por:

$$J(\text{iões}) = \frac{s\Delta tA \times v_+cN_A}{A\Delta t} = sv_+cN_A$$

O fluxo de carga é então:

$$J(c \arg a) = zsvceN_A = zsvcF$$

Como $s = \mu E$ obtemos:

$$J(c \arg a) = z\mu v c F E$$

A corrente através da janela é $I = JA$ e como $E = \Delta\phi/l$, obtém-se

$$I = \frac{z\mu v c F A \Delta\phi}{l}$$

Comparando com a Lei de Ohm, a condutividade vem dada por:

$$k = z\mu v c F$$

A condutividade molar dos iões é então:

$$\lambda = z\mu F$$

Esta equação aplica-se a catiões e aniões. No limite de concentração nula (diluição infinita) obtemos:

$$\Lambda_m^o = (z_+ \mu_+ \nu_+ + z_- \mu_- \nu_-) F$$

Para electrólitos simétricos $z:z$, reduz-se a:

$$\Lambda_m^o = z(\mu_+ + \mu_-) F$$

O número de transporte, t , é definido como a fracção de corrente total transportado por iões de um determinado tipo. Para uma solução com dois tipos de iões, temos:

$$t_+ = I_+/I \quad \text{e} \quad t_+ + t_- = 1$$

No limite de concentração nula obtemos:

$$t^o = \frac{z\nu\mu}{\sum z_i \nu_i \mu_i}$$

ou

$$t^o = \frac{v\lambda}{\sum v_i \lambda_i} = \frac{v\lambda}{\Lambda_m^o}$$

expressão válida para os catiões e aniões.

Como conclusão, podemos afirmar que a condutividade dos electrólitos depende sobretudo do número de iões livres presentes e da velocidade com que estes se deslocam. A intensidade de corrente eléctrica resultante depende por sua vez da condutividade do electrólito e da diferença de potencial aplicada.