

TESE DE MESTRADO

" EFEITO MIRAGEM APLICADO A ELETROQUIMICA "

AUTOR: JOSE MAURICIO ROSOLEN X

ORIENTADOR: PROF. DR. FRANCO DECKER

*Este exemplar corresponde a redação
final da Tese defendida pelo aluno
e aprovada pela comissão julgadora.*

Franco Decker

27.910992

INSTITUTO DE FISICA GLEB WATAGHIN

(31 de julho de 1991)

Resumo

Nesta tese nós apresentamos aspectos teóricos e experimentais da técnica Miragem aplicada à eletroquímica. Nós mostramos como o efeito Miragem pode ser utilizado para medidas calorimétricas e refratométricas nos eletrólitos, discutindo os efeitos térmicos Peltier e Joule e as variações dinâmicas dos perfis de concentração existentes nos eletrólitos. A partir dos resultados é possível, através de modelos, deduzir os coeficientes de difusão das espécies iônicas, a potência térmica envolvida durante uma reação eletroquímica, e a contribuição do eletrólito suporte no índice de refração do eletrólito.

Abstract

In this thesis we present theoretical and experimental aspects of the Mirage technique applied to electrochemistry. We have shown how the Mirage effect can be used for calorimetric and refratometric measurements in the electrolyte, discussing the thermal Peltier and Joule effects and the dynamic variations of the concentration profiles in the electrolyte. Starting from the results it is possible, with the use of models, to deduce the diffusion coefficients of the ionic species, the power involved during an electrochemical reaction and the contribution of the support electrolyte to the electrolyte refraction index.

dos meus pais

Agradecimentos

Gostaria de agradecer as pessoas que de forma direta ou indireta colaboraram para que este trabalho fosse realizado. Particularmente a prof^a Annette Gorenstein, a Carla, ao prof^o Roberto e a Suzana Torresi e aos amigos Charles e Eric.

Em especial eu gostaria de agradecer o carinho e a atenção que a prof^a Maristella Decker dedicou às discussões e ao desenvolvimento desta tese. Meu respeito e consideração ao amigo Franco que me orientou neste trabalho.

Finalmente meu agradecimento e gratidão a Nadia que sempre esteve do meu lado com seu companheirismo e dedicação.

LISTA DE SÍMBOLOS

a_i	: atividade química
C_a^b	: concentração no interior ("bulk") dissociada na solução
C_i , C_{ion}	: concentração iônica da espécie i
C_{ea}	: concentração do eletrólito ativo
C_{ar} e C_{ap}	: concentração do eletrólito reagente e produto
C_{es}	: concentração do eletrólito suporte
C_{jp} e C_{jr}	: concentração da espécie iônica produto e reagente
D_{ion} e D_{th}	: coeficiente de difusão iônico e difusividade térmica
D_{jr} e D_{jp}	: coeficiente de difusão iônico do ions reagente e produto
δ	: diferença de potencial entre eletrodo de trabalho e referência
e	: carga do elétron = $1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$
F	: constante de Faraday = $9.64853 \times 10^4 \text{ C/equiv}$
f	: fator de Stokes
h	: espessura do meio
i	: densidade de corrente
$\vec{J}$	: fluxo
K_a	: condutividade térmica do meio
k	: constante de Boltzman = $1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
l	: comprimento de interação entre o feixe e o meio
m_i	: mobilidade iônica
n	: índice de refração do meio sem perturbação
n	: índice de refração do meio
n_e	: número de elétrons na reação
P	: potência térmica gerada ou consumida na interface por unidade de área
r	: raio iônico
R	: constante dos gases = 8.31451 J/K
R	: pseudo-resistências
SCE	: eletrodo de calomel saturado
T	: temperatura absoluta
t	: tempo
t_i	: número de transporte ou de transferência
$\vec{v}_i$	: velocidade de um elemento de volume na solução

x	: distância da superfície do eletrodo ao centro do feixe
z_i	: carga da espécie iônica i
α	: fração da potência térmica envolvida no eletrólito
β	: coeficiente de absorção
δ	: espessura da camada difusional
ϕ	: fase entre sinal e perturbação
η	: viscosidade do meio
Ψ	: ângulo total de deflexão do feixe
Ψ_{ion}	: ângulo de deflexão devido à contribuição iônica do eletrólito
Ψ_{es}	: ângulo de deflexão devido à contribuição iônica do eletrólito suporte
Ψ_{th}	: ângulo de deflexão devido à contribuição térmica
λ_0	: comprimento de onda reduzido (ondas harmônicas de mesma frequência propagando no vácuo)
Λ	: comprimento de onda reduzido (ondas harmônicas de mesma frequência propagando no vácuo)
λ_0	: condutividade em diluição infinita
ν	: fator estequiométrico
π	: 3.141592654
ρ	: densidade do meio
σ	: calor específico
τ	: tempo de transição da reação eletroquímica
ξ	: raiz quadrada da razão entre os coefs. de difusão da espécie iônica reagente e do produto solúvel ($\xi = (D_{jr}/D_{jp})^{1/2}$)

Algumas unidades e conversões de interesse

ângulo de deflexão	= (radianos)
concentração das soluções	= (mol / dm ³)
coeficientes de difusão	= (cm ² . s ⁻¹)
comprimento de interação	= (cm)
calor específico	= (J . g ⁻¹ . °C ⁻¹)

diferença de potencial	= (V)
densidade de corrente	= (A . cm ⁻²)
densidade	= (g / cm ³)
potência térmica	= (W / cm ²)
tempo	= (segundos)
condutividade térmica	= (J / cm s °C)

Ampère = Coulomb / sec	Faraday = Coulomb / Volt	Joule = New-m
cal = 4.184J	Watt = Joule / sec	Volt = Joule / Coul
F/RT = 38.92 V ⁻¹	1eu = 4.18 J/ K mol	

LISTA DE FIGURAS

FIGURAS.....	pagina
2.1.1 (geometria para o desvio do feixe).....	13
2.1.2 (relação entre o spot do feixe e l).....	14
2.1.3 (frentes de onda no eletrólito não-homogêneo).....	17
2.2.4 (perfis de concentração no estado estacionário).....	30
2.2.5 (simulação para a deflexão miragem em diferentes supor- tes).....	45
3.2.1 (feixe de prova na frente o eletrodo).....	48
3.2.2a (esquematisação da montagem experimental).....	49
3.2.2b (foto da montagem experimental).....	49
3.2.3 (esquema de um feixe laser focado).....	50
3.2.4 (cuba utilizada na célula eletroquímica).....	51
3.2.5 (eletrodo de trabalho).....	52
3.2.6 (refração do raio nas janelas da cuba).....	53
3.3.1 (configuração utilizada na varredura de frequência)...55	
3.3.2 (configuração utilizada na medida do efeito Peltier)..56	
3.3.3 (configuração de um experimento PDS ou fotoeletroquimi- co).....	57
3.3.4 (configuração utilizada nos pulsos).....	58
4.1.1 ($\ln Sm \times \sqrt{f}$ para o ferri-ferrocianeto na frente e atrás do eletrodo).....	62
4.1.2 ($\ln Sm \times \sqrt{f}$ para o hidrogênio num eletrodo de Pd).....	63
4.1.3 ($\ln Sm \times \sqrt{f}$ para a deposição-dissolução de Cu).....	63
4.1.4 ($\ln Sm \times \sqrt{f}$ para o ferri-ferrocianeto).....	64
4.1.5 ($ Sm \times$ posição do feixe para o ferri-ferrocianeto).....	66

4.1.6 (Sm $\times$ I _{dc} em várias amplitudes AC para o ferri-ferrocianeto atrás do eletrodo "Peltier").....	69
4.2.1a (pulso galv./catódico na reação de Cu com suporte)...	73
4.2.1b (pulso galv./catódico na reação de Cu sem suporte)...	73
4.2.2 (pulso poten./catódico na reação de Cu com suporte)...	74
4.2.3 (pulso gavanost./anódico Pd em KOH).....	74
4.2.4 (pulso gavanost./anódico Pd em H ₂ SO ₄).....	75
4.2.5A e B (pulsos galv./anódico e catódico ferro-ferricianeto com suporte).....	75
4.2.6A e B (pulsos poten./anódico e catódico ferro-ferricianeto com suporte).....	76
4.2.7 (deflectograma para o ferro-ferricianeto em KOH acompanhado de voltametria).....	80
4.2.8 (deflectograma para Pd em KOH acompanhado de voltametria).....	82
4.2.9 (deflectograma para Pd em KOH acompanhado de coulometria).....	82
4.2.10 (deflectograma para Pd em H ₂ SO ₄ acompanhado de voltametria).....	83
4.2.11 (deflectograma para Pd em H ₂ SO ₄ acompanhado de coulometria).....	83
4.2.12 (deflectograma para Ni(OH) ₂ em KOH acompanhado de voltametria).....	84
4.2.13 (deflectograma para Ni(OH) ₂ em KOH acompanhado de coulometria).....	84

ÍNDICE

INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I.....	4
1.1 Revisão bibliográfica.....	5
CAPÍTULO II.....	10
2.1 Expressão para o desvio do feixe.....	12
2.2 Transporte iônico nos eletrólitos.....	17
2.3 Perfis de concentração transientes.....	21
A) Difusão durante transientes galvanostáticos.....	22
B) Difusão durante transientes potencioestáticos.....	24
2.4 Perfis de concentração estacionários.....	26
A) corrente constante sem eletrólito suporte.....	26
B) corrente constante com eletrólito suporte.....	27
C) corrente alternada com eletrólitos suporte.....	31
2.5 Transporte térmicos no eletrólito.....	33
2.6 Efeitos térmicos nas reações eletroquímicas.....	34
2.7 Perfis de temperatura.....	38
A) com corrente constante.....	39
B) com corrente AC.....	40
C) com potencial constante.....	41
2.8 Desvio do feixe de prova devido a gradientes de temperatura e de concentração.....	42
CAPÍTULO III.....	48
3.1 Procedimento básico usado nos experimentos.....	47
3.2 Considerações gerais sobre a montagem experimental.....	48
A) geometria do feixe de prova e alinhamento.....	50

B) determinação experimental do ângulo de deflexão.....	53
3.3 Tipos de experimentos e configurações dos equipamentos..	54
A) experimentos AC.....	54
B) experimentos DC.....	58
CAPÍTULO IV.....	60
4.1 Experimentos AC.....	61
A) sinal miragem em função da frequência.....	61
B) determinação do coeficiente Peltier.....	68
4.2 Experimentos DC.....	72
A) sinal miragem em pulsos galvanostáticos e potenciostáti- cos.....	72
B) sinal miragem acompanhando voltametrias.....	79
CONCLUSÕES.....	86
APÊNDICE A (GRADIENTES DO ÍNDICE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO)..	91
APÊNDICE B (GRADIENTES DO ÍNDICE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA)..	92
APÊNDICE C (MOBILIDADE E COEFICIENTES DE DIFUSÃO).....	94
APÊNDICE D (RELAÇÕES TERMODINÂMICAS).....	95
APÊNDICE E (EQUAÇÕES E SIMULAÇÕES).....	96
QUADRO DE EXPERIMENTOS.....	111
REFERÊNCIAS.....	115

INTRODUÇÃO

Neste trabalho nós apresentamos um estudo da técnica do " Efeito Miragem " aplicado à eletroquímica utilizando uma montagem experimental na qual o desvio de um feixe de prova laser é medido.

As características não perturbativas da técnica, a medida in-situ de efeitos dinâmicos, a aplicabilidade a qualquer tipo de eletrodo plano e o tratamento do desvio do feixe por um modelo semiquantitativo simples, são fatores que nos motivaram no desenvolvimento deste trabalho.

Com o objetivo de criar um embasamento conceitual para a técnica " Miragem " na eletroquímica nós fizemos nesta tese uso da óptica dos raios para o estudo do desvio do feixe e de um tratamento difusional para as variações de temperatura e de concentração perto do eletrodo.

Desta forma nós encontramos nesta tese os conceitos que permitem entender o motivo pelo qual o feixe de prova deflete e os mecanismos de transportes de íons e de calor nos eletrólitos. Estudamos as condições que permitem o desenvolvimento de um modelo semiquantitativo, capaz de expressar a deflexão do feixe em termos da mudança do índice de refração com a concentração e a temperatura do eletrólito. Aspectos experimentais como a medida do desvio do feixe laser em função da condição do eletrodo (galvanostática ou potencioestática) são também discutidos detalhadamente, mostrando as configurações e peculiaridades envolvidas das situações que podem ser

modeladas teoricamente.

Finalmente resultados experimentais são apresentados ,discutidos e ajustados através de um processo de fitting, para demonstrar o nível de aplicabilidade da técnica na calorimetria e na medida seletiva dos perfis de concentração dos diferentes íons, durante as reações eletroquímicas.

Este trabalho teve sua origem em ocasião de alguns trabalhos preliminares realizados na UNICAMP sobre a amplificação do efeito miragem nos líquidos. A importância que esta técnica poderá ter para auxiliar no entendimento das reações eletroquímicas motivou a escolha deste tema para o desenvolvimento de uma tese de mestrado.

Esta tese se articula em quatro capítulos. O primeiro é uma revisão bibliográfica que procura colocar o tema escolhido dentro da linha de pesquisa que considera os efeitos ópticos com as mudanças de índice de refração de líquidos e eletrólitos, desde 1927 até o presente. O segundo capítulo discute os modelos, as aproximações e as equações necessárias para o cálculo do desvio do feixe, a partir de conceitos bem estabelecidos tanto em óptica como em eletroquímica. No terceiro capítulo descreve-se as montagens experimentais e os equipamentos usados, classifica-se os tipos de experimentos usados e os procedimentos utilizados nas medidas do desvio do feixe laser.

Os resultados destas medidas são apresentados e discutidos no capítulo quatro, onde o desvio do feixe é analisado basicamente em

três condições eletroquímicas diferentes: modulação AC, pulsos (ou transientes DC) e voltametrias.

No último capítulo mostramos as conclusões de todo o trabalho e discutimos as perspectivas futuras que se abrem para uma continuação das pesquisas nesta direção. Nos apêndices são colocados os dados da literatura que mais são usados na tese, as equações completas e algumas simulações para o ângulo de desvio do feixe e um quadro geral dos experimentos realizados durante todo o trabalho de tese.

CAPÍTULO I.....	página
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5

1.1 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

O uso de um feixe laser de prova para a observação da mudança no índice de refração de um meio líquido onde existem gradientes de concentração e temperatura é a principal característica da técnica Miragem. Na realidade esta técnica pode ser considerada como uma extensão da técnica "PDS" (Photothermal Deflection Spectroscopy) que utiliza o mesmo tipo de feixe de prova, só que para medir mudanças no índice de refração devido exclusivamente a variações de temperatura. Portanto, o conhecimento dos principais trabalhos sobre a técnica PDS permite um embasamento para o desenvolvimento do uso da técnica Miragem nos eletrólitos.

Já em 1927 C.C.Tanner [Tanner, 1927] usou um método óptico para observar variações lentas de concentração em eletrólitos aquosos na presença de um gradiente de temperatura, o efeito Soret [Tyrrell, pag.119]. Tratava-se de um feixe de luz incoerente atravessando uma célula com gradiente de temperatura vertical. O registro do deslocamento do feixe era feito através de uma câmara fotográfica. Mais tarde em 1953, o mesmo autor [Tanner, 1953] determinou os valores dos coeficientes de Soret ($(dC/dT).1/C$) e de difusão térmica empregando na análise o mesmo princípio óptico da miragem atmosférica [Fraser, 1975]. A citação destes dois trabalhos de Tanner demonstra que a aplicação da luz como feixe de prova no estudo de fenômenos de transporte nos eletrólitos não é recente.

Com o desenvolvimento dos laser e usando suas propriedades singulares tais como colimação, monocromaticidade e coerência, tornou-se ainda mais fácil utilizar técnicas ópticas semelhantes às usadas por Tanner no estudo dos mais diversos sistemas. Um dos primeiros trabalhos combinando laser e efeito miragem foi publicado por Boccara e colaboradores (1980) que introduziram a técnica termo-óptica chamada "PDS" que neste caso mede a absorção óptica de uma superfície através do desvio de um feixe laser próximo a esta superfície.

O princípio da medida é bastante parecido com o da técnica fotoacústica [Rosencwaig e colab., 1976]. A superfície da amostra absorve a energia de um feixe de luz usado como excitador, aquece o ar provocando mudanças no índice de refração e na pressão deste. No caso da fotoacústica um microfone dentro de uma cavidade envolvendo a amostra mede as mudanças de pressão na câmara, enquanto que na técnica " PDS ", o desvio do feixe laser mede a variação no índice de refração, não havendo necessidades de cavidades ou microfones (que não respondem adequadamente abaixo dos 10 Hz).

Uma característica muito importante dentro desta técnica é que a amostra pode ser extremamente absorvedora, rugosa e pode estar mergulhada em meios líquidos, condições que trariam problemas para as técnicas tradicionais como a reflectância, transmitância e fotoacústica [Rosencwaig, 1977]. Na maioria dos trabalhos empregando a "PDS" os autores tratam de excitar a amostra com luz " modulada" (em geral laser de Argônio) num determinado comprimento de onda e

observar a absorção da amostra com o feixe de prova passando no ar ou em outros meios com índice de refração mais sensível à mudanças de temperatura [Tamor e colab., 1985; Murphy e colab., 1980; Rousset e colab., 1984; Mandelis, 1983]. Medidas de absorção ou de dicroísmo [Boccara e colab., 1982 , Palmer e colab.] por transformada de Fourier para materiais impróprios para o estudo com a detecção fotoelétrica (amostras com fraca absorção ou opacas e difusoras [Hordvik, 1977]), demonstraram que a sensibilidade da "PDS" é superior a da fotoacústica nestes casos. Estudos de meios opticamente finos [Fournier e colaboradores, 1980] revelaram uma sensibilidade de $\beta.h = 10^{-6}$ para líquidos e de $\beta.h = 10^{-7}$ para filme finos no ar, mostrando que a técnica é indicada para medidas in-situ de sólidos, líquidos e gases [Fournier e colab., 1980] com pequena absorção.

A deflexão fototérmica pode também ser considerada como uma das principais técnicas ópticas no estudo de interfaces eletrólito-semicondutor, ao lado da eletroreflectância [Cardona e colab., 1986; Berlouis e colab., 1987], reflexão externa [Kavassalis e colab., 1983] e espalhamento Raman de superfície [Duyne, R.P.V. e colab., 1984] que também relacionam-se à absorção óptica da amostra. A " PDS " junto com as medidas de fotocorrente ou fotovoltagem pode esclarecer os canais de conversão de energia possíveis nas células fotoeletroquímicas (geração de portadores, termalização dos mesmos, transporte e recombinação das cargas elétricas no dispositivo) [Wagner e colab., 1987]. Também consegue-se através desta técnica revelar os efeitos Joule e Peltier em junções com Si amorfo usando uma modulação de voltagem [Dersch e colab., 1984].

Com o uso do feixe de prova em meios onde existem um gradiente de concentração e de temperatura, a "PDS" recebe a denominação de Técnica Miragem ou Efeito Miragem e deixa de ser apenas uma técnica calorimétrica, tornando-se mais uma ferramenta no estudo do transporte de cargas. Diferentemente da interferometria de duplo feixe que trata de perfis de concentração estacionários [Muller, 1973], trabalhos como os de Royce e colaboradores (1982,1983) na fotocorrosão de semicondutores e as voltametrias acompanhadas pelo feixe próximo do eletrodo [Russo e colaboradores, 1987], mostram que a técnica Miragem pode ser utilizada no estudo de perfis de concentração dinâmicos.

No entanto, na maioria dos trabalhos com o efeito Miragem em eletrólitos, não se obtém mais informações do que a própria técnica eletroquímica, porque não se apresenta um tratamento quantitativo para a deflexão; quase sempre o que se faz é usar o conhecimento eletroquímico para explicar a deflexão do feixe em termos qualitativos.

Fournier e colaboradores (1986) num semiconductor e Decker e colaboradores (1988) num eletrólito, numa reação fotoeletroquímica, são exemplos dos primeiros trabalhos que procuram tratar a deflexão do feixe num meio onde existem gradientes de concentração e de temperatura de forma quantitativa, para sinais gerados a partir de uma perturbação alternada de luz. Nesta proposta é que se encaixa nosso trabalho, ou seja, criar um modelo que procure descrever da melhor

forma possível o sinal miragem nos eletrólitos sob as condições experimentais mais utilizadas na eletroquímica, criando as condições necessárias para se explorar o potencial calorimétrico e analítico da técnica de forma objetiva e concreta.

CAPÍTULO II.....	página
2.1-EXPRESSÃO PARA O DESVIO DO FEIXE.....	12
2.2-TRANSPORTE IÔNICO NOS ELETRÓLITOS.....	17
2.3-PERFIS DE CONCENTRAÇÃO TRANSIENTES.....	21
A) DIFUSÃO DURANTE TRANSIENTE GALVANOSTÁTICO.....	22
B) DIFUSÃO DURANTE TRANSIENTE POTENCIOSTÁTICO.....	24
2.4-PERFIS DE CONCENTRAÇÃO ESTACIONÁRIOS.....	26
A) CORRENTE CONSTANTE SEM ELETRÓLITO SUPORTE.....	26
B) CORRENTE CONSTANTE COM ELETRÓLITO SUPORTE.....	27
C) CORRENTE ALTERNADA COM ELETRÓLITO SUPORTE.....	31
2.5-TRANSPORTE TÉRMICO NO ELETRÓLITO.....	33
2.6-EFEITOS TERMICOS NAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	34
2.7-PERFIS DE TEMPERATURA.....	38
A) COM CORRENTE CONSTANTE.....	39
B) COM CORRENTE AC.....	40
C) COM POTENCIAL CONSTANTE.....	41
2.8-DESVIO DO FEIXE DE PROVA DEVIDO A GRADIENTES DE CONCENTRAÇÃO E DE TEMPERATURA.....	42

A deflexão de um feixe laser num eletrólito exige uma análise do comportamento eletroquímico e óptico do sistema. Na interação do feixe de prova com o eletrólito, deve-se levar em consideração a variação no índice de refração devida tanto ao gradiente de temperatura como ao gradiente de concentração de cada um dos íons perto do eletrodo.

O modelo que pretendemos discutir utiliza no cálculo do ângulo de deflexão Ψ as condições de contorno galvanostática (corrente controlada) e potenciostática (potencial controlado), avaliando as aproximações mais adequadas para a descrição do desvio do feixe. Estudaremos somente os processos faradaicos de cinética suficientemente rápida, limitados pelo transporte de massa. Os únicos efeitos calorimétricos presentes nas nossas interfaces serão os efeitos Peltier e Joule que buscaremos relacionar à corrente, à variação de entropia dos processos e às pseudo-resistências.

O conceito semi-empírico de *camada difusional de Nernst* será utilizado nas situações de estado estacionário e não-estacionário possibilitando definir os perfis difusionais necessários para a análise de Ψ .

Para simplificar os cálculos dos perfis, o coeficiente de atividade a_i / C_i e a influência da força iônica no coeficiente de difusão serão negligenciados [Bockris, pag. 121].

2.1 EXPRESSÃO PARA O DESVIO DO FEIXE

Nas experiências com a técnica Miragem nos sistemas eletroquímicos, um feixe laser é utilizado como feixe de prova dos gradientes de concentração e de temperatura, porque pode ser autocolimado e bem focalizado. A deflexão do feixe pode ser estudada de uma maneira mais formal pela óptica dos raios ou de uma forma mais simples pela descrição qualitativa da deformação da frente de onda.

O desvio do feixe quando propaga-se num meio não homogêneo pode ser estudado através das equações de onda de Maxwell para o modo TEM₀₀ (modo fundamental do laser, distribuição Gaussiana), e pode ser descrito como uma modificação na forma do "spot" e um deslocamento do centróide de intensidade.

Mandelis e colab. (1984) mostraram que é possível obter informações quantitativas sobre os gradientes de índice de refração a partir da medida da forma do "spot" e da posição da intensidade do centróide com um tratamento de óptica física.

Entretanto, existe uma condição envolvendo a distância entre o feixe, o coeficiente de difusão e o tempo de permanência do gradiente do índice de refração que permite tratar o desvio do feixe de uma forma mais simples, pela óptica geométrica .

Considerando a geometria da figura 2.1.1 nós podemos descrever o deslocamento do centróide do feixe pela óptica de raios segundo Mandelis e Royce (1984) quando :

$$x^2 < 4D.t$$

(2.1.1)

onde x é a distância do centro do feixe ao eletrodo, D o coeficiente de difusão da espécie e t o tempo de permanência do gradiente.

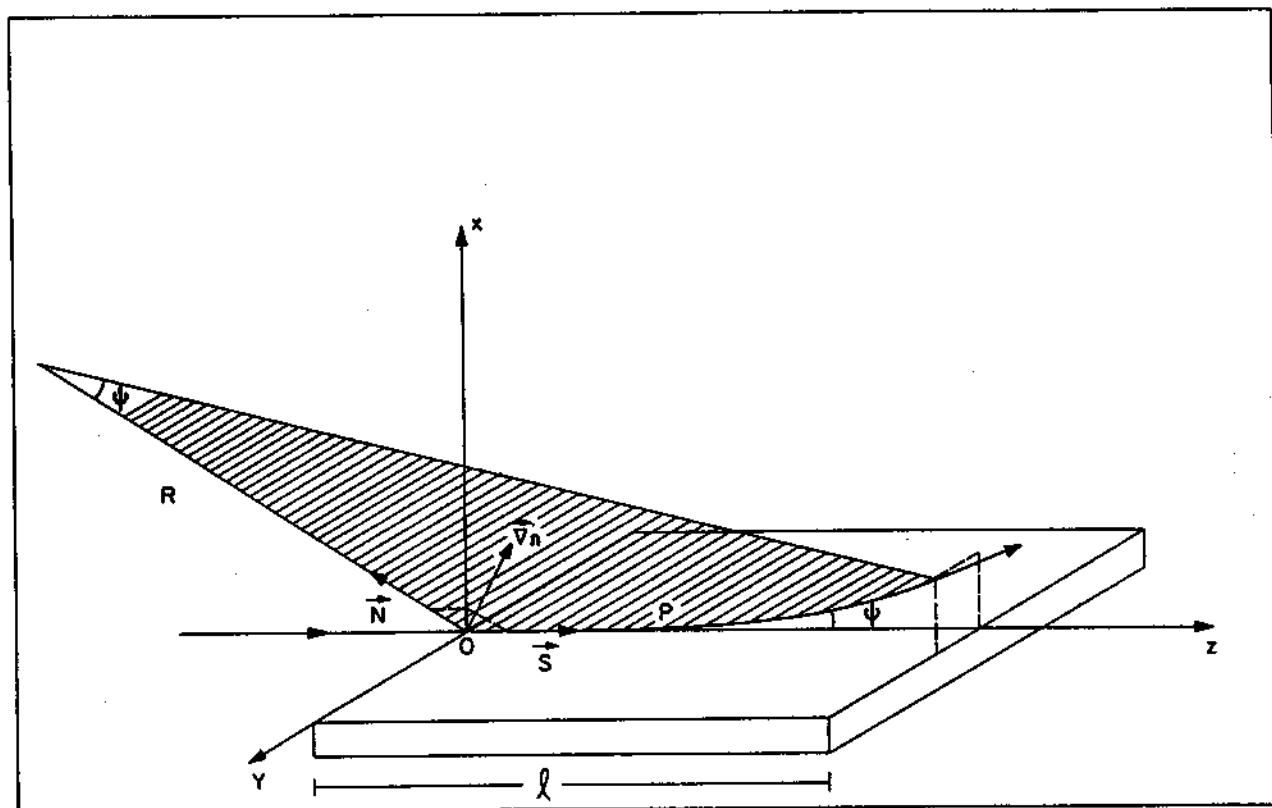


Figura 2.1.1 . Geometria para o desvio do raio na frente do eletrodo de comprimento l .

Tal condição é satisfeita se nós utilizamos uma lente para focar o laser na região do eletrodo. A lente permite a formação de um feixe cuja cintura tem diâmetro da ordem de microns. Isto possibilita aproximar o feixe da superfície do eletrodo até que a condição na

eq.2.1.1 seja satisfeita já para $t > 1s$. Na figura 2.1.2 nós podemos observar outras consequências implícitas na focalização do feixe de prova, ou seja, a diminuição do comprimento de interação linear que poderemos provar, respeitando a condição de aproximação para a óptica dos raios e o aumento da sensibilidade provocada pela diminuição da distância x entre o feixe e a superfície do eletrodo.

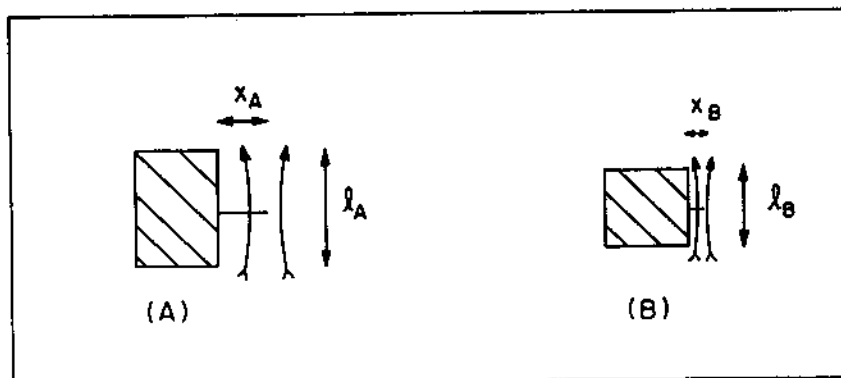


Figura 2.1.2 . Esquemática da cintura de um feixe laser com spots de diâmetros diferentes, focado na região do eletrodo. Observe que a medida que o spot diminui (B), nós precisamos reduzir λ_B para que o feixe se aproxime do eletrodo sem que sofra difração.

Se nosso feixe for considerado um raio, sua propagação é regida por uma equação vetorial que descreve sua trajetória no meio onde existe um gradiente de índice de refração [Born e Wolf, pag. 121].

$$\frac{d}{ds} \left[n \frac{d \vec{OP}}{ds} \right] = \vec{\text{grad}} n \quad (2.1.2)$$

onde s é a coordenada curvilínea do ponto P sobre o raio, $\vec{OP}$ o vetor

de posição e n o índice de refração.

Do desmembramento da equação acima e da definição do vetor de curvatura:

$$\frac{d\vec{S}}{ds} = \frac{\vec{N}}{\mathcal{R}} \quad \text{onde} \quad \frac{d\vec{OP}}{ds} = \vec{S}$$

$$\frac{dn}{ds} \vec{S} + \frac{n}{\mathcal{R}} \vec{N} = \text{grad } n \quad (2.1.3)$$

Na figura 2.1.1 nós definimos $\vec{N}$ e $\vec{S}$ como vetores normal e tangente à trajetória e $\mathcal{R}$ o raio de curvatura do feixe. Como pode ser visto das equações 2.1.3, a trajetória do feixe está no plano definido pela tangente $\vec{S}$ e pela normal $\vec{N}$ e o desvio é devido à componente do gradiente normal à trajetória. Assim temos que projetar os dois membros da eq. 2.1.3 sobre $\vec{N}$ para obter a expressão elementar para o desvio do feixe:

$$\frac{d\Psi}{ds} = \frac{1}{n} \vec{N} \cdot \text{grad } n \quad \text{onde} \quad \frac{1}{\mathcal{R}} = \frac{d\Psi}{ds} \quad \text{é a definição do raio de curvatura}$$

Considerando-se que os desvios são suficientemente pequenos para permitir o uso da coordenada z no lugar de s e que no eletrólito, nas proximidades de um eletrodo plano existe um gradiente unidimensional tanto para as concentrações como para a temperatura, teremos como ângulo total de deflexão:

$$\Psi = \int_0^l \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} dz = \frac{l}{n} \frac{dn}{dx} \quad (2.1.4)$$

onde l é o comprimento de interação e n o índice do eletrólito não perturbado (homogêneo).

Como o índice de refração no nosso meio é uma função da concentração e da temperatura, o gradiente dn / dx pode ser expresso como segue:

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\partial n}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.1.5)$$

Nos apêndices A e B nós apresentamos uma discussão sobre os gradientes $\nabla_C n$ e $\nabla_T n$, mostrando que o índice de refração aumenta com a concentração e diminui com a temperatura.

Uma outra forma mais direta que pode ser usada para se justificar a deflexão é aquela que encara o feixe que atravessa as regiões submetidas aos gradientes de temperatura e concentração, como frentes de onda com velocidade de fase (c / n) diferentes. As frentes que estão caminhando nas regiões com maior índice de refração possuem velocidade de fase menor e vice-versa, provocando o afastamento quando o índice aumenta ou a aproximação quando o índice diminui a partir da superfície da amostra. Na figura 2.1.3 temos uma esquematização desta interpretação.

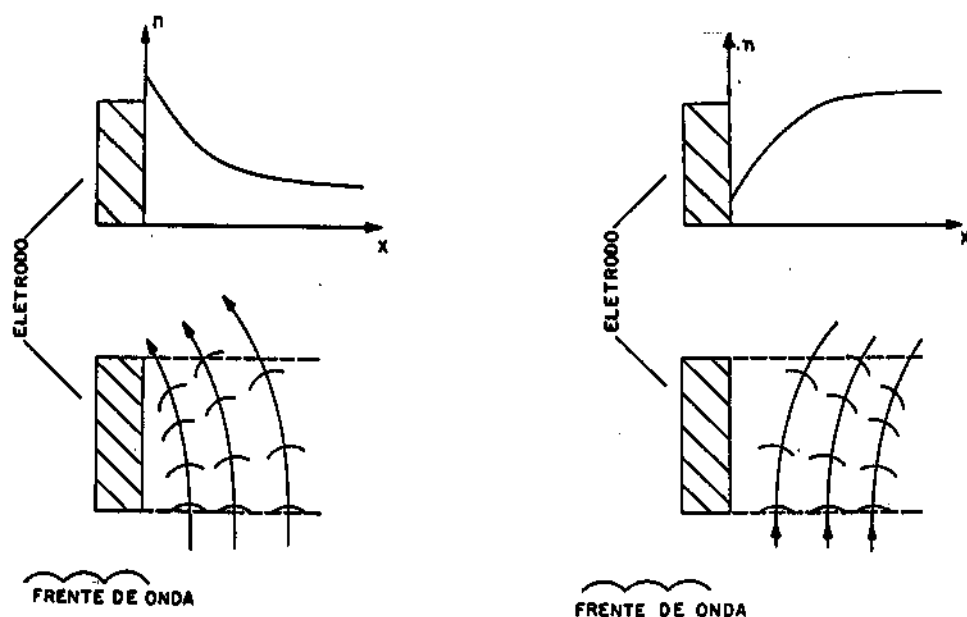


Figura 2.1.3. Esquematização para o desvio do feixe usando frentes de onda. Observe que o comprimento de onda diminui a medida que n aumenta ($\lambda = \lambda_0 / n$).

2.2 TRANSPORTE IÔNICO NOS ELETRÓLITOS

Numa solução eletrolítica há três modos de transporte : a migração devido a um campo elétrico, a difusão devido a um gradiente de concentração e a convecção (forçada por um agente externo ou natural resultante de gradientes de densidades).

O fluxo da espécie j no eletrólito é governada pela equação de Nernst-Planck :

$$\vec{J}_j = -D_j \vec{\nabla} C_j - z_j \frac{F}{RT} D_j C_j \vec{\nabla} \phi + C_j \vec{v}_j \quad (2.2.1)$$

fluxo = - difusão - migração + convecção

Caso não haja convecção, existe tanto migração como difusão próximo da superfície dos eletrodos onde a reação eletroquímica ocorre. A reação eletroquímica é uma reação interfacial caracterizada pela transferência de elétrons entre o eletrodo condutor e as espécies carregadas do eletrólito, que chamaremos ions ativos. No interior da solução onde praticamente não existem gradientes de concentração, a migração é o mecanismo de transporte predominante.

Uma aproximação comum em eletroquímica consiste em desprezar o termo de migração na equação de fluxo dos ions ativos perto dos eletrodos, quando existe o eletrólito suporte. Denomina-se eletrólito suporte uma solução cujos ions contribuem à corrente elétrica por migração e difusão, mas não reagem com os eletrodos. Tal eletrólito, que pode ser adicionado à solução contendo os ions ativos, possui em geral uma concentração iônica suficiente para manter a eletroneutralidade, diminuindo a resistência da solução e a contribuição da migração das espécies ativas.

Três grandezas relacionadas entre si caracterizam as contribuições da migração e difusão de cada ion para a corrente total: mobilidade, número de transporte e coeficiente de difusão. A velocidade limite do ion j na solução é atingida sob o efeito da força elétrica contrabalanceada pela força de atrito viscoso. A razão entre velocidade limite e campo elétrico determina a grandeza conhecida por mobilidade (m_j). Supondo válida a lei de Stokes [Reif 15-6] podemos relacionar a mobilidade à viscosidade η do meio, à carga e ao raio do ion r_j :

$$m_j = \frac{|z_j| e}{8 \pi \eta r_j} \quad (2.2.2)$$

No apêndice C são tabeladas algumas mobilidades iônicas na aproximação de diluição infinita. As altas mobilidades do próton H^+ e da hidroxila OH^- fogem da regra clássica e são necessários mecanismos clássicos e quânticos de tunelamento para explicar o transporte destes íons em soluções aquosas.

A contribuição do íon i à corrente de migração pode ser avaliada pelo número de transporte ou de transferência $t_j = i_j / i_t$ (a fração da corrente total i_t transportada pelo íon j) :

$$t_j = \frac{|z_j| C_j \lambda_j}{\sum_k |z_k| C_k \lambda_k} \quad (2.2.3)$$

Este parâmetro é bastante importante para termos o valor mínimo de concentração do eletrólito suporte que deve ser acrescentada à solução contendo os íons ativos, para que o transporte de carga predominante nas proximidades dos eletrodos seja a difusão dos ativos. Quanto menor $|z_j| \cdot C_j \cdot \lambda_j$ em comparação com $\sum_k |z_k| \cdot C_k \cdot \lambda_k$, menor será a migração da espécie ativa j .

A difusão é um movimento aleatório dos íons para a homogenização da solução e é notável na proximidade dos eletrodos onde os íons são consumidos ou acumulados. O parâmetro de avaliação é o coeficiente de difusão D_j que representa uma estimativa da velocidade com a qual uma espécie irá difundir-se na presença de um gradiente de concentração determinado. D_j é uma grandeza que depende do tipo de solvente, da temperatura e da concentração. Como pode ser observado pelas relações de Einstein (2.2.4) e de Stokes (2.2.5).

$$D_j = \frac{k T}{F_j} \quad (2.2.4)$$

$$F_j = 6 \pi \eta r_j \quad (2.2.5)$$

$$D_j = \frac{k T}{6 \pi \eta r_j} \quad (2.2.6)$$

A influência da concentração no coeficiente de difusão nesta equação está incorporada na viscosidade (η) do meio que aumenta com o aumento da concentração da solução [Bretsznajde, S., pags. 223-239].

Uma relação útil entre o coeficiente de difusão e a mobilidade na aproximação de diluição infinita é :

$$D_j = \frac{R T}{F |z_j|} m_j \quad (2.2.7)$$

Ainda dentro da teoria de transporte devemos chamar a atenção que nas proximidades de um eletrodo plano e na presença de eletrólito

suporte suficientemente concentrado, a equação de Nernst reduz-se às leis de Fick unidimensionais :

$$J_j(x,t) = D_j \frac{\partial C_j(x,t)}{\partial x} \quad \text{primeira lei de Fick} \quad (2.2.8)$$

$$\frac{\partial C_j(x,t)}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{segunda lei de Fick} . \quad (2.2.9)$$

A região do eletrólito onde valem as equações 2.2.8 e 2.2.9 é chamada camada difusional. É importante ressaltar que a camada difusional é a única região do eletrólito onde se podem calcular com boa aproximação os perfis de concentração dos diferentes ions, tanto em condições estacionárias (onde a largura desta camada δ_0 é fixa e da ordem de 10^{-2} cm) como em condições transientes (em que δ varia, tendendo para infinito no limite em que $t \rightarrow$ infinito) [Vetter, pag. 188] .

2.3 PERFIS DE CONCENTRAÇÃO TRANSIENTES

Na expressão do ângulo de deflexão (equações 2.1.4 e 2.1.5) nós observamos a necessidade de conhecermos os gradientes de concentração e temperatura das soluções. Denominaremos solução ativa aquela formada pela dissociação da substância (sal, ácido ou base) que fornece os ions ativos. A solução-suporte fornece os cátions e ânions não provenientes da solução-ativa. Assim o uso das condições de contorno de eletroneutralidade, de superfície e de difusão semi-infinita permitem em algumas situações determinar a expressão dos perfis de

concentração.

Nos transientes, onde os perfis na camada difusional variam com o tempo, o cálculo de Ψ será aproximado. De fato a adição da solução suporte permite o uso da 2ª lei de Fick para a espécie ativa, pois ela somente difunde. Contudo para os íons-suporte isto não é possível porque eles migram e difundem ao mesmo tempo, o que impede uma solução analítica das equações. Dependendo da relação entre as concentrações da solução ativa e do suporte, pode-se desprezar a deflexão devido ao eletrólito suporte no caso em que a variação do seu índice de refração com a concentração seja pequena ($dn / dC_{\text{e}} \gg dn / dC_{\text{a}}$).

Na ausência da solução-suporte, deverá ser levada em conta tanto a migração como a difusão dos íons da solução-ativa, o que geralmente não nos permite calcular de forma simples os perfis de concentração durante o transiente. Todavia, é possível prever a deflexão do feixe neste caso para tempos suficientemente grandes, porque os perfis de concentração se aproximam gradativamente aos perfis do estado estacionário.

A) DIFUSÃO DURANTE TRANSIENTES GALVANOSTÁTICOS

Consideremos um pulso de corrente anódica ou catódica, na forma de uma função degrau, passando por uma célula eletroquímica. Para um eletrodo plano a solução da equação de Fick (eq. 2.2.10) dá o perfil de concentração das espécies reagentes (íons ativos) de acordo com as seguintes condições de contorno :

i) $C(x, 0) = C^b$ (homogeneidade da solução antes do experimento começar).

ii) $C(x, t) = C^b$ para $x \rightarrow \infty$ (regiões suficientemente distantes do eletrodo não são alteradas).

iii) $D \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = - \frac{i\nu}{n \cdot F}$ (fluxo de corrente controlada por difusão). (nota 1)

Para um eletrólito com ions suporte e somente uma espécie participando na reação o perfil de concentração da espécie reagente até o tempo de transição τ da reação ($C(x = 0, t = \tau) = 0$) é dado por :

$$C_j(x, t) = C^b \pm \frac{|\nu_j|}{n \cdot F D_j} \left[2 \left(\frac{D_j}{\pi} t \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{x^2}{4 D_j t} \right) - x \operatorname{erfc} \left(- \frac{x}{2 (D_j t)^{1/2}} \right) \right] \quad (2.3.1)$$

e a derivada é :

$$\frac{dC_j}{dx} = \pm \frac{|\nu_j|}{n \cdot F D_j} \operatorname{erfc} \left(- \frac{x}{2 (D_j t)^{1/2}} \right)$$

NOTA 1 : Considere a reação esquemática: $(-\nu_1)S_1 + (-\nu_2)S_2 + \dots \leftrightarrow \dots + \dots$

$(\nu_1)S_1 + n e^-$. Como podemos observar o fator estequiométrico dá o número de moles de espécies iônicas na reação, tendo um sinal (+) para as componentes oxidadas (lado direito) e (-) para as reduzidas (lado esquerdo). No caso da corrente convencionase (+) para a anódica e (-) para a catódica.

O sinal será positivo para os íons reagentes, cuja concentração diminui próximo ao eletrodo, e negativo para os íons produto, cuja concentração aumenta na mesma região devido à reação eletroquímica. Vale a pena comentar que neste caso a corrente é dada pela equação de Sand:

$$\frac{i \tau^{1/2}}{C_j^b} = \frac{n_e F (D_j \pi)^{1/2}}{2 |\nu_j|} \quad (2.3.2)$$

que pode ser utilizada para se estimar o tempo de transição a partir do coeficiente de difusão ou vice-versa (cronopotenciometria) [Delahay, P. e colab. , 1954].

B) DIFUSÃO DURANTE TRANSIENTES POTENCIOSTATICOS

Agora consideramos que o eletrodo receba um pulso de potencial na forma de função degrau com amplitude suficiente para que a cinética de reação seja rápida e portanto, predomine o controle difusional. Nesta faixa de amplitude da função degrau, a corrente de reação é independente do valor da diferença de potencial e satisfaz a equação de Cottrell que permite a determinação do coeficiente de difusão (cronoamperometria) [Laitinen, H.A. , 1939].

$$i = \frac{n_e F D_j^{1/2}}{|\nu_j| \pi^{1/2}} \frac{C_j^b}{t^{1/2}} \quad (2.3.2)$$

Novamente a presença da solução-suporte é fundamental para que possamos usar a equação de difusão. As condições de contorno usadas no pulso galvanostático continuam válidas, no entanto uma nova condição de contorno de superfície deve ser considerada.

Quando $C_j(x=0, t) = \text{cte}$, a solução para a espécie que está sendo consumida será [Vetter, pag. 214]:

$$\frac{C_j(x,t) - C_j^b}{\text{cte} - C_j^b} = - \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_jt}} \right) \quad (2.3.3)$$

no caso de produto insolúvel.

Quando o produto p é solúvel e ainda não temos uma corrente totalmente limitada por difusão, substituímos a condição anterior por :

$$\theta(E) = \frac{C_{jr}(0,t)}{C_{jp}(0,t)} = \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E_0) \right)$$

Dando os seguintes perfis para as espécies reagente e produto inicialmente presentes :

$$C_{jr}(x,t) = C_{jr}^b - \frac{C_{jr}^b}{1 + \gamma\theta} \frac{\operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(D_{jr}t)^{1/2}} \right]}{\quad} \quad (2.3.4)$$

$$C_{jp}(x,t) = C_{jp}^b + \frac{\gamma}{1 + \gamma\theta} \frac{C_{jp}^b}{\quad} \frac{\operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(D_{jp}t)^{1/2}} \right]}{\quad} \quad (2.3.5)$$

Por outro lado, se o potencial E estiver na faixa onde a corrente é limitada pela difusão ($C_j(x=0, t) = 0$), θ é igual a zero.

Nos nossos experimentos as derivadas de interesse são :

$$\frac{dC_{jr}}{dx} = + \frac{C_{jr}^b}{1 + \gamma\theta} \frac{2}{\pi^{1/2}} \exp \left(-\frac{x^2}{4D_{jr}t} \right) \frac{1}{\sqrt{4D_{jr}t}}$$

$$\frac{dC_{jp}}{dx} = - \frac{\xi}{1+\xi} \frac{C_{jp}^b}{\theta} \frac{2}{\pi^{1/2}} \exp\left[-\frac{x^2}{4D_{jp}t}\right] \frac{1}{\sqrt{4D_{jp}t}}$$

As simulações dos perfis de concentração das equações 2.3.1 e 2.3.3 encontram-se ,respectivamente no Bard (pags. 144 e 254).

2.4 PERFIS DE CONCENTRAÇÃO ESTACIONÁRIOS

No estado estacionário os perfis de concentração permanecem independentes do tempo. Tal condição pode ser identificada quando o fluxo das espécies eletroativas torna-se constante e quando a deflexão do feixe estabiliza-se num determinado patamar . Em condições galvanostáticas o estado estacionário aparece dentro da reação quando o potencial se mantém constante e, analogamente nas condições potenciostáticas o estado estacionário é indicado por uma corrente constante. Iremos analisar duas condições de estado estacionário com corrente constante DC e uma condição de estado estacionário com corrente alternada.

A) CORRENTE CONSTANTE SEM ELETRÓLITO SUPORTE

No caso onde não existe nenhum eletrólito suporte a migração dos ions ativos no campo elétrico tem que ser considerada. Para eletrólitos binários (apenas dois tipos de ions e com cargas simétricas) [Antropov,Y. , pag. 38] o número de transporte dos cations e anions permanece constante através da camada difusional [

Vetter, pag 166). Se somente uma das espécies ($j = 1$) está envolvida na reação podemos representar o seu fluxo por um termo de difusão e outro de migração:

$$\frac{|v_j|}{n_e \cdot F} = - \frac{D_j}{\delta} \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} + \frac{i \cdot t_j}{z_j \cdot F}$$

O gradiente de concentração também é linear neste caso, pois t_j e i são constantes, e possui a seguinte expressão:

$$\frac{\partial C_1(x)}{\partial x} = - \frac{C_1 - C_1^b}{\delta} = - \frac{1}{D_1} \left(\frac{v_1}{n_e F} - \frac{t_1}{|z_1| F} \right) \quad (2.4.1)$$

Para o contra-íon ($j = 2$) que não reage , $v_2 = 0$ (o fluxo total desta espécie é nulo) e a derivada da sua concentração será :

$$\frac{\partial C_2(x)}{\partial x} = \frac{C_2 - C_2^b}{\delta} = \frac{-i t_2}{|z_2| F D_2} \quad (2.4.2)$$

B) CORRENTE CONSTANTE COM ELETRÓLITO SUPORTE

Consideramos agora a situação intermediária onde existe eletrólito suporte em concentração similar à das espécies eletroativas. Nestas circunstâncias a corrente de migração não pode ser expressa pelo número de transporte t_j porque ele depende da posição [Vetter, pag. 171].

O fluxo total para todas as espécies é dado então pela equação de Nernst sem o termo de convecção :

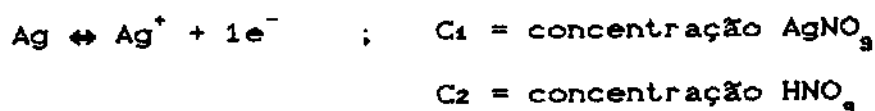
$$i \frac{\nu_j}{n_e F} = - D_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial x} + z_j C_j \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (2.4.3)$$

com a condição de eletroneutralidade $\sum z_j C_j = 0$

Para os contra-íons e as espécies que não participam da reação no eletrodo de trabalho $\nu_j = 0$. O perfil para estas espécies é dado por [Vetter, pag. 175]:

$$C_j(x) = C_j^b \exp \left[- \frac{z_j F}{RT} (\phi(\delta) - \phi(0)) \right] \quad (2.4.4)$$

Para obtermos as derivadas das concentrações temos que assumir um perfil de concentração linear dentro da camada difusional , porque os perfis são expressos em termos da espessura da camada δ . Uma situação onde se consegue uma expressão analítica para a derivada é aquela na qual o eletrólito suporte $A_m^{+v} B_v^{-m}$ e o eletrólito ativo $Cu^{+v} D_v^{-u}$ possuem a valência $u = m$ e $v = v$. Por exemplo, para eletrólitos do tipo monovalentes como HNO_3 e $AgNO_3$, quando Ag é depositada podemos calcular os perfis de cada uma das espécies iônicas. Dada a reação e as definições abaixo :



e admitindo graus de dissociação unitários :

$$\begin{aligned} \nu_{\text{Ag}^+} &= +1 & n_e &= 1 & z_{\text{Ag}^+} &= 1 & C_{\text{Ag}}^b &= C_1 \\ \nu_{\text{H}^+} &= 0 & & & z_{\text{H}^+} &= 1 & C_{\text{H}^+}^b &= C_2 \\ \nu_{\text{NO}_3^-} &= 0 & & & z_{\text{NO}_3^-} &= -1 & C_{\text{NO}_3^-}^b &= C_2 + C_1 \end{aligned}$$

Usando a condição de eletroneutralidade e a equação 2.4.4 para o próton e o nitrato teremos :

$$\begin{aligned} C_{\text{H}^+} &= C_1 \exp\left(-\frac{F\phi}{RT}\right) \\ C_{\text{NO}_3^-} &= (C_2 + C_1) \exp\left(\frac{F\phi}{RT}\right) \\ C_{\text{Ag}^+} &= 2(C_1 + C_2) \exp(F\phi/RT) - C_1 \exp(-F\phi/RT) . \end{aligned}$$

Derivando a expressão acima e substituindo tanto esta expressão como a sua derivada na equação 2.4.3 para a prata :

$$-\frac{1}{nF D_{\text{Ag}^+}} = \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \left[4 (C_1 + C_2) \exp\left(-\frac{F\phi}{RT}\right) \right]$$

Fazendo a integração desde $x = 0$ até $x = \delta$ (a espessura da camada difusional) nós podemos obter as expressões para as exponenciais necessárias para a determinação dos perfis das espécies no estado estacionário. Na figura 2.2.4 temos a simulação destes perfis.

$$\exp\left(\frac{F\phi}{RT}\right) = - \frac{1\delta}{F D_{Ag^+} 4(C_1 + C_2)} + 1$$

$$\exp\left(-\frac{F\phi}{RT}\right) = \left[- \frac{1\delta}{F D_{Ag^+} 4(C_1 + C_2)} + 1 \right]^{-1} \quad (2.2.5)$$

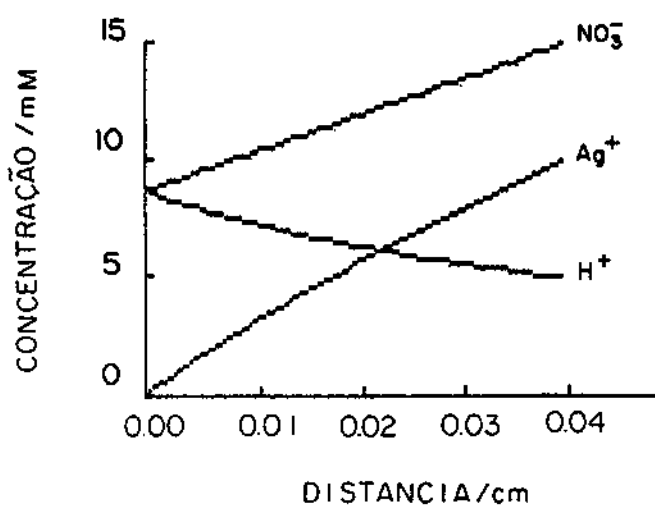


Figura 2.2.4 . Perfis de concentração em função da distância para um depósito de prata no estado estacionário com suporte HNO_3 . Os valores utilizados na simulação foram : $D_{Ag^+} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_1 = 10 \text{ mM}$, $C_2 = C_1/2$ e $i = -500 \mu\text{A/cm}^2$.

No caso limite onde o eletrólito suporte encontra-se em grande quantidade (em geral ≥ 50 vezes a concentração do eletrólito ativo), o número de transporte da espécie ativa é bastante pequeno e a concentração pode ser obtida diretamente da primeira lei de Fick [Vetter, pag. 161]:

$$C_j(x) = C_j^b \pm \frac{|1 - \nu_j| \delta}{n_e F D_j}$$

(2.4.4)

com sinal (+) para a espécie cuja a concentração no interior do eletrólito é menor que na superfície do eletrodo com sinal (-) para o caso oposto

A derivada do perfil de concentração da espécie ativa é constante e é igual a :

$$\frac{C_j - C_j^b}{\delta} = \pm \frac{|1 - \nu_j|}{n_e F D_j}$$

C) CORRENTE ALTERNADA COM ELETROLITO SUPORTE

Um outro regime estacionário também pode ser alcançado, quando aplicamos uma função periódica de corrente. A perturbação senoidal de corrente cria um perfil estacionário de concentração para os íons eletroativos tratável pelas leis de Fick sob condição de contorno galvanostática se existe eletrólito suporte em excesso.

Após alguns ciclos para o estabelecimento do regime estacionário encontramos o perfil das espécies ativas [Vetter, pag. 201]:

$$C_j(x,t) = C_j^b + \frac{i m \nu_j}{n_e F (D_j \omega)^{1/2}} \exp\left[-\frac{x}{x_0}\right] \sin\left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} + \frac{\pi}{4}\right) \quad (2.4.5)$$

$\lambda = 2\pi (D_j / \omega)^{1/2}$ comprimento de onda de concentração.

$\omega = 2\pi f$ frequência da perturbação

$x_0 = (2 D_j / \omega)^{1/2}$ penetração da onda.

Este perfil é válido somente quando a camada difusional δ é grande em comparação com a penetração da onda x_0 . A derivada da concentração tem a seguinte expressão :

$$\frac{dC_j}{dx} = \frac{i m \nu_j (-1)}{n_e F D_j} \exp\left[-\left(\frac{\omega}{2 D_j}\right)^{1/2} x\right] \sin\left(\omega t - \left(\frac{\omega}{2 D_j}\right)^{1/2} x\right)$$

Note que depois de uma variação na densidade de corrente i , um estado estacionário é atingido somente assintoticamente com o tempo. Portanto, uma corrente com uma densidade variável no tempo produz, uma distribuição de concentração que é também variável no tempo e que flutua na mesma frequência da corrente.

2.5- TRANSPORTE TÉRMICOS NOS ELETRÓLITOS

Os processos de transporte de calor num eletrólito, como nos demais fluidos, podem ocorrer por convecção natural (devido a gradientes de densidade), irradiação através da interação molecular e difusão provocada pelos gradientes de temperatura. No nosso estudo a fonte ou sumidouro de calor é a interface eletrodo-eletrólito. O calor envolvido na mesma, difunde-se para o eletrólito ao mesmo tempo em que é conduzido através do eletrodo. O parâmetro de avaliação deste tipo de transporte é a difusividade térmica que relaciona-se a condutividade térmica do material segundo a equação 2.5.1 :

$$D_{th} = \frac{K_a}{\rho \cdot c} \quad (2.5.1)$$

Para eletrólitos a condutividade térmica depende da temperatura e da composição do mesmo. A influência dos vários íons e suas concentrações pode ser calculada pela equação empírica:

$$K_a = K_v + \sum C_i b_i \quad (2.5.2)$$

(onde K_v é a condutividade térmica da água, C_i a concentração de cada espécie e b_i um fator de contribuição para cada íon) .

A distribuição de temperatura no eletrólito é obtida de maneira análoga à realizada para a concentração, ou seja, usando a equação de Fourier na sua forma unidimensional (eq. 2.5.3) com condições de contorno semelhantes às dos transientes galvanostáticos.

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = D_{th} \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.5.3)$$

2.6 EFEITOS TÉRMICOS NAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Do ponto de vista termodinâmico e cinético as diferenças entre as reações químicas e as reações eletroquímicas são grandes. Há uma troca entre energia elétrica e química do sistema e a energia de ativação depende não somente da natureza dos reagentes mas também do eletrodo e do seu potencial.

O conhecimento dos efeitos térmicos *Peltier* e *Joule* é de grande importância não somente para a técnica *Miragem* mas também nos estudos de eficiência das *termocélulas* [Ikeshoji, T ,1990 e 1991].

Nos sistemas eletroquímicos reversíveis a mudança de energia livre durante a reação é caracterizada pela variação negativa da energia livre de Helmholtz $-(\Delta F)_{T,v}$ em volume constante ou pela energia livre de Gibbs $-(\Delta G)_{T,p}$ em pressão constante. Como sabemos estas funções relacionam a variação de energia com a quantidade de calor liberada ou absorvida no sistema.

Usando as relações do apêndice D podemos escrever que a mudança na energia livre de uma reação eletroquímica em condições reversíveis é dada por :

$$W_{el} = - \Delta G_{T,p} \quad \text{onde } W_{el} \text{ é a energia elétrica na reação} \quad (2.6.1)$$

Se a carga envolvida na reação é $z.F$ e E é o potencial de equilíbrio ou fem (com corrente $i = 0$) teremos $W_{el} = zF\xi$.

Portanto as equações de Helmholtz-Gibbs [Apêndice D] fornecem a relação entre a energia elétrica $zF\xi$ e o calor da reação eletroquímica nos sistemas reversíveis :

$$z.F.\xi_p = Q_p + z.F.T. \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p$$

ou

(2.6.2)

$$\xi = \frac{Q}{z.F} + T. \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right).$$

Considere agora a situação onde o sistema está fora do equilíbrio termodinâmico, ou seja, uma corrente diferente de zero atravessa a célula.

O trabalho elétrico feito por um sistema sob condições irreversíveis é sempre diferente do trabalho feito no estado de equilíbrio:

$$z.F.\xi_{irr} (i \neq 0) >^< z.F.\xi (i = 0) \quad (2.6.3)$$

(< : célula galvânica)

(> : célula eletrolítica)

Agora a voltagem de operação de um dispositivo real ($i \neq 0$) não

corresponde mais a mudanças na energia-livre da transformação química como no caso da fem $\mathcal{E}$ ($i=0$).

O calor liberado (ou absorvido) num eletrodo pode ser dividido em duas partes. Uma devido ao termo $zFT(\partial\mathcal{E} / \partial T)$ chamado *calor Peltier* (absorvido ou liberado na interface mesmo em condições de equilíbrio). A outra parte é o *calor Joule* resultante da irreversibilidade do sistema eletroquímico (sempre aquece a interface). Então calor trocado por uma célula eletroquímica será:

$$Q_{ce} = Q_{joule} - Q_{pelt} = zF\Delta\mathcal{E} - T\Delta S \quad (2.6.4)$$

(onde $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{ce}(i \neq 0) - \mathcal{E}(i = 0)$ é a polarização ou " overpotential " do eletrodo).

O efeito Peltier é um calor relacionado a mudanças na entropia na interface, que consiste da entropia da reação do eletrodo, a entropia transportada pelos íons por migração (entropia de transporte) e a entropia de polarização [Kuz'minskii, Y.V. e colab. , 1988]. Observe que quando estamos no equilíbrio Q_{ce} é igual ao Q_{pelt} e dependendo da relação entre ΔG e ΔH teremos esfriamento ou aquecimento da interface [Apêndice D].

Expressando as relações em termos de potência térmica envolvida na interface numa célula eletroquímica irreversível teremos :

$$P_{ce} = P_{joule} + P_{peltier} \quad (2.6.5)$$

tal que $P_{\text{joule}} = z F \Gamma / t$ e $P_{\text{Peltier}} = - Q_{\text{Peltier}} / t$.

Usando o fato de que :

$$|z F| / t = |i| \quad \text{e} \quad Q_{\text{Peltier}} = -T \Delta S = z F T \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]$$

podemos escrever

$$P_{\text{ce}} = \Delta \phi |i| + \eta |i| \quad \text{tal que :}$$

$$\boxed{\eta = T \left[\frac{\partial \phi}{\partial T} \right]_P = \frac{-T \Delta S}{z F}} \quad \text{e coeficiente Peltier} \quad (2.6.6)$$

$$\boxed{\Delta \phi = |i| R} \quad \text{e "overpotencial" relacionado as Pseudo-resistências .} \quad (2.6.7)$$

A grandeza R representa as pseudo-resistências [Bard pag. 22,110 ; Vetter, K.J, pag. 345] associadas a cada uma das etapas que acompanham a reação (transferência de carga, transferência de massa, pré-reações). O valor de R é uma medida da reversibilidade do processo que ela representa (quanto menor mais reversível). É importante destacar que R não é como a resistência encontrada na solução (R_s = a resistência do eletrólito + a resistência não compensada) que apresenta um caráter ôhmico. Já o coeficiente Peltier η é a grandeza que expressa a relação do calor Peltier com as mudanças de entropia envolvidas. Dependendo do processo que ocorre no eletrodo ele pode ter um valor positivo ou negativo.

Portanto a Potência térmica numa reação eletroquímica será:

$$P = R \cdot i^2 + \pi |i| \quad (i \neq 0)$$

Desta forma os únicos efeitos encontrados nas junções líquido-metal ou metal-metal são o Joule e o Peltier descritos anteriormente. Nos nossos experimentos as potências são da ordem de mW/cm^2 contribuindo com deflexões pequenas ao desvio total do feixe.

2.7 PERFIS DE TEMPERATURA

Os perfis de temperatura que iremos discutir são análogos a alguns perfis de concentração discutidos anteriormente. A equação do transporte de calor de Fourier é idêntica a equação de Fick e as condições de contorno utilizadas são semelhantes às galvanostáticas.

Para $0 < x < \infty$:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = D_{th} \left[\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (1.7.1)$$

com as condições de contorno:

$T(x,0) = T^b$ (temperatura homogênea da solução antes do experimento começar)

$T(x,t) = T^b$ para $x \rightarrow \infty$ (regiões suficientemente distantes do eletrodo não são alteradas)

corresponde mais a mudanças na energia-livre da transformação química como no caso da *fem* ξ ($i=0$).

O calor liberado (ou absorvido) num eletrodo pode ser dividido em duas partes. Uma devido ao termo $zFTC \partial \xi / \partial T$ chamado *calor Peltier* (absorvido ou liberado na interface mesmo em condições de equilíbrio). A outra parte é o *calor Joule* resultante da irreversibilidade do sistema eletroquímico (sempre aquece a interface). Então calor trocado por uma célula eletroquímica será:

$$Q_{ce} = Q_{joule} - Q_{pelt} = zF\Delta\xi - TAS \quad (2.6.4)$$

(onde $\Delta\xi = \xi_{ce}(i \neq 0) - \xi (i = 0)$ é a polarização ou " overpotential " do eletrodo).

O efeito Peltier é um calor relacionado a mudanças na entropia na interface, que consiste da entropia da reação do eletrodo, a entropia transportada pelos íons por migração (entropia de transporte) e a entropia de polarização [Kuz'minskii, Y.V. e colab. , 1988]. Observe que quando estamos no equilíbrio Q_{ce} é igual ao Q_{pelt} e dependendo da relação entre ΔG e ΔH teremos esfriamento ou aquecimento da interface [Apêndice D].

Expressando as relações em termos de potência térmica envolvida na interface numa célula eletroquímica irreversível teremos :

$$P_{ce} = P_{joule} + P_{peltier} \quad (2.6.5)$$

tal que $P_{\text{joule}} = z F I / t$ e $P_{\text{peltier}} = - Q_{\text{peltier}} / t$.

Usando o fato de que :

$$|z F| / t = |i| \quad \text{e} \quad Q_{\text{peltier}} = -T \Delta S = z F T \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]$$

podemos escrever

$$P_{\text{ce}} = \Delta \phi |i| + \eta |i| \quad \text{tal que :}$$

$$\boxed{\eta = T \left[\frac{\partial \phi}{\partial T} \right]_P = \frac{-T \Delta S}{z F}} \quad \text{o coeficiente Peltier} \quad (2.6.6)$$

$$\boxed{\Delta \phi = |i| R} \quad \text{o "overpotencial" relacionado as Pseudo-resistências .} \quad (2.6.7)$$

A grandeza R representa as pseudo-resistências [Bard pag. 22,110 ; Vetter, K.J, pag. 345] associadas a cada uma das etapas que acompanham a reação (transferência de carga, transferência de massa, pré-reações). O valor de R é uma medida da reversibilidade do processo que ela representa (quanto menor mais reversível) . É importante destacar que R não é como a resistência encontrada na solução (R_s = a resistência do eletrólito + a resistência não compensada) que apresenta um caráter ôhmico. Já o coeficiente Peltier η é a grandeza que expressa a relação do calor Peltier com as mudanças de entropia envolvidas. Dependendo do processo que ocorre no eletrodo ele pode ter um valor positivo ou negativo.

Portanto a Potência térmica numa reação eletroquímica será:

$$P = R \cdot i^2 + \pi |i| \quad (i \neq 0)$$

Desta forma os únicos efeitos encontrados nas junções líquido-metal ou metal-metal são o Joule e o Peltier descritos anteriormente. Nos nossos experimentos as potências são da ordem de mW/cm^2 contribuindo com deflexões pequenas ao desvio total do feixe.

2.7 PERFIS DE TEMPERATURA

Os perfis de temperatura que iremos discutir são análogos a alguns perfis de concentração discutidos anteriormente. A equação do transporte de calor de Fourier é idêntica a equação de Fick e as condições de contorno utilizadas são semelhantes às galvanostáticas.

Para $0 < x < \infty$:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = D_{th} \left[\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (1.7.1)$$

com as condições de contorno:

$$T(x,0) = T^b \quad (\text{temperatura homogênea da solução antes do experimento começar})$$

$$T(x,t) = T^b \quad \text{para } x \rightarrow \text{infinito} \quad (\text{regiões suficientemente distantes do eletrodo não são alteradas})$$

$$D_{th} \left[\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right] = - \frac{P_{th} \cdot \alpha}{\rho \cdot \sigma}$$

Parte do calor gerado na interface difunde-se para o eletrólito e a outra parte é trocada com o próprio eletrodo. Então α é a fração da potência térmica total que é efetivamente trocada entre a interface e o eletrólito. Seu valor depende das propriedades térmicas do eletrodo e do eletrólito, como a resistência do eletrólito, a massa, a capacidade calorífica e área do eletrodo.

Nos três casos que iremos discutir vamos considerar que as densidades de corrente e a resistência R são muito pequenas tal que a potência Joule (Ri^2) possa ser desprezada frente a potência Peltier ($m|i|$). Na situação onde esta aproximação não é possível [Kuz'minskii, Y. V.] nós temos convecção no eletrólito, o que deve ser evitada no caso do Miragem.

A) Para uma variação de corrente de zero até i em $t = 0$ (pulso galvanostático) a potência térmica gerada ou consumida na interface é $P_{th} = m|i|$. Substituindo P_{th} na condição de contorno de fluxo e resolvendo por transformada de Laplace (analogamente ao caso da concentração) obtemos a seguinte expressão para o perfil de temperatura:

$$T_s(x,t) = T_b \pm \frac{m \cdot |i| \cdot \alpha}{\sigma \cdot \rho \cdot D_{th}} \left[2 \left(\frac{D_{th} \cdot t}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-x^2}{4 D_{th} \cdot t} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 (D_{th} t)^{1/2}} \right) \right] \quad (2.7.2)$$

onde o sinal + vale para o aquecimento do eletrólito e o sinal - para a situação oposta.

$$\frac{dT}{dx} = \pm \frac{m \cdot |i| \cdot \alpha}{\sigma \cdot \rho \cdot D_{th}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 (D_{th} t)^{1/2}} \right)$$

B) No caso da corrente ser uma função senoidal do tempo, $P_{th} = m \cdot i_m \sin(\omega \cdot t)$ e um perfil de temperatura estacionário como no caso da concentração ficará estabelecido :

$$T_s(x,t) = T^b + \frac{m \cdot i_m \cdot \alpha}{\sigma \cdot \rho \cdot \sqrt{D_{th} \cdot \omega}} \exp \left[-(\sqrt{\omega / 2 D_{th}}) \cdot x \right] \sin \left(\omega t - (\sqrt{\omega / 2 D_{th}}) \cdot x - \frac{\pi}{4} \right) \quad (2.7.3)$$

$$\frac{dT}{dx} = + \frac{\alpha \cdot \Pi \cdot i_m}{\sigma \cdot \rho \cdot D_{th}} \exp \left[- \left(\sqrt{\frac{\omega}{2 D_{th}}} \right) x \right] \sin \left(\omega t - \left(\sqrt{\frac{\omega}{2 D_{th}}} \right) x + \phi \right)$$

C) Para um pulso de potencial, a corrente i (puramente difusional) segue a equação de Cottrell (eq.2.3.2) e a potência é dada por $P_{th} = m|i|$. O perfil de temperatura portanto é dado por:

$$T(x,t) = T_b \pm \frac{m F D_{ion} C_j}{\nu \sigma \rho D_{th}^{1/2}} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2 (D_{th} t)^{1/2}} \right] \quad (2.7.4)$$

Onde C_j e D_{ion} são a concentração e o coeficiente de difusão da espécie que reage no eletrodo. O sinal deve ser (+) para o aquecimento e (-) para o esfriamento.

$$\frac{dT}{dx} = \pm \operatorname{const} \left(\frac{D_{ion}}{D_{th}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-x^2}{4 D_{th} t} \right) \frac{1}{2 \sqrt{D_{th} t}}$$

$$\operatorname{const} = m n F C_j \alpha \frac{2}{\nu \sigma \rho \nu \pi^{1/2}}$$

Devemos enfatizar que no caso potencioestático nós estamos levando em conta para o cálculo destes perfis apenas o efeito Peltier, estamos considerando que o efeito Joule (Ri^2) é desprezível frente a ($\mathcal{M}i$).

2.8 DESVIO DO FEIXE DE PROVA DEVIDO À GRADIENTES DE CONCENTRAÇÃO E DE TEMPERATURA

Na análise da deflexão do feixe de prova durante uma reação eletroquímica, devemos considerar as concentrações de todas as espécies iônicas presentes na solução próximo da superfície do eletrodo e os gradientes de temperatura.

As deflexões que resultam dos gradientes de temperatura e dos gradientes de concentração serão sempre consideradas independentes, e somadas de acordo com a equação 2.1.5 (e 2.1.4).

A partir dos perfis de concentração das espécies ativas, descritas nas páginas anteriores, será deduzido um perfil de concentração do eletrólito ativo (ea) (veja Nota 3, próxima pag. 43).

Na ausência de eletrólito suporte (es), o ângulo de deflexão ψ_{ion} devido à variação de concentração do eletrólito ativo (ca) é :

$$\psi_{ion} = \frac{l}{n} \left[\frac{dn}{dC_{ea}} \frac{dC_{ea}}{dx} \right] \quad (2.8.1)$$

O eletrólito suporte, como discutimos anteriormente, tem sua concentração alterada por causa dos campos elétricos principalmente na proximidade do eletrodo. Assumiremos que a contribuição ao desvio do feixe dada pelo eletrólito suporte seja independente da contribuição dada ao desvio, pelo eletrólito ativo, e escreveremos portanto para o ângulo de deflexão no caso geral :

$$\psi_{ion} = \frac{l}{n} \left[\frac{dn}{dC_{ap}} \frac{dC_{ap}}{dx} + \frac{dn}{dC_{es}} \frac{dC_{es}}{dx} \right] \quad (2.8.2)$$

onde C_{es} é a concentração do eletrólito suporte.

NOTA 3

A condição de eletroneutralidade para o eletrólito ativo, composto por ânions e cátions com concentração C_a e C_c e a relação entre a concentração do íon que reage e a concentração do eletrólito é :

$$z_a C_z + z_c C_c = 0 \quad \text{e} \quad C_{ion} = (\nu)^{-1} C_{ea}$$

Derivando as equações acima, teremos o perfil de concentração da solução em função daquele dos íons e a relação entre o perfil do cátion e do ânion :

$$\frac{dC_{ea}}{dx} = \frac{1}{|\nu|} \frac{dC_{ion}}{dx} \quad \text{e} \quad \frac{1}{z_c} \frac{dC_a}{dx} = - \frac{1}{z_a} \frac{dC_c}{dx}$$

Caso a reação tenha como produto uma espécie solúvel, adiciona-se mais um termo na expressão do ângulo de deflexão devido à variação de concentração da " solução produto " C_{sp} :

$$\Psi_{ion} = \frac{l}{n} \left[\frac{dn}{dC_{sp}} \frac{dC_{sp}}{dx} + \frac{dn}{dC_{er}} \frac{dC_{er}}{dx} + \frac{dn}{dC_{es}} \frac{dC_{es}}{dx} \right] \quad (2.8.3)$$

onde dn/dC_{er} é o gradiente do índice de refração em função da concentração da solução reagente e dn/dC_{sp} é o gradiente em função da concentração da solução produto.

Para o desvio devido a temperatura ($\Psi_{th} = l/n (dn/dT) (dT/dx)$) leva-se em conta somente o efeito Peltier quando a corrente na célula é uma perturbação simétrica ($imsin(\omega t)$) ou um pulso de pequena amplitude. Para correntes mais altas sem a presença da convecção no eletrólito o efeito Joule deve ser considerado. Como pode ser verificado no apêndices A e C, sendo $D_{th} \cong 100 D_{ion}$, a deflexão térmica é esperada somente no início de uma perturbação transiente, ou nas maiores frequências de modulação nas experiências AC.

Novamente assinalamos que nem sempre é possível conhecer o perfil de concentração do eletrólito suporte, e no âmbito do presente trabalho de tese este perfil foi calculado de forma teórica somente no estado de corrente estacionária e para alguns casos simples [Rosolen, J.M. 1991] (Fig. 2.2.5 pag. 45). Supondo conhecidos a expressão da derivada da concentração dos íons e a derivada do perfil de temperatura da solução, as expressões completas para o ângulo total

de deflexão do feixe, $\Psi = \Psi_{th} + \Psi_{kon}$, são obtidas diretamente por substituição. As expressões analíticas para Ψ , nas várias condições, são encontradas no apêndice E. Como regra geral o feixe se afasta do eletrodo quando a concentração do eletrólito diminui a medida que se aproxima do eletrodo e vice-versa. O feixe também irá sofrer um afastamento quando a interface aquece e uma aproximação quando esfria.

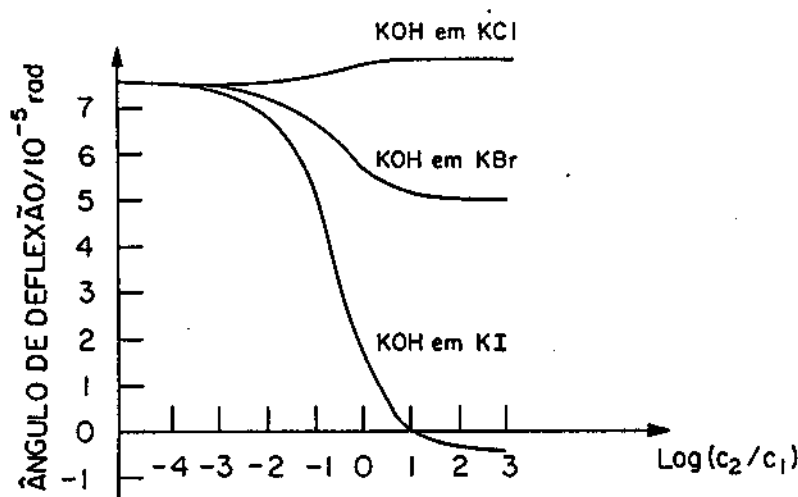


Figura 2.2.5 . Deflexão Miragem em condições estacionárias para diferentes concentrações do suporte (C_2). Neste caso o ion OH^- é consumido na reação. A figura mostra que a adição de um excesso de suporte com dn/dc menor do que a solução ativa traz um aumento do ângulo de deflexão, devido à maior corrente difusional em condições de corrente constante (KOH em KCl). No caso de um suporte com dn/dc maior, a migração do suporte junto ao eletrodo determina uma diminuição do ângulo de deflexão (KOH em KBr e em KI).

CAPÍTULO III.....	página
3.1 PROCEDIMENTO BASICO USADO NOS EXPERIMENTOS.....	46
3.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A MOTAGEM EXPERIMENTAL...	47
A) GEOMETRIA DO FEIXE DE PROVA E ALINHAMENTO.....	50
B) DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO ANGULO DE DEFLEXÃO..	53
3.3 TIPOS DE EXPERIMENTOS E CONFIGURAÇÕES DOS EQUIPAMEN-	
TOS.....	54
A) EXPERIMENTOS AC.....	54
B) EXPERIMENTOS DC.....	58

Nos experimentos de efeito Miragem aplicado à eletroquímica usa-se basicamente o mesmo tipo de montagem da "PDS" [Charbonnier, F. e colaborad.] com exceção do laser de excitação. Dependendo do tipo de perturbação que o eletrodo sofre, nós classificamos de configuração DC aquela na qual a perturbação é um pulso de corrente ou de potencial, e de configuração AC aquela na qual a perturbação é uma função senoidal de corrente. Em ambas as configurações a mesma montagem óptica é utilizada, mudando apenas os equipamentos de geração e de detecção do sinal miragem produzido no eletrólito pelas variações térmicas e/ou iônicas do índice de refração.

3.1 PROCEDIMENTO BÁSICO USADO NOS EXPERIMENTOS

Para se fazer uma medida de efeito Miragem, temos alguns procedimentos básicos que são importantes para se obter uma boa medida. Uma vez verificadas as condições eletroquímicas devemos em geral seguir os seguintes passos :

1. ALINHAMENTO DA AMOSTRA EM RELAÇÃO AO FEIXE;
2. FILTRAGEM DA SOLUÇÃO PARA MINIMIZAR OS RUÍDOS PROVOCADOS POR IMPUREZAS;
3. POSICIONAMENTO DO SENSOR TAL QUE SE MINIMIZE O RUIDO ÓPTICO E MAXIMIZE O SINAL;
4. APROXIMAÇÃO DO FEIXE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO;
5. DETERMINAÇÃO DO FATOR DE CORRELAÇÃO ENTRE DEFLEXÃO ANGULAR (em rad) E SINAL ELÉTRICO (em V);

3.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A MONTAGEM

Na figura 3.2.2 (pag.49) temos a representação da montagem que nós desenvolvemos em nosso laboratório para trabalharmos com a técnica Miragem aplicada à eletroquímica.

O feixe de prova utilizado é um feixe laser de HeNe que é focado por uma lente convergente sempre com distância focal de 10cm, na região em frente à superfície do eletrodo dentro de uma cuba de vidro . A distância entre o centro do feixe e a superfície da amostra fica em torno de 100 à 300 μ m (figura 3.2.1) para este tipo de lente.

O ângulo de deflexão do feixe de prova induzido pelos gradientes do índice de refração é detectado por um sensor de posição posicionado a uma certa distância da amostra tal que o sinal seja máximo e o ruído mínimo, e seguido de um amplificador ou analisador (lock-in, osciloscópio,etc).

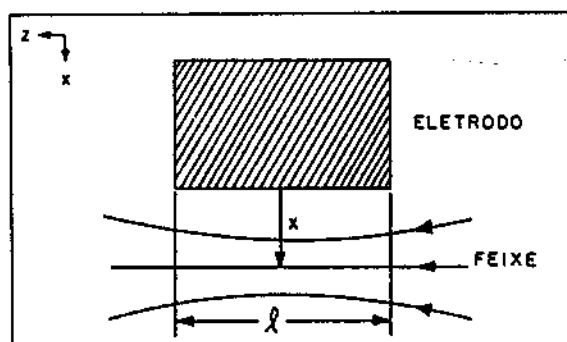


Figura 3.2.1 . Esquematização do feixe de prova na frente do eletrodo de interesse, mostrando a definição da posição x e do comprimento de interação l .

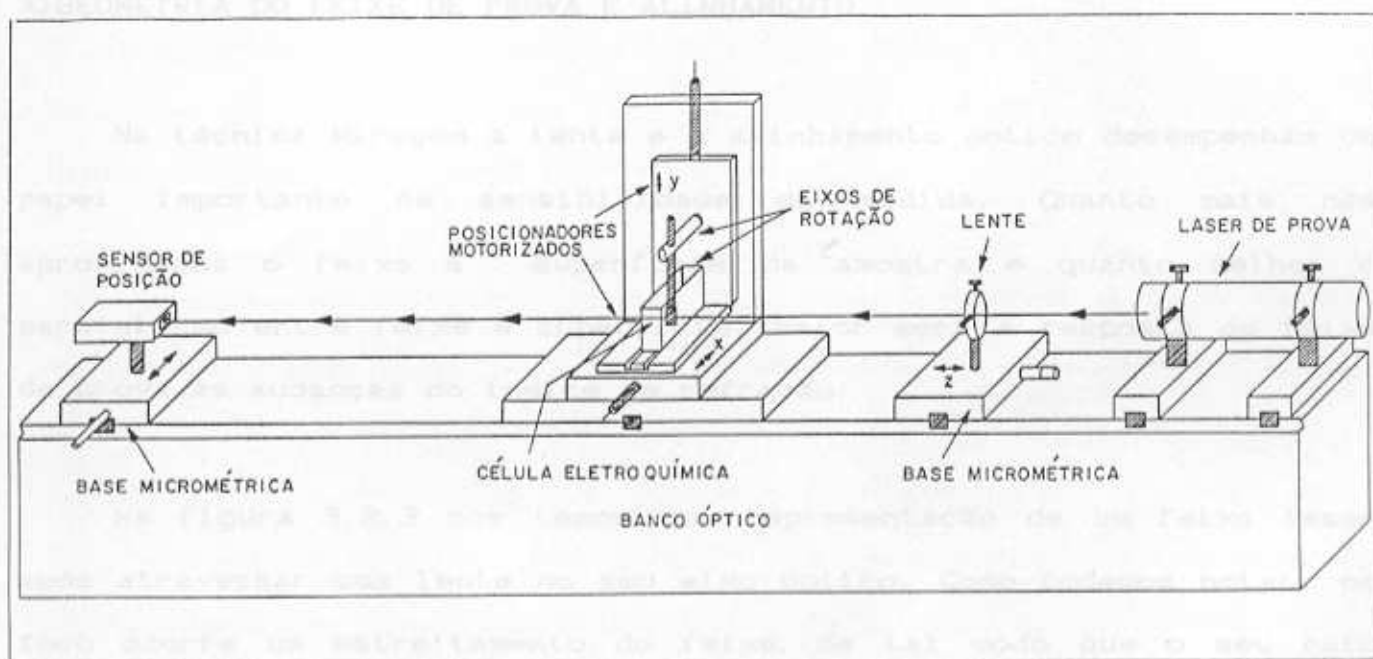


Figura 3.2.2a . Esquema da montagem experimental utilizada para estudos eletroquímicos com a técnica Miragem. Todos os dispositivos estão sobre um trilho óptico fixado numa mesa óptica.



Figura 3.2.2b . Foto da montagem experimental esquematizada na figura 3.2.2a .

ALGOMETRIA DO FEIXE DE PROVA E ALINHAMENTO

Na técnica Miragem a lente e o alinhamento óptico desempenham um papel importante na sensibilidade da medida. Quanto mais nós aproximamos o feixe à superfície da amostra e quanto melhor o paralelismo entre feixe e superfície, maior será a resposta do feixe de prova às mudanças do índice de refração.

Na figura 3.2.3 nós temos uma representação de um feixe laser após atravessar uma lente no seu eixo óptico. Como podemos notar, no foco ocorre um estreitamento do feixe, de tal modo que o seu raio neste ponto é dado por $w_0 = \lambda f / \pi w$ (onde λ é o comprimento de onda, f o comprimento focal e w o raio do feixe quando entra na lente) determinando a distância mínima de aproximação $w_0\sqrt{2}$ ($\cong 100\mu\text{m}$) aproximadamente nos nossos experimentos). Observa-se também uma região do feixe perto do foco que tem raio aproximadamente constante e que se chama faixa de Rayleigh ($z_r = \pi w_0^2 / \lambda$). Seu valor ($\cong 2\text{cm}$) limita o tamanho do comprimento do eletrodo (l) quando se deseja aplicar um tratamento quantitativo para a deflexão do feixe baseado na óptica dos raios.

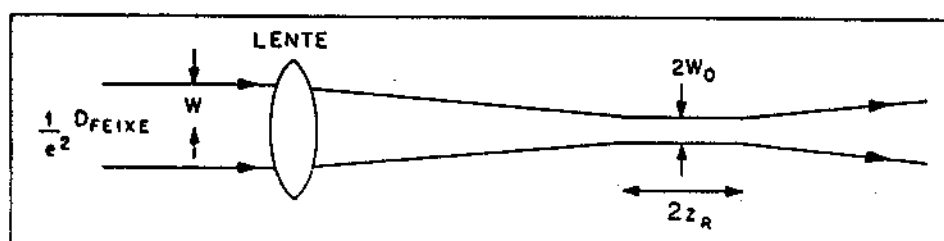


Figura 3.2.3 . Representação ampliada da forma de um laser (TEM_{00}) ao ser focalizado por uma lente.

Um ganho na sensibilidade é possível a medida que nós reduzimos o comprimento focal da lente, porque o raio (w_0) e a faixa de Rayleigh ($2z_r$) diminuem, permitindo uma redução na distância do centro do feixe a superfície da amostra.

O outro aspecto importante na técnica Miragem é o alinhamento óptico dos elementos. No caso da lente nós utilizamos para alinhá-la o método descrito por Oliveira, E.A. e colabods. e para determinar a região do foco usamos o efeito Speckle [Sawatari, T. e colaborad.]. Para a cuba da célula eletroquímica (figura 3.2.4) o alinhamento é feito usando-se a autocolimação do feixe, ou seja, superpondo o feixe incidente e o refletido pelas janelas de vidro da cuba. Uma vez encontrado o posicionamento correto da cuba, fixa-se essa posição através de trilhos de encaixe.

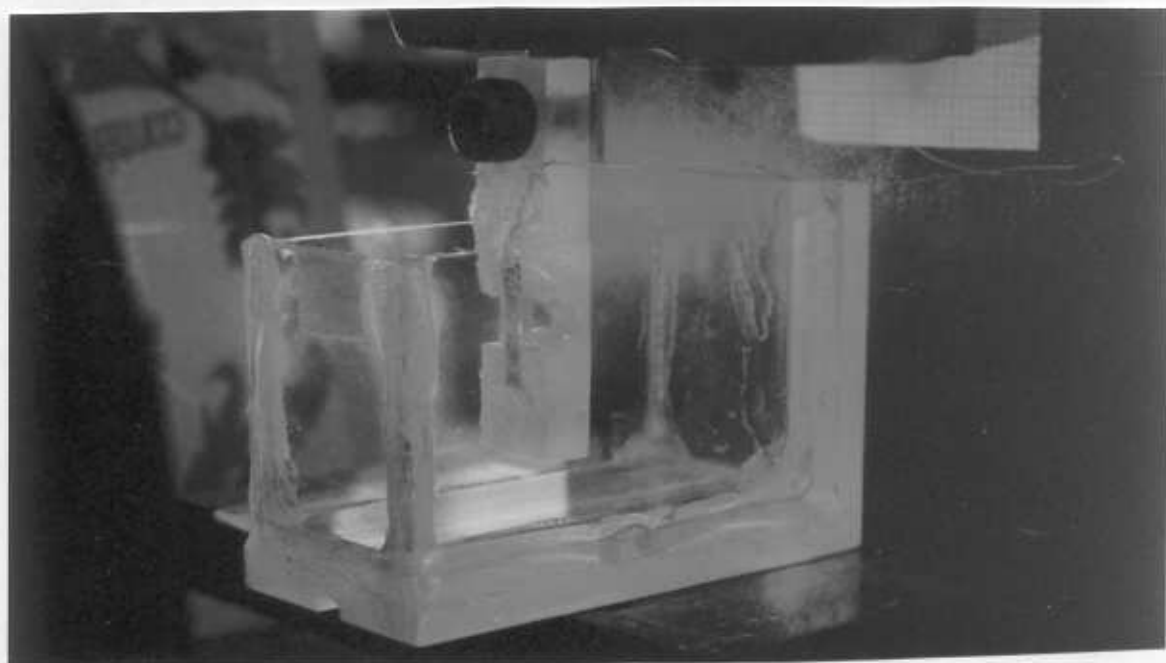


Figura 3.2.4. Cuba ($a = 4\text{cm}$ $b = 2\text{cm}$ $c = 6\text{cm}$) com janelas de vidro fixadas numa base de acrílico e eletrodo de trabalho utilizados na montagem Miragem.

Para o alinhamento da amostra nós desenvolvemos um procedimento que é simples e eficiente. Coloca-se a amostra sobre o seu suporte na cuba já alinhada com água ou solução (figura 3.2.5) e autocolima-se o laser refletido pela superfície da amostra seguido de uma rotação de 90 graus da mesma.

Como podemos observar na figura 3.2.1, a nossa montagem possui um sistema mecânico com motor de passo que possibilita o deslocamento vertical e horizontal de toda a célula eletroquímica (cuba e eletrodos) em relação ao feixe. Um sistema de eixos com demarcações facilita o alinhamento do eletrodo de trabalho e a padronização dos porta-amostra possibilita a substituição da amostra sem a necessidade de novos alinhamentos. Um sistema de seringas e mangueiras também é usado para substituir o eletrólito sem alteração da posição do feixe em relação à amostra.

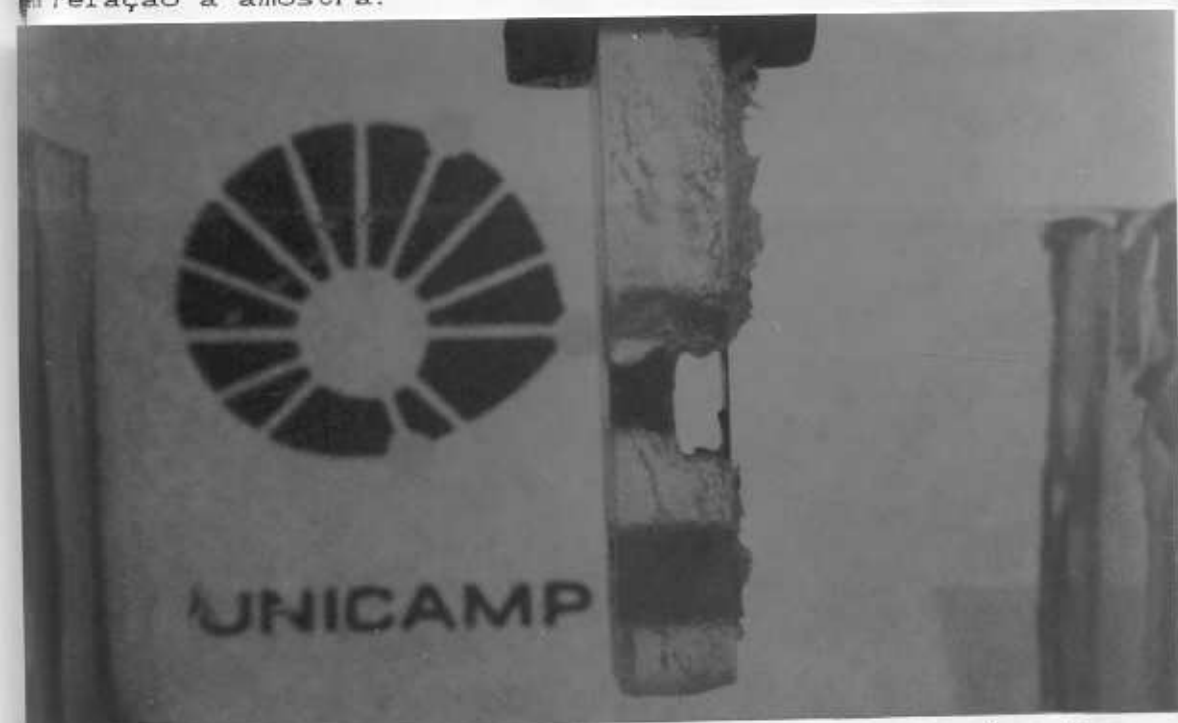


Figura 3.2.5 . Eletrodo de trabalho dentro da cuba de vidro utilizada nos experimentos.

B) DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO ÂNGULO DE DEFLEXÃO

Quando há necessidade de se conhecer o valor em radianos do ângulo de deflexão, temos que considerar a geometria da figura 3.2.6 que leva em conta a refração nas janelas, conhecer a distância entre o sensor de posição e a extremidade do eletrodo onde começa a deflexão e determinar a relação entre o deslocamento do feixe e o sinal elétrico do detector. Com estes parâmetros nós obtemos o valor de Ψ_m (razão entre o deslocamento do sensor e a distância entre o eletrodo e o sensor) do qual derivamos, pela lei de Snell, o ângulo Ψ usado nos cálculos teóricos. Desta forma é possível correlacionar o valor do sinal elétrico, com o valor do ângulo de deflexão Ψ .

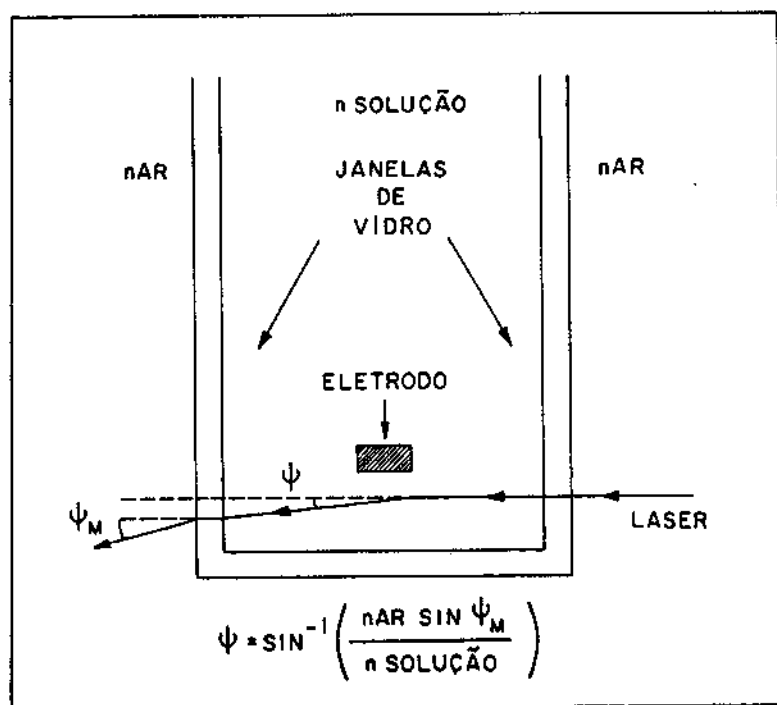


Figura 3.2.6 . Geometria utilizada para a determinação do ângulo de deflexão teórico Ψ em função do ângulo de deflexão medido Ψ_m . A relação entre os dois é obtida pela lei de Snell.

Os detetores de posição utilizados na determinação de Ψ_m foram o UDT PIN SPOT/2D (A) e o LSD-5D (B) [Madden, R. M.], dependendo da amplitude do ângulo de deflexão. O detetor A com dois fotodiodos é mais indicado para ângulos menores porque possui maior sensibilidade. Entretanto, a pequena área deste detector pode não ser suficiente para acompanhar deflexões maiores. Neste caso é recomendável o detetor B que tem uma maior área, embora menos sensibilidade . O correto posicionamento do detector aumenta a sensibilidade e diminui o ruído proveniente do laser (ruído de ponta) e da solução (impurezas). Aumentado-se a distância entre amostra e detector, aumenta tanto o sinal como o ruído de ponta. Para nosso sistema esta distância foi fixada em torno dos 25cm possibilitando uma determinação de (μ rad).

Portanto na montagem Miragem o alinhamento e o posicionamento correto do feixe e do sensor são fundamentais para se conseguir uma boa medida. A sensibilidade do sistema está intimamente relacionada ao tipo de lente que se utiliza e a distância entre sensor e amostra.

3.3 TIPOS DE EXPERIMENTOS E CONFIGURAÇÕES DOS EQUIPAMENTOS

AD EXPERIMENTOS AC E RELATIVAS CONFIGURAÇÕES

São três os tipos de experimentos AC que realizamos com a técnica Miragem na eletroquímica, acompanhados de um modelo semiquantitativo com condições de contorno galvanostáticas.

O primeiro deles consiste em perturbar o sistema com uma função senoidal de corrente, numa dada frequência (na faixa de 0.7 a 30 Hz).

com faixa de amplitude que mantenha o potencial da reação dentro dos limites adequados. Usando a configuração dos equipamentos da figura 3.3.1 podemos medir o módulo e a fase do sinal em função da frequência, usando o calibrador e a referência interna do "Lock-in". O uso do computador no controle do lock-in é optativo. O osciloscópio registra a corrente e o potencial na célula eletroquímica.

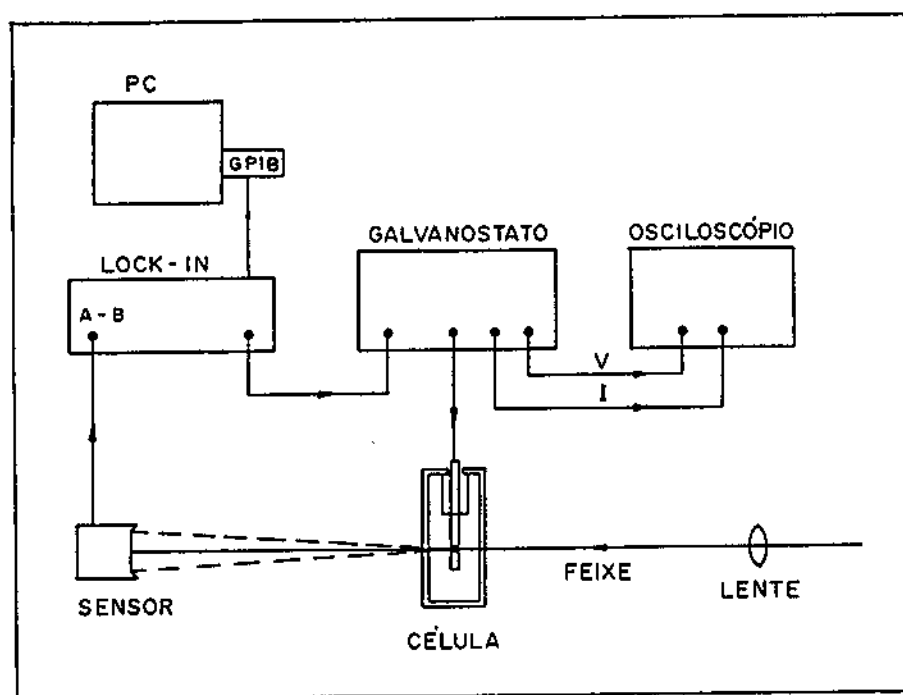


Figura 3.3.1 . Ligações entre os equipamentos utilizados num experimento eletroquímico AC galvanostático " Miragem AC "(sensor UDT PIN SPOT/2D).

O segundo tipo de experimento AC é a medida calorimétrica do coeficiente Peltier. A perturbação é composta por uma função senoidal de corrente numa dada frequência (25-30 Hz) com amplitude fixa, somada a um nível de corrente constante que varia linearmente com o

tempo e é limitado pelo potencial da reação. Os equipamentos necessários e a configuração entre os mesmos são os da figura 3.3.2 .

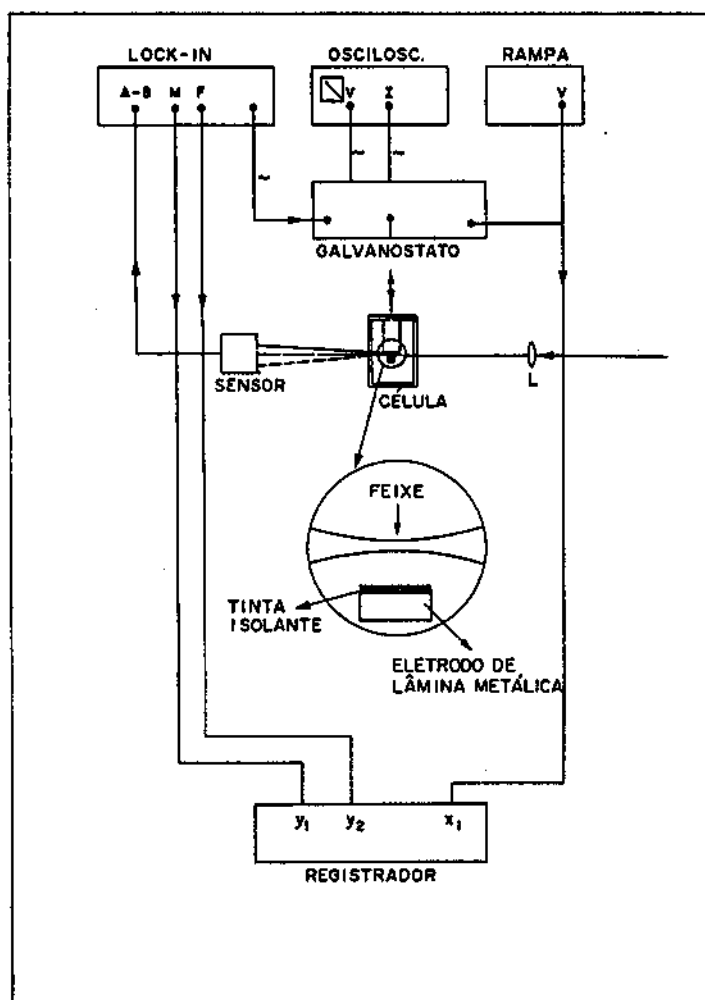


Figura 3.3.2 . Configuração experimental utilizada para medição do coeficiente Peltier. No detalhe, o feixe passando na frente da face isolada do eletrodo .(Sensor UDT PIN SPOT/2D)

Um amplificador "lock-in" registra o módulo do sinal e fornece a referência através de seu próprio calibrador, enquanto a rampa impõe o nível DC de corrente que será somado ao AC e um osciloscópio acompanha a reversibilidade da reação pela curva $V \times I$. Registra-se o módulo do sinal em função da corrente DC por meio de um registrador X-Y.

A característica importante desta configuração é que o eletrodo é uma folha metálica com uma das duas faces isoladas eletricamente. Se a folha for suficientemente fina, a variação da sua temperatura pode ser sentida pelo feixe de prova no eletrólito atrás da interface eletroquímica (ver figura 3.3.2). O feixe de prova, neste caso, passa numa região onde existe somente uma variação de temperatura no eletrólito.

O terceiro tipo de experimento que vale a pena ser brevemente comentado é o experimento fotoeletroquímico [Decker, 1988] que também se enquadra nos experimentos com condições de contorno galvanostáticas. Na figura 3.3.3 temos a esquematização dos equipamentos e suas conexões. Observe que a perturbação é feita por um feixe de luz que produz uma fotocorrente quando atinge o eletrodo semiconductor, gerando gradientes de concentração e gradientes de temperatura devido à dissipação de energia no eletrodo e à reação eletroquímica na interface. Caso a célula fique em circuito aberto, esta configuração é equivalente à utilizada na "PDS" tradicional.

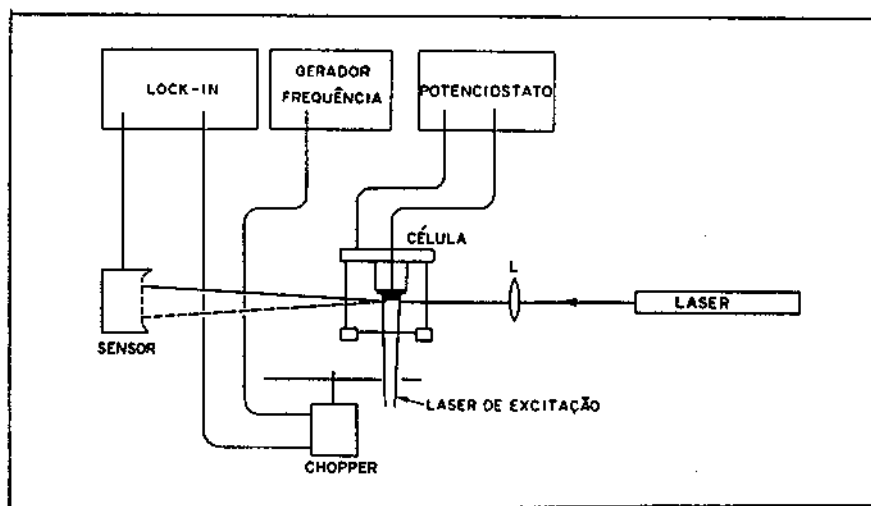


Figura 3.3.3 . Configuração para um experimento de fotoeletroquímica acompanhado pela técnica Miragem.

B) EXPERIMENTOS DC

São dois os tipos de experimentos DC que podem ser realizados. Ambos utilizam basicamente a configuração da figura 3.3.4 na qual o eletrodo é submetido a um pulso de potencial ou a um pulso de corrente.

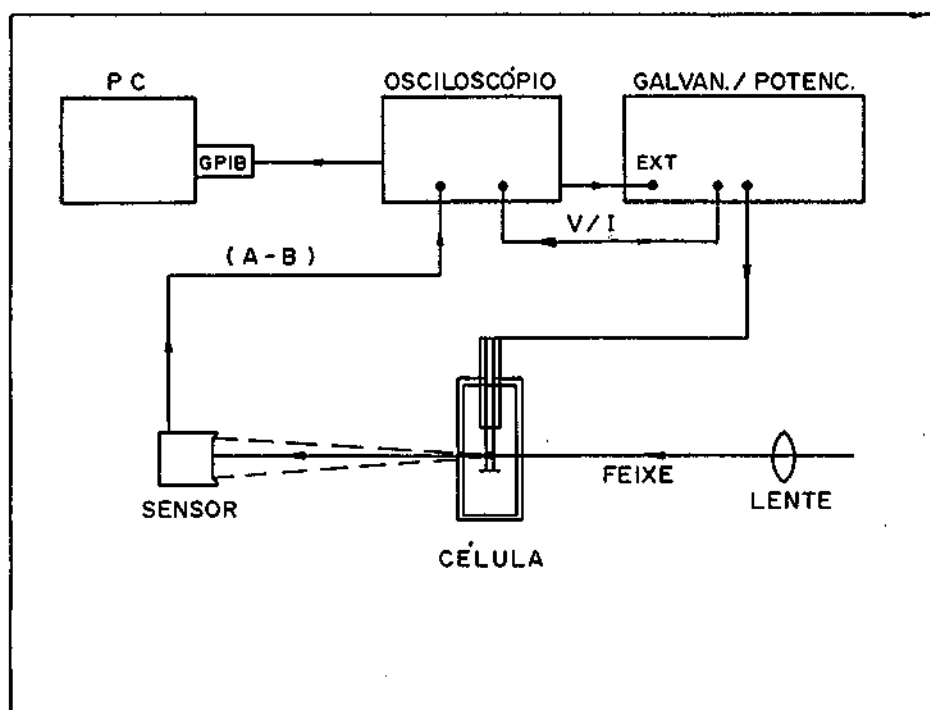


Figura 3.3.4 . Configuração experimental desenvolvida para os experimentos com pulsos de corrente ou potencial.

Nesta configuração experimental, um computador controla o início e o término do experimento, através de um osciloscópio digitalizador que dispara o "trigger" do potenciostato/galvanostato e congela o sinal Miragem digitalizado de acordo com o tempo estipulado para o experimento (no máximo 102s).

A seguir os modelos dos equipamentos empregados nas configurações experimentais acima:

LOCK-IN : modelo EG&GPAR 5210

GALVANOSTATO/POTENCIOSTATO : modelo EG&GPAR 173 OU 273

RAMPA : modelo EG&GPAR 193

PC : SCOPUS 2300 8MHz

REGISTRADOR : modelo HP 7046B-X-Y

OSCILOSCÓPIO : modelo TEXTRONIX-2430A

LASER : modelo HUGUES 3225 H-C 0.5mW.

CAPÍTULO IV.....	página
4.1 EXPERIMENTOS AC.....	61
A) SINAL MIRAGEM EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA.....	61
B) DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE PELTIER.....	68
4.2 EXPERIMENTOS DC.....	72
A) SINAL MIRAGEM EM PULSOS GALVANOSTÁTICOS E POTEN- CISTÁTICOS.....	72
B) SINAL MIRAGEM ACOMPANHANDO VOLTAMETRIAS.....	79

4.1 EXPERIMENTOS AC

AD SINAL MIRAGEM EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA

Durante a perturbação senoidal da corrente de uma célula, ondas de calor e de concentração se propagam no eletrólito, em consequência da reação eletroquímica na interface eletrodo-eletrólito. A contribuição para o sinal Miragem pode ser predominantemente das ondas térmicas ou daquelas de concentração (iônica), dependendo das condições experimentais.

De acordo com nossas equações E8 e E9 (Apêndice E) o efeito térmico é predominante quando o termo $C_0 h^2 \exp(-x\sqrt{2\omega/D_0 h})$ é majoritário sobre os demais, o que geralmente ocorre nas altas frequências. Nas baixas frequências, entretanto, dependendo da posição do feixe e do coeficiente de difusão da espécie iônica envolvida, pode ser predominante o efeito iônico.

Para nossos experimentos AC com varredura de frequência, a configuração experimental utilizada é a da figura 3.3.1 (Capítulo 3). Os eletrodos de trabalho empregados na célula da figura 3.2.4, constituem-se de folhas planas de Au ou Pd, com uma das faces isolada eletricamente; o contra-eletrodo e o eletrodo de referência são de Pt. As reações escolhidas para este estudo foram a reação de oxirredução do ferri-ferrocianeto, onde o produto da reação é solúvel e também contribui para o sinal miragem, a deposição-dissolução de cobre em meio ácido e a inserção de hidrogênio em Paládio. Nestas duas últimas

reações o produto não é solúvel, e portanto é a espécie reagente que induz as mudanças na concentração do eletrólito.

Nas figuras 4.1.1 até 4.1.4 nós temos os gráficos do logaritmo da amplitude do sinal medido ($\ln|S_m|$) em função de $\sqrt{f}$, para as reações acima. As curvas teóricas (linhas contínuas) que representam as equações E8 e E9, são ajustadas aos pontos experimentais por um processo de "fitting", na linguagem FORTRAN, que procura o melhor ajuste pelo algoritmo de Marquardt [Marquardt, 1963].

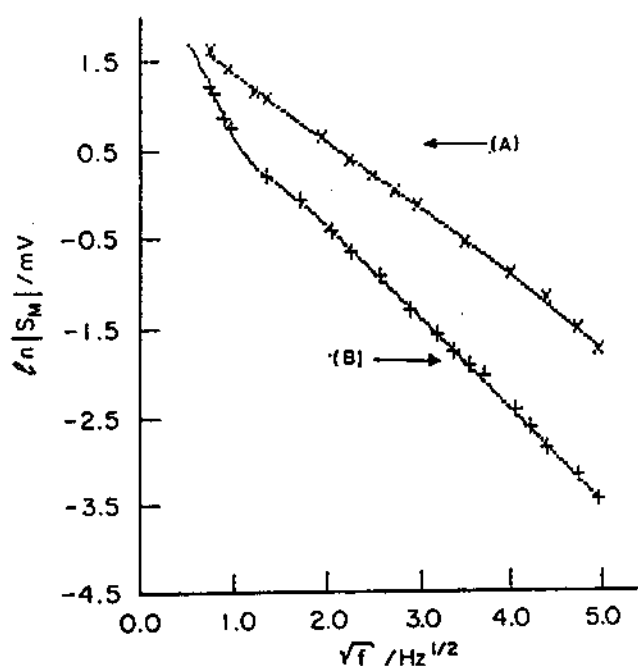


Figura 4.1.1. $\ln|S_m| \times \sqrt{f}$ para a reação $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$. A curva (A) é uma curva obtida atrás do eletrodo onde só existe efeito térmico e a curva (B) está na frente onde existe efeito iônico e efeito térmico. Eletrólito 0.2M de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0.2M de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e 2M de KCl, eletrodo Au ($l = 3\text{mm}$), amplitude de modulação de corrente $8.8\text{mA}/\text{cm}^2$. Parâmetros de ajuste para a curva A: $D_{\text{th}} = 2 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ e $x = 175 \mu\text{m}$. Para a curva B: $D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}} = 5.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}} = 4.2 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $D_{\text{th}} = 1.9 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ e $x = 245 \mu\text{m}$.

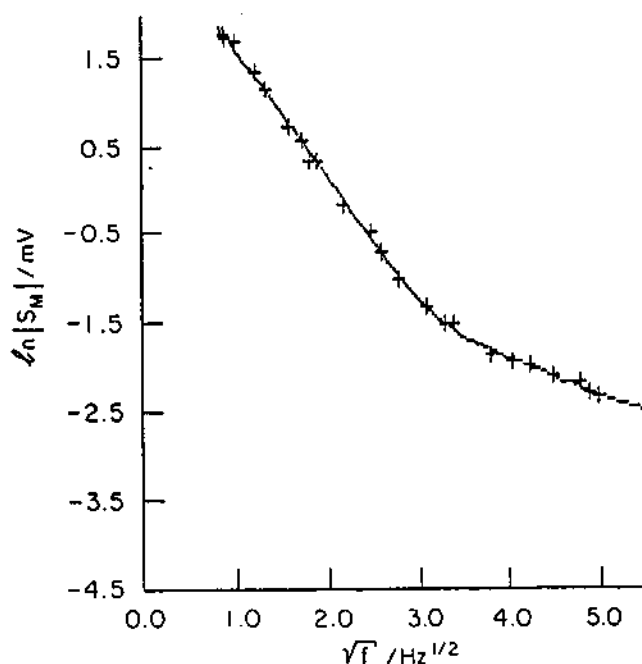


Figura 4.1.2 . $\ln|S_M| \times \sqrt{f}$ para a reação $x\text{OH}^- + \text{PdH}_x \leftrightarrow x\text{e}^- + x\text{H}_2\text{O} + \text{Pd}$. Eletrólito 0.1M de KOH , eletrodo Pd ($l = 2.5\text{mm}$), amplitude de modulação de corrente $8.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (somada a uma corrente DC de $-1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ (DC)). Parâmetros de ajuste: $D_{\text{OH}^-} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, D_{H} $= 2.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $x = 115\mu\text{m}$.

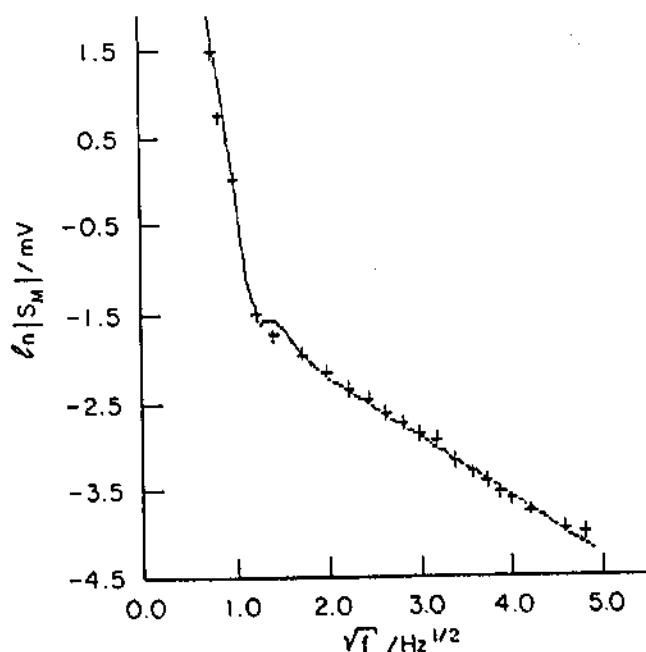


Figura 4.1.3 . $\ln|S_M| \times \sqrt{f}$ para a reação $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$. Eletrólito 0.1M CuSO_4 e 0.6M H_2SO_4 , eletrodo Au ($l = 2\text{mm}$), amplitude de modulação de corrente $7.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Parâmetros de ajuste: $D_{\text{Cu}^{+2}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{H}} = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $x = 170\mu\text{m}$.

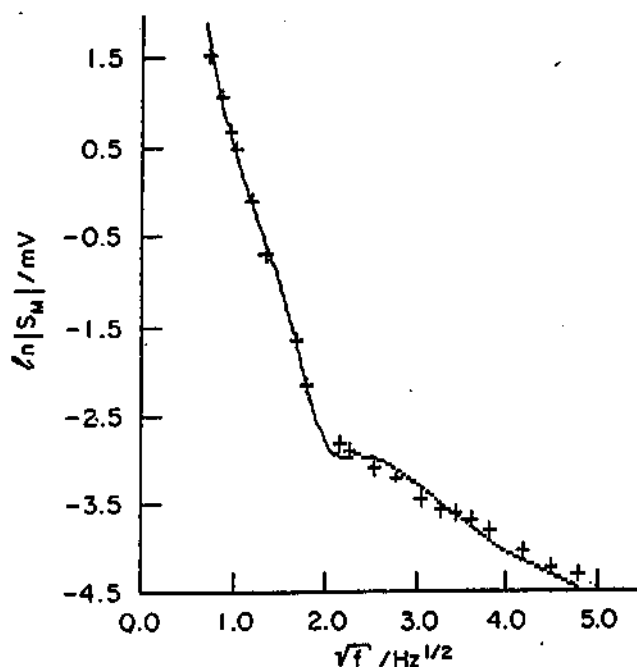


Figura 4.1.4 . $\ln|S_M| \times \sqrt{f}$ para a reação $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$. Eletrólito 0.15M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0.15M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e 2M KCL, eletrodo Au ($l = 3\text{mm}$), amplitude de modulação de corrente 8.0mA/cm². Parâmetros de ajuste : $D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}} = 5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}} = 4 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $D_{th} = 2 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ e $x = 160 \mu\text{m}$.

Como nós podemos observar, em todas as figuras nós encontramos evidências de uma predominância do efeito térmico, a medida que a frequência da perturbação senoidal de corrente é aumentada. Na figura 4.1.1, a curva A é uma varredura de frequência realizada com o feixe posicionado na frente da face do eletrodo que está isolada eletricamente, ou seja, numa região do eletrólito onde somente os efeitos térmicos estão presentes. Isto demonstra que quando o sinal Miragem é predominantemente térmico, o resultado do gráfico

$\ln|S_m| \propto \sqrt{f}$ é uma reta com coeficiente angular $-\pi\sqrt{\omega/2D_{th}}$. Nas demais figuras observamos estas retas "térmicas" a partir de uma determinada frequência, na qual o efeito iônico deixa de ser a contribuição principal para o sinal, e observamos uma reta com inclinação maior nas frequências mais baixas, onde predomina o efeito iônico.

A influência conjunta da posição do feixe e do coeficiente de difusão também pode ser observada da comparação entre as quatro figuras (4.1.1 até 4.1.4). Quando o feixe do laser é mais próximo do eletrodo (Fig. 4.1.4), a contribuição iônica é bem mais clara do que quando o feixe é mais longe (Fig. 4.1.1 (B)), para uma mesma reação eletroquímica. Por outro lado, a contribuição iônica ao sinal miragem é mais forte, quanto maior for o valor do coeficiente de difusão da espécie que reage. Por exemplo, no caso do experimento com o Pd, a hidroxila é a espécie que reage e, como pode ser visto da figura 4.1.2, a contribuição do efeito térmico para o sinal é bem menor do que nos outros casos. O efeito térmico é proveniente da ocorrência de reação eletroquímica na interface e a penetração da onda térmica é inversamente proporcional a frequência. Já nos experimentos com cobre e com ferrocianeto (Figuras 4.1.3 e 4.1.4) temos o aparecimento bem claro do efeito térmico e nas baixas frequências, do efeito iônico, porque o coeficiente de difusão das espécies iônicas é menor do que no caso da reação com o Paládio.

Na figura 4.1.5 nós temos o comportamento do módulo do sinal Miragem em função da distância entre o feixe de prova e o eletrodo, para um eletrólito de 0.30M de $K_4Fe(CN)_6$ e de 0.30M de $K_3Fe(CN)_6$.

amplitude de modulação $3\text{mA}/\text{cm}^2$ sem a presença de suporte em várias frequências indicadas na figura.

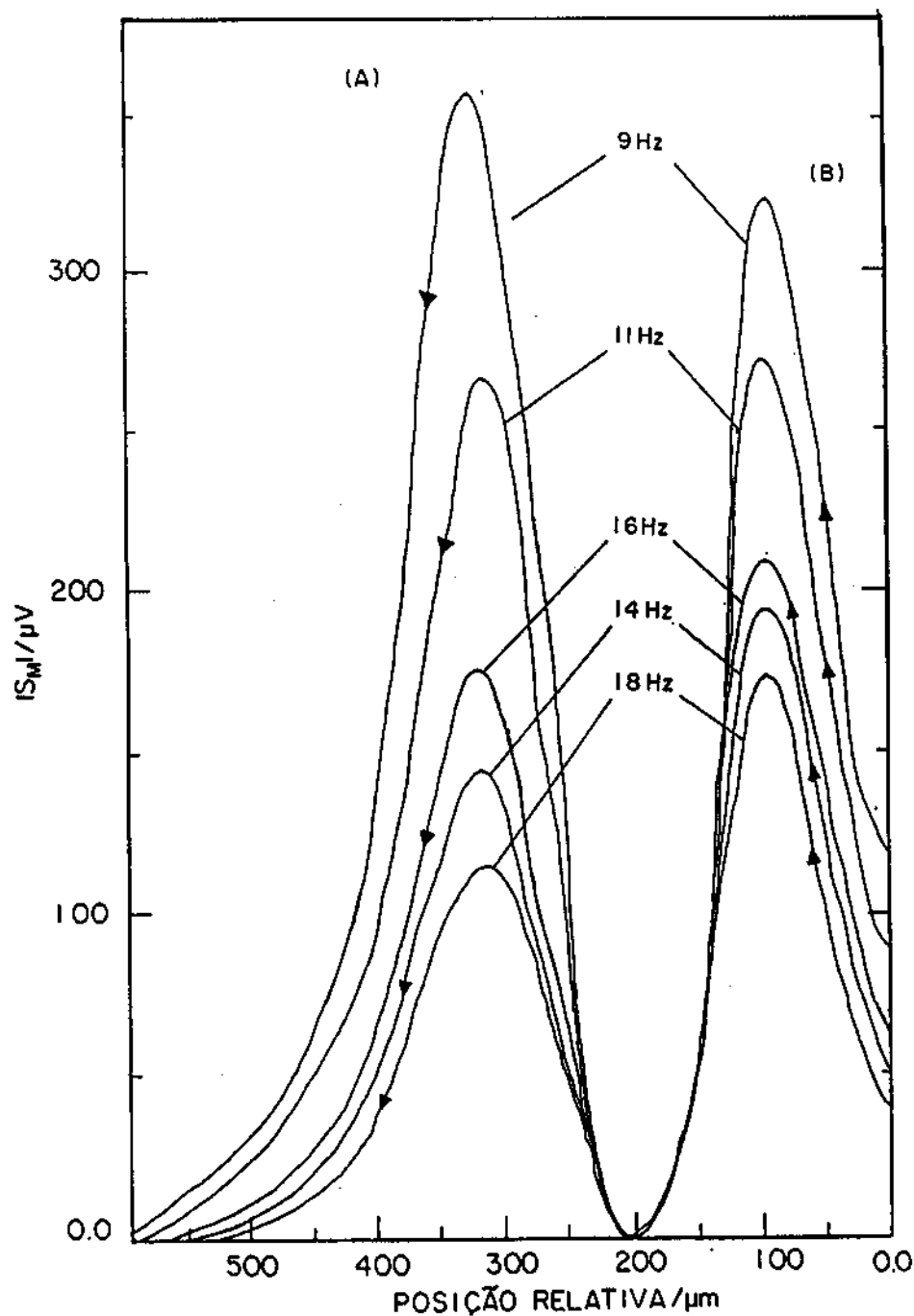


Figura 4.1.5 . $|S_M|$ em função da posição do feixe. Na figura a região A é aquela na qual existe efeito térmico e iônico, na região B o efeito é puramente térmico. Entre A e B o feixe atinge o eletrodo e é difratado por ele.

O feixe é colocado numa posição no eletrólito (atrás do eletrodo), onde somente gradientes de temperatura estão presentes, e é deslocado com continuidade até encontrar a região do eletrólito onde existem tanto gradientes de concentração como de temperatura, sempre mantendo o paralelismo entre sua direção de propagação e a superfície do eletrodo.

A penetração das ondas de concentração (Cap. 2.4, par. C) nessas frequências é muito menor que a penetração da onda térmica. Estas experiências demonstram também que o calor envolvido na interface eletroquímica se difunde dos dois lados do eletrodo metálico.

Mostramos neste parágrafo que, dependendo da posição do feixe e do coeficiente de difusão das espécies reagentes, é possível separar o efeito iônico do efeito térmico, selecionando a frequência da modulação AC ou a distância entre o feixe e eletrodo. A partir do coeficiente angular da reta no gráfico $\ln|S_m|$ vs $\sqrt{f}$ em altas frequências se obtém o coeficiente de difusão térmico do eletrólito. O sinal em baixas frequências é dominado pelas ondas de concentração dos íons, que por sua vez contém diferentes contribuições (das espécies ativas, e dos íons do eletrólito suporte). Uma vez que nas nossas equações não consideramos a migração das espécies reagentes e a contribuição dos íons do eletrólito suporte, os valores encontrados, para os coeficientes de difusão, nos "fittings", se afastam consideravelmente dos valores conhecidos na literatura. Uma segunda fonte de erro no ajuste do parâmetro D_{ion} deve surgir do não comprimento rigoroso da condição da eq. (2.1.1) na faixa das

frequências mais baixas e devido às limitações dos aparelhos.

B) DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE PELTIER

Neste experimento AC vamos mostrar como o efeito Miragem pode ser utilizado na determinação do coeficiente Peltier (m). Considerando-se que o $|S_m|$ é proporcional à potência térmica envolvida na interface ($P = mI + RI^2$), é possível sob condições experimentais adequadas, medir o módulo do coeficiente Peltier e o fator de correlação entre o $|S_m|$ e a potência.

A montagem experimental que nós desenvolvemos para a medida é a da figura 3.3.2 (Cap. 3). Para este exemplo o eletrodo de trabalho é uma folha de Au, plana (espessura = $140\mu\text{m}$, $l = 3\text{mm}$), o eletrodo de referência é um fio de Pt isolada, com apenas a ponta exposta a solução, e o contra-eletrodo é uma chapa de Pt. O eletrólito deste experimento é constituído por 0.125M de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0.125M de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e 1M de Na_2SO_4 em meio aquoso.

Na figura 4.1.6 é mostrado o $|S_m|$ em função de um nível DC de corrente (I_{dc}) que é somada a uma corrente AC senoidal, com diferente, amplitudes (I_{ac}), numa frequência fixa de 27Hz.

Se nós estamos impondo à célula uma corrente dada por:

$$I = I_{dc} + I_{ac} \sin \omega t \quad (4.1B.1)$$

a potência térmica na interface que contribui para o $|S_m|$ na frequência ω (1º harmonico) é dada por:

$$P_m = m I_{ac} \sin \omega t + 2IR I_{dc} I_{ac} \sin \omega t$$

(4.1B.2)

onde R representa as pseudo-resistências dos vários processos perto da interface, como a transferência de carga e o transporte de massa. O seu valor é determinado da curva $V \times I$ (potencial $\times$ corrente), uma reta nas condições de reversibilidade, cujo coeficiente angular é igual a R . Para esta experiência $V \times I$ é perfeitamente linear em 27Hz e $R = 7 \Omega$.

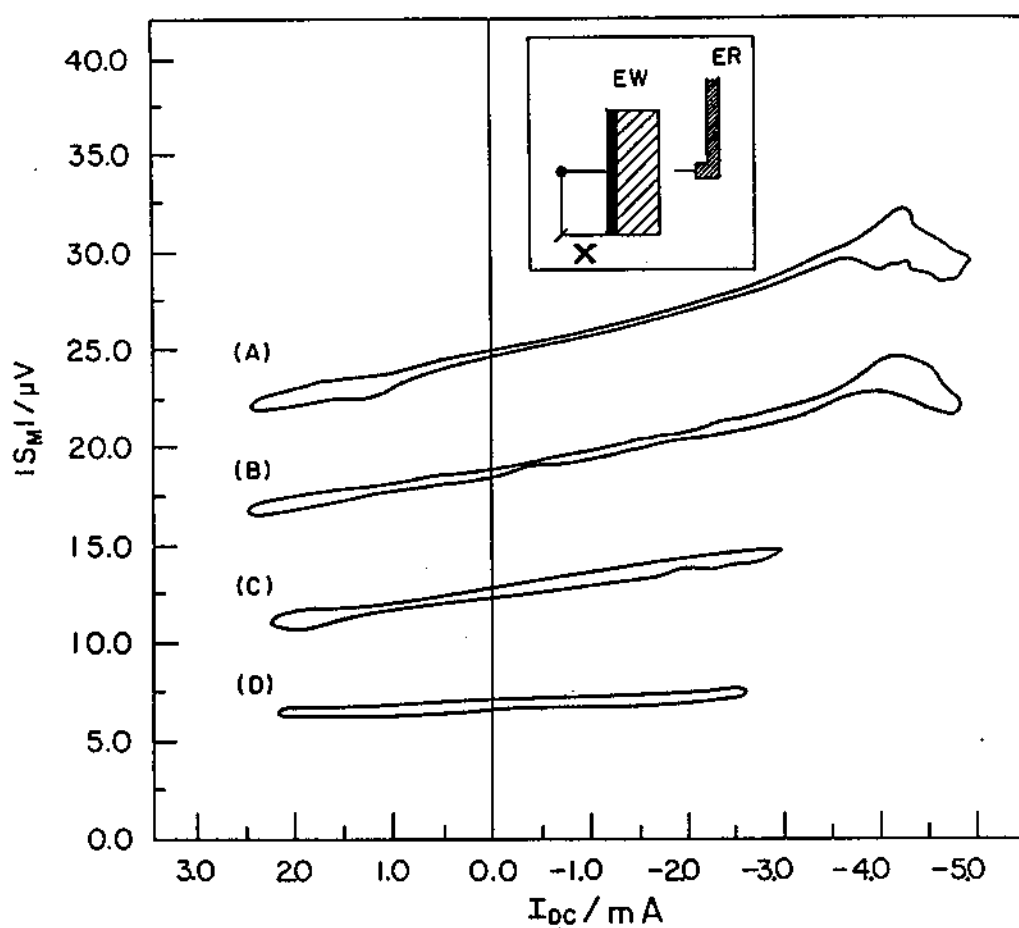


Figura 4.1.6. $|S_m| \times I_{dc}$ para a reação $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1e^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ com várias amplitudes de modulação de corrente: (A) $69\text{mA}/\text{cm}^2$, (B) $53\text{mA}/\text{cm}^2$, (C) $35\text{mA}/\text{cm}^2$ e (D) $19\text{mA}/\text{cm}^2$ em 27 Hz. No detalhe o eletrodo de referência e a posição do feixe ($\cong 120\mu\text{m}$) do lado da face isolada do eletrodo.

As curvas da figura 4.1.6 são retas com coeficiente angular proporcional a $2R I_{ac}$ e cortam o eixo das ordenadas nos pontos proporcionais a $m I_{ac}$.

O desvio do comportamento linear que aparece nas extremidades das curvas, ocorre quando o nível de corrente I_{dc} é suficientemente grande para atingir outras reações (oxigênio do lado anódico e hidrogênio do lado catódico). Na curva $V \times I$ também observamos o mesmo desvio do comportamento linear.

Dentro dos limites de potencial (ou corrente) adequados podemos determinar o coeficiente Peltier (m) usando o coeficiente angular (γ) das curvas $|S_m| \times I_{dc}$ para obter o fator de proporcionalidade (β) entre o $|S_m|$ e a P_m e o valor do $|S_m|$ para $I_{dc} = 0$ tal que :

$$|S_m| = \beta (m I_{ac} + 2R I_{dc} I_{ac})$$

$$m = \frac{2R |S_m| (I_{dc} = 0)}{\gamma}$$

e o coeficiente de correlação $\beta = \gamma / 2R I_{ac}$.

Dos experimentos da figura 4.1.6 nós encontramos os seguintes valores para os coeficientes, fazendo uma média dos 3 experimentos com maior I_{ac} : $m = 0.30 \pm 0.01V$ e $\beta = (1.2 \pm 0.01) \times 10^{-9} A / cm^2$. A potência na célula é constituída por uma potência Peltier ($m I$), que pode esfriar ou aquecer o eletrodo) e uma potência Joule ($R I^2$) que sempre aquece. Para o par ferro-ferricianento, m é positivo quando o

processo é anódico e é negativo para o processo catódico. A medida que a corrente torna-se catódica com a imposição do nível I_{dc} , o efeito Peltier aquece a interface, e vice-versa com I_{dc} anódica. Portanto o $|S_m|$ será maior quando a corrente I_{dc} é catódica e menor no caso anódico, confirmando o esperado.

O efeito Miragem como nós mostramos pode ser uma boa técnica calorimétrica no estudo dos efeitos térmicos das interfaces na eletroquímica. Em comparação com a calorimetria convencional, a técnica miragem é bem mais sensível e seu tempo de resposta é mais curto. Isto permite uma análise térmica rápida, e dispensa o uso de um estabilizador da temperatura da célula (sistema termostatizado , [Tamamushi, R. 1973, 1975], [Kuz'minshii, Y.V. e colab., 1988]).

4.2 EXPERIMENTOS DC

A) SINAL MIRAGEM EM PULSO GALVANOSTÁTICO E POTENCIOSTÁTICO

O comportamento do sinal Miragem nos transientes é discutido a seguir, verificando-se a influência da presença do eletrólito suporte e a existência dos efeitos térmicos.

As reações eletroquímicas estudadas são a deposição de cobre, oxí-redução do ferri-ferrocianeto (que possui como produto da reação uma espécie solúvel) e a inserção de prótons num eletrodo de Pd em meio ácido e básico. A montagem dos experimentos é aquela da figura 3.3.4 (capítulo 3). As soluções eletrolíticas e as condições de trabalho foram as seguintes : para a deposição de cobre o eletrodo é Au ($l = 2\text{mm}$) e a solução é de 10mM de CuSO_4 com 0.5M de H_2SO_4 , para o Ferri-Ferrocianeto a solução é de 12mM de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ou de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ tendo como suporte 0.5M de $\text{NH}_4(\text{OH})$, o eletrodo é Au ($l = 3\text{mm}$), para a inserção de prótons a solução é 1M de H_2SO_4 ou 0.1M de KOH tendo como eletrodo Pd ($l = 10\text{mm}$).

Tratamos os dados das figuras 4.2.1 até 4.2.5, (experimentos de deposição de cobre e de inserção de hidrogênio), com as equações E1 e E2 (apêndice E) e para os experimentos com ferro-ferricianeto (figuras 4.2.5 a 4.2.6) usamos as equações E3 e E4 (apêndice E). Para o ajuste das curvas teóricas utilizamos o mesmo programa de "fitting" descrito no parágrafo 4.1 (A).

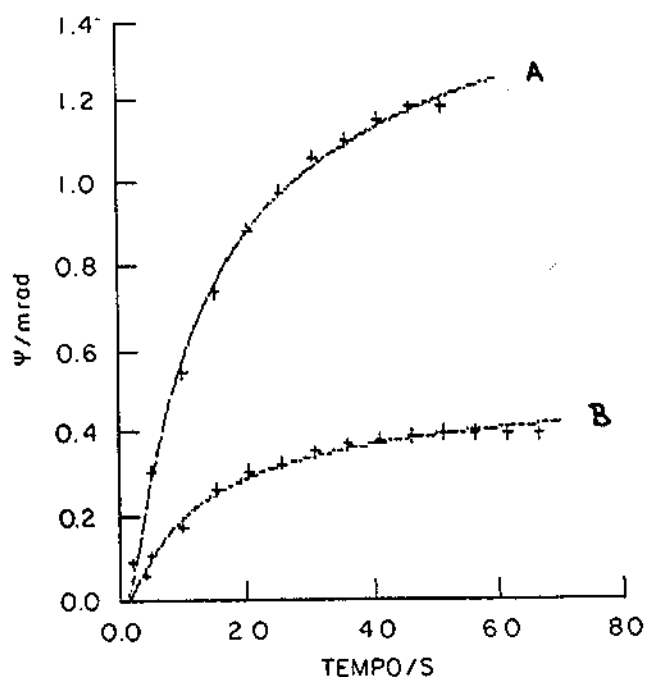


Figura 4.2.1A . Deposição de Cobre $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ em meio ácido sobre Au em condições galvanostáticas (A = -0.62 mA/cm^2 e B = -0.25 mA/cm^2) com a presença de $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (suporte). Posição $x = 110 \mu\text{m}$.

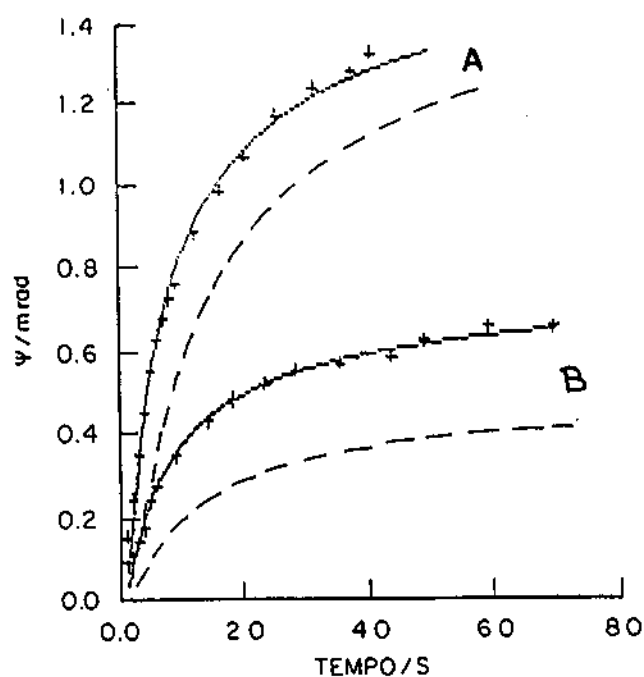


Figura 4.2.1B . Deflexão para o experimento sem suporte. As linhas pontilhadas representam os dados da figura 4.2.1A. Posição $110 \mu\text{m}$.

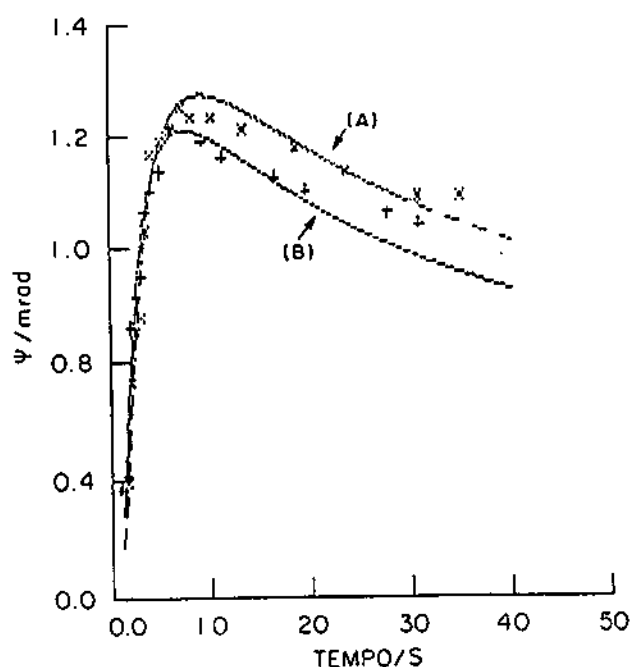


Figura 4.2.2 . Deposição de Cobre $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ em meio ácido em condições potencioestáticas -400mV (SCE). Com suporte $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ curva B , sem suporte curva A ~~com suporte~~. Posição $x = 110\mu\text{m}$.

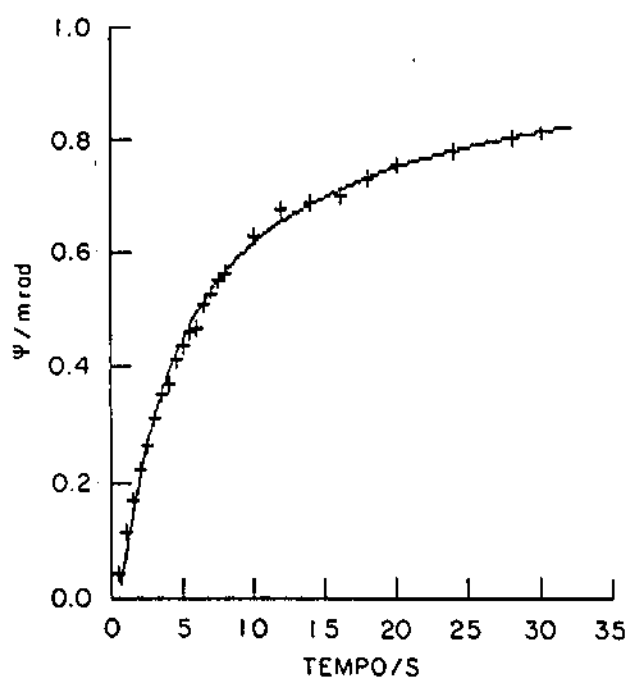


Figura 4.2.3 . Descarregamento de prótons $(\text{PdHx} + \text{xOH}^- \rightarrow \text{xe}^- + \text{xH}_2\text{O})$ do Pd em condições galvanostáticas $+0.20\text{mA/cm}^2$ em 0.1M de KOH . Posição $x = 190\mu\text{m}$.

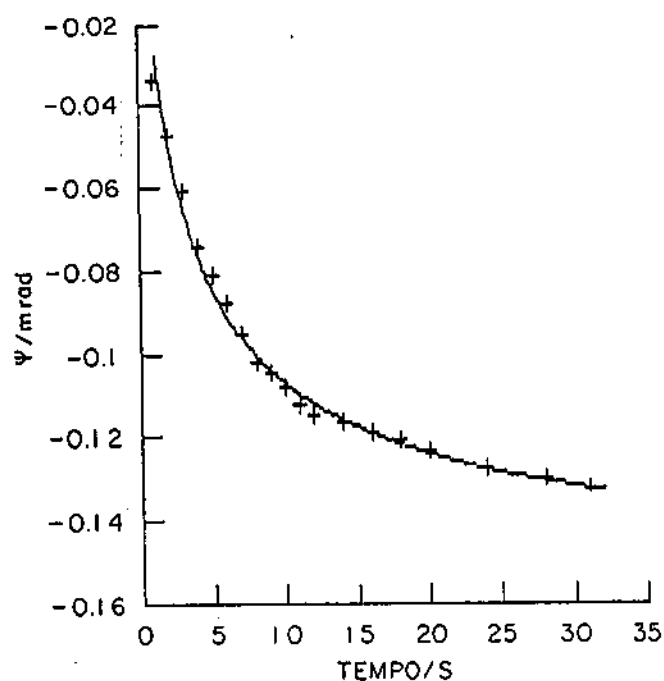
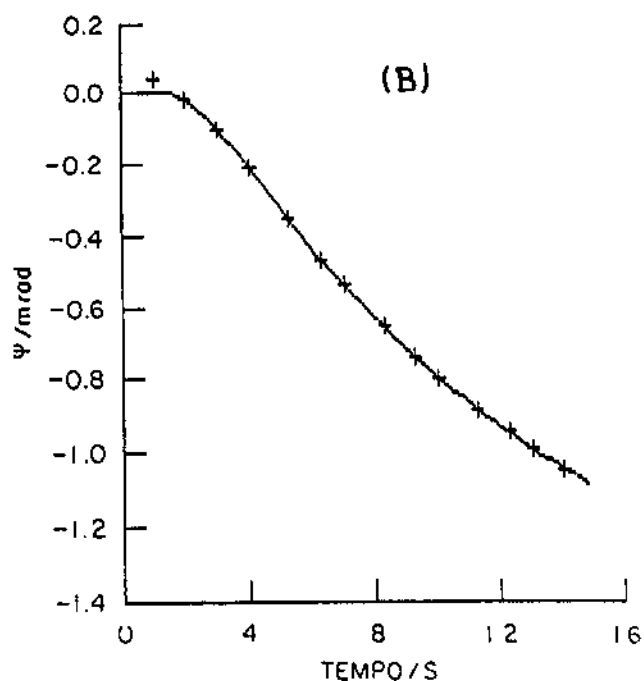
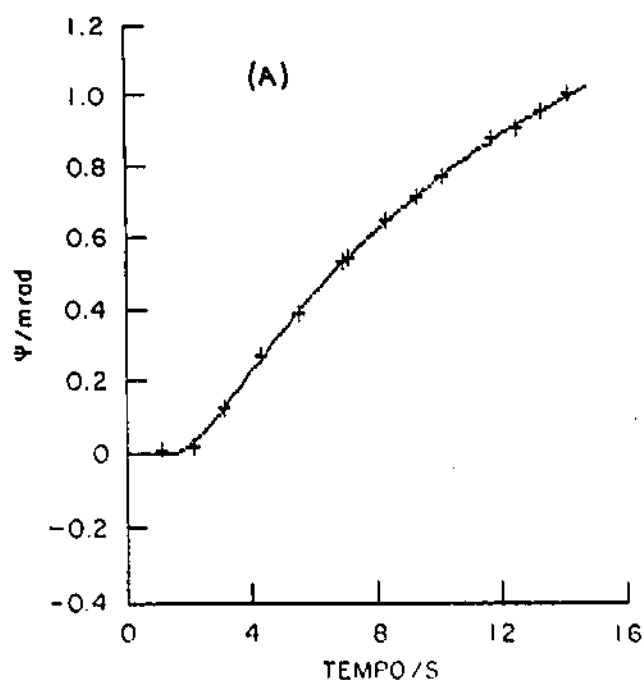


Figura 4.2.4 . Descarregamento de prótons $(\text{PdHx} \rightarrow \text{x e}^- + \text{xH}^+ + \text{Pd})$ do Pd em condições galvanostáticas $+0.20\text{mA/cm}^2$ em 1M de H_2SO_4 . Posição $x = 190\mu\text{m}$.



Figuras 4.2.5 A e B . Pulsos galvanostáticos para a reação $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na presença de suporte (0.5M NH_4OH). Figura A, pulso anódico $+0.37\text{mA/cm}^2$. Figura B, pulso catódico de -0.37mA/cm^2 . Posição $x = 120\mu\text{m}$.

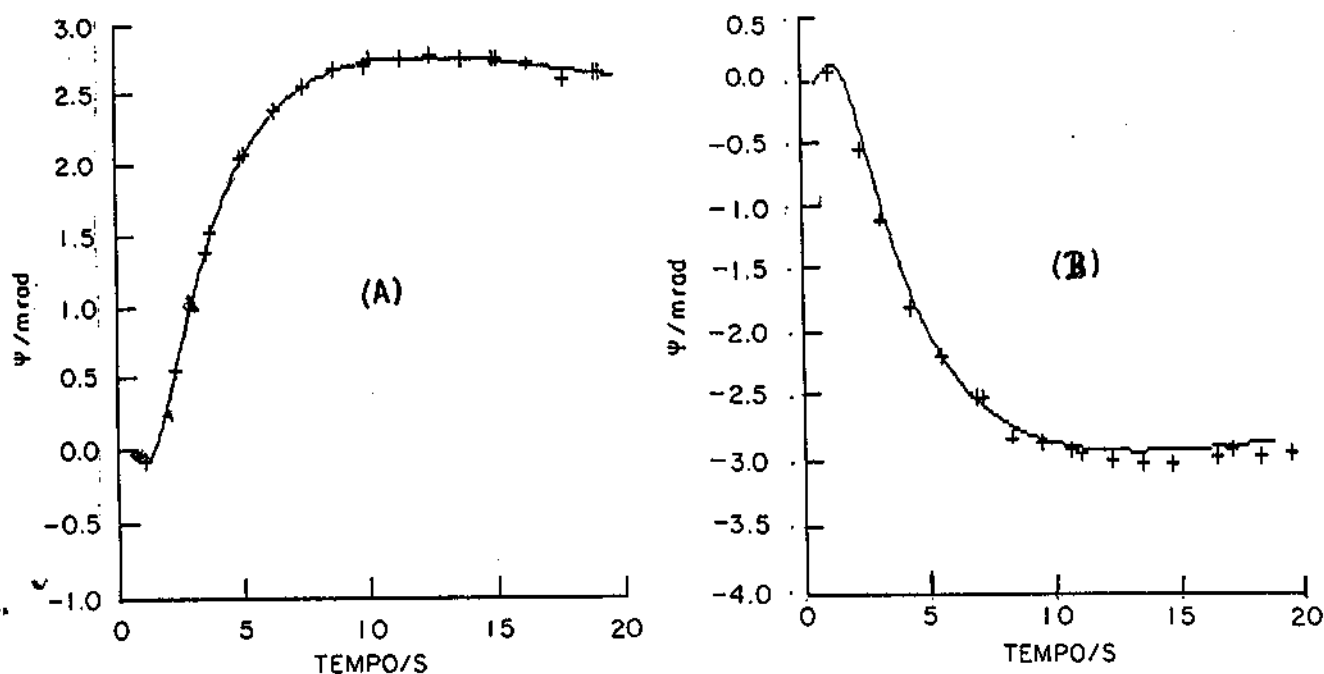


Figura 4.2.6 A e B. Pulsos potencioestáticos para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + 1e^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ na presença de suporte (0.5M de NH_4OH). Figura A, pulso anódico de -100mV a +600mV (SCE) e figura B, pulso catódico de +100mV a -600mV (SCE). Posição do feixe $x = 120\mu\text{m}$.

Dos experimentos acima nós encontramos como parâmetros de ajuste os coeficientes de difusão e a posição do feixe que aparece indicada nas figuras. De todas as experiências aquelas com o par de oxi-redução $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$, permitiram um ajuste mais satisfatório das equações, tendo para os parâmetros valores que se aproximam bastante dos valores esperados : distância feixe-eletrodo $x = 120\mu\text{m}$, $D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}} = (8.5 \pm 0.08) \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ e $D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}} = (7.6 \pm 0.09) \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Os valores dos coeficientes de difusão acima são valores médios obtidos a partir dos parâmetros de ajuste de duas curvas galvanostáticas e de duas curvas potencioestáticas (oxidação e redução). Nestas

experiências, o eletrólito suporte foi o NH_4OH , que deve contribuir de forma desprezível para o desvio do feixe uma vez que o gradiente do índice de refração deste eletrólito (veja Apêndice A, tab. A1 e fig. A1) é muito pequeno (da ordem de 1% do gradiente dn/dc de uma solução de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$).

Ao contrário do caso do NH_4OH discutido acima, as experiências de deposição catódica de cobre a partir de uma solução diluída de CuSO_4 mostram claramente que a contribuição do eletrólito suporte H_2SO_4 à deflexão do feixe é não desprezível, e é na direção oposta à deflexão provocada pela diminuição da concentração da solução de sulfato de cobre durante a reação. Esta contribuição, indica um aumento local da concentração da solução de H_2SO_4 próximo do eletrodo, que pode ser explicado como resultado da migração dos prótons na mesma direção dos íons de cobre, que somente difundem para o eletrodo na presença do eletrólito suporte. Os parâmetros obtidos pelo ajuste já mostram uma dispersão maior daquela observada na reação anterior, sendo $D_{\text{Cu}^{+2}} = (7.4 \pm 1.1) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para as deposições galvanostáticas (correntes: 0.63 mA/cm^2 , 0.50 mA/cm^2 , 0.37 mA/cm^2 , 0.25 mA/cm^2) e $D_{\text{Cu}^{+2}} = (8.5 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para as deposições potencioestáticas, todos com eletrólito suporte. Já os valores do coeficiente de difusão para as experiências sem eletrólito suporte são $D_{\text{Cu}^{+2}} = (7.6 \pm 0.6) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (deposição galvanostática com as mesmas correntes acima) e $D_{\text{Cu}^{+2}} = (7.1 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (deposição potencioestática). Lembramos que as diferenças nos valores de D são introduzidas devido ao fato das equações usadas não conterem nem a contribuição do eletrólito suporte ao desvio do feixe, nem a migração como mecanismo de transporte iônico

durante o transiente.

As experiências de descarregamento de prótons a partir de hidreto de paládio, mostram as diferentes variações de concentração que ocorrem num eletrólito ácido, num eletrólito alcalino próximo ao anodo. No caso do eletrólito de H_2SO_4 ocorre a aproximação do feixe ao eletrodo (deflexão negativa) como consequência do aumento da concentração de H_2SO_4 , devido à descarga de prótons do eletrodo. Para o eletrólito de KOH ocorre o afastamento do feixe ao eletrodo (deflexão positiva) devido a diminuição da concentração da solução de KOH próximo ao eletrodo como consequência da formação de H_2O a partir dos prótons (descarregado do eletrodo) e dos hidroxilas do eletrólito. Os ângulos de deflexão são menores do que nas experiências anteriores o que aumenta o erro da medida. Os coeficientes de difusão obtidos do ajuste de curvas galvanostáticas são : $D_{H^+} = 1.1 \times 10^{-4} cm^2 s^{-1}$ (H_2SO_4) e $D_{OH^-} = 2.7 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$ (KOH). Apesar do D_{H^+} obtido ser bastante próximo do valor da literatura (Apêndice C) (para solução muito diluída), devemos lembrar que para eletrólitos concentrados em geral o coeficiente de difusão é menor. O valor do parâmetro D_{OH^-} em KOH (0.1M) (50% do valor da literatura) pode ser uma indicação da menor difusividade iônica em soluções concentradas. As experiências de descarregamento de prótons do hidreto de Pd deveram contudo ser repetidas com outros eletrólitos e um arranjo experimental com uma maior sensibilidade de detecção do desvio do feixe.

Finalmente vale a pena comentar sobre o aparecimento de pré-picos nas experiências potencioestáticas com ferri ou ferrocianeto de

potássio figuras 4.2.6a e 4.2.6b. Estes pré-picos aparentemente surgem como consequência da diferente mobilidade do íon oxidado e do reduzido, ambos solúveis, mas poderiam também ser devido em parte ao aquecimento ou esfriamento do eletrodo devido aos efeitos térmicos (Joule e Peltier). Contudo, os efeitos térmicos deveriam aparecer também nas outras reações potencioestáticas, o que não foi encontrado nas experiências DC descritas nesta tese.

BD SINAL MIRAGEM ACOMPANHANDO VOLTAMETRIAS

A voltametria é uma técnica muito utilizada na eletroquímica para obter informações qualitativas sobre os processos que ocorrem no eletrodo. Assim sendo, é importante discutir o comportamento da deflexão Miragem em eletrólitos com perfis de concentração potencio-dinâmicos. As curvas de deflexão nestas condições serão chamadas deflectogramas.

Dois sistemas já tratados anteriormente foram escolhidos para estudo, o ferro-ferricianeto em meio básico e a reação de inserção e descarga de hidrogênio em paládio, em meio ácido e alcalino. Além disso, fizemos uma análise preliminar dos deflectogramas durante a oxidação-redução eletrocromática do hidróxido de níquel Ni(OH)_2 , depositado na forma de película sobre uma chapa de Au.

A montagem utilizada é a mesma dos pulsos com a diferença de que agora, o sinal do desvio do feixe é registrado num registrador analógico junto com a voltametria. Na figura 4.2.7 mostramos o

deflectograma obtido numa solução de 10 mM de $K_4Fe(CN)_6$ e de $K_3Fe(CN)_6$ e 0.5M de KOH com eletrodo de Pd ($l = 3mm$, $A \cong 0.15 cm^2$). O eletrodo de referência é o de calomel (SCE) e o contra-eletrodo uma chapa de Pt. Os limites de potencial permitem a oxidação do ferrocianeto ($+0.55V$) e até a evolução de hidrogênio ($-1.3V$), e a velocidade de varredura de potencial é de $10mVs^{-1}$.

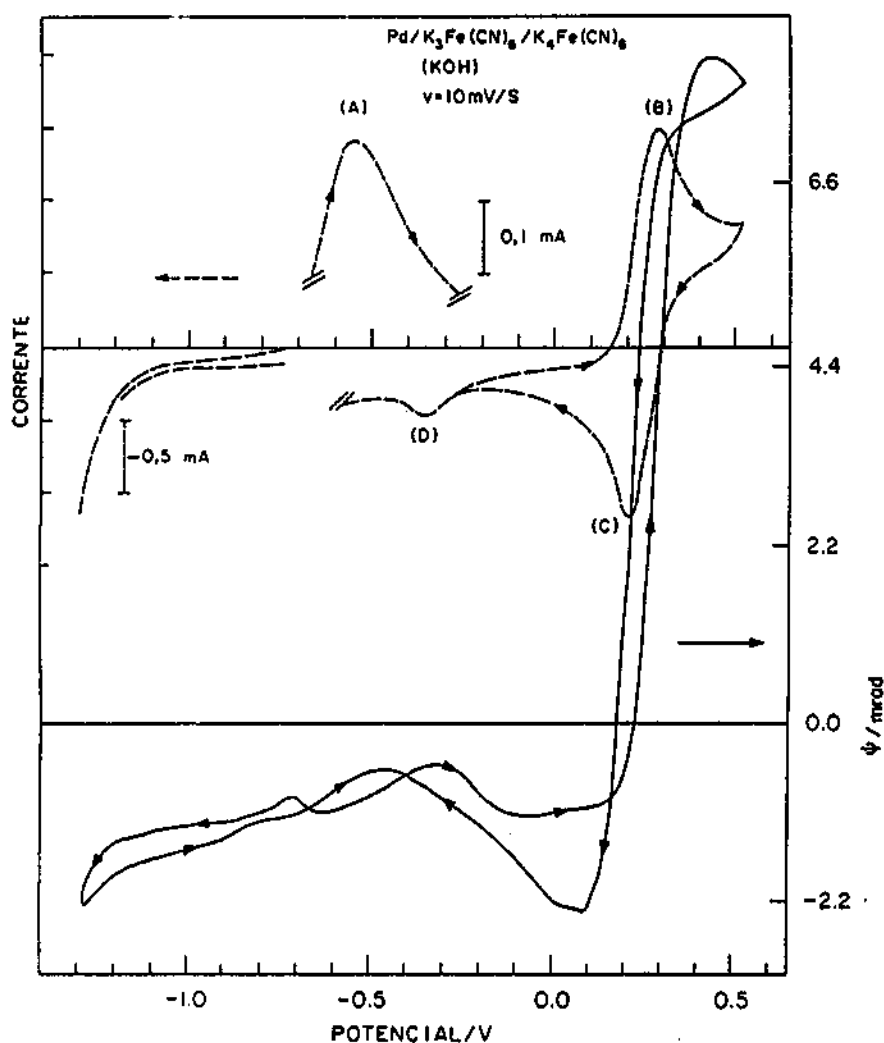


Figura 4.2.7 .Deflectograma acompanhado de um voltograma para o ferro-ferricianeto em meio básico.

Como podemos verificar, à medida que o potencial se desloca desde -0.3V na direção do limite anódico, o feixe se afasta do eletrodo o que indica uma diminuição do índice de refração da solução como resultado do consumo da espécie ferrocianeto e da produção de ferricianeto (B). No início da varredura catódica (C) ocorre a situação inversa, provocando a aproximação do feixe do eletrodo. Na redução do oxigênio (D) e na região da evolução do hidrogênio a deflexão do feixe continua negativa contendo uma contribuição de cada reação somada à deflexão devido à redução do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ que continua ocorrendo com uma taxa controlada pelos mecanismos de difusão-convecção. Somente nos potenciais mais catódicos a deflexão negativa se acentua indicando um aumento da concentração do eletrólito alcalino provocado pelo consumo de prótons, de forma análoga ao discutido no parágrafo anterior.

Nas figuras 4.2.8 e 4.2.9 são apresentadas os deflectogramas de inserção-descarga de H em Pd, em solução de 0.1M de KOH, e nas figuras 4.2.10 e 4.2.11 os deflectogramas com a mesma reação, em meio ácido, (solução de 0.1M de H_2SO_4), acompanhados por voltametrias ou coulometrias, numa mesma posição para o feixe de prova. O eletrodo em ambos os casos é uma chapa de paládio (área de 0.5cm^2 e comprimento de interação l de 1cm) o eletrodo de referência é o de calomel (SCE) e o contra-eletrodo uma chapa de Pt. Os eletrólitos foram nitrogenados para diminuição da concentração do oxigênio dissolvido.

Figura 4.2.8 . Deflectograma em meio alcalino para inserção-descarga de hidrogênio em Pd, acompanhado por uma voltametria.

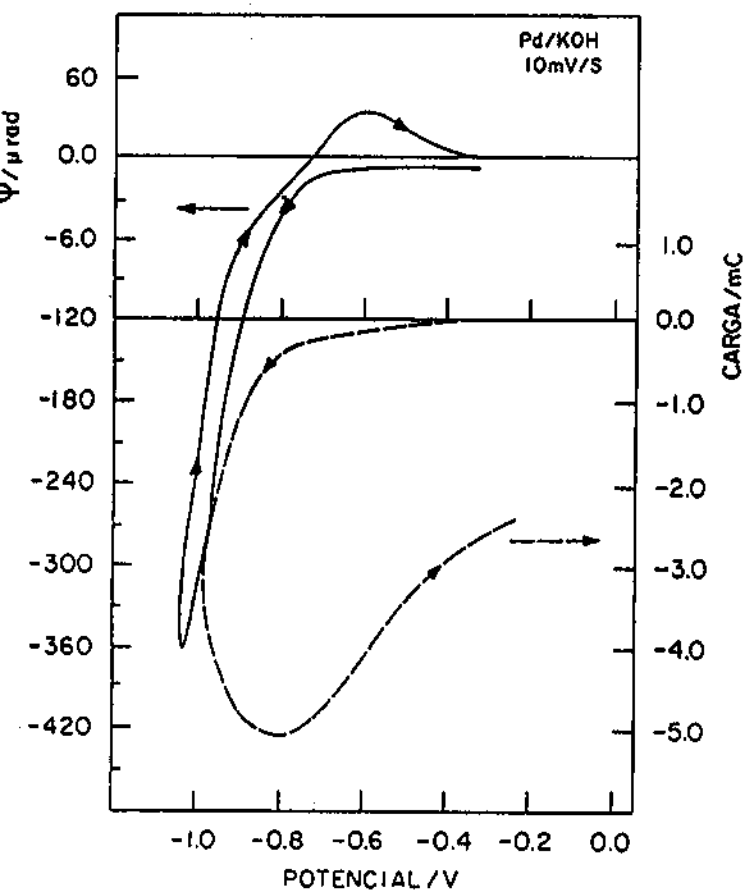
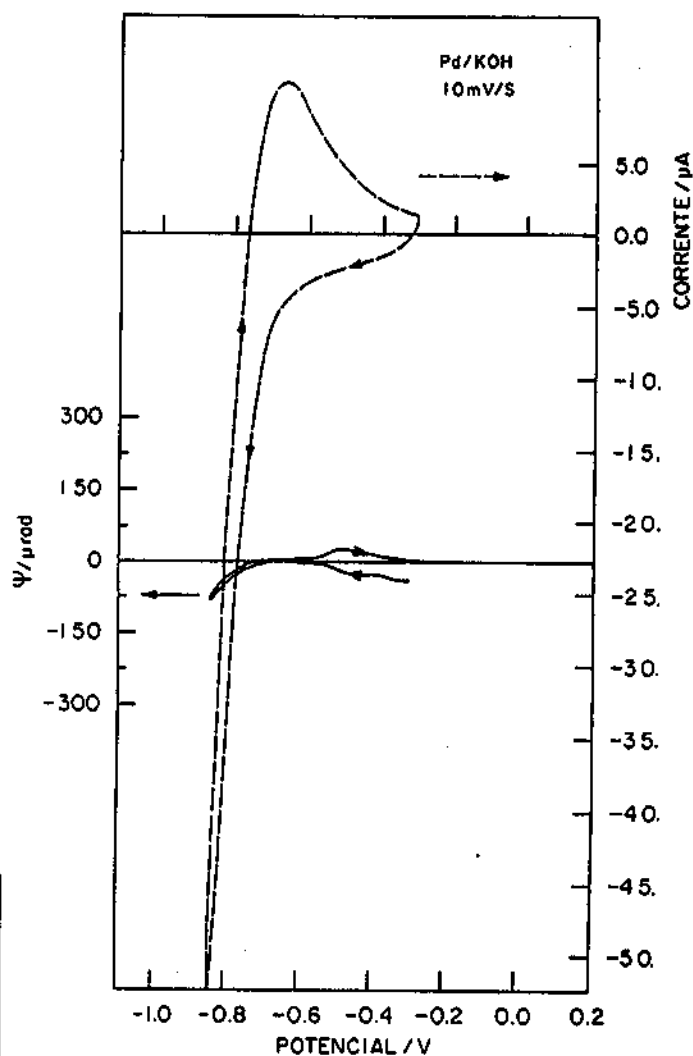


Figura 4.2.9 . Deflectograma em meio alcalino para inserção-descarga de hidrogênio em Pd, acompanhado por uma coulometria.

Figura 4.2.10 . Deflectograma em meio ácido para inserção-descarga de hidrogênio em Pd, acompanhado por uma voltametria.

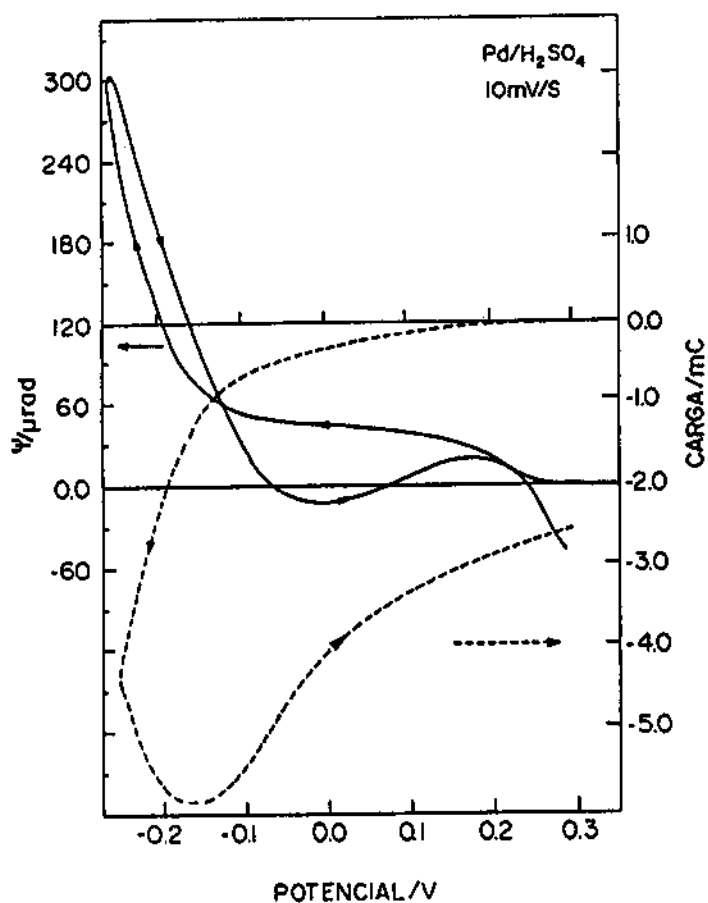
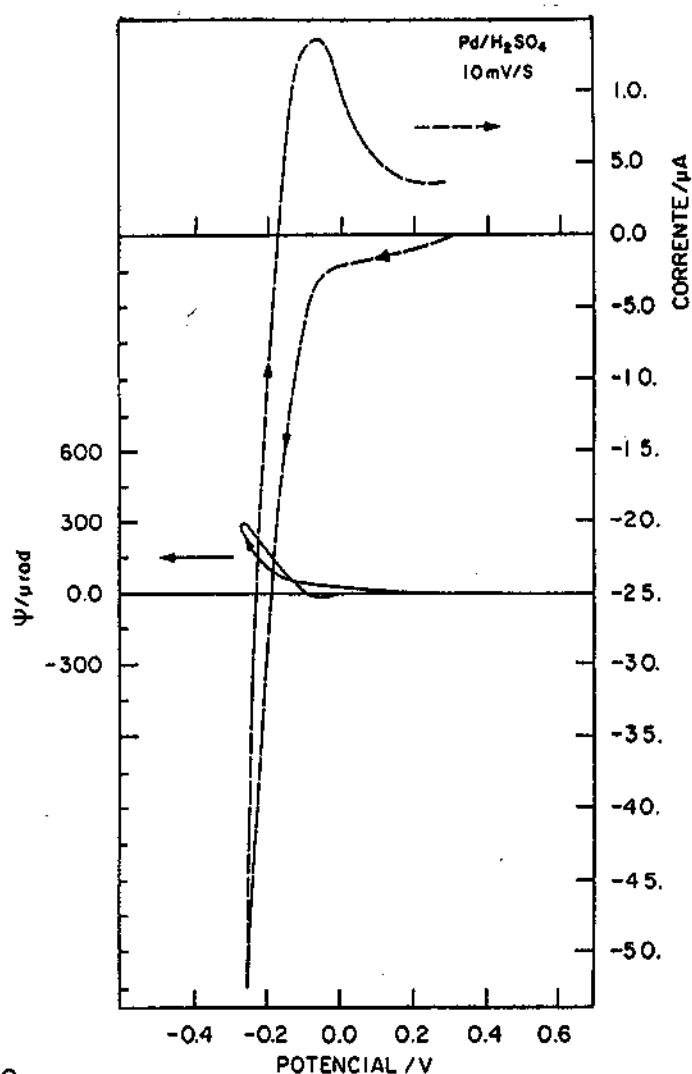


Figura 4.2.11 . Deflectograma em meio ácido para inserção-descarga de hidrogênio em Pd, acompanhado por uma coulometria.

Conforme já visto anteriormente, em KOH a reação catódica de H sobre paládio corresponde uma aproximação do feixe, e a reação anódica de inserção corresponde um afastamento do feixe. É notável neste caso a assimetria da deflexão, que corresponde a uma carga anódica menor do que a carga catódica durante a reação. Isto indica que nem todo o hidrogênio produzido na varredura catódica é oxidado (ou deinsertado) na varredura anódica. No eletrólito de H_2SO_4 , embora o voltamograma seja parecido com aquele obtido em KOH, o deflectograma é na direção contrária, de acordo com as observações colocadas no parágrafo anterior.

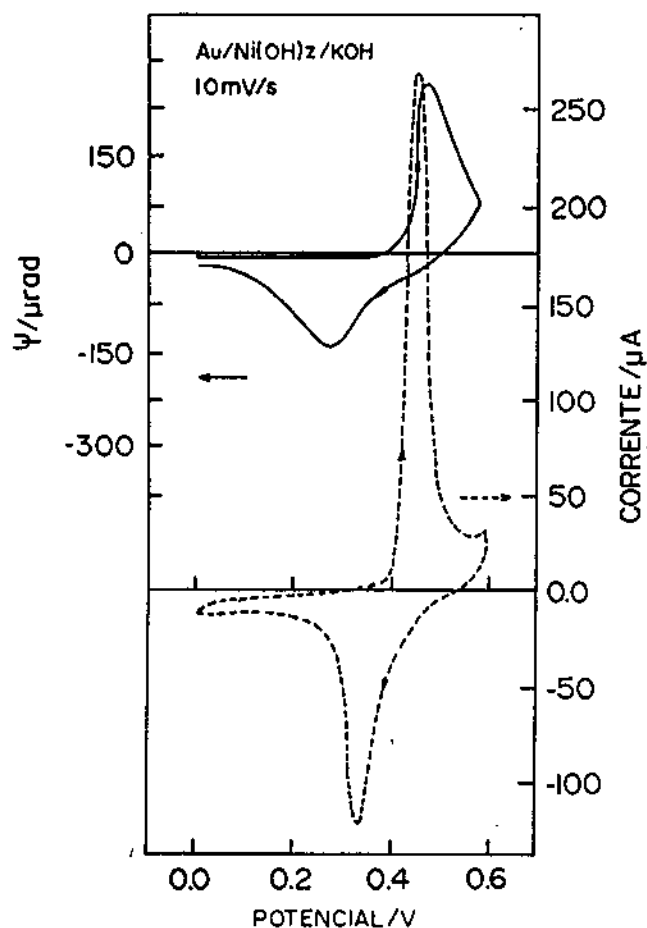


Figura 4.2.12 . Deflectograma para $Ni(OH)_2$ em KOH acompanhado do voltamograma.

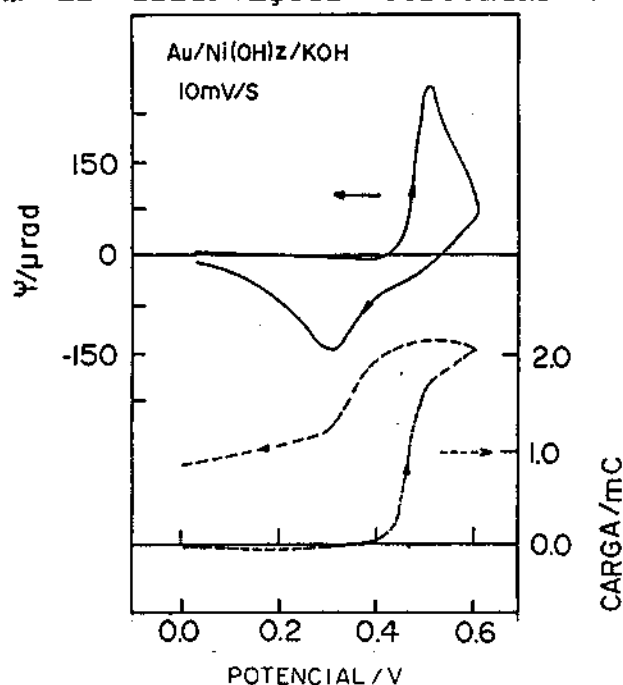


Figura 4.2.13 . Deflectograma para $Ni(OH)_2$ em KOH acompanhado por uma coulometria.

Finalmente, o deflectograma obtido em KOH com o eletrodo eletrocromico de Ni(OH)_2 (Fig. 4.2.12 e 4.2.13) (area de $0,5\text{cm}^2$ e comprimento de interação $l = 1\text{cm}$), eletrodo de referência SCE na mesma posição das figuras 4.2.8 até 4.2.11, também acompanha o comportamento geral observado com os eletrodos de paládio em meio alcalino, embora em potenciais mais anódicos e com uma deflexão positiva mais acentuada que corresponde a um pico de oxidação maior. As deflexões maiores da Fig. 4.2.12 são associadas a correntes de oxidação e redução maiores daquelas observadas com o eletrodo de Pd. Contudo, pequenas diferenças nos mecanismos de reação relativos aos eletrodos de Pd e Ni(OH)_2 não podem ser apreciados por estes deflectogramas.

CONCLUSÕES

Do trabalho apresentado nesta tese nós podemos concluir que o "Efeito Miragem aplicado à eletroquímica" permite uma interpretação alternativa para os processos físicos e químicos existentes nas reações eletroquímicas.

O acompanhamento das reações por uma técnica óptica que registra a mudança do índice de refração do eletrólito utilizando um feixe de prova laser, possibilita uma visão seletiva dos efeitos iônicos e térmicos resultantes do desequilíbrio presente na interface provocado pelos processos que ocorrem no eletrodo.

Com um tratamento macroscópico para o desvio do feixe na aproximação da óptica dos raios, nós verificamos que a mudança induzida no índice de refração do eletrólito é devida tanto a difusão e migração das espécies iônicas como aos efeitos térmicos envolvidos na interface relacionados à mudança de entropia do processo e a reversibilidade da reação.

Nós mostramos que os gradientes de concentração do eletrólito podem ser considerados como a superposição dos gradientes de concentração de todas as soluções presentes, eletrólito ativo e eletrólito suporte. Comprovamos que estes gradientes são representados de forma correta pelos perfis de concentração das espécies iônicas que somente podem ser calculados de forma analítica, quando a migração é desprezada ou quando o regime é estacionário. Verificamos também a

possibilidade de separação entre os efeitos térmicos Peltier e Joule e determinamos as condições experimentais de predominância dos efeitos térmicos e iônicos para o desvio do feixe.

Dos resultados experimentais nós podemos observar que nos experimentos AC o uso da técnica Miragem como técnica calorimétrica é bastante adequado. Na determinação do coeficiente Peltier a simplicidade e a sensibilidade da medida demonstram que livre de convecções, o efeito Miragem pode ser considerado como uma nova técnica semi-estacionária de estudo dos efeitos térmicos presentes nas interfaces. Já no caso das varreduras de frequência a impossibilidade de descrição da contribuição do suporte neste regime "quasi-estacionário" dificulta a obtenção de informações quantitativas para os coeficientes de difusão. A nossa atual limitação experimental que não permite medidas AC em frequências menores de 0.5Hz, introduz um erro adicional, devido ao fato de que neste caso o desvio do feixe não é descrito corretamente na aproximação da óptica dos raios (condição dada no Cap.1). Entretanto, na faixa de frequência onde o efeito térmico é predominante ou onde não existe efeito iônico a determinação da posição do feixe ou do coeficiente de difusão pode ser obtida do ajuste da reta do gráfico $\ln|S_m| \times \sqrt{f}$.

Nos experimentos DC a influência do eletrólito suporte pode ser comprovada satisfatoriamente nas reações de oxirredução do ferri-ferrocianeto e na deposição de cobre. Os resultados experimentais são sempre em acordo muito bom com a teoria, e os parâmetros de ajuste (Dion) se aproximam bem mais dos dados da literatura do que no caso AC, mostrando que o Miragem é uma boa

técnica refratométrica. Nesta aplicação o que interessa não é somente conhecer o perfil de concentração dos íons ativos (como em eletroquímica) mas interessa também que o perfil de concentração do suporte (que não interessa em eletroquímica, porém em óptica sim) ou não contribua para a deflexão, ou seja possível de ser calculado. A presença de suportes com gradiente do índice de refração não desprezível em comparação com o gradiente do eletrólito ativo, prejudica a descrição quantitativa da deflexão . No caso do cobre e de outros experimentos com ferro-ferricianeto a adição de suporte provocou uma redução na deflexão do feixe provocada pelo aumento de concentração do suporte próximo da superfície do eletrodo. Todavia, este efeito de redução do sinal pelo suporte não pode ser tomado como uma regra geral, porque há situações nas quais a adição de suporte provoca um aumento do sinal. De fato, a presença do eletrólito suporte minimiza a corrente de migração dos íons ativos e para uma corrente total fixa aumenta a corrente devida a difusão, o gradiente de concentração e a deflexão devido à solução dos íons ativos. A competição dos dois efeitos introduzidos pelo eletrólito suporte (redução da migração dos íons ativos e variação de concentração dos íons suporte) determina a deflexão resultante do feixe de prova. Contudo, um estudo detalhado teórico e experimental, deste efeito não cabe neste trabalho de tese e deverá fazer parte dos trabalhos futuros.

Finalmente os deflectogramas de perfis potencio-dinâmicos demonstram que o efeito Miragem indica a presença e a direção dos fluxos difusionais. Contudo, a dependência temporal do sinal miragem

se confunde com a variação da cinética de reação típica do método voltamétrico. As informações obtidas da análise do deflectograma, portanto, não são suficientes para distinguir claramente mecanismos que a própria voltametria não esteja esclarecendo, como vimos tanto no caso do $\text{Pd}(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{-3/-4}$ como naquele da película de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Desta forma não foi possível ainda apresentar um modelo para os deflectogramas, possibilitando um ajuste das medidas ópticas, de forma análoga ao que foi feito nos casos das experiências AC e DC. Prevemos, entretanto que a técnica Miragem acompanhando voltametrias trará informações adicionais que poderão ser úteis, no futuro, para o estudo de processos difusionais não acompanhados de transferência de carga, para a comparação entre reações de inserção de íons de diferentes tamanho com mobilidade, e em outros casos específicos.

Desta forma com este trabalho nós abrimos novas perspectivas para a Técnica Miragem. Nós criamos as condições para que outros trabalhos possam ser executados e descritos por modelos adequados. É razoável concluir que com o Miragem podem ser observados efeitos térmicos na maioria das reações eletroquímicas. Com o aumento da sensibilidade da razão sinal-ruído é possível aprimorar o Efeito Miragem como técnica calorimétrica rápida e quantitativa em eletroquímica, sempre que se consiga calibrar o sinal da deflexão através de uma potência térmica conhecida, como ocorreu nesta tese graças ao efeito Joule. Na ausência esta calibração, a técnica pode ser comparativa, no caso de reações bem distintas ocorrendo no mesmo eletrodo. No que se refere à técnica Miragem como técnica refratométrica, existem ainda alguns passos a serem dados para o entendimento completo da variação do índice de refração do eletrólito na frente de um eletrodo durante qualquer

reação eletroquímica. As nossas futuras pesquisas tratarão de estudar películas eletrocromicas, buscando analogias com os experimentos com paládio e de estudar ainda de forma quantitativa as deflexões introduzidas pelo eletrólito suporte em várias reações.

APENDICE A

O índice de refração dos eletrólitos em geral aumenta com o peso molecular. Na figura A1 e na tabela A1 nós temos a variação do índice de refração com a concentração do eletrólito em meio aquoso e alguns valores para os gradientes de concentração [Handbook of Chem. and Phys. 67th, CRC , 1986-1987].

TABELA A1

dn/dc (cm ³ /mol)		dn/dc (cm ³ /mol)		dn/dc (cm ³ /mol)	
KBr	13.7	KCl	9.6	NH ₄ Cl	10.1
H ₂ SO ₄	11.2	KI	21.2	NH ₄ OH	0.77
KOH	10.3	K ₂ SO ₄	19.7	AgNO ₃	17.5

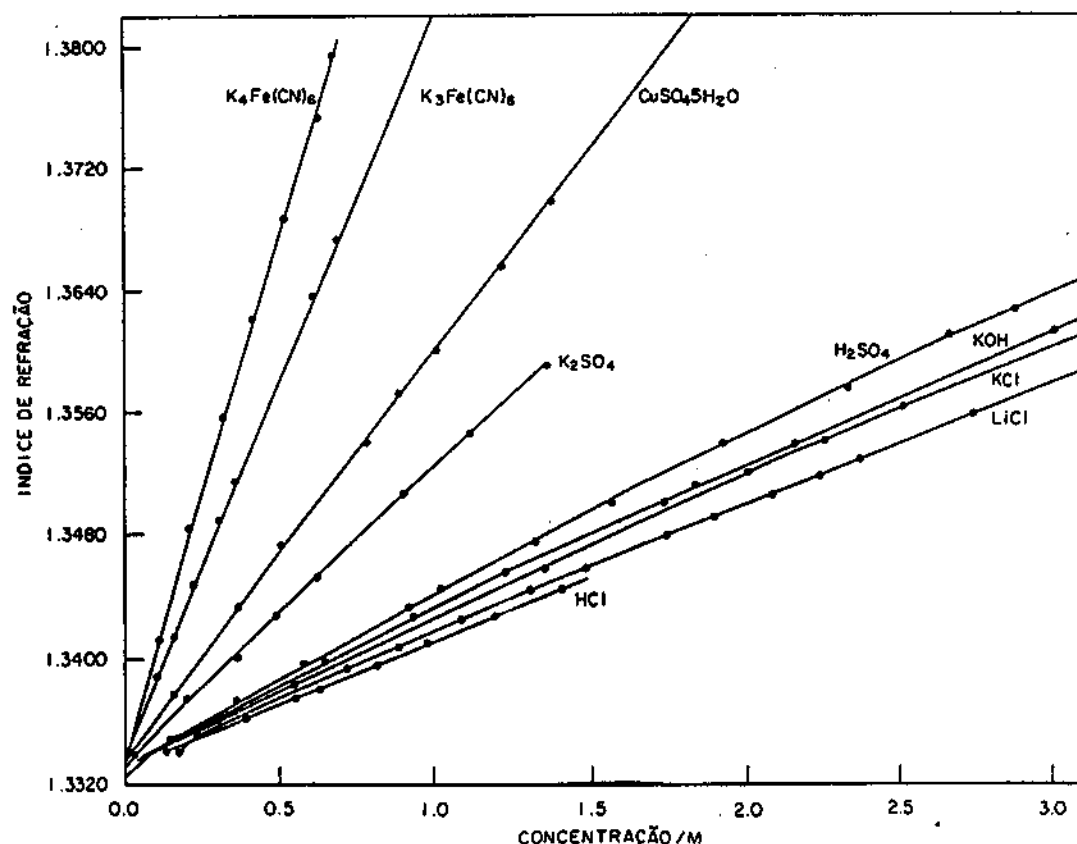


Figura A1. Variação do índice de refração com eletrólito em meio aquoso.

APENDICE B

Neste apêndice encontramos a expressão que permite determinar o valor de $\nabla_T n$ nos fluidos em termos do coeficiente de dilatação volumétrica $1/\rho (\partial \rho / \partial T)$ e alguns valores mais utilizados.

Para um fluido qualquer nós temos a expressão geral de Clausius Mossotti (Born e Wolf, pag. 88) para o índice de refração em termos da refratividade molar RM e o peso molecular PM como segue:

$$\frac{1}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = RM \frac{1}{PM} = cte$$

Tomando a derivada em relação a temperatura T e considerando que a densidade do meio ρ também é uma função da temperatura, teremos:

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{(n^2 + 2)}{6n} \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \rho}{\partial T} \right]_P$$

Vale apenas dizer que caso houvesse a necessidade de se conhecer a variação do índice de refração com a pressão, podemos encontrar uma equação análoga trocando T por P .

A seguir alguns valores para os gradientes, densidade e índice retirados do trabalho de Boccara e colaboradores (1980).

	densidade (g / cm ³)	índice de refração	$-\nabla_T n$ (10^4 °C ⁻¹)
tetracloreto de carbono	1.575	1.4601	5.7
clorofórmio	1.480	1.446	5.8
tricloroetileno	1.462	1.478	5.
água pesada	1.10	1.328	1.04
acetona	0.78	1.36	4.9
etanol	0.79	1.36	3.6
metanol	0.79	1.33	3.9
água	1.00	1.33	1.04

O gradiente do índice em função da temperatura dn / dT é determinante para o módulo da deflexão. Para o ar é da ordem de 10^{-6} °C⁻¹, enquanto que para os sólidos 10^{-5} °C⁻¹ e para os líquidos 10^{-4} °C⁻¹ (para o CCl₄ vale 5×10^{-4} °C⁻¹) (25°C). Portanto quando possível, a substituição do ar por um líquido que não ataque a amostra é indicada para amplificação do sinal.

APENDICE C

A seguir alguns valores para as condutividades iônicas individuais e mobilidades, calculadas a partir de λ_0 sob condições de diluição infinita em solução Aquosa a 25°C [Bard, pag. 67]. Os valores do coeficiente de difusão são estimados pela equação 2.2.7 (capítulo 2). A influência da força iônica no coeficiente de difusão e na mobilidade é discutida por Rysseberghe (1938). Em geral nós temos uma diminuição maior para a mobilidade do que para o coeficiente de difusão.

Ion	$\lambda_0, \text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{EQUIV}^{-1}$	$u_i, \text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{V}^{-1}$	$D, \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
H ⁺	349.82	3.625×10^{-3}	9.3×10^{-5}
K ⁺	73.52	7.619×10^{-4}	1.9×10^{-5}
Na ⁺	50.11	5.193×10^{-4}	1.3×10^{-5}
Li ⁺	38.69	4.010×10^{-4}	1.0×10^{-5}
NH ₄ ⁺	73.4	7.610×10^{-4}	1.9×10^{-5}
OH ⁻	198	2.050×10^{-3}	5.2×10^{-5}
Cl ⁻	76.34	7.912×10^{-4}	2.0×10^{-5}
Br ⁻	78.4	8.130×10^{-4}	2.1×10^{-5}
Cu ⁺²	58.6	5.49×10^{-4}	7.1×10^{-6}
I ⁻	76.85	7.960×10^{-4}	2.0×10^{-5}
NO ₃ ⁻	71.44	4.404×10^{-4}	1.1×10^{-5}
$\frac{1}{9} \text{Fe(CN)}_6^{3-}$	101.0	1.047×10^{-3}	8.9×10^{-6}
$\frac{1}{4} \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	110.5	1.145×10^{-3}	7.4×10^{-6}

APENDICE D

Apresentamos a seguir algumas relações entre entropia, entalpia e energia de Gibbs, úteis no tratamento termodinâmico de reações eletroquímicas.

G = energia de Gibbs

H = entalpia ou calor de reação

S = entropia

P = pressão

$\mathcal{E} = \mathcal{E}(i) - \mathcal{E}(i=0)$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

$$\Delta S = - \left(\partial \Delta G / \partial T \right)_P \quad (2)$$

$$\Delta H = - Q_p \quad (3)$$

$Q_{\text{peltier}} = \Delta H - \Delta G$ ou $Q_{\text{peltier}} = \Delta G - \Delta H$ (na convenção termoquímica, tal que consumo de calor implica em $Q_{\text{peltier}} < 0$).

$$Q_{\text{peltier}} = - T\Delta S \quad (\text{ na convenção termoquímica })$$

$$Q_{\text{joule}} = zF\mathcal{E}$$

$$Q_{\text{célula}} = Q_{\text{joule}} - Q_{\text{pelt}}/zF$$

O calor Joule sempre é liberado no processo irreversível. Se o calor Peltier é nulo, caso que ocorre quando $\Delta G = \Delta H$, então o calor Joule é o calor da célula eletroquímica. Se estamos nos equilíbrio $\mathcal{E}(i) = \mathcal{E}(i=0)$ o calor da célula é igual ao calor Peltier (na convenção termoquímica se $\Delta G > \Delta H$ a interface esquentar e vice-versa).

A seguir apresentamos as expressões do ângulo de deflexão Ψ como efeitos de concentração e de calor no eletrólito nas várias situações discutidas anteriormente nos parágrafos 2.3, 2.4 e 2.7. As expressões descrevem somente a contribuição das espécies eletroativas deixando indicado o termo responsável pelo suporte. Emprega-se o sinal positivo tanto na frente do termo dn/dC_{ea} (quando a espécie está sendo consumida) como do termo dn/dT (quando a interface é aquecida). O sinal negativo é usado da mesma forma quando a espécie é gerada e a interface é resfriada.

Para os pulsos anódicos C_{ea} = concentração da solução que fornece a espécie que irá oxidar-se (redutor). Para pulsos catódicos C_{ea} = concentração da solução que fornece a espécie que irá reduzir-se (oxidante).

Com suporte e uma reação na qual o produto é insolúvel :

equação E1 - Pulso Galvanostático

$$\Psi = \frac{l}{n} \left[\pm \frac{dn}{dC_{ea}} \frac{|i|}{ne F D_{ion}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 (D_{ion} t)^{1/2}} \right) \right. \\ \left. \pm \frac{dn}{dT} \frac{m \alpha |i|}{\sigma \rho D_{th}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 (D_{ion} t)^{1/2}} \right) \pm \frac{dn}{dC_{es}} \frac{dC_{es}}{dx} \right]$$

equação E2 - Pulso Potenciostático

$$\Psi = \frac{l}{n} \left[\pm \frac{dn}{dC_{ea}} \frac{C_{ea}^b}{\sqrt{\pi}} \exp \left(\frac{-x^2}{4 D_{ion} t} \right) \frac{1}{(D_{ion} t)^{1/2}} \right. \\ \left. \pm \left| \frac{dn}{dT} \right| \frac{\alpha m ne F C_{ea}^b A}{\nu 4 184 \sigma \rho \pi^{1/2}} \left(\frac{D_{ion}}{D_{th}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-x^2}{4 D_{th} t} \right) \frac{1}{(D_{th} t)^{1/2}} \right. \\ \left. \pm \frac{dn}{dC_{es}} \frac{dC_{es}}{dx} \right]$$

Agora o produto da solução é solúvel, ou seja, as espécies iônicas reagentes trocam carga e o produto fica no eletrólito contribuindo para a deflexão do feixe :

equação E3 - Pulso Galvanostático

$$\Psi = \frac{\ell}{n} \left[\begin{aligned} & \pm \frac{dn}{dC_{er}} \frac{|i|}{n_0 F D_{jr}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 (D_{jr} t)^{1/2}} \right) \\ & \pm \frac{dn}{dC_{ep}} \frac{|i|}{n_0 F D_{jp}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 (D_{jp} t)^{1/2}} \right) \\ & \pm \frac{dn_s}{dT} \frac{m |i| \alpha}{\sigma \rho D_{th}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 (D_{th} t)^{1/2}} \right) \\ & \pm \frac{dn}{dC_{es}} \frac{dC_{es}}{dx} \end{aligned} \right]$$

equação E4 - Pulso Potenciostático

$$\Psi = \frac{\ell}{n} \left[\begin{aligned} & \pm \frac{dn}{dC_{er}} \frac{C_{er}^b}{\sqrt{\pi}} \exp \left(\frac{-x^2}{4 D_r t} \right) \frac{1}{(D_r t)^{1/2}} \\ & \pm \frac{dn}{dC_{ep}} \frac{C_{ep}^b \xi}{\sqrt{\pi}} \exp \left(\frac{-x^2}{4 D_p t} \right) \frac{1}{(D_p t)^{1/2}} \\ & \pm \left| \frac{dn}{dT} \right| \frac{\alpha m n F C^b}{\nu 4 184 \sigma \rho \pi^{1/2}} \left(\frac{D_r}{D_{th}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-x^2}{4 D_{th} t} \right) \frac{1}{(D_{th} t)^{1/2}} \\ & \pm \frac{dn}{dC_{es}} \frac{dC_{es}}{dx} \end{aligned} \right] \quad \xi = (D_r / D_p)^{1/2}$$

Equações do estado estacionário

Com suporte e produto insolúvel:

equação E5 - Pulso galvanostático

$$\Psi = \frac{\ell}{n} \left[\pm \frac{dn}{dC_{es}} \frac{|i|}{ne F D_j} \pm \frac{dn}{dC_{es}} \frac{dC_{es}}{dx} \right]$$

Com suporte e produto solúvel:

equação E6 - Pulso galvanostático

$$\Psi = \frac{\ell}{n} \left[\pm \frac{dn}{dC_{es}} \frac{|i|}{ne F D_{jr}} \pm \frac{dn}{dC_{sp}} \frac{|i|}{ne F D_{js}} \pm \frac{dn}{dC_{es}} \frac{dC_{es}}{dx} \right]$$

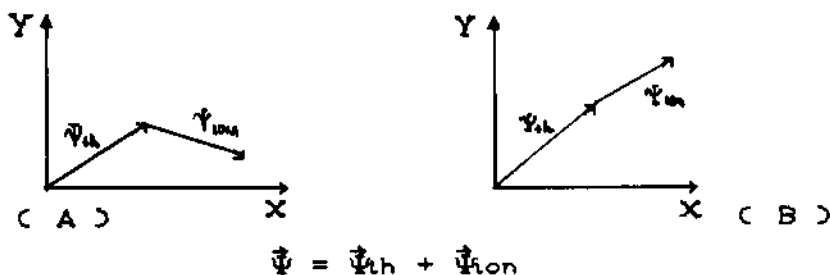
Sem suporte e produto insolúvel:

equação E7 - Pulso galvanostático

$$\Psi = \frac{\ell}{n} \left[\pm \frac{dn}{dC_{es}} \left(- \frac{1}{D_1} \left(\frac{\nu_1}{neF} - \frac{t_1}{|z_1|F} \right) \right) \right]$$

Para a deflexão AC o valor do módulo de Ψ é calculado considerando-se uma soma de fasores porque os perfis de concentração e temperatura são harmônicos. Para fazermos o cálculo do módulo, nós consideramos dois fasores, tal que Ψ_{th} representa o desvio do feixe provocado apenas pelo efeito térmico na interface e Ψ_{con} o desvio devido a mudança de concentração. Se as duas contribuições defletem o feixe no mesmo sentido, então nós consideramos o diagrama B para efetuarmos a soma e no caso onde as deflexões consideradas

individualmente defletem em sentidos opostos, o diagrama A é utilizado. Este é o caso quando a reação eletroquímica ao consumir a espécie iônica esfria a interface. O consumo da espécie deve provocar o afastamento do feixe e o esfriamento uma aproximação, ou seja, deflexões em sentido contrário. Embora o suporte tenha que estar presente, as equações abaixo são corretas apenas quando $dn/dC_{es} \ll dn/dC_{eo}$.



equação E8 - produto insolúvel

$$\ln|\Psi| = 0.5 \ln \left\{ C_{ion}^2 \exp \left[-2\sqrt{\frac{\omega}{2D_{ion}}} x \right] + C_{th}^2 \exp \left[-2\sqrt{\frac{\omega}{2D_{th}}} x \right] \pm 2 C_1 C_2 \exp - \left[\sqrt{\frac{\omega}{2D_{ion}}} x + \sqrt{\frac{\omega}{2D_{th}}} x \right] \cos \left[\sqrt{\frac{\omega}{2D_{ion}}} x - \sqrt{\frac{\omega}{2D_{th}}} x \right] \right\}$$

O sinal positivo aplica-se quando os fasores estão conforme diagrama (A) e negativo para o diagrama (B).

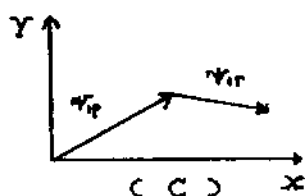
$$\text{fase } \varphi = \tan^{-1} \left\{ \frac{A_{ion} \sin(\gamma_1) \pm A_{th} \sin(\gamma_2)}{A_{ion} \cos(\gamma_1) + A_{th} \cos(\gamma_2)} \right\}$$

$$A_{ion} = \frac{l}{n} \frac{dn}{dC_0} \frac{im \nu_j}{n F D_{ion}} \exp \left[- \sqrt{\frac{\omega}{2D_{ion}}} x \right] = C_{ion} \exp \left[- \sqrt{\frac{\omega}{2D_{ion}}} x \right]$$

$$A_{th} = \frac{l}{n} \frac{dn_s}{dT} \frac{im m \alpha}{\sigma \rho D_{th}} \exp \left[- \sqrt{\frac{\omega}{2D_{th}}} x \right] = C_{th} \exp \left[- \sqrt{\frac{\omega}{2D_{th}}} x \right]$$

$$\gamma_1 = \sqrt{\frac{\omega}{D_{ion}}} x \quad e \quad \gamma_2 = \sqrt{\frac{\omega}{D_{th}}} x$$

Quando o produto é solúvel nós temos que considerar um novo diagrama porque agora temos um fasor adicional representando a deflexão provocada pelo produto da reação. Em geral o fasor do produto provoca uma deflexão contrária ao fasor do reagente, neste caso nós usamos o diagrama (C) para encontrar o fasor resultante puramente iônico e depois voltamos aos diagramas (A) e (B) onde Ψ_{ion} agora é o Ψ_{ion} resul.



$$\Psi_{ion\ resul} = \Psi_{ip} + \Psi_{ir} .$$

equação E9 - Produto solúvel

$$\begin{aligned} \ln|\Psi| = 0.5 \ln \left\{ C_{ir}^2 \exp \left[-2\sqrt{\frac{\omega}{2D_{ir}}} x \right] + C_{th}^2 \exp \left[-2\sqrt{\frac{\omega}{2D_{th}}} x \right] + \right. \\ \left. C_{ip}^2 \exp \left[-2\sqrt{\frac{\omega}{2D_{ip}}} x \right] - 2 C_{ir} C_{ip} \exp - \left[\sqrt{\frac{\omega}{2D_{ir}}} x + \sqrt{\frac{\omega}{2D_{ip}}} x \right] \cos \left[\sqrt{\frac{\omega}{2D_{ir}}} x - \sqrt{\frac{\omega}{2D_{ip}}} x \right] \right. \\ \left. \pm 2 C_{ir} C_{th} \exp - \left[\sqrt{\frac{\omega}{2D_{ir}}} x + \sqrt{\frac{\omega}{2D_{th}}} x \right] \cos \left[\sqrt{\frac{\omega}{2D_{ir}}} x - \sqrt{\frac{\omega}{2D_{th}}} x \right] \right. \\ \left. (+) \text{ para o caso do diagrama (A) e } (-) \text{ para o caso (B)} \right. \\ \left. \mp 2 C_{ip} C_{th} \exp - \left[\sqrt{\frac{\omega}{2D_{ip}}} x + \sqrt{\frac{\omega}{2D_{th}}} x \right] \cos \left[\sqrt{\frac{\omega}{2D_{ip}}} x - \sqrt{\frac{\omega}{2D_{th}}} x \right] \right. \\ \left. (-) \text{ para o caso do diagrama (A) e } (+) \text{ para o caso (B)} \right\} \end{aligned}$$

Fase do sinal

$$\varphi = \tan^{-1} \left\{ \frac{A_{ir} \sin(\gamma_1) - A_{ip} \sin(\gamma_3) \pm A_{th} \sin(\gamma_2)}{A_{ir} \cos(\gamma_1) - A_{ip} \cos(\gamma_3) \pm A_{th} \cos(\gamma_2)} \right\}$$

(+) para o diagrama (A) e para o diagrama (B)

$$A_{lq} = \frac{l}{n} \frac{dn}{dC_{aq}} \frac{im \nu_{jq}}{n F D_{lq}} \exp \left(- \sqrt{\frac{\omega}{2D_{lq}}} x \right) = C_{ion} \exp \left(- \sqrt{\frac{\omega}{2D_{lq}}} x \right)$$

onde $q = r$ ou p

$$\gamma_1 = \sqrt{\frac{\omega}{D_{lr}}} x \quad e \quad \gamma_2 = \sqrt{\frac{\omega}{D_{lp}}} x$$

SIMULAÇÕES

Para uma ilustração de como são as deflexões representadas pelas equações anteriores sem levar em conta a influência do suporte, apresentamos algumas simulações nas figuras abaixo. Os sinais utilizados são indicados entre parênteses na legenda das figuras, na mesma ordem que são apresentados nas expressões E_n ($n = 1, 2, \dots$).

(Para todas as figuras $dn/dT = 1e-4$ e $D_{th} = 2e-3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

Figura E1 . Equação E1 (+...+...)

$l = 2\text{mm}$, $dn/dC_r = 27$, $n_s = 1.34$
 $n_e = 2$

	A	B	C
$i (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	625	625	250
$D_r (\text{cm}^2/\text{s})$	$3.5e-6$	$7.5e-6$	$7.5e-6$
$x (\mu\text{m})$	100	100	100
$\eta \alpha (V)$	.01	10	.1

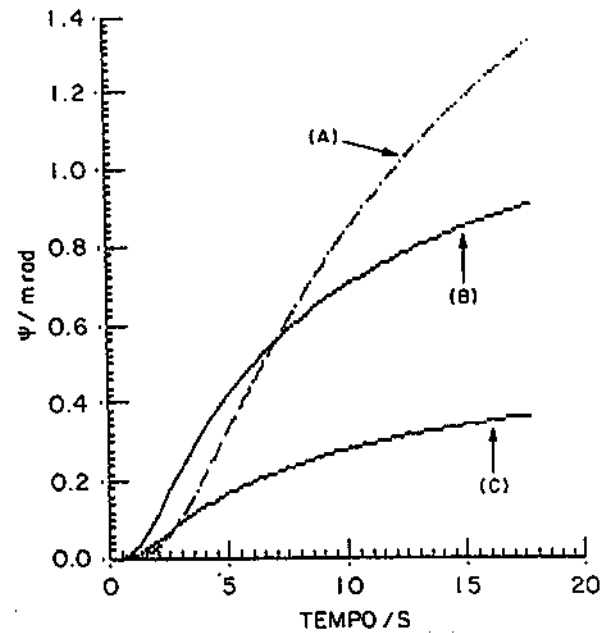


Figura E2 . Equação E3 (+...-...-...)

$l = 3\text{mm}$, $dn/dC_r = 73$, $dn/dC_{ap} = 54$
 $n_s = 1.34$, $n_e = 1$

	A	B	C
$i (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	370	370	370
$D_r (\text{cm}^2/\text{s})$	$8.9e-6$	$8.9e-6$	$8.9e-6$
$D_p (\text{cm}^2/\text{s})$	$7.4e-6$	$7.4e-6$	$7.4e-6$
$x (\mu\text{m})$	150	100	100
$\eta \alpha (V)$	.01	.01	.01

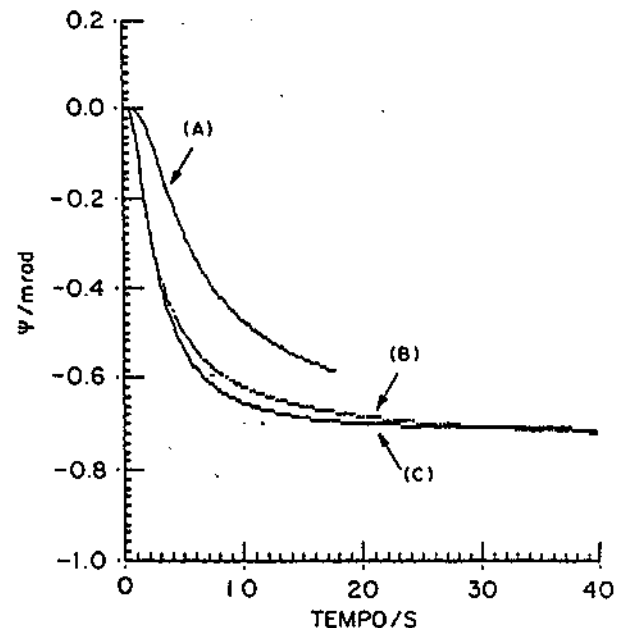


Figura E3 . Equação E1 (+..+.)

$l = 1.0\text{cm}$, $n_s = 1.34$, $n_e = 1$

	A	B
$i(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	333	333
$D_r(\text{cm}^2/\text{s})$	$5.3\text{e}-5$	$9.6\text{e}-5$
$x(\mu\text{m})$	150	150
$\eta \alpha(\text{V})$	.001	.001
dn/dC_r	10.3	11.2

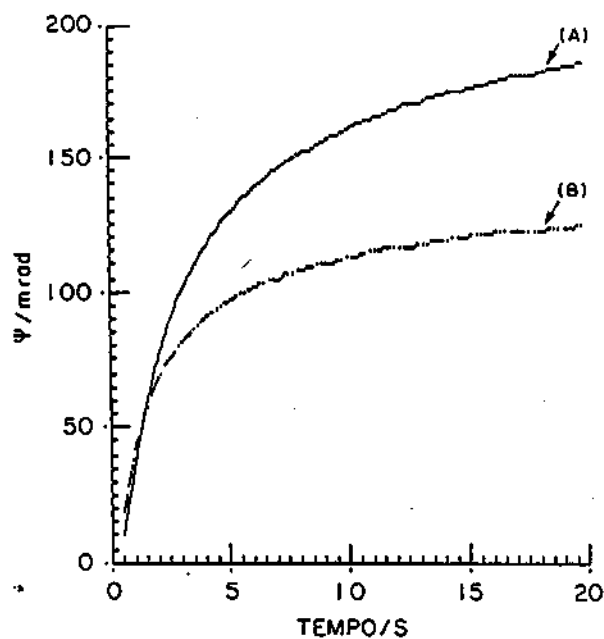


Figura E4 . Equação E2 (+..+.)

$l = 2\text{mm}$, $C^b = 10\text{e}-6$, $n_s = 1.33$

$n_e = 2$, $dn/dC_r = 27$, dn/dC_{ap}

	A	B	C	D
$D_r(\text{cm}^2/\text{s})$	$3.5\text{e}-6$	$7.5\text{e}-6$	$7.5\text{e}-6$	$7.5\text{e}-6$
$x(\mu\text{m})$	70	70	120	120
$\eta \alpha(\text{V})$	2.0	2.0	2.0	10

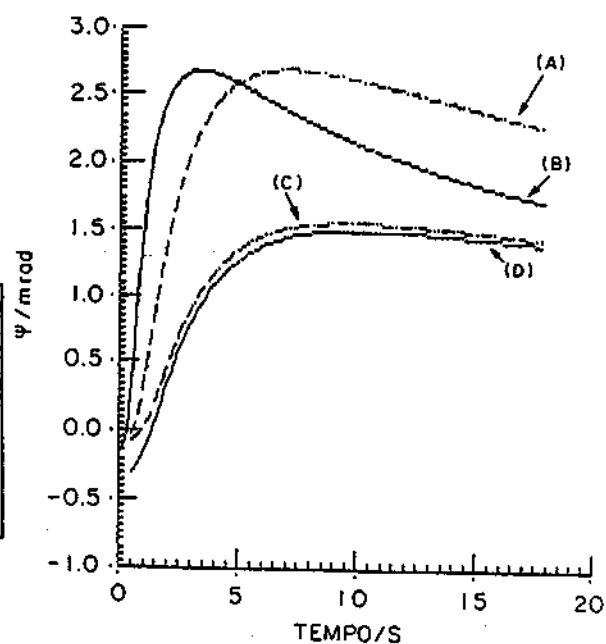


Figura E5. Equação E4 (+...-...)

$l = 3\text{mm}$, $C^b = 12\text{e-}6$, $n_s = 1.34$

$n_e = 1$, $dn/dC_{ar} = 74$, $dn/dC_{ap} = 53$

	A	B
$D_r(\text{cm}^2/\text{s})$	$8.9\text{e-}6$	$8.9\text{e-}6$
$D_p(\text{cm}^2/\text{s})$	$7.4\text{e-}6$	$7.4\text{e-}6$
$x(\mu\text{m})$	120	70
$\mathcal{M} \alpha(V)$	.01	.01

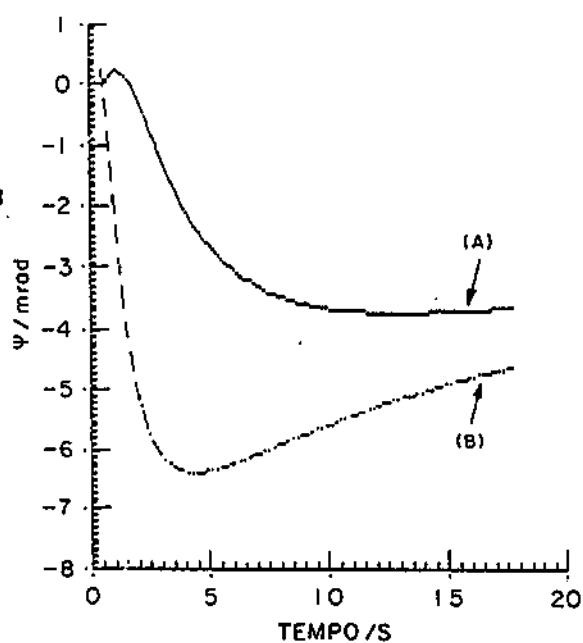
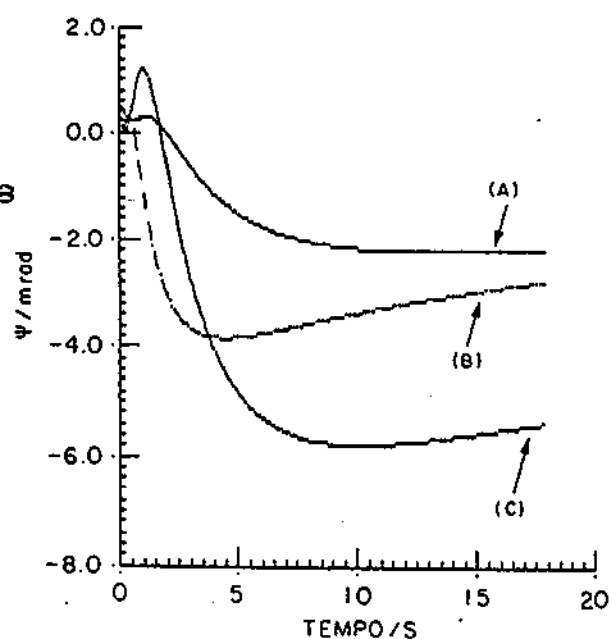


Figura E6. Equação E4 (+...-...+)

$l = 3.8\text{mm}$, $C^b = 8\text{e-}6$, $n_s = 1.34$

$n_e = 1$, $dn/dC_{ar} = 51$, $dn/dC_{ap} = 68$

	A	B	C
$D_r(\text{cm}^2/\text{s})$	$8.9\text{e-}6$	$8.9\text{e-}6$	$4.5\text{e-}6$
$D_p(\text{cm}^2/\text{s})$	$7.4\text{e-}6$	$7.4\text{e-}6$	$3.5\text{e-}6$
$x(\mu\text{m})$	120	70	70
$\mathcal{M} \alpha(V)$	10	2.0	2.0



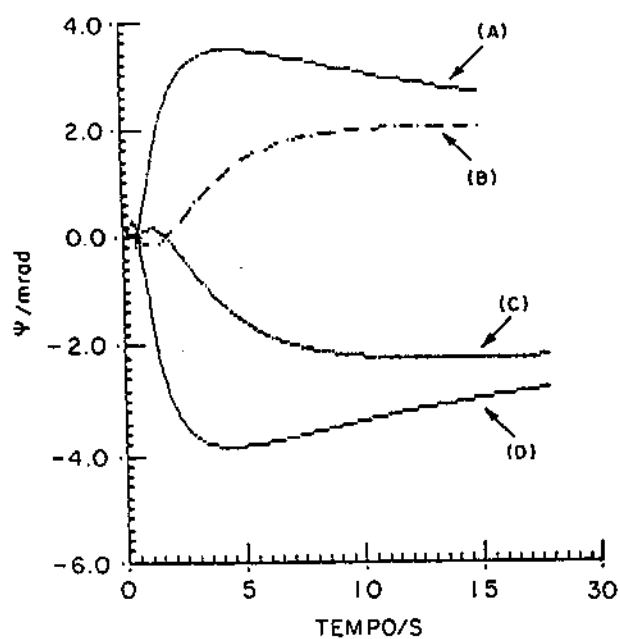


Figura E7. Equação E4 (+...-...+)

$l = 3.8\text{mm}$, $C^b = 8e-6$, $n_s = 1.34$

$n_e = 1$, $dn/dC_{er} = 51$, $dn/dC_{ep} = 68$

	A	B	C	D
$D_r(\text{cm}^2/\text{s})$	$8.9e-6$	$8.9e-6$	$8.9e-6$	$8.9e-6$
$D_p(\text{cm}^2/\text{s})$	$7.4e-6$	$7.4e-6$	$7.4e-6$	$7.4e-6$
$x(\mu\text{m})$	70	120	70	120
$\alpha(\text{V})$	2.0	2.0	2.0	2.0

Para as figuras E8, E9 e E10 temos os seguintes parâmetros :

Para as curvas C e D	Para as curvas A e B
$l = 3.8\text{mm}$, $i = 6.8\text{mA/cm}^2$, $n=1.34$	$l = 2\text{ mm}$, $i = 7.9\text{mA/cm}^2$
$n_e = 1$, $dn/dC_{er} = 51$, $dn/dC_{ep} = 68$	$n_e = 2$, $dn/dC_r = 27$, $n_e = 1.34$

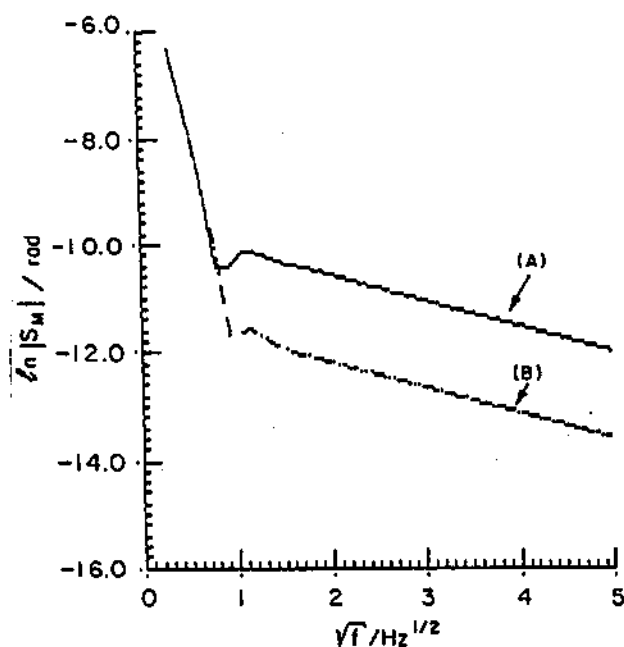


Figura E8 . Equações E9 com os sinais :

Caso A $C_{ion}^2 + C_{th}^2 - 2C_{ion}C_{th} \cdot Dr = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ $x = 120\mu\text{m}$ $m\alpha = 5.0$
Caso B $C_{ion}^2 + C_{th}^2 - 2C_{ion}C_{th} \cdot Dr = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ $x = 120\mu\text{m}$ $m\alpha = 1.0$

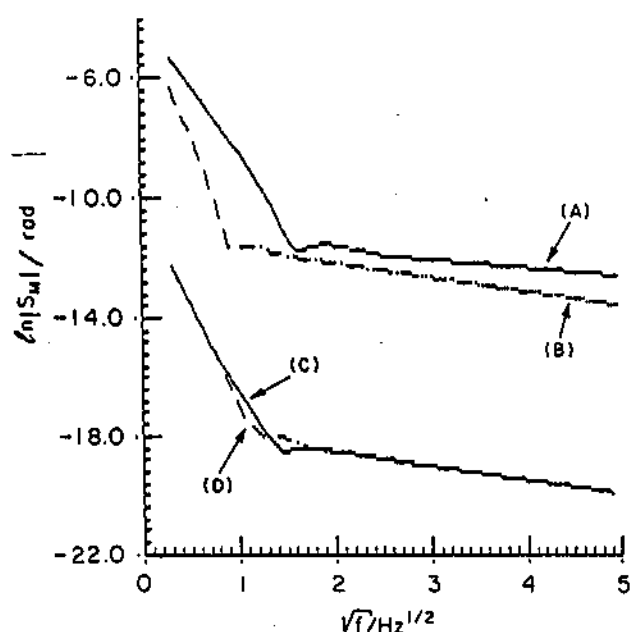


Figura E9 . Equações E8 e E9 com os sinais :

Caso A $C_{ion..}^2 + C_{th..}^2 + 2C_{ionCth..}$ Caso B $C_{ion..}^2 + C_{th..}^2 - 2C_{ionCth..}$

$D_r = 7.5e-6cm^2/s$ $x = 120\mu m$ $m\alpha = 1.0$

Caso C $C_{ir..}^2 + C_{p..}^2 + C_{th..}^2 + 2C_{irCip..} + 2C_{irCth..} + 2C_{ipCth..}$

Caso D $C_{ir..}^2 + C_{p..}^2 + C_{th..}^2 - 2C_{irCip..} + 2C_{irCth..} + 2C_{ipCth..}$

$D_r = 8.9e-6cm^2/s$ $x = 120$ $m\alpha = 1.0$

$D_p = 7.4e-6cm^2/s$ $x = 120$ $m\alpha = 1.0$

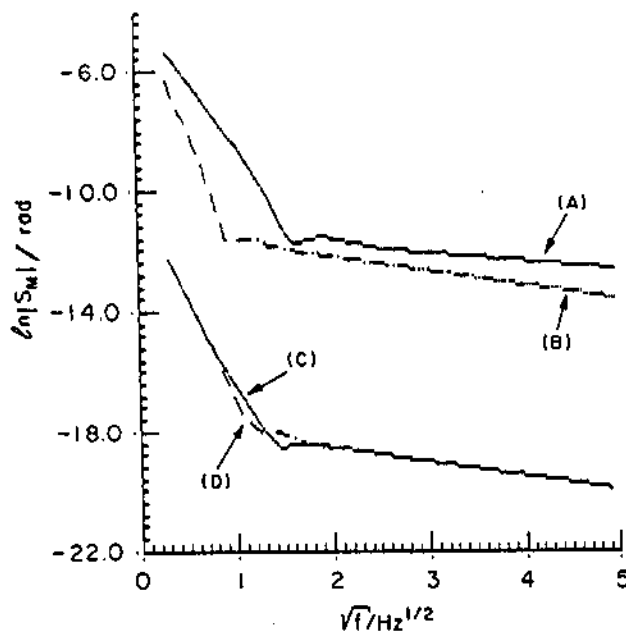


Figura E10. Equações E8 e E9 com os sinais :

Caso A $C_{ion}^2 + C_{th}^2 - 2C_{ion}C_{th} \cdot Do = 7.5 \text{ e-}6\text{cm}^2/\text{s}$ $x = 70\mu\text{m}$ $ma = 1.0$

Caso B $C_{ion}^2 + C_{th}^2 - 2C_{ion}C_{th} \cdot Do = 7.5 \text{ e-}6\text{cm}^2/\text{s}$ $x = 120\mu\text{m}$ $ma = 1.0$

Caso C $C_{ir}^2 + C_{p}^2 + C_{th}^2 - 2C_{ir}C_{p} \cdot + 2C_{ir}C_{th} \cdot - 2C_{ip}C_{th} \cdot$

Caso D $C_{ir}^2 + C_{p}^2 + C_{th}^2 - 2C_{ir}C_{p} \cdot - 2C_{ir}C_{th} \cdot + 2C_{ip}C_{th} \cdot$

$Dr = 8.9\text{e-}6\text{cm}^2/\text{s}$ $x = 120$ $ma = 1.0$

$Dp = 7.4\text{e-}6\text{cm}^2/\text{s}$ $x = 120$ $ma = 1.0$

QUADRO GERAL DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS

A seguir apresentamos um quadro geral de todos os experimentos realizados durante este trabalho para nosso esclarecimento. Nos quadros encontram-se as informações mais relevantes de experimentos que não foram mostrados na tese.

PULSOS

8mM de $K_4Fe(CN)_6$ / Au ($12mm^2$, $l=3mm$) / detector LSC-SD posição 24cm da amostra
suportes: 1M KCl (ph normal e ácido) 1M Na_2SO_4 (ph normal e ácido)
correntes +(20,25,30,35,40,45) μA

8mM de $K_3Fe(CN)_6$ ou $K_4Fe(CN)_6$ / Au ($12mm^2$, $l=3.8mm$) / detector LSC-SD posição 24cm da amostra
com suportes: 0.5M de KCl ou 0.5M de LiCl (ph normal)
correntes +/- (20,25,30,35,40,45) μA
potenciais +/- (400,450,500,550,600)mV eletrodo de referência Pt.

10mM de $K_3Fe(CN)_6$ e $K_4Fe(CN)_6$ / Pd ($20mm^2$, $l=2.5mm$) / detector LSC-SD posição 24cm da amostra
com suporte: 0.5M de KOH e sem suporte
correntes +/- (20,30,40,50) μA potencial +/- (300,400,500,600)mV trodo de referência calomel

12mM de $K_3Fe(CN)_6$ ou $K_4Fe(CN)_6$ / Pd ($20mm^2$, $l=2.5mm$) / detetor
LSC-SD posição 24cm da amostra
com suporte: 0.5M de NH_4OH e sem suporte
correntes +/- (20,30,40,50) μA potencial +/- (300,400,500,600)mV
eletrodo de referência calomel

10mM ou 0.2M de $CuSO_4$ / Pd ($8mm^2$, $l=2.8mm$) /detetor LSC-SD
posição 24cm da amostra
com suporte: 0.5M de H_2SO_4 e sem suporte
correntes +/- (20,30,40,50) potencial +/- (300,400,500,600) eletro-
do de referência calomel

0.5M de KOH ou 1M de KCL (ph = 2.3 adição de HCl) / Pd($A=12mm^2$,
 $l=3mm$)
correntes +/- (20,25,30,35,40,45) μA
potenciais +/- (400,450,500,)mV eletrodo de referência calomel

0.5M de KOH ou 1M de H_2SO_4 (ph = 2.3 adição de HCl) / Pd($A=12mm^2$,
 $l=3mm$)
correntes +/- (50,100,150,200) μA
potenciais +/- (850,950)mV eletrodo de referência calomel

Na maioria dos pulsos sempre fazíamos uma cronoamperometria ou cronopotenciometria dependendo se o pulso era de potencial ou de corrente, respectivamente. Como não tínhamos eletrodos de referência adequados, estas medidas não deram bons resultados para a determinação do coeficiente de difusão pela equação de Sand ou de Cottrell.

Experimentos de perturbação alternados

0.25M ou 0.10M de $K_3Fe(CN)_6$ e $K_4Fe(CN)_6$ eletrodos acima
densidades de correntes $< 70mA/cm^2$
varreduras de posição, de corrente alternada e frequência
de 0.75 a 25Hz
com suportes: 1M de Na_2SO_4 ou KCl ou sem suporte

0.5M de KOH eletrodo de Pd
varredura de frequência e posição
0.1M de $CuSO_4$ eletrodo de Pd e Au
varredura de frequência de 0.75 a 20 Hz

filme de SnO_2 com $R \cong 300$ ohms
varredura de posição, de amplitude de corrente e de frequência

Experiências Peltier

Sempre em 0.25M de $K_3Fe(CN)_6$ e $K_4Fe(CN)_6$ com amostras de Au ou Pd pintadas com tinta spray ou verniz.

suportes utilizados 1M KCl, LiCl ou Na_2SO_4

Voltametrias

0.5M de KOH / Pd

0.5M de KOH e 10mM de $K_3Fe(CN)_6$ e $K_4Fe(CN)_6$ / Pd

REFERÊNCIAS

- Antropov, Y.; " Theoretical Electrochemistry ", Mir, Moscow, 1977.
- Bard, A. J and Faulkner, L. R.; " Electrochemical Methods ", Wiley, New York, 1980.
- Berlouis, L. E. A., Peter, L. M., Atles, M. G. and Humphreys, R. G.; Appl. Phys. Lett., 51, 502 (1987).
- Boccara, A. C., Fournier, D. and Badoz, J.; Applied Phys. Lett., 36 (2), 130 (1980).
- Boccara, A. C., Fournier, D., Jackson, W. and Amer, N. M.; Optics Letters, 5 (9), 377 (1980).
- Boccara, A. C., Fournier, D. and Badoz, J.; Appl. Optica, 21 (1), 74 (1982).
- Boccara, A. C., Fournier, D., Skumanich, A. and Amer, N. M.; J. Appl. Phys., 59 (3), 787 (1986).
- Bockris, J. M. and Reddy, A. K. N.; " Modern Electrochemistry ", Plenum, New York, 1975.
- Born, W. and Wolf, E.; " Principles of Optics ", Pergamon, New York, 1975.
- Bretsznajders, S.; " Prediction of transport and other physical properties of fluids "; Pergamon, vol. 11, edit Danckwerts, P. V., New York, 1971.
- Cardona, M., Pollak, F. H. and Shaklee, K. L.; Phys. Rev. Lett., 16, 644 (1966).
- Decker, F. and Decker, M. F.; J. Electroanal. Chem., 243, 187 (1988).
- Delahay, P. and Mattax, C. C.; J. Amer. Chem. Soc., 76, 874 (1954).

Dersch, H. and Amer, N.M. ; Applied Phys. Lett., 45 (3), 273 (1984).

Fournier, D., Boccara, A.C., Warren, J. and Amer, N.M. ; Optics Letters , 5 (9), 377 (1980).

Fraser, A.B. ; Applied Optics, 14, 92 (1975).

Hanania, G.I.H., Irvine, D.H., Eaton, W.A. and George, P. ; Journal of Physical Chemistry, 71 (7), 2022 (1967).

Hordvik, A. ; Applied Optics, 16 (11), 2827 (1977).

Ikeshoji, T., Ratkje, S.K. and Syverud, K. ; J. Electrochem. Soc, 137 (7), 2088 (1990).

Ikeshoji, T. and Ratkje, S.K. ; J. Electroanal. Chem. , 10, 1193 (1991).

Jacobsen, T. and Broers, G.H.J. ; J. Electrochem. Soc, 124 (2), 210 (1977).

Jackson, W.B., Amer, N.M., Boccara, A.C. and Fournier, D. ; Applied Phys. Lett. 20 (8), 1333 (1981).

Kavassalis, C. and Spitler, M.T. ; J. Phys. Chem, 87 , 3166 (1983).

Kuz'minskii, Y.V. and Gorodyskii, A.V. ; J. Electroanal. Chem., 252 , 21 (1988).

Laitinen, H.A. and Kolthoff, I.M. ; J. Am. Chem. Soc., 61, 3341 (1939)

Mandelis, A. ; J. Appl. Phys. , 54 (6), 3404 (1983).

Mandelis, A. and Royce, S.H. ; Applied Optics, 23 (17), 2892 (1984).

Marquardt, D.W. ; J. Soc. Ind. Appl. Mat. , 11 , 431 (1963).

Muller, F.H. , "Advances in Electrochemistry and electrochemical Engineering", 261 , New York, 1973.

Murphy, J. C. and Aamodt, L. C.; J. Appl. Phys., 51 (9), 4580 (1980).

Oliveira, E. A. Santos, P. A. M., Cescato, L., Mendes, G. F. and Frejlich, J.; Rev. Fis. Apl. e Inst., 1, 111 (1985).

Palmer, R. A. and Smith, M. J.; Can. J. Phys., 64, 1086 (1986).

Reif, F., "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics", McGraw-Hill, Tokyo, 1965.

Rosencwaig and Gersho; J. Appl. Phys., 47 (1), 84 (1976).

Rosencwaig, in Optocoustic Spectroscopy and Detection (edited by Y. J. Pao) Academic, New York, pag. 193 (1977).

Rosolen, J. M., Decker, F. and Decker, M. F., XIX Encontro Nacional de Física Condensada, 377 (1991).

Royce, B. S. H., Voss, D. and Bocarsly, A.; J. Physique, 44 (10), C6-325 (1983).

Royce, B. S. H., Simencio, F. S., Goldstein, R. and Muratore, R.; J. Electrochemical Soc., 129 (10), 2394 (1982).

Rousset, G., Charbonnier, F. and Lepoutre, F.; J. Appl. Phys., 56 (7), 2093 (1984).

Russo, R. E., McLarnon, F. R., Spear, J. D. and Cairns, E. J.; J. Electrochem. Soc., 134 (11), 2783 (1987).

Rysselberghe, P. V.; J. Am. Chem. Soc., 60, 2328 (1938).

Tamor, M. A. and Hetrick, R. E.; Appl. Phys. Lett., 46 (5), 480 (1985).

Tamamushi, R.; Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 45, 500 (1973).

Tamamushi, R.; J. Electroanal. Chem., 65, 263 (1975).

Tanner, C. C.; Trans. Faraday Soc., 23, 75 (1927).

Tanner, C. C.; Trans. Faraday Soc., 49, 611 (1953).

Tyrrell, H. J. V ; Electrochemical Constants N.B.S (U.S) circular 524, 119 (1953).

Timmerinams, J., Physico-Chemical Constantes of Pure Organic Compounds (Elsevier, New York), (1950).

Vetter, K. J., " Electrochemical Kinetics ", Academic , New York, 1967.

Wagner, R. and Mandelis, W. ; " Photoacoustic and Thermal wave Phenomena in Semiconductors ", edit A. Mandelis, North-Hollan 323-349, New York , (1987).