

①

① Etapas importantes:

- Diferença de energia entre os íons metálicos nos dois lados da interface (Me no reticulado cristalino e Me^{2+} em solução) e como isto influencia o movimento de cargas líquidas no meio do processo;
- Alinhamento de cargas na interface e seu efeito sobre a velocidade das reações interfaciais;
- Situação no equilíbrio

② Processo de polarização anódica

- Eletrodo funciona como anodo e deve enviar elétrons para o circuito externo (fonte de tensão ou eletrodo mais nobre),
- Por razões cinéticas, na interface, a velocidade de geração de elétrons pela reação interfacial de oxidação é menor do que a velocidade de saída dos elétrons para o circuito externo. Isto faz com que o potencial do eletrodo se torne mais positivo em relação à condição de equilíbrio;
- A elevação do potencial do eletrodo altera o energia livre eletroquímica desta interface (aumenta seu valor) favorecendo a reação de oxida

- O eletrodo tende para um potencial de estado estacionário onde a velocidade de oxidação torna-se igual à velocidade de entrada dos elétrons p/ o circuito externo;

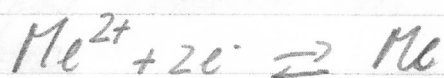
- O valor deste potencial depende do caráter do processo interfacial. Quanto mais lenta está, maior o desvio do potencial final em relação ao equilíbrio (mais polarizado estará o eletrodo).

③ Densidade de corrente de troca (i_0) representa a velocidade dos processos interfaciais no equilíbrio.

A equação de Butler-Volmer mostra uma dependência exponencial entre i_0 e a altura da barreira de ativação,

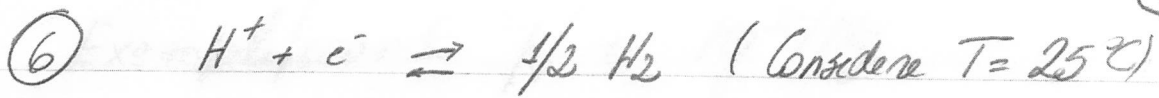
Qto. maior i_0 mais rápida a cinética da reação eletroquímica interfacial

④ Para a resolução desta questão, lembre-se que, em eletroquímica, as reações devem ser escritas no sentido da redução



Logo, os sinais de ΔG fornecidos devem ser invertidos.

(4)



$$E = E^\circ + \frac{8,314 \times 298}{96500} \ln \frac{a_{H^+}}{(P_{H_2})^{1/2}}$$

$$E = \frac{8,314 \times 298}{96500} \times 2,303 \log \frac{a_{H^+}}{(P_{H_2})^{1/2}}$$

$$E = -0,0591 \text{ pH} - \frac{0,0591}{2} \log P_{H_2}$$

⑦ Determinar o $E_{eq} Fe^{2+}/Fe$ usando Nernst.

O valor de potencial determinado deverá ser usado para o cálculo da pressão.

⑧ A verificação da possibilidade de corrosão é um teste meramente termodinâmico. Para que haja possibilidade de corrosão é necessário que o potencial de equilíbrio da espécie oxidante (determinado pela equação de Nernst) seja maior do que o potencial de equilíbrio do metal.

⑨ Para as definições consultar as notas de aula.

⑩ Questão sobre transformação de unidade ⑤

$$\bar{\Delta m} = 1,0475 \text{ g}$$

mdd \rightarrow miligramas
por decímetro quadrado
por dia

$$U_{\text{corr}} \Rightarrow \frac{[M]}{[L]^2 [T]}$$

Para transformação de U_{corr} pl densidade de corrente, utilizar a Lei de Faraday (verificar notas de aula). Para facilitar a análise dimensional, melhor que U_{corr} esteja em $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right]$

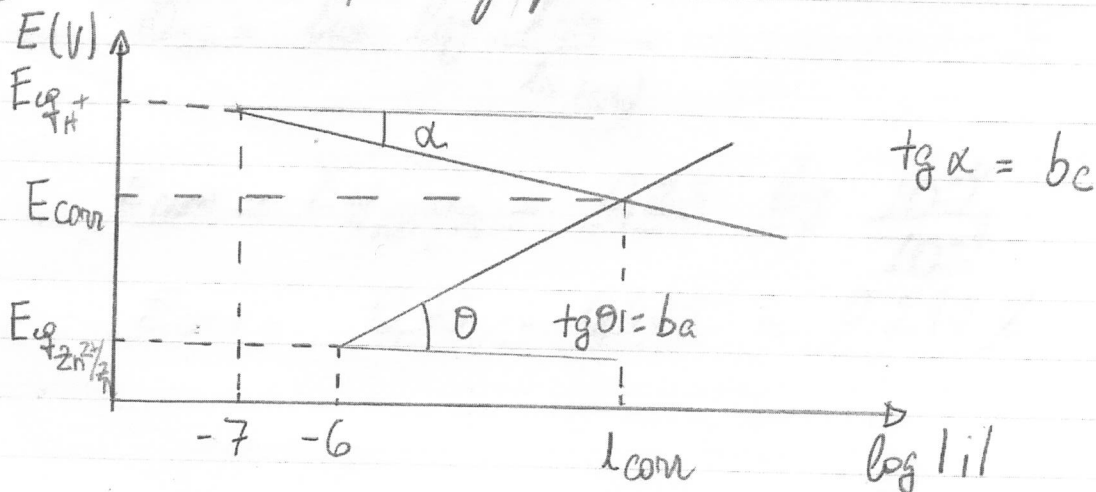
Para transformar a velocidade de corrosão em perda de espessura (e)

$$e = \frac{U_{\text{corr}}}{\rho} \quad \left. \vphantom{\frac{U_{\text{corr}}}{\rho}} \right\} \text{unidades coerentes}$$

mpy \rightarrow milésimo de polegada por ano

mmpy \rightarrow milímetro por ano

⑪ Determinação gráfica



(12) Primeiro passo, determinar as $E_{eq(Nernst)}$ (6)

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} = -0,44 + \frac{8,3147 \times 298}{2 \times 96500} \ln 0,3$$
$$= -0,455 V$$

$$E_{H^+/H_2}^{\circ} = -0,0591 \text{ pH} \approx -0,650 \text{ (n\~ao inclui o Fe nestas condi\~c\~oes)}$$

$$E_{O_2/OH^-}^{\circ} = 0,401 + \frac{8,314 \times 298}{4 \times 96500} \ln \frac{a_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2}{(a_{OH^-})^4}$$

$a_{O_2} \Rightarrow$ press\~ao parcial do oxig\~enio = 0,2

$a_{H_2O} \Rightarrow 1$

$a_{OH^-} \Rightarrow \text{pOH} = -\log a_{OH^-} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$

O c\~alculo mostrar\~a que $E_{O_2/OH^-}^{\circ} > E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ}$

Devido \~a limita\~c\~ao por difus\~ao da rea\~c\~ao de redu\~c\~ao do oxig\~enio

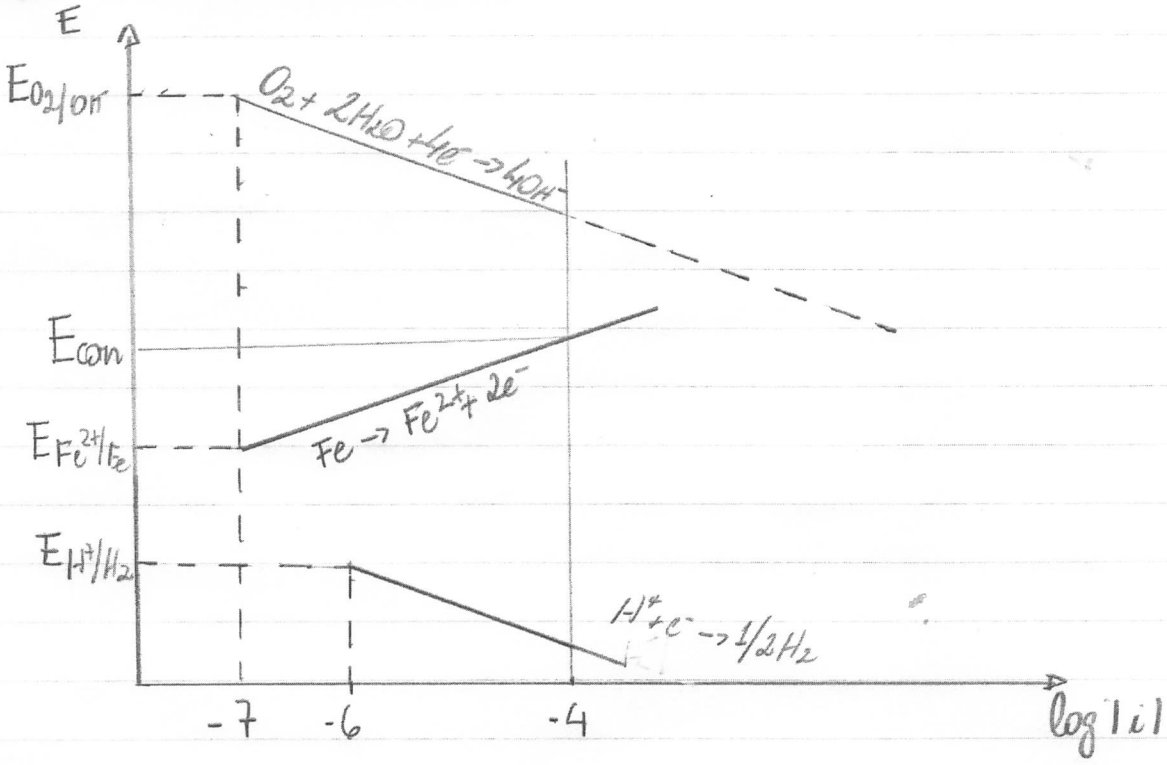
$$i_{con} = i_{limite} = 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

$$n_{am} = b_{am} \log \frac{i_{con}}{i_0 (am)}$$

$$E_{con} - E_{eq_{Fe^{2+}/Fe}} = 0,25 \log \frac{10^{-4}}{10^{-7}}$$

$$E_{con} = 0,75 - 0,455 = 0,295 V$$

12) Graficamente



13) A metodologia a ser desenvolvida nesta questão é a mesma demonstrada nas questões anteriores. A única novidade é o cálculo da dependência do $\log |i|$ do H^+ com o pH.

O expoente β pode ser determinado a partir da expressão p/ cálculo de "bc" (ver notas de aula).