



APLICAÇÃO DA TEORIA DE GRAHAME AO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE UMA CÉLULA ELECTROLÍTICA PERCORRIDA POR UMA CORRENTE ALTERNADA

A impedância de uma célula de electrólise pode ser usada para a obtenção de dados importantes acerca de processos de eléctrodo que nela ocorram.

Neste artigo faz-se uma breve análise da teoria de Grahame da impedância farádica, procurando mostrar a sua aplicabilidade ao estudo de fenómenos electroquímicos.

Finalmente, estabelece-se a relação formal entre a impedância e a curva corrente-tensão que se obtém no caso de uma reacção de precipitação junto a um eléctrodo, exemplificando-se desta forma como as equações derivadas por Grahame podem ser utilizadas.

1 — ESTUDO DE REACÇÕES DE ELÉCTRODO POR MÉTODOS ELÉCTRICOS

1.1 — CURVAS CORRENTE-TENSÃO

O método mais cómodo para o estudo dos fenómenos electroquímicos que se processam junto aos eléctrodos de uma célula electrolítica é o traçado das curvas I-V, em que I é a corrente que percorre a célula em função da tensão V aplicada entre os seus dois eléctrodos. Demonstra-se que, quando a área de um dos eléctrodos é muito pequena relativamente à do outro eléctrodo, a curva I-V só é influenciada pelos fenómenos que se passam no eléctrodo mais pequeno (micro-eléctrodo).

A curva I-V apresenta, de uma maneira geral, um patamar bem definido [1], isto é, um ponto de inflexão P, na vizinhança do qual, a curva permanece estreitamente ligada à sua tangente (fig. 1).

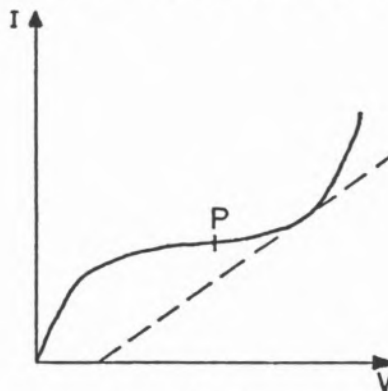


Fig. 1

Curva Corrente-Tensão de electrólise

No ponto P, a característica I-V passa de uma convexidade negativa para uma convexidade positiva permanecendo, durante esse intervalo de tempo, sempre crescente.

Estes patamares estão associados ao aparecimento de reacções de precipitação ou complexação junto dos eléctrodos ou então, ao estabelecimento de correntes limite de difusão ou reacção em certas gamas de valores de potencial. Efectivamente na proximidade dos eléctrodos polarizados, formam-se camadas, isto é, heterogeneidades na distribuição dos iões presentes no electrolito. Os iões que se encaminham para a superfície do eléctrodo ou que dela se afastam podem, ao atravessar esta camada, sofrer diversas reacções de precipitação ou complexação, as quais conduzem, particularmente se são completas, ao aparecimento dos patamares em con-

sideração. Pode também suceder que, para certos valores de potencial, um aumento do campo eléctrico não aumente mais a velocidade de difusão dos iões através da camada junto aos eléctrodos e, então, forma-se um patamar na curva I-V sem que se passem reacções de precipitação ou de formação de complexos. Obviamente, que o posterior aumento de I com V se deve à intervenção de nova espécie iónica que pode, por exemplo, começar a descarregar-se junto ao eléctrodo.

Independentemente da causa do patamar I-V, o importante a reter é que os pontos de inflexão desta curva são pontos característicos de alterações sofridas pelas reacções de eléctrodo sujeitas a tensões de eléctrodo aplicadas e que a sua caracterização (mediante o conhecimento de expressões analíticas explicitadas em função de parâmetros cinéticos), permite derivar informação sobre as reacções em estudo.

De um modo análogo, curvas obtidas com base em medidas efectuadas com o auxílio da corrente alternada — *e.g.*, Impedância Farádica — deverão apresentar pontos de inflexão sempre que no sistema ocorram fenómenos como os acima mencionados. Estas medidas poderão assim facultar um processo de confirmação dos dados extraídos do estudo das curvas I-V e também de correcção dos mesmos e obtenção de outros, pois que esta técnica se revela mais rigorosa e com maiores potencialidades para o estudo de reacções de eléctrodo, que a simples determinação das curvas de sobretensão.

É o que se pretende evidenciar no presente trabalho de um ponto de vista meramente teórico e como primeira abordagem a um assunto cujo estudo experimental está em vias de implementação no nosso laboratório.

1.2 — MEDIÇÕES COM O AUXÍLIO DA CORRENTE ALTERNADA — IMPEDÂNCIA

Para estudar as reacções de eléctrodo e, sobretudo, a estrutura da dupla camada electroquímica, pode sobrepor-se à corrente contínua, uma corrente alternada de frequência ω . Nestas condições, é possível medir a impedância da célula, que possui uma componente ôhmica e uma componente capacitiva.

1.2.1 — CONCEITO DE IMPEDÂNCIA

Uma corrente eléctrica diz-se periódica quando a sua intensidade I assume o mesmo valor ao fim de intervalos de tempo iguais (período T). Um caso

particular das correntes periódicas é a corrente alternada sinusoidal, para a qual a intensidade da corrente varia com o tempo, de acordo com uma relação do tipo:

$$I = I_m \cdot \sin \omega t \quad (1)$$

em que I_m é a amplitude da onda sinusoidal, ou seja, o valor máximo que a corrente assume e $\omega = 2\pi/T$ é a velocidade angular eléctrica, isto é, a frequência angular, em geral expressa em radianos por segundo.

Do mesmo modo pode definir-se uma tensão sinusoidal pela relação:

$$V = V_m \cdot \sin \omega t \quad (2)$$

em que V_m é o valor máximo ou amplitude da função V .

A aplicação de uma tensão sinusoidal aos terminais de um circuito eléctrico origina uma corrente que percorre esse circuito com uma frequência idêntica à da tensão imposta e um ângulo de defasagem ϕ , entre a corrente e a tensão:

$$I = I_m \cdot \sin (\omega t - \phi) \quad (3)$$

Se o circuito contiver uma componente resistiva, R , e uma componente capacitiva, C , ligadas em série, a relação entre o valor que a corrente I assume em cada instante e o valor da tensão sinusoidal aplicada é dada por:

$$V = RI + \frac{1}{C}Q \quad (4)$$

ou, explicitando Q em termos de I , isto é, derivando:

$$\frac{dV}{dt} = R \frac{dI}{dt} + \frac{1}{C}I \quad (5)$$

Substituindo as relações (2) e (3) em (5), obtém-se:

$$V_m \cos \omega t = [RI_m \cos \phi + I_m (-1/\omega C) \sin \phi] \cos \omega t + [RI_m \sin \phi + I_m (-1/\omega C) \cos \phi] \sin \omega t$$

donde, por simples cálculo matemático e rearranjo de termos:

$$I_m = \frac{V_m}{\sqrt{R^2 + (-1/\omega C)^2}} \quad (6)$$

A expressão algébrica $[R^2 + (-1/\omega C)^2]^{1/2}$ que relaciona I_m e V_m é facilmente reconhecível como sendo o módulo de um vector ou entidade complexa cuja parte real é R e cuja parte imaginária é $(-1/\omega C)$. Este vector denomina-se impedância, Z , e é caracterizado pelo seu módulo:

$$|Z| = [R^2 + (-1/\omega C)^2]^{1/2} \quad (7)$$

e pelo seu argumento:

$$\phi = \arctg \frac{-1/\omega C}{R} \quad (8)$$

1.2.2 — IMPEDÂNCIA DE UMA CÉLULA ELECTROQUÍMICA

Tal como um circuito eléctrico puramente electrónico, uma célula electroquímica é constituída por um conjunto de elementos condutores associados em série e/ou em paralelo, através dos quais pode fluir uma corrente eléctrica.

A diferença mais importante entre os dois sistemas reside em que, numa célula, o transporte de carga não é exclusivamente feito por electrões, mas também por iões. Esta descontinuidade no processo de transporte não invalida o estabelecimento de uma analogia entre os sistemas mencionados e, se criteriosa, permite a aplicação a células electroquímicas das leis que regulam a passagem de corrente em circuitos electrónicos, com o fim óbvio de estudar os fenómenos que ocorrem naquelas. Muito em especial, o processo pelo qual se dá a transição entre os dois tipos de transporte de carga (electrónico \rightarrow iónico \rightarrow electrónico), isto é, o mecanismo e a cinética das reacções de eléctrodo.

Para tal é necessário conceber "a priori" os constituintes da célula e a forma como estão associados como se de constituintes de um circuito eléctrico se tratasse. Isto é, os dados deverão ser tratados e interpretados em termos de um *Circuito Eléctrico Equivalente* no seu funcionamento à célula em estudo.

Muitos são os autores que contribuíram para o estabelecimento das componentes do Circuito Equivalente à célula concluindo logo de início que, quando uma célula é percorrida por uma corrente

alternada, esta célula apresenta características reactivas e dissipativas. KOHLRAUSCH [2] considerou que uma célula podia ser representada por um condensador de capacidade C'_s , em série com a resistência R_T do electrólito e dos fios condutores. WIEN [3] evidenciou a existência de uma resistência adicional R_Δ , designada resistência de polarização, pelo que a resistência total apresentada pela célula passaria a ser dada por $R'_s = R_T + R_\Delta$.

Por outro lado verificou-se também que a dupla camada tem um comportamento semelhante ao de um condensador de capacidade C_{dl} , termo este que contribui com um dado valor (em princípio, característico do sistema) para a capacidade série, C'_s . Na sequência, as contribuições mais importantes devem-se a WARBURG [4] e RANDLES [5] e ERSHLER [6], constituindo o trabalho dos dois últimos um desenvolvimento dos cálculos de Warburg. Nestes trabalhos é tida em conta, pela primeira vez, a contribuição do processo farádico para a impedância da célula. Os autores supõem que existe uma substância cuja difusão é o fenómeno que regula o processo global. Esta substância que se trata de H ou H_2 para Warburg e que pode ser um ião metálico nos cálculos ulteriores, difunde na fase líquida e no eléctrodo.

A contribuição do processo farádico para a impedância da célula é tida em linha de conta pela introdução no Circuito Equivalente de um elemento denominado Impedância de Warburg, W , referente aos processos de transporte de massa e difusão e de uma resistência θ , referente ao processo de transferência de carga propriamente dito. Estes elementos estão associados em série, entre si e, no seu conjunto, em paralelo com o elemento representativo da dupla camada.

Para além disto, Randles faz intervir nos cálculos como elementos novos, a velocidade de descarga do ião sobre o eléctrodo e a teoria da sobretensão. O Circuito Equivalente representativo do comportamento eléctrico de uma célula, que contenha os elementos referenciados, designa-se por Circuito Equivalente de Randles. Este circuito não é mais que uma primeira aproximação ao circuito verdadeiramente representativo de um dado sistema, o qual poderá ser constituído por todos os elementos enunciados, mas associados entre si de forma diversa e em número variável.

Nem sempre é possível conhecer à partida qual o CE que melhor retrata o comportamento eléctrico de

uma célula em estudo, caso em que se torna necessário testar os diferentes modelos possíveis seleccionando como melhor aquele que, na sequência dos cálculos, conduz a valores mais correctos.

Em qualquer caso, uma vez admitido um dado circuito equivalente, é possível explicitar a impedância da célula (medida experimentalmente) em função dos parâmetros representativos das componentes que se considera integrarem o Circuito Equivalente e, por sua vez, estes últimos, em função dos parâmetros cinéticos descritivos dos fenómenos em estudo. Pode-se, assim, calcular estes e, finalmente, derivar informação sobre a cinética e mecanismo da reacção de eléctrodo.

O estabelecimento das expressões analíticas que, de uma forma geral ou caso a caso, traduzem a variação da impedância da célula com os parâmetros característicos dos processos de eléctrodo, foi tentado por muitos autores e continua ainda a ser alvo de atenções. De um modo geral, todos os tratamentos têm como base as equações (do Fluxo e da Velocidade Absoluta) da Teoria Cinética das Reacções de Eléctrodo e as Leis da Difusão de Fick, variando essencialmente nas condições limite consideradas e nas hipóteses simplificativas introduzidas por cada autor.

Um dos tratamentos mais gerais e detalhados é o desenvolvido por GRAHAME (1952) na sua "Teoria Matemática da Admitância Farádica" [7]. Este trabalho conserva todo o interesse e actualidade, sendo utilizado como ponto de partida em trabalhos mais recentes — por exemplo, SLUYTERS [8,9] — em que, partindo das deduções de Grahame se tenta simplificar o formalismo matemático envolvido (utilização de hipóteses simplificativas e métodos gráficos) e dar-lhe carácter de maior generalidade.

A análise dos cálculos de Grahame constitui um dos principais objectivos do presente trabalho, razão pela qual lhe dedicaremos a secção seguinte.

2 — TEORIA DE GRAHAME

2.1 — TEORIA GERAL

Grahame, com a sua teoria matemática da Admitância Farádica, pretende obter, a partir de considerações sobre o mecanismo das reacções electroquímicas em estudo, os circuitos eléctricos equivalentes às células em que tais reacções ocorrem, quando percorridas por uma corrente ondulada (corrente

alternada sobreposta à corrente contínua) e, simultaneamente, as expressões que traduzem a variação da impedância da célula com a frequência da corrente. Grahame ocupa-se apenas das propriedades eléctricas de um dos eléctrodos (micro-eléctrodo), o qual é considerado homogéneo sob o ponto de vista físico e químico (ausência de microáreas activas) e é percorrido, portanto, por uma densidade de corrente (tanto c.a. como c.c.) uniforme.

A impedância de uma célula percorrida por uma corrente alternada sinusoidal é, como vimos atrás, função da frequência e da amplitude da corrente alternada e também do estado de polarização do eléctrodo. Pretendendo-se estudar a variação da impedância com a frequência torna-se necessário controlar as outras duas variáveis:

— Tanto teórica como experimentalmente, verifica-se que o valor da impedância da célula tende para um valor limite finito, à medida que a amplitude da corrente imposta tende para zero; assim, trabalha-se com correntes de muito pequena amplitude para as quais a variação da impedância com a amplitude é desprezável, sendo este o único caso passível de tratamento matemático;

— Mediante a utilização de um potenciostato é possível manter constante o potencial do eléctrodo relativamente à solução.

O tratamento matemático desenvolvido por Grahame aplica-se assim apenas a realizações experimentais em que a variação da impedância da célula percorrida por uma corrente contínua a que se sobrepõe uma corrente alternada de muito pequena amplitude é medida em função da frequência desta última, sendo o eléctrodo mantido num estado de polarização constante.

De uma maneira análoga a JAFFÉ [10] considera-se aqui que há duas formas pelas quais a corrente que percorre a célula (c.a. + c.c.) é transportada através da interfase metal-solução:

a) De uma forma contínua resultante da ocorrência de uma reacção de oxidação ou redução. Esta componente da corrente total denomina-se Corrente Farádica e está associada ao processo de transferência de carga através da interfase.

b) De uma forma descontínua resultante da carga e descarga da dupla camada eléctrica que, em primeira aproximação, se comporta como um condensador associado em série com a resistência que representa o comportamento óhmico do electrólito e

dos fios condutores. Esta componente denomina-se Corrente não-Farádica.

Assim, nas condições experimentais mencionadas, a Corrente Farádica i , será composta de uma corrente contínua i_o e de uma corrente sinusoidal a $\text{sen } \omega t$, de amplitude a :

$$i = i_o + a \text{ sen } \omega t \quad (9)$$

e a Corrente não-Farádica, i_{dl} , será, de acordo com a definição, constituída apenas por uma corrente alternada de amplitude e fase não necessariamente iguais às da componente alternada da Corrente Farádica:

$$i_{dl} = b \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (10)$$

A corrente total i_t , que atravessa a interface metal-solução vem, então dada por:

$$i_t = i + i_{dl}$$

sendo a sua componente alternada:

$$i_t - i_o = a \text{ sen } \omega t + b \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (11)$$

Posto que a corrente total é a soma das componentes Farádica e não-Farádica, é conveniente considerar a interfase metal-solução como sendo equivalente a duas impedâncias associadas em paralelo:

a) A impedância da dupla camada (não-Farádica) que pode ser representada simplesmente por uma capacitância não variando com a frequência;

b) A impedância dos processos de transferência de carga (Farádica). Esta é bastante mais complicada (podendo considerar-se como uma admitância "shuntando" a capacidade da dupla camada), sendo o estabelecimento das expressões que dão a sua variação com a frequência, o objectivo do tratamento de Grahame.

Uma vez que a impedância da dupla camada está em paralelo com a impedância farádica, podendo subtrair-se facilmente à impedância total, Grahame ocupa-se apenas da resistência farádica R_s e da capacidade farádica C_s , num circuito equivalente série, pelo que a expressão que correlaciona as componentes capacitiva e resistiva (5), se poderá escrever apenas em termos da componente alternada da corrente farádica:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d(i-i_o)}{dt} R_s + \frac{1}{C_s} (i-i_o)$$

ou, substituindo i e i_o pelas suas expressões:

$$\frac{dE}{dt} = a \omega R_s \cos \omega t + \frac{1}{C_s} a \text{ sen } \omega t \quad (12)$$

Supondo que o potencial pode ser definido em função da corrente i e das concentrações (v_o , w_o , y_o , etc.) das substâncias V , W , Y , etc. em solução na vizinhança da dupla camada electroquímica, tem-se:

$$E = f(i, v_o, w_o, y_o, \text{etc.})$$

donde:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right) \frac{di}{dt} + \left(\frac{\partial E}{\partial w_o} \right) \frac{dw_o}{dt} + \\ &+ \left(\frac{\partial E}{\partial v_o} \right) \frac{dv_o}{dt} + \text{etc.} \\ &= \theta \frac{di}{dt} + \beta \frac{dw_o}{dt} + \gamma \frac{dv_o}{dt} + \text{etc.} \end{aligned} \quad (13)$$

ou, atendendo à expressão (12):

$$\begin{aligned} a \omega R_s \cos \omega t + (a/C_s) \text{ sen } \omega t &= \\ &= \theta \frac{di}{dt} + \beta \frac{dw_o}{dt} + \gamma \frac{dv_o}{dt} + \text{etc.} \end{aligned} \quad (14)$$

Tendo em atenção que $di/dt = a \omega \cos \omega t$ e que os termos dw_o/dt , dv_o/dt , etc. são, no geral, funções com termos em $\cos \omega t$ e $\text{sen } \omega t$, pode escrever-se:

$$R_s = \theta + f_w(\beta, \frac{dw_o}{dt}) + f_v(\gamma, \frac{dv_o}{dt}) + \text{etc.} \quad (15a)$$

$$\frac{1}{C_s} = g_w(\beta, \frac{dw_o}{dt}) + g_v(\gamma, \frac{dv_o}{dt}) + \text{etc.} \quad (15b)$$

em que f_w , f_v , g_w , g_v , etc. são funções referentes às substâncias W , V , etc., respectivamente, do sistema electrolítico em estudo.

Assim, a Impedância Farádica virá dada por uma associação em série de uma resistência θ , e um conjunto de impedâncias cada uma delas característica de uma das substâncias presentes.

Pode calcular-se $\theta = \partial E / \partial i$ a partir de uma teoria qualquer interpretativa da curva de polarização I-V. Fazendo-o particularmente à custa da teoria da sobretensão, tem-se:

$$\vec{i} = n F \omega_1 k_1 \cdot \exp(\alpha n FE/RT)$$

$$e \quad \vec{i} = n F \omega_2 k_2 \cdot \exp[-(1-\alpha) n FE/RT]$$

com

$$i = \vec{i} - \vec{i}$$

$$e \quad \frac{\partial i}{\partial E} = \frac{nF}{RT}(\alpha i + \vec{i})$$

donde, fazendo $i_m = \alpha \vec{i} + (1-\alpha) \vec{i}$, se tira a seguinte expressão para θ :

$$\theta = (RT/nF) i_m \quad (16)$$

O cálculo de cada um dos termos dw_o/dt , dv_o/dt , etc. é feito com base nas equações de difusão apropriadas para descrever o comportamento de cada substância **W**, **V**, etc., presentes no sistema. Deste modo, é conveniente estabelecer uma classificação das substâncias, de acordo com as equações de difusão a que devam obedecer. É a classificação feita por Grahame que adoptaremos na subsecção seguinte.

Antes, porém, convém analisar de que modo as variações de concentração provocadas pelas correntes farádica e não-farádica influenciam a impedância da célula.

i) Influência das variações de concentração provocadas pela corrente não-farádica sobre a impedância não-farádica:

Pode criar-se, graças a este efeito, uma resistência dita de polarização e um aumento da capacidade da dupla camada. Este fenómeno que depende muito do estado de superfície do eléctrodo e da sua natureza é, em geral, desprezível [7]. Há, todavia, que o considerar nas medições de condutividade com eléctrodos de platina [11].

ii) Influência das variações de concentração provocadas pela corrente farádica sobre a impedância não-farádica:

Este efeito é da mesma ordem de grandeza do efeito anterior. Ambos podem ser confundidos no caso de eléctrodos imperfeitamente polarizados.

iii) Influência das variações de concentração provocadas pela corrente não-farádica sobre a impedância farádica:

Este efeito pode tornar-se sensível pelo que será tido em linha de conta nas equações diferenciais a apresentar a seguir.

iv) Influência das variações de concentração provocadas pela corrente farádica sobre a impedância farádica:

Trata-se do efeito primordial de que mais se ocupa Grahame na sua teoria [7].

2.2 — CLASSIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS

2.2.1 — CLASSE I

Substâncias que não sofrem variações de concentração apreciáveis com o tempo e que, consequentemente, não contribuem para alterar o potencial de eléctrodo. Esta classe compreende:

a) As espécies que não participam em reacções electroquímicas. O factor $\partial E/\partial c_o$ (em que c_o é a concentração da espécie em causa, junto do eléctrodo) é, então, muito pequeno pois que a única influência destas espécies é a de diluírem as espécies electroactivas. Além disso, também dc_o/dt é pequeno (ou mesmo nulo) pois que as únicas variações de actividade são feitas por diluição. Os solventes pertencem a este grupo.

b) Substâncias que participam numa reacção mas cuja concentração permanece fixa como sucede, por exemplo, com AgCl à superfície de um eléctrodo de Ag mergulhado numa solução de KCl. Nestes casos, dc_o/dt é igual a zero.

Se na solução electrolítica, apenas existirem substâncias da Classe I, ou elas não são electroactivas e, neste caso, não há corrente nem impedância farádica (θ é infinito) ou, sendo electroactivas, a sua concentração não varia com o tempo. Em qualquer dos casos o termo $(\partial E/\partial c_o) \times dc_o/dt$ é nulo ou, pelo menos, desprezável e a resistência série da célula, R_s (expressão (15a)) é dada apenas pelo valor de θ , uma vez que não estando presentes outras substâncias, todos os outros termos daquela equação são igualmente nulos.

Se, para além de espécies da Classe I estiverem presentes em solução espécies de outras classes, a contribuição destas para a impedância da célula será muito mais significativa que a das da Classe I, mascarando-a completamente.

2.2.2 — CLASSE II

Trata-se de substâncias que sofrem mudanças periódicas de concentração na interface metal-solução como resultado de reacções electroquímicas mas que nem antes nem depois destas participam em reacções químicas.

Para estas substâncias pode determinar-se a concentração em cada instante, fazendo uso das leis de Faraday e das leis de difusão, em particular da segunda lei de Fick:

$$\partial c / \partial t = \epsilon \partial^2 c / \partial x^2 \quad (17)$$

em que c é a concentração da espécie da Classe II a uma distância x do eléctrodo e ϵ é o coeficiente de difusão daquela espécie no meio considerado.

A equação [17] não é aplicável a espécies carregadas (iões) pois que, a não ser na presença de um excesso de electrólito, estas espécies não difundem independentemente umas das outras. Assim, torna-se necessário considerar não os iões por si próprios, mas sim os pares anião-catião, isto é, escrever a equação em função da concentração da espécie neutra, a que cada par dá origem quando se combina.

Está bem de ver que o número de equivalentes, ν , de substância neutra, que em cada instante aparece ou desaparece junto ao eléctrodo é igual ao número de equivalentes do ião (anião ou catião) presente em menor quantidade, sendo este dado, consoante se tratar do catião ou do anião, por:

$$\mu_c + t_c \quad \text{ou} \quad \mu_a - t_a,$$

em que μ é o número de equivalentes da espécie considerada produzido pela passagem de 1 Faraday de corrente através da interfase e t é a fracção de corrente transportada por essa espécie.

Assim, o número de equivalentes da substância neutra será dado por

$$\nu = \pm(\mu_c + t_c) \quad \text{ou} \quad \nu = \pm(\mu_a - t_a),$$

conforme o ião que estiver presente em menor concentração e a fase em que se der a difusão (para x positivo, ν será também positivo e vice-versa). Num dado instante, a concentração da substância neutra da Classe II junto ao eléctrodo, será então dada por:

$$c_0 = \nu \cdot i_t \quad (18)$$

em que i_t é, como vimos, a corrente total (farádica e não-farádica).

A contribuição da corrente não-farádica para c_0 é normalmente muito pequena, podendo desprezar-se. Sobretudo no caso de se trabalhar com um

excesso de electrólito inerte, pois que, nestas condições os números de transporte da espécie considerada tanto na solução como através da dupla camada são praticamente nulos, o que faz com que seja igualmente nulo o termo relativo ao efeito desta corrente, na equação de Fick.

Nestas condições, as contribuições relevantes devem-se apenas à corrente farádica ($i_0 + a \sin \omega t$) e vem para a equação de Fick:

$$-\epsilon \partial c / \partial x = i_0 \nu + a \nu \sin \omega t \quad c/x = 0 \quad (19)$$

Para resolver esta equação torna-se necessário introduzir condições aos limites, por exemplo, definindo um dado estado inicial e fazendo c tender para constante à medida que x tende para infinito. Quaisquer que sejam as condições aos limites impostas, a solução geral da equação é da forma:

$$c = f(x, t) + \left(\frac{a \nu \lambda \epsilon^{-x/\lambda}}{2\epsilon} \right) \left[\sin \left(\omega t - \frac{x}{\lambda} \right) - \cos \left(\omega t - \frac{x}{\lambda} \right) \right] \quad (20)$$

com

$$\lambda = (2\epsilon/\omega)^{1/2}$$

em que a função $f(x, t)$ é a solução da equação (19) no caso limite em que não há componente alternada sobreposta à contínua.

Atingindo-se um dado estado estacionário ou, pelo menos, um estado em que as variações de concentração provocadas pela componente contínua sejam suficientemente lentas comparadas com as provocadas pela componente alternada, pode admitir-se que (pelo menos, em intervalos de tempo representativos), $f(x, t)$ é apenas função de x . Nesse caso, fixando um dado valor de x (p.e., $x=0$), a derivada de $f(x, t)$ anula-se e este termo não contribui em nada para $\partial c / \partial t$:

$$\partial c_0 / \partial t = (a \nu \sqrt{\omega/2\epsilon}) (\sin \omega t + \cos \omega t) \quad (21)$$

com $c_0 = c$ quando $x=0$ e num estado estacionário no que respeita à corrente contínua. Fazendo w_0 na expressão (14) igual a c_0 e tendo em atenção o segundo membro de (21), vem para aquela expressão:

$$\begin{aligned} a \omega R_s \cos \omega t + (a/C_s) \sin \omega t = \\ = \theta a \omega \cos \omega t + \\ + \beta a \nu \sqrt{\omega/2\epsilon} (\sin \omega t + \cos \omega t) + \text{etc.} \end{aligned} \quad (22)$$

Em (22), o 2.º termo do 2.º membro diz respeito portanto, a uma dada substância da Classe II, difundindo numa dada fase. Existindo em solução mais do que uma substância desta classe e/ou podendo cada uma difundir em ambas as fases, haverá que considerar tantos termos análogos ao mencionado, quantas as substâncias presentes e as fases em que cada um puder difundir. Com carácter de generalidade deverá então escrever-se, para as substâncias da Classe II, um somatório de termos e a equação (22), transforma-se em:

$$\begin{aligned} a \omega R_s \cos \omega t + (a/C_s) \sin \omega t = \\ = \theta a \omega \cos \omega t + \\ + \eta a \omega^{1/2} (\sin \omega t + \cos \omega t) + \text{etc.} \end{aligned} \quad (23)$$

em que

$$\eta = \sum_i \beta_i \nu_i / (2\epsilon_i)^{1/2} \quad (24)$$

Caso, em solução, apenas existam substâncias das Classes I e II não haverá na equação (23) outros termos para além dos dois explicitados e pode determinar-se:

$$R_s = \theta + \eta \omega^{-1/2} \quad (25)$$

$$C_s = 1/\eta \omega^{1/2} \quad (26)$$

$$\text{e } R_s \cdot C_s \omega = 1 + \theta C_s \omega \quad (27)$$

No caso de se tratar de uma reacção infinitamente rápida na ausência de controle por difusão ($\theta=0$), e após uma correcção que tenha em linha de conta a capacidade da dupla camada eléctrica, as equações (25), (26) e (27) degeneram respectivamente em:

$$R_s = \eta/\omega^{1/2} \quad (28)$$

$$C_s = 1/\eta \omega^{1/2} \quad (29)$$

$$\text{e } R_s \cdot C_s \omega = 1, \quad (30)$$

tendo sido estas as conclusões a que WARBURG chegou [4].

A variação da resistência e da capacidade série com a frequência, que as equações anteriores traduzem, não pode ser descrita no circuito equivalente da célula por um simples conjunto de resistências e condensadores associados em série e/ou paralelo. Para representar este comportamento introduz-se naquele circuito um elemento novo, cuja impedância se pode determinar fazendo $\theta=0$ e vale η . Em

reconhecimento pelo trabalho pioneiro de Warburg este elemento é denominado Impedância de Warburg e representa-se pelo símbolo: — W —.

Para determinar quantitativamente o valor da impedância de Warburg η , torna-se necessário avaliar primeiro os diferentes β_i (expressão 24), o que se pode fazer recorrendo à teoria da sobretensão e fazendo uso do já calculado valor de θ (expressão 16):

$$\begin{aligned} \beta_i = \frac{\partial E}{\partial w_i} &= - \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{w_i} \cdot \left(\frac{\partial i}{\partial w_i} \right)_E = \\ &= - \theta \left(\frac{\partial i}{\partial w_i} \right)_E \end{aligned}$$

Donde:

$$\begin{aligned} \beta_i &= -\theta \vec{i} / w_i \\ \beta_i &= (-RT/nF w_i) (\vec{i} / i_m) \end{aligned} \quad (31)$$

Em suma, se no sistema estiverem presentes apenas substâncias das Classes I e II e a corrente não-farádica for desprezável em relação á farádica (ou na presença de um excesso de electrólito inerte), o sistema global pode ser representado pelo Circuito Equivalente que se apresenta na fig. 2, em que C_{dl} é a capacidade da dupla camada, R_{sol} é a resistência da solução, θ é a resistência de transferência de carga e W é a impedância de Warburg, definida no texto pelas equações (25), (26) e (27).

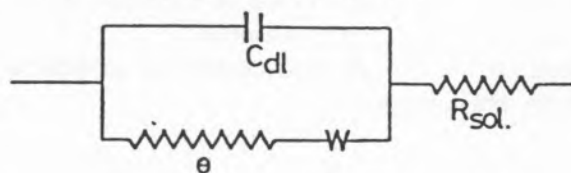


Fig. 2

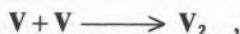
Circuito equivalente para um sistema contendo substâncias das Classes I e II [7]

2.2.3 — CLASSE III

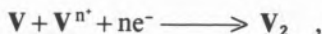
Compreende as substâncias que sofrem mudanças periódicas de concentração em consequência de reacções electroquímicas e que se recombina na interfase por uma reacção de 2.ª ordem, sem difundirem apreciavelmente em qualquer das fases em presença. Isto é, pertencem a esta classe substâncias tais que, uma vez formadas por via electroquímica (Descarga Primária), segundo uma reacção do tipo:



reagem posteriormente entre si, ou por via química — Reacção de Combinação:



ou por via electroquímica — Descarga Secundária:



dando origem em última instância, a uma espécie V_2 que é um dímero da espécie inicial, V .

A equação diferencial que traduz as variações da concentração v_o da espécie V , junto ao eléctrodo é, então:

$$dv_o/dt = m(i_o + a \sin \omega t) - (1-m)(i_o + a \sin \omega t) - k v_o^2$$

em que m é a fracção de corrente transportada pela reacção de Descarga Primária, $(1-m)$, é a fracção de corrente transportada pela reacção de Descarga Secundária e k é a constante de velocidade da Reacção de Combinação.

Por rearranjo de termos obtém-se:

$$dv_o/dt = (2m-1)i_o + (2m-1)(a \sin \omega t) - k v_o^2 \quad (32)$$

Em regime estacionário, a solução da equação (32) é do tipo:

$$v_o = v_a + A \sin \omega t + B \cos \omega t \quad (33)$$

em que v_a é a concentração da espécie V num estado estacionário.

Derivando (33) em ordem ao tempo e comparando a equação que se obtém com a equação (32), podem determinar-se os coeficientes genéricos A e B . Tem-se:

$$dv_o/dt = A \omega \cos \omega t - B \omega \sin \omega t \quad (34)$$

com

$$A = \frac{a(2m-1)(2v_a k)}{(2v_a k)^2 + \omega^2}$$

e

$$B = \frac{-a(2m-1)\omega}{(2v_a k)^2 + \omega^2}$$

Substituindo (34) e (23) em (14) e igualando os termos em $\sin \omega t$ e em $\cos \omega t$, vem, para um sistema em que estejam presentes substâncias das Classes I, II e III:

$$R_s = \theta + \eta/\sqrt{\omega} + \gamma \frac{(2m-1)(2v_a k)}{(2v_a k)^2 + \omega^2} \quad (35)$$

$$e \quad 1/C_s = \eta/\sqrt{\omega} + \gamma \frac{(2m-1)\omega^2}{(2v_a k)^2 + \omega^2} \quad (36)$$

Fazendo $(2m-1) = g$, $2v_a k = G$ e $\gamma g = J$, vem para as expressões anteriores;

$$R_s = \theta + \eta/\sqrt{\omega} + \gamma g G / (G^2 + \omega^2) \quad (37)$$

$$e \quad 1/C_s = \eta/\sqrt{\omega} + \gamma g \omega^2 / (G^2 + \omega^2) \quad (38)$$

O último termo de cada uma das expressões (37) e (38) traduz o comportamento eléctrico das substâncias da Classe III. No circuito equivalente do sistema global este comportamento pode ser representado por um elemento constituído por uma resistência de valor J/G , ligada em paralelo com um condensador de valor $1/J$, estando o conjunto em série com a impedância de Warburg e a resistência de transferência de carga.

Na fig. 3 representa-se um circuito equivalente para um sistema contendo substâncias das classes até aqui consideradas.

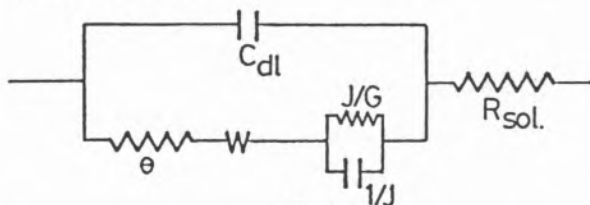


Fig. 3

Circuito equivalente para um sistema contendo substâncias das Classes I, II e III [7]

2.2.4 — CLASSE IV

Trata-se de substâncias que obedecem simultaneamente às características das da Classe II e das da Classe III. Isto é, que para além de poderem difundir em uma ou ambas as fases podem igualmente sofrer uma reacção de recombinação na interfase. Digamos que se trata de um caso mais geral que o da Classe III.

Obviamente, as variações de concentração de uma espécie V , pertencente a esta classe poderão ser determinadas fazendo uso das equações usadas para

as substâncias da Classe II e da Classe III. Isto é, da 2.^a Lei de Fick;

$$\partial v / \partial t = \epsilon \partial^2 v / \partial x^2 \quad (39)$$

e da 1.^a Lei de Fick escrita tendo em atenção a condição expressa pela equação (32), definida para as substâncias da Classe III:

$$-\epsilon \partial v_0 / \partial x = i_0 g + a g \sin \omega t - k v_0^2 \quad (40)$$

em que v_0 é a concentração da espécie V para $x=0$. Por um raciocínio análogo ao usado na resolução da equação (32) e impondo como condição aos limites ser $v \rightarrow 0$ quando $x \rightarrow \infty$, obtém-se $\partial v_0 / \partial t$, em função da frequência ω da corrente:

$$\begin{aligned} \partial v_0 / \partial t = (g a M / \lambda) [\cos (\omega t + \phi) + \\ + \sin (\omega t + \phi)] \end{aligned} \quad (41)$$

em que o valor das constantes se obtém comparando (39) com a derivada da sua solução geral:

$$\phi = \arctan [S / (1 + S)]$$

$$M = 1 / (1 + 2S + 2S^2)^{1/2}$$

$$S = \lambda k v_0 / \epsilon = k v_0 (2 / \omega \epsilon)^{1/2}$$

e os outros símbolos têm o significado já indicado atrás.

Substituindo (41) e (23) em (14) obtém-se finalmente:

$$\begin{aligned} R_s = \theta + \eta \sqrt{\omega} + \\ + (g \gamma \lambda M / 2 \epsilon) (\cos \phi + \sin \phi) \end{aligned} \quad (42)$$

$$e \quad 1 / C_s = \eta \sqrt{\omega} + (g \gamma M / \lambda) (\cos \phi - \sin \phi) \quad (43)$$

(42) e (43) dão a variação da resistência e da capacidade série com a frequência da corrente para um sistema que contém substâncias das Classes I, II e IV. A impedância resultante da contribuição das substâncias desta última classe é então definida por uma resistência série, dada em valor pelo último termo da equação (42) e por uma capacidade série, dada pelo último termo da equação (43). Se considerarmos em vez do circuito-série, um circuito em paralelo aquelas expressões simplificam-se e obtém-se:

$$R_p^{IV} = \sqrt{2} \gamma g / \sqrt{\epsilon \omega} (1 + 2S) \quad (44)$$

$$e \quad C_p^{IV} = (1 / \gamma g) \sqrt{\epsilon / 2 \omega} \quad (45)$$

O comportamento das substâncias da Classe IV, que origina a impedância definida pelas expressões (44) e (45) é representado no circuito equivalente à semelhança do que se fez para as substâncias da Classe III, por um novo símbolo (fig. 4): — IV —.

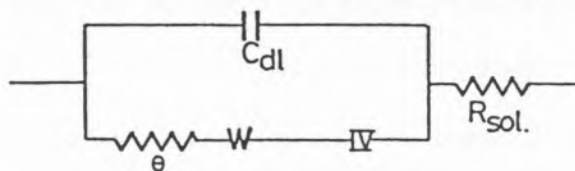


Fig. 4

Circuito equivalente para um sistema contendo substâncias das Classes I, II e IV

Note-se que, também neste caso, é válido desprezar os efeitos da corrente não-farádica como se fez para as substâncias da Classe II pois que, não só estes são irrelevantes na presença de um excesso de electrólito inerte, como também só se fazem sentir se a substância da Classe IV difundir na fase líquida antes de se recombinar, o que é um caso pouco provável. A difusão ocorre, antes, na fase metálica como é por exemplo, o caso do H que difunde na superfície metálica antes de se dar a reacção de recombinação de que resulta o H_2 .

2.2.5 — CLASSE V

Compreende as substâncias electroactivas que estão presentes em solução em resultado de uma reacção química lenta que precede a reacção electroquímica, estando os produtos e reagentes da primeira em equilíbrio, na ausência de corrente eléctrica.

Este caso foi estudado por GERISCHER [12] anteriormente a Grahame ter desenvolvido a sua teoria e este autor não faz mais que rearranjar as expressões obtidas pelo primeiro, dando-lhes uma forma mais condensada:

$$\begin{aligned} R_s^V = \frac{RT}{n^2 F^2 Q} \frac{1}{(o c_1 + q_o c) \sqrt{\Delta \omega}} \times \\ \times \left[\frac{q}{\sqrt{2}} + \frac{o c_1}{o c} \frac{1}{[(2(a^2 + 1)(\sqrt{a^2 + 1} - a)]^{1/2}} \right] \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} 1 / C_s^V \omega = \frac{RT}{n^2 F^2 Q} \frac{1}{(o c_1 + q_o c) \sqrt{D \omega}} \times \\ \times \left\{ \frac{q}{\sqrt{2}} + \frac{o c_1}{o c} \left[\frac{\sqrt{a^2 + 1} - a}{2(a^2 + 1)} \right]^{1/2} \right\} \end{aligned} \quad (47)$$

A contribuição das substâncias da Classe V para a impedância total é assim definida pelas expressões (46) e (47) e o circuito equivalente para um sistema que contenha substâncias das Classes I, II e V será análogo ao da fig. 4, com excepção do elemento ressaltante ao comportamento eléctrico destas últimas que se poderá designar pelo símbolo — V —, em vez do utilizado para as substâncias da Classe IV.

2.2.6 — CLASSE VI

Esta classe abrange substâncias como os óxidos ou filmes metálicos, que aparecem em muito pequena quantidade para terem propriedades químicas ou termodinâmicas análogas às dessas substâncias quando existentes no seio da solução. É preciso excluir desta classe as substâncias cuja duração de vida na interfase é muito curta, porque para estas substâncias a corrente depende também de dE/dt : estas constituem a dupla camada electroquímica contribuindo para a passagem da corrente não-farádica.

Se a concentração na interfase da substância Y desta classe é y, tem-se $y = \int i dt$ e

$$dy/dt = i_0 + a \sin \omega t \approx a \sin \omega t \quad (48)$$

pois que i_0 não tem componente de frequência $\omega/2\pi$ e, como tal, não contribui para a impedância. Então, a impedância característica associada à presença duma substância da Classe VI é tal que:

$$1/C_s^{VI} = \partial E / \partial y \quad (49)$$

$$e \quad R_s^{VI} = 0 \quad (50)$$

isto é, trata-se de uma capacidade pura.

Em tudo o que se disse acima é preciso considerar que a resistência à passagem da corrente contínua é indeterminada, mas não nula ou infinita; ela é finita mas as equações estabelecidas não permitem defini-la.

2.2.7 — OUTRA CLASSE POSSÍVEL

Uma classe que julgamos poder acrescentar à divisão proposta por Grahame é a constituída por substâncias que se comportam precisamente duma forma inversa daquelas que fazem parte da Classe V, quer dizer, a substância presente na interfase, difunde numa das fases e é eliminada por uma reacção de precipitação ou complexação. É o caso, por

exemplo, do polimento do níquel pelos banhos de percloratos [13,14] ou do cobre pelo ácido fosfórico [15-17]. No caso do níquel, os iões arrancados à fase metálica difundem na solução e aí precipitam na presença dos iões ClO_4^- . No caso do cobre forma-se um complexo viscoso que não se mistura com a solução electrolítica e, em vez disso, se deposita no fundo da célula de electrolise que contém a solução. É possível portanto e em primeira aproximação, que logo que um estado estacionário seja atingido, se lhe possam aplicar cálculos análogos aos deduzidos por Grahame.

Na secção seguinte, com que se conclui o presente trabalho, estabelece-se a relação formal entre a impedância de uma célula electrolítica e a curva corrente-tensão para o caso de uma reacção electroquímica seguida de uma reacção de precipitação, em analogia com o que sucede no polimento electrolítico que constitui uma relevante aplicação da electroquímica moderna [18].

3 — RELAÇÃO FORMAL ENTRE A IMPEDÂNCIA E A CURVA DE SOBRETENSÃO

É intuitivo que a curva de sobretensão de um dado sistema, deverá estar estreitamente relacionada com as medidas de Impedância realizadas para o mesmo sistema. Em particular, se a partir dos valores de R_s e C_s medidos experimentalmente, fazendo variar a tensão de eléctrodo E, se obtiverem (por exemplo, por um método gráfico) os correspondentes valores da resistência de transferência de carga, θ , é de esperar que a função que correlaciona θ e E apresente tantos pontos de inflexão quantos os da curva de sobretensão. A variação de θ com a tensão aplicada em cada ensaio poderá assim permitir detectar as alterações sofridas pelas reacções de eléctrodo. Com efeito, pontos singulares existentes na curva de sobretensão $I = f_1(E)$, deverão ter o seu equivalente na curva $\theta = f_2(E)$ para o mesmo sistema pois que, admitindo que as funções genéricas f_1 e f_2 são contínuas e deriváveis em todo o seu domínio e é $V = E + cte$, tem-se:

$$V = f_2^{-1}(I)$$

e, conseqüentemente:

$$\theta = f_1[f_2^{-1}(I)]$$

Por derivação obtém-se:

$$\frac{d\theta}{dI} = \frac{d\theta}{dV} \times \frac{dV}{dI}$$

donde:

$$\frac{d\theta}{dV} = \frac{d\theta}{dI} \times 1/(dV/dI)$$

ou

$$\frac{d\theta}{dV} = \frac{d\theta}{dI} \times \frac{dI}{dV}$$

Donde, poder-se concluir que se $I = f(V)$ apresenta um ponto singular (derivada nula), $d\theta/dV$ deverá igualmente apresentá-lo pois que a sua derivada devém igualmente nula.

Em particular, se admitirmos que é válida para todo o domínio das variáveis a função dada por Gra-hame (expressão (13)):

$$\theta = \frac{\partial E}{\partial i}$$

ter-se-á:

$$\frac{\partial \theta}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right) = - \frac{\partial^2 I / \partial V^2}{(\partial I / \partial V)^2} \quad (51)$$

termo este que muda de sinal com a curvatura da função $I = f(V)$.

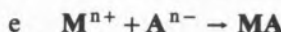
Quando a curvatura passa de um valor negativo para um valor positivo como no ponto P da fig. 1, θ em função de E , deverá apresentar uma descontinuidade num ponto de ordenada muito próxima da de P (é preciso ter em conta uma correcção devida às impedâncias de Warburg, etc.), caracterizando assim aquele ponto.

A explicação não faz, evidentemente, intervir o mecanismo electroquímico do fenómeno. Permite, todavia, uma vez porposta uma teoria explicativa deste mecanismo, bem como estabelecida uma equação da curva corrente-tensão, deduzir automaticamente as variações de R_s em função de V .

* * *

Uma vez estabelecida a relação formal entre a impedância e a curva corrente-tensão, tente-se então exemplificar como é possível ligar θ e, por conseguinte, a impedância da célula a um processo de electropolimento mostrando mais especificamente como se correlacionam as variações de θ com a quantidade de água atmosférica absorvida pelos

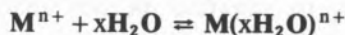
banhos de polimento electrolítico, fenómeno que, como se sabe, ocorre usualmente neste banhos [13,19]. Com esse fim, vamo-nos inspirar na teoria clássica das curvas corrente-tensão [1], fazendo intervir a complexação ou a precipitação do anião e do catião como sucede no polimento electrolítico. Suponha-se então que, durante a electrólise, se pas-sam as seguintes reacções num dos eléctrodos (o de trabalho) de área unitária:



em que M é a fase metálica, M^{n+} o catião, A^{n-} o anião e MA o complexo ou precipitado. O produto de solubilidade, K_s , define-se por:

$$[M^{n+}] [A^{n-}] = K_s \quad (52)$$

Para o catião que, provavelmente estará hidratado, poder-se-á escrever:



a que se aplica a relação simplificada da lei de acção de massas,

$$[M^{n+}] [H_2O]^x = K_h \quad (53)$$

A lei de difusão de Fick aplicada à difusão do anião e do catião através da camada de difusão, permite escrever:

$$\begin{aligned} \frac{i}{nF} &= k'_d([M_{el}^{n+}] - [M^{n+}]) + \\ &+ k_d([A^{n-}] - [A_{el}^{n-}]) \end{aligned} \quad (54)$$

em que i é a densidade de corrente que atravessa o eléctrodo, ($i_{dl} = 0$), $[M^{n+}]$ e $[A^{n+}]$ são as concentrações do catião e do anião no seio do banho electrolítico, $[M_{el}^{n+}]$ e $[A_{el}^{n-}]$ são as concentrações do catião e do anião na camada adjacente à superfície do eléctrodo e k'_d e k_d são as constantes de difusão do catião e do anião, respectivamente.

Fazendo uso da expressão (52) e tendo em atenção que, na generalidade dos casos, se tem $K_s/[A^{n-}] \ll [A^{n-}]$, pode simplificar-se a expressão anterior:

$$\frac{i}{nF} = k_d[A^{n-}] + k'_d[M_{el}^{n+}] - \frac{k_d K_s}{[M_{el}^{n+}]} \quad (55)$$

Como se sabe, a densidade de corrente i , é a soma de duas densidades de corrente parciais, uma anódica e outra catódica:

$$i = i_a - i_c = knF \exp(\beta nFE/RT) - k' nF [M_{el}^{n+}] \exp(-\alpha nFE/RT) \quad (56)$$

em que α e β têm a significação clássica. Se, devido à grande reversibilidade do sistema, se puder desprezar i relativamente a i_a , tem-se:

$$[M_{el}^{n+}] = \frac{k}{k'} \exp[(\alpha + \beta) nFE/RT] = \exp[(\alpha + \beta) nFE/RT] = \mu \quad (57)$$

quando $k = k'$, o que sucede desde que a origem dos potenciais coincida com o potencial do eléctrodo em equilíbrio. Então:

$$i = nF\{k_d[A^{n-}] + k'_d\mu - k_dK_s/\mu\} \quad (58)$$

O ponto P representado na fig. 1, corresponde a um valor $\mu^2 = k_dK_s/k'_d$, isto é, a um potencial E_p , tal que:

$$E_p = \frac{RT}{2nF(\alpha + \beta)} \ln \frac{K_s k_d}{k'_d} \quad (59)$$

resultando para θ a expressão:

$$\theta = \frac{\partial E}{\partial i} = \frac{RT}{(\alpha + \beta) n^2 F^2} \times \frac{\mu}{k'_d \mu^2 + k_d K_s} \quad (60)$$

Notando, agora, que se o banho de electrólise é pobre em água K_s deverá crescer com o teor de água livre presente [13,20] e poderá escrever-se, a fim de fixar ideias, o seguinte:

$$K_s = K_s^0 + \lambda[H_2O] \quad c/\lambda > 0 \\ \approx K_s^0 \frac{\lambda K_h}{[M^{n+}]}$$

Nestas condições, θ passa a ser uma função crescente da quantidade de iões não hidratados presentes e uma função decrescente da quantidade de água livre, nos limites da camada iónica e do seio do banho electrolítico. Por conseguinte, as variações de θ reflectirão, em particular, a composição aquosa das regiões anódicas e, mais especificamente, a estrutura estática da camada adjacente aos eléctrodos. Em suma, partindo-se dos cálculos de Grahame, vê-se como se pode correlacionar qualquer ponto

de inflexão da curva I-V com um ponto de descontinuidade da impedância da célula electrolítica. Vê-se ainda, para o caso específico aqui considerado, como se pode exprimir uma relação formal entre a impedância e o teor em água existente na vizinhança dos eléctrodos, o qual, como é óbvio, depende dos processos electroquímicos que neles ocorrem.

Recebido 18.Fevereiro.1983

REFERÊNCIAS

- [1] J. O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York (1970).
- [2] F. KOHLRAUSCH, *Pogg. Ann.*, **148**, 143 (1873); *Jubelband*, 290 (1874).
- [3] M. WIEN, *Ann. Physik u. Chem.*, **58**, 37 (1896).
- [4] E. WARBURG, *Ann. Physik u. Chem.*, **67**, 493 (1899); **6**, 125 (1901).
- [5] J.E.B. RANDES, *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 11 (1947).
- [6] B. ERSHLER, *Disc. Faraday Soc.*, **1**, 269 (1947); *J. Phys. Chem. U.S.R.R.*, **22**, 683 (1948).
- [7] D.C. GRAHAME, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 370C (1952); *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 301 (1946).
- [8] B. TIMMER, M. SLUYTERS-REHBACH, J.H. SLUYTERS, *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 169 (1967).
- [9] M. SLUYTERS-REHBACH, J.H. SLUYTERS, «Sine Wave Methods in the Study of Electrode Processes» in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 4, pág. 1, Ed. Allen J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York (1970).
- [10] H. CHANG, G. JAFFÉ, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1071 (1952).
- [11] G. JONES, D.M. BOLLINGER, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 280 (1935).
- [12] H. GERISCHER, *Z. Physik. Chem.*, **198**, 286 (1951).
- [13] P. BROUILLET, I. EPELBOIN, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **238**, 562 (1953); **239**, 1795 (1954).
- [14] P. BROUILLET, I. EPELBOIN, M. FROMENT, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **239**, 1795 (1954).
- [15] J. EDWARDS, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 223C (1953).
- [16] D. LAFORGUE-KANTZNER, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **233**, 547 (1951).
- [17] P.A. JACQUET, *Metal Finishing*, **47**, 48 (1949).
- [18] A. KUHN, «Industrial Electrochemical Processes», Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1971).
- [19] W.J. MCG. TEGART, «Electrolytic and Chemical Polishing of Metals», Pergamon, Oxford, 2nd ed. (1959).
- [20] J. BADOZ-LAMBLING, *Bull. Soc. Chim.*, n° 3, 370 (1954).

ABSTRACT

Application of the Grahame's Mathematical Theory of the Faradaic Admittance to the Phenomenon of AC Electrolysis
With the present work it is intended to analyse the theory of the faradaic admittance, developed by Grahame, showing its applicability to electrolytic solutions. Finally it is established the formal relationship between faradaic impedance and the current-potential plot in case a precipitation or complex formation process follows the electrochemical reaction, exemplifying how the Grahame equations can be used to obtain important information regarding electrode kinetics.