

PMT3130 - Escola Politécnica da USP

Augusto Camara Neiva

PARTE 1

Equilíbrio eletroquímico: potencial de eletrodo, equação de Nernst, diagrama de Pourbaix



DISCIPLINAS DA USP

Ambiente virtual de apoio à graduação e pós-graduação

ACESSO

Buscar pelo NOME, SIGLA, ANO ou SUMÁRIO



Geral

Apostilas e roteiros

Apresentações

Videoaulas

Laboratório (relatórios e result

 Avisos

 cronograma - versão definitiva (não foi alterada)

 TURMA 1 (segundas-feiras) - equipes A, B, C e D

 TURMA 2 (quintas-feiras) - equipes E, F, G e H

 TURMA 3 (sextas-feiras) - equipes I, J, K e L

 MAPA DO LOCAL DO LABORATÓRIO

Geral	Apostilas e roteiros	Apresentações	Videoaulas	Labo
-------	----------------------	---------------	------------	------

-  Roteiros de laboratório (devem ser lidos antes das aulas)
-  Apostila de laboratório
-  Apostila 1 - Eletroquímica e Corrosão (aulas teóricas)
-  cartazes-resumo das experiências
-  Determinação da entalpia de reação de hidratação de gesso
-  Transferência térmica (experiências da água e do gesso)
-  INSTRUÇÕES E SUGESTÕES PARA OS RELATÓRIOS
-  $m C_p$ da experiência do gesso
-  Apostila 2 - Termodinâmica

al	Apostilas e roteiros	Apresentações	Videoaulas
----	----------------------	----------------------	------------

-  Apresentação 1 - Equilíbrio eletroquímico
-  Apresentação 2 - Cinética eletroquímica
-  Termodinâmica-1 Introdução e Primeira Lei

 Equilíbrio eletroquímico - 1 - introdução (21 min)

Neste primeiro vídeo, vocês podem pular a parte que relaciona o potencial de

 Equilíbrio eletroquímico - 2 - equação de Nernst (6 min)

 Equilíbrio eletroquímico - 3 - força eletro-motriz (14 min)

 Equilíbrio eletroquímico - 4 - efeito do pH (31 min)

 Equilíbrio eletroquímico - 5 - diagrama de Pourbaix (12 min)

 Equilíbrio eletroquímico - 6 - significado do potencial nos diagramas (6 min)

 Cinética eletroquímica - 1 - introdução (9 min)

 Cinética eletroquímica - 2 - dois modelos cinéticos simples (10 min)

 Cinética eletroquímica - 3 - exemplo de Tafel em pilha (5 min)

 Termodinâmica-1-Introdução e Primeira Lei

Geral	Apostilas e roteiros	Apr
GRAVAÇÕES DAS AULAS ONLINE		+

 SCANS DOS RELATÓRIOS DO DIA DA AULA arquivos excel de gesso e água

The image shows a web application interface for 'DISCIPLINAS USP'. The top navigation bar is teal and contains the logo, the text 'DISCIPLINAS USP', and a dropdown menu for 'Disciplinas' and a 'Suport' link. Below this is a breadcrumb trail: 'Início > Meus Ambientes > 2019 > EP > PMT > PMT3130-2019'. A left sidebar menu is visible, with 'Administração' selected, showing sub-items: 'Administração do ambiente', 'Editar configurações', 'Ativar edição', and 'Conclusão de curso'. The main content area has two tabs: 'Geral' (selected) and 'Apostilas'. Under the 'Geral' tab, there is a list of items: 'Avisos' (with a speech bubble icon) and 'Cronograma preliminar' (with a calendar icon).

Tumas de laboratório (A a L): consulte arquivos "turmas lab.pdf" (brevemente) para saber qual a sua.

CRONOGRAMA DE PMT-3130 EM 2020 – versão alternativa v1

Aulas de teoria (T1 a T3): 13:10 às 14:50 / Aulas de laboratório (Equipes A a L): 13:10 às 16:40

		turma		2/3	9/3	16/3	23/3	30/3	6/4	13/4	20/4	27/4	4/5	11/5	18/5	25/5	1/6	8/6	15/6	22/6
SEGUNDA- FEIRA	TURMA 1	A	Aula 1 teoria	CA1/2	-	Semana de provas	Semana Santa	CA3	Recesso	-	SI	-	P1 todas as turmas	Aula 3 teoria	Aula 4 teoria	Aula 5 teoria	Aula 6 teoria	P2 todas as turmas		
		B	CA3	-	CA1/2			-		SI	-									
		C	-	CA1/2	-			CA3		-	SI									
		D	-	CA3	-			CA1/2		-	SI									
QUINTA- FEIRA	TURMA 2	E	Aula 1 teoria	CA1/2	livre	Semana de provas	Semana Santa	CA3	-	SI	-	Semana de provas	Aula 3 teoria	Aula 4 teoria	Aula 5 teoria	Corpus Christi	Aula 6 teoria	Semana de provas		
		F	Aula 2 teoria	CA3				-	CA1/2	-	SI									-
		G	-	-				CA1/2	-	CA3	-									SI
		H	-	CA3				-	CA1/2	-	SI									
SEXTA- FEIRA	TURMA 3	I	Aula 1 teoria	CA1/2	-	Semana de provas	Semana Santa	CA3	-	SI	Dia do trabalho	-	Semana de provas	Aula 3 teoria	Aula 4 teoria	Aula 5 teoria	Corpus Christi	Aula 6 teoria	Semana de provas	
		J	Aula 2 teoria	CA3	-			CA1/2	-	SI		-								
		K	-	CA1/2	-			-	CA3	-		SI								
		L	-	CA3	-			-	CA1/2	-		SI								

Código:

CA1/2 – experiências CA1 e CA2 no mesmo dia (a equipe fará as duas, uma após a outra)

CA3 – experiência CA3

SI – sala de informática no Prédio do Biênio (para tratar dados das três experiências)

Experiências:

Experiência CA1 – Determinação do potencial de corrosão do aço de armadura em concreto

Experiência CA2 – Potencial Redox de Solos e Águas

Experiência CA3 – Determinação de Entalpia de Hidratação

 Apostila 1 - Eletroquímica e Corrosão

PMT3130 - QUÍMICA DOS MATERIAIS APLICADA ÀS ENGENHARIAS CIVIL E AMBIENTAL
APOSTILA – PARTE 1 – ELETROQUÍMICA E CORROSÃO
EPUSP – 2019 – Augusto Neiva

SUMÁRIO

1. ELETROQUÍMICA E CORROSÃO	2
1.1 ELETRODOS NO EQUILÍBRIO: O POTENCIAL DE EQUILÍBRIO.....	2
1.2 ELETRODOS FORA DO EQUILÍBRIO: POTENCIAL EM FUNÇÃO DA CORRENTE.....	7
1.3 MEDIÇÃO E ESCALAS DE POTENCIAIS: ELETRODOS DE REFERÊNCIA.....	9
1.4 TIPOS DE ELETRODO	10
1.5 PILHAS.....	11
1.5.1 Tipos de pilha.....	11
1.5.2 Potência de uma pilha.....	11
1.5.3 Exemplo de cálculo da fem de uma pilha.....	12
1.5.4 Exemplo de cálculo da polarização de uma pilha.....	14
1.6 CORROSÃO ELETROQUÍMICA	15
1.6.1 Princípios	15
1.6.2 Verificação da possibilidade de ocorrência de corrosão.....	17
1.6.3 Passivação.....	18
1.6.4 Tipos especiais de corrosão	20
1.6.5 Velocidade de Corrosão.....	23
1.6.6 Proteção contra corrosão.....	24

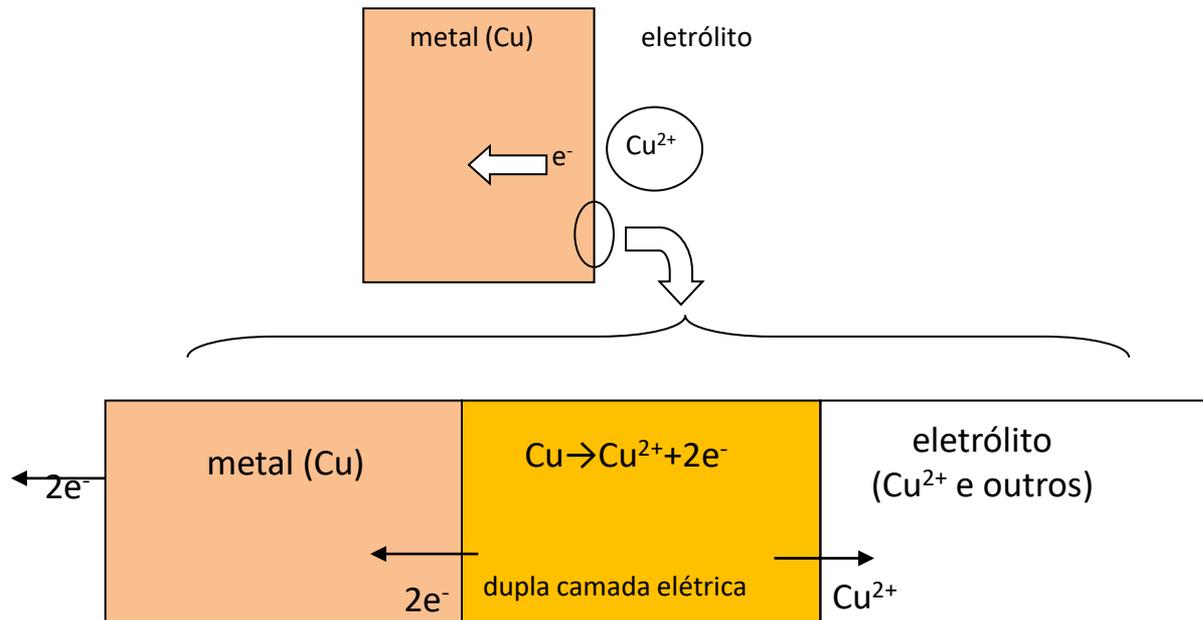
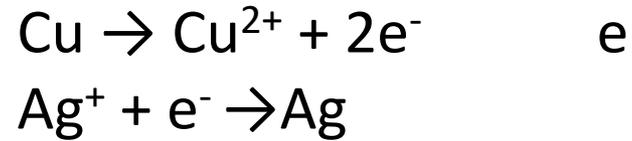
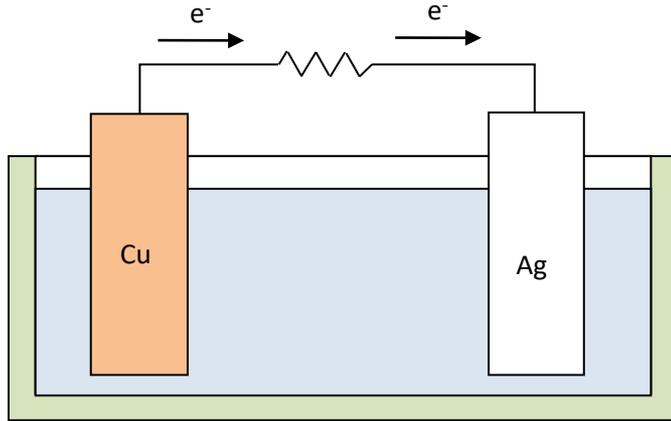
A Eletroquímica está ligada a ao menos quatro áreas de grande importância econômica:

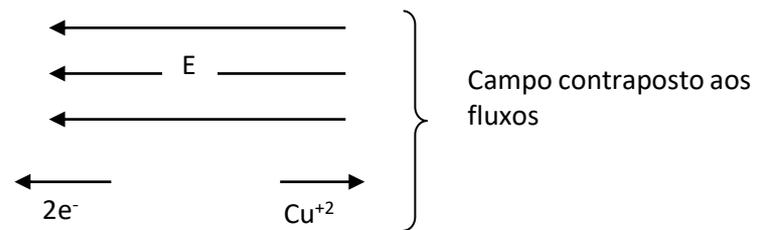
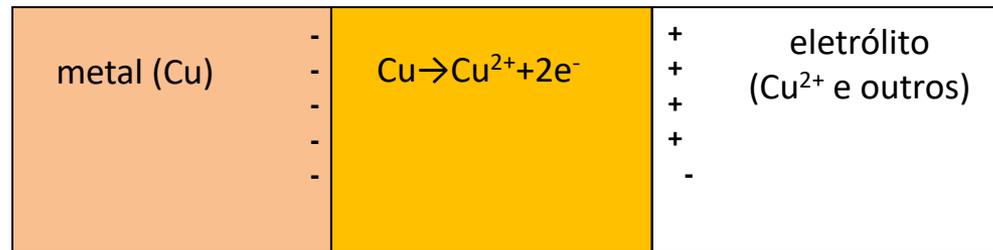
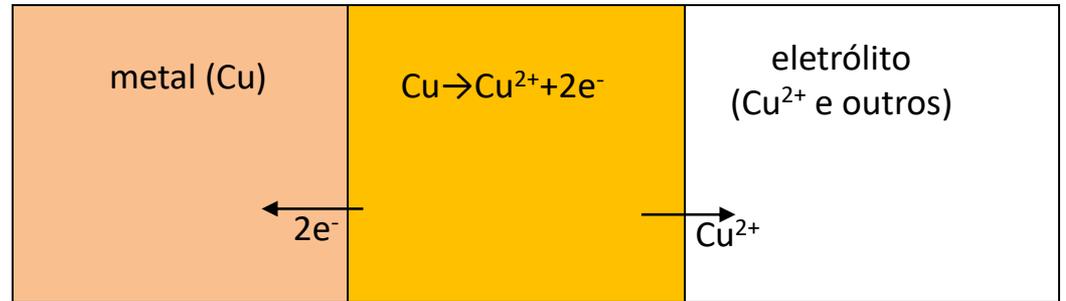
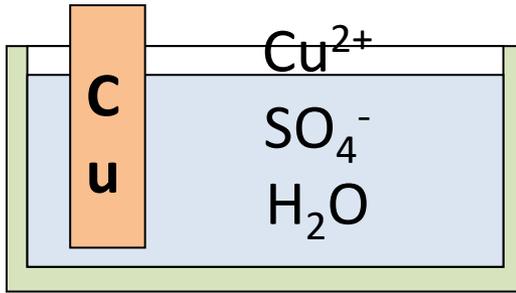
- Corrosão
- Pilhas e acumuladores (por exemplo, em celulares, laptops, veículos elétricos)
- Eletrodeposição (por exemplo, cromação, zincagem, niquelação)
- Eletro-redução e eletro-refino (por exemplo, obtenção de alumínio, refino de cobre)

Além disso ela está relacionada aos equilíbrios e reações de oxidação-redução:

- solos úmidos, lagos, rios, águas subterrâneas
- hidrometalurgia

2.1 ELETRODOS NO EQUILÍBRIO: O POTENCIAL DE EQUILÍBRIO





grau de avanço		campo (em módulo)
início (imersão)	$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	zero
antes do equilíbrio	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	$E < E_{\text{equilíbrio}}$
equilíbrio	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	$E = E_{\text{equilíbrio}}$

O equilíbrio e as reações eletroquímicas exigem, portanto, que coexistam dois tipos de meios:

- um meio capaz de transportar, fornecer e receber elétrons;**
- Um meio capaz de transportar, fornecer e receber íons.**

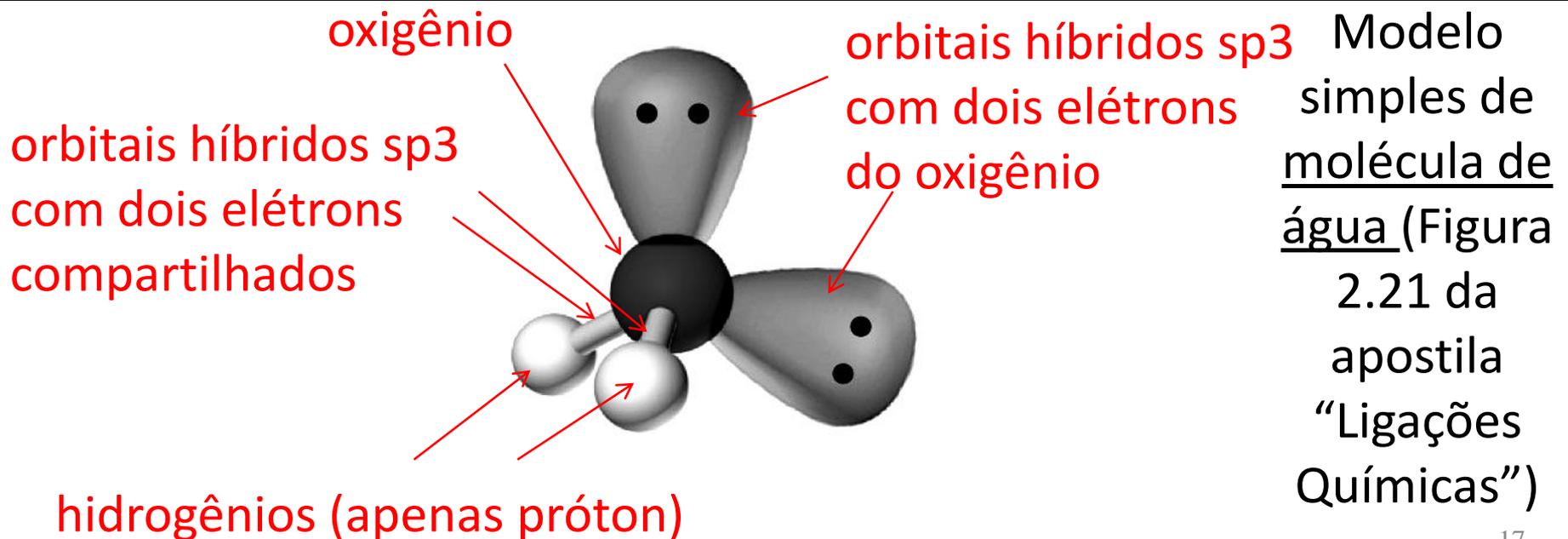
No exemplo dado, o primeiro meio era uma barra metálica e o segundo meio era água.

Existem outras possibilidades, mas estas duas são muito importantes. Assim, iremos inicialmente lembrar os motivos pelos quais estes dois meios tem aquelas características.

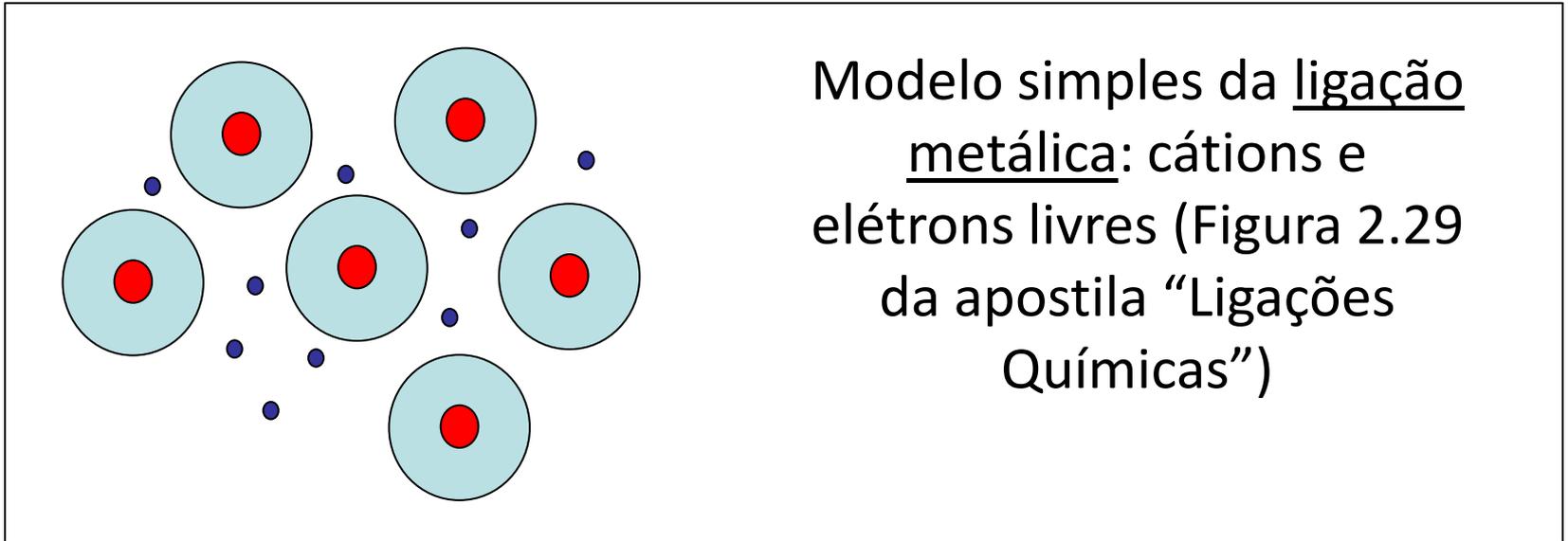
MOLÉCULA DE ÁGUA

A molécula de água é polar e, portanto, a água pode alojar íons positivos ou negativos.

Usualmente, estes íons formarão os chamados “íons solvatados”, representados por $(Me.nH_2O)^{+z}$, mas frequentemente nós os representamos simplesmente como Me^{+z} .



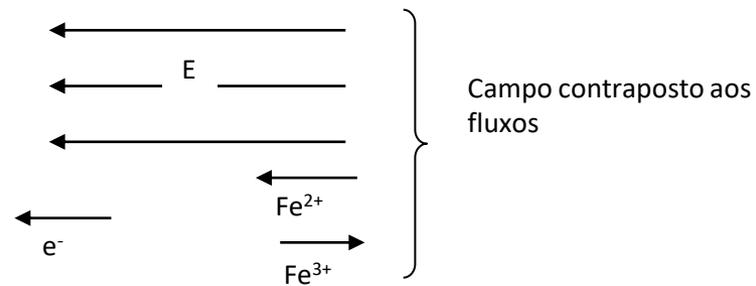
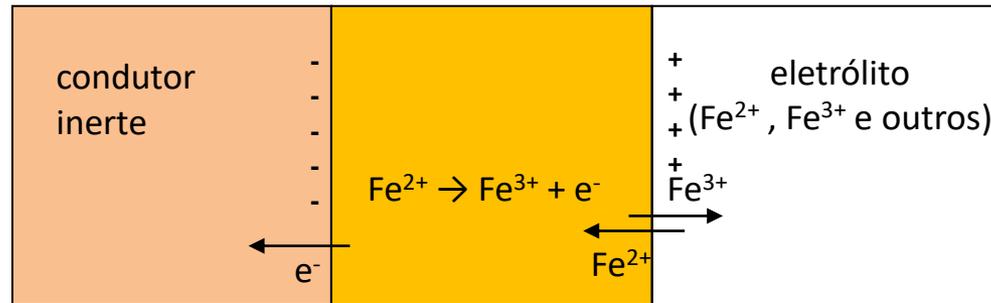
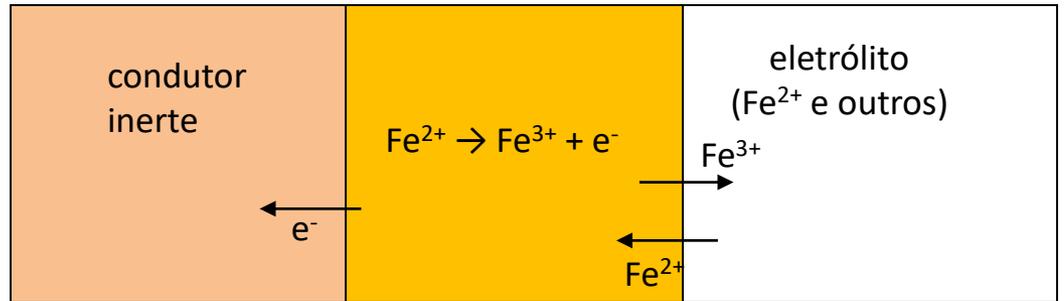
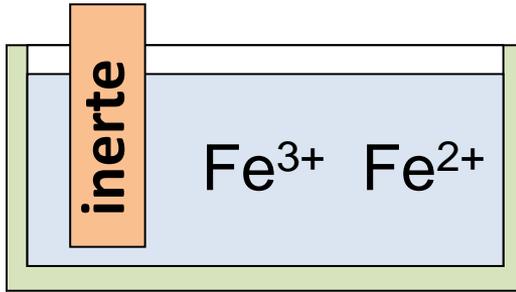
METAL



Um metal tem capacidade de ter excesso ou débito de elétrons, bem como de transportá-los.

Assim, ele pode, por exemplo, “perder” um íon para uma solução eletrolítica, deixando para trás seus elétrons livres. Ou vice-versa (receber um íon sem seus elétrons livres correspondentes).

EQUILÍBRIOS COM UM CONDUTOR ELÉTRICO INERTE



grau de avanço		campo (em módulo)
início (imersão)	$\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	zero
antes do equilíbrio	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	$E < E_{\text{equilíbrio}}$
equilíbrio	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	$E = E_{\text{equilíbrio}}$

O condutor inerte pode ser, por exemplo, uma barra de grafita, ou então um metal muito nobre, como platina.

Texto complementar
(não-obrigatório)

O valor do potencial de equilíbrio

$$\Delta U = q + W_{\text{volumétrica}} + W_{\text{elétrico}} \quad [1.1]$$

Para p constante: $W_{\text{volumétrica}} = - p \Delta V$ [1.2]

Para μ_e constante: $W_{\text{elétrico}} = \mu_e \Delta e$ [1.3]

onde U é a energia interna, μ_e é o campo elétrico (propriedade intensiva) e Δe é a variação da carga elétrica (propriedade extensiva).

Em nosso caso, o campo elétrico, no equilíbrio, é dado por $\mu_e = E_{\text{eq}}$ [1.4]

Para um equilíbrio $Me^{+z} + z e^- = Me$, tem-se, para um mol:

$$\Delta e = \text{carga no produto} - \text{carga no reagente} = 0 - z F \quad [1.5]$$

onde F é a constante de Faraday: $F = 96500 \text{ C/mol de elétrons}$

Assim, de [1.1], [1.2], [1.3], [1.4] e [1.5] $\Delta U = q - p \Delta V - z F E_{\text{eq}}$ [1.6]

Mas $\Delta S = q_{\text{reversível}} / T$. Assim, no equilíbrio: $q = T \Delta S$ [1.7]

Substituindo [1.7] em [1.6]: $\Delta U = T \Delta S - p \Delta V - z F E_{\text{eq}}$

ou $\Delta U + p \Delta V - T \Delta S = - z F E_{\text{eq}}$ [1.8]

Mas, para p constante: $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$ [1.9]

e para T constante: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ [1.10]

Assim, de [1.7], [1.8] e [1.9], no equilíbrio, e para p e T constantes: $\Delta G = - z F E_{\text{eq}}$

ou $E_{\text{eq}} = - \Delta G / z F$ [1.11]

Medindo o potencial de eletrodo

$$ddp_{medida} = E_{Ag} + E_{ref}$$

onde E_{ref} é o potencial da "ponta de prova" ("ref" indica "referência").

Figura 9 – Medição do potencial de eletrodo

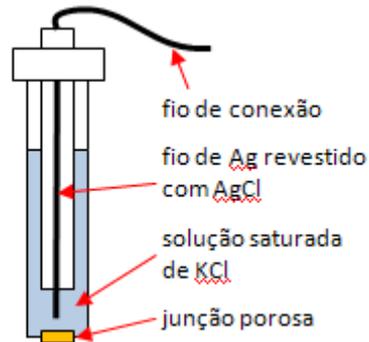


Figura 10 – Eletrodo de referência Ag/AgCl, cujo potencial corresponde ao do equilíbrio $AgCl + e^- = Ag + Cl^-$ em solução saturada de KCl.

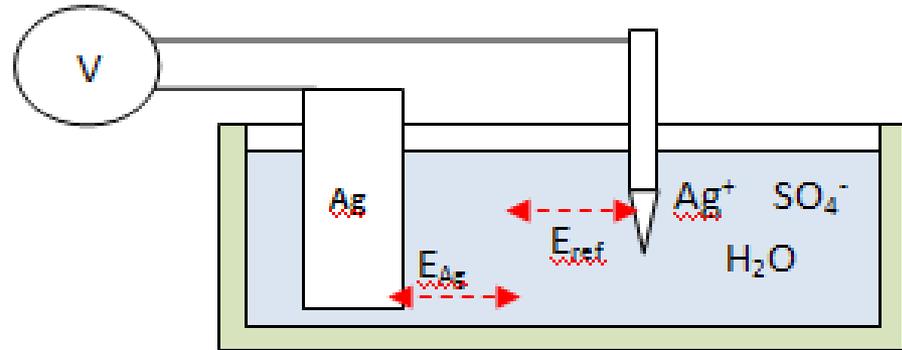


Tabela 3 – Eletrodos de referência usuais e seus potenciais na escala do hidrogênio

eletrodo	sigla em português	sigla em inglês	potencial a 25°C	condição
Eletrodo padrão de hidrogênio	EPH	SHE	0,000 V	atividade $H^+ = 1$
Eletrodo normal de hidrogênio	ENH	NHE	≈ 0,000 V	concentração $H^+ = 1$
Eletrodo reversível de hidrogênio	ERH	RHE	0,000 V - 0,0591*pH	
Eletrodo dinâmico de hidrogênio	EDH	DHE	≈ -0,020 V a ≈ -0,040 V	
Eletrodo de calomelano saturado	ECS	SCE	+0,241 V	saturado
Eletrodo de cobre/sulfato de cobre (II)	-	CSE	+0,314 V	
Eletrodo de cloreto de prata		Ag/AgCl	+0,197 V	saturado
Eletrodo paládio-hidrogênio		Pd/H ₂	≈ +0,050 V	

TIPOS DE ELETRODO

Tabela 4 - Principais tipos de eletrodo

tipo	exemplo	equilíbrio do exemplo
metal/íon metálico	<u>Fe</u> em solução de <u>FeCl₂</u>	<u>Fe⁺²</u> + 2 e ⁻ = <u>Fe</u>
metal inerte-íon-íon (eletrodo redox)	Solução com <u>Fe⁺³</u> e <u>Fe⁺²</u> e eletrodo de platina	<u>Fe⁺³</u> + e ⁻ = <u>Fe⁺²</u>
metal inerte-sólido solúvel-íon	Solução de KI contendo I ₂ e eletrodo de platina	I ₂ + 2 e ⁻ = 2 I ⁻
metal inerte-gás-íon	H ₂ borbulhado em solução e eletrodo de platina	2 H ⁺ + 2 e ⁻ = H ₂
metal-sal pouco solúvel do metal-ânion comum	<u>Ag/AgCl</u> em solução de <u>KCl</u>	<u>AgCl</u> + e ⁻ = <u>Ag</u> + <u>Cl⁻</u>

EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES E PRESSÕES PARCIAIS SOBRE O POTENCIAL DE EQUILÍBRIO

Seja um equilíbrio $aA + bB + ze^- = cC + dD$

potencial de
equilíbrio

constante de
Faraday (96500
C/mol de e^-)

$$E_{eq} = E_{eq}^\circ - (RT/zF) \ln (a_c^c a_D^d / a_A^a a_B^b)$$

EQUAÇÃO DE NERNST

↑
potencial de
equilíbrio padrão

a: atividade (o que é?)

O potencial padrão é o potencial correspondente a atividades unitárias

ATIVIDADE (“a”)

Para solutos, pode ser descrita como uma concentração efetiva. Em muitos casos, podemos substituí-la pela concentração (em mols/L).

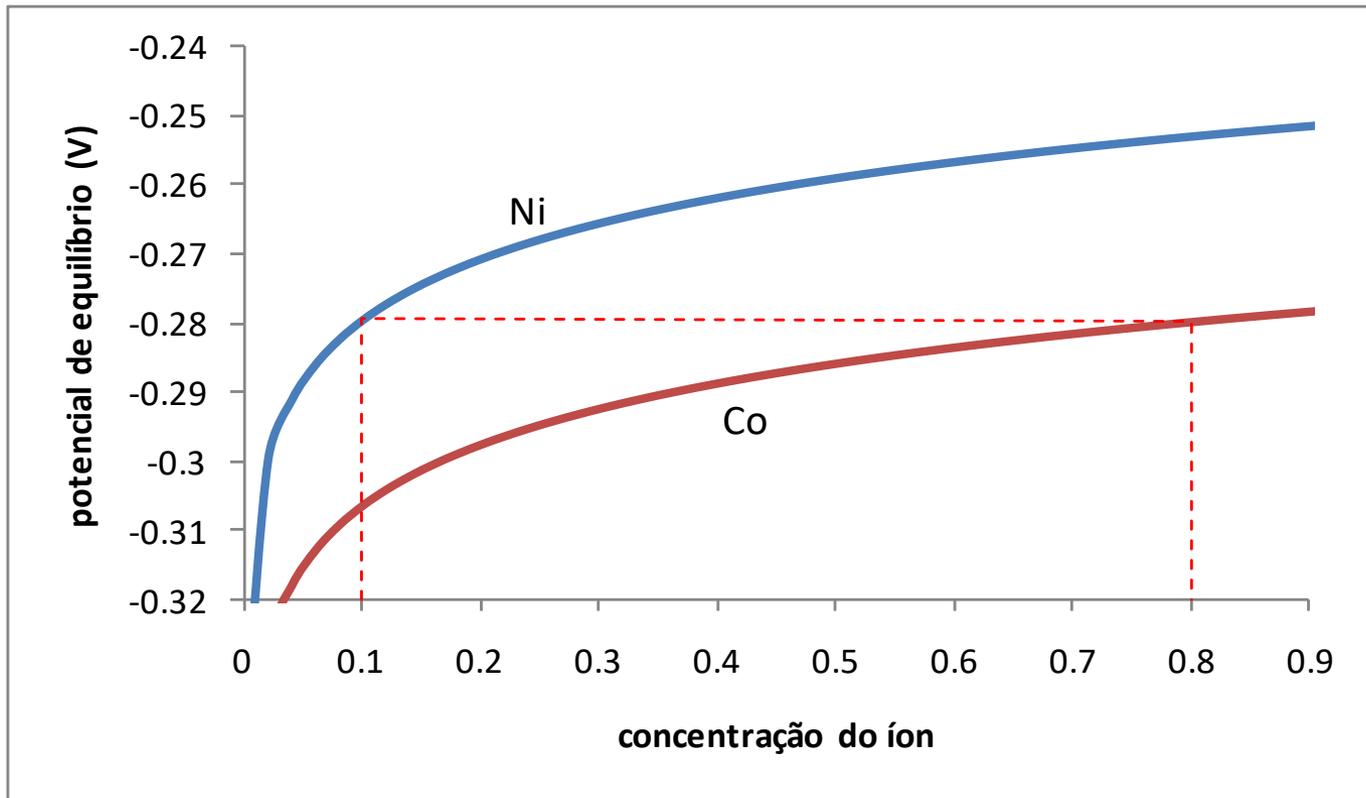
Para gases, pode ser descrita como uma pressão parcial efetiva. Em muitos casos, podemos substituí-la pela pressão parcial (em atm).

Para sólidos e líquidos puros (ou quase puro) a atividade pode ser considerada como unitária.

Tabela 1 - Potenciais de Eletrodo Padrão (E^0) na escala do eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH) *

MEIA REAÇÃO	E^0 (V)	MEIA REAÇÃO	E^0 (V)
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045	$\text{HgCl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + \text{Cl}^-$	0,268
$\text{Ca}^{++} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866	$\text{Cu}^{++} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	0,36
$\text{La}^{+3} + 3e^- = \text{La}$	-2,52	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,521
$\text{Mg}^{++} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,36	$\text{I}_2(\text{s}) + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,535
$\text{AlF}_6^{-3} + 3e^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07	$\text{I}_3^- + 2e^- + 3\text{I}^-$	0,536
$\text{Al}^{+3} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66	$\text{PtCl}_4 + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,73
$\text{SiF}_6 + 4e^- = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,24	$\text{Fe}^{+3} + e^- = \text{Fe}^{+2}$	0,77
$\text{V}^{++} + 2e^- = \text{V}$	-1,19	$\text{Hg}_2^{++} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,788
$\text{Mn}^{++} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,18	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,799
$\text{Zn}^{++} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763	$2\text{Hg}^{++} + 2e^- = \text{Hg}_2^{++}$	0,920
$\text{Cr}^{+3} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,087
$\text{Fe}^{++} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{Cr}^{+3} + e^- = \text{Cr}^{+2}$	-0,41	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,23
$\text{PbSO}_4 + 2e^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{-2}$	-0,359	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Co}^{++} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Ni}^{++} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{Pb}^{++} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126	$\text{Au}^{+3} + 3e^- = \text{Au}$	1,50
$\text{D}^+ + e^- + 1/2\text{D}_2$	-0,0034	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{H}^+ + 1e^- = 1/2\text{H}_2$	0	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{Cu}^{++} + e^- = \text{Cu}^+$	0,153	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87

Qual é mais nobre: cobalto ou níquel?

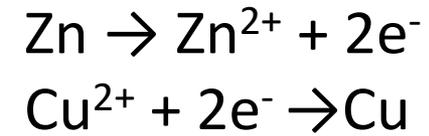
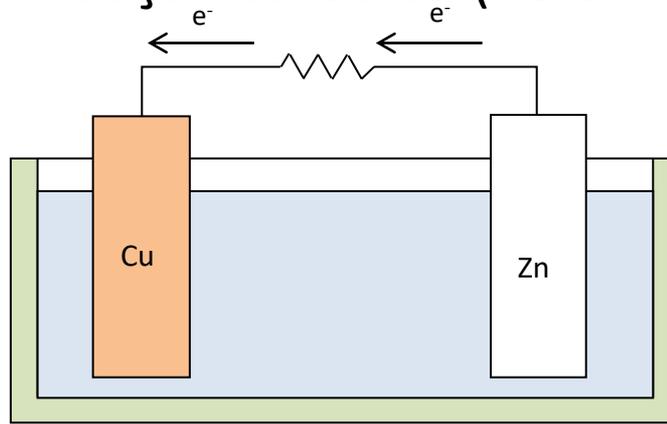


se tivermos alta concentração de cobalto e baixa concentração de níquel, o cobalto agirá como mais nobre que o níquel

5.3 EXEMPLO DE CÁLCULO DA FEM DE UMA PILHA

Seja uma pilha formada por uma barra de cobre e outra de zinco imersas em solução contendo CuSO_4 3M, com $\text{pH} = 6$, e aerada. Qual será o anodo, qual será o catodo, e qual a fem?

Em uma pilha, ocorre ao menos uma reação anódica (no chamado “anodo”) e uma reação catódica (no chamado “catodo”) . Por exemplo:



Para que possa haver fluxo dos elétrons gerados no anodo para serem consumidos no catodo, é necessário que o potencial do catodo seja maior que o do anodo.

A FEM (força eletromotriz) da pilha é dada por

$$FEM = E_{\text{equilíbrio catodo}} - E_{\text{equilíbrio anodo}}$$

e deve ser, portanto, um valor positivo (caso contrário, a corrente fluiria no sentido oposto). Os potenciais são de equilíbrio, pois correspondem à pilha sem carga ligada a seus polos (quando em operação, a diferença de potencial será menor, e será mencionada como “ddp”). Vamos calculá-la considerando apenas os equilíbrios do cobre e do zinco:

Para o equilíbrio $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ (catodo)

$$E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} = 0,337\text{V}$$

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - (RT/zF) \ln(Q) = 0,337 - ((8,3147 \cdot 298)/(2 \cdot 96500)) \ln(Q)$$

$$\text{onde } Q = a_{\text{Cu}}^1 / a_{\text{Cu}^{2+}}^1$$

Qual a atividade do cobre metálico? Como é um metal puro, consideraremos a_{Cu} igual a 1.

Qual a atividade dos íons de cobre? Consideraremos que o sulfato de cobre está completamente dissociado, e que a atividade é igual à concentração

$$\text{molar. Assim, } a_{\text{Cu}^{2+}} = \text{conc}_{\text{Cu}^{2+}} = \text{conc}_{\text{CuSO}_4} = 3$$

$$\text{Assim, } Q = 1^1 / 3^1 = 0,333 \quad \text{e} \quad E_{\text{equilíbrio}} = 0,337 - -0,014 = 0,351 \text{ V}$$

Para o equilíbrio $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$ (anodo):

$$E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} = -0,763\text{V}$$

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - (RT/zF) \ln(Q) = -0,763 - ((8,3147 \cdot 298)/(2 \cdot 96500)) \ln(Q)$$

$$\text{onde } Q = a_{\text{Zn}}^1 / a_{\text{Zn}^{2+}}^1$$

Qual a atividade do zinco metálico? Como é um metal puro, consideraremos a_{Zn} igual a 1.

Qual a atividade dos íons de zinco? A solução não contém originalmente estes íons, portanto sua concentração é zero. Se considerarmos a atividade como zero, o potencial será $-\infty$, e a FEM será infinita. Teria sentido, mas há justificativas para não se utilizar $a = 0$ e sim um valor muito baixo, mas finito, como $a = 10^{-6}$.

$$\text{Assim, } Q = 1^1 / (10^{-6})^1 = 10^6 \quad \text{e} \quad E_{\text{equilíbrio}} = -0,763 - 0,177 = -0,940 \text{ V}$$

Assim, a força eletromotriz será dada
por

$$\text{FEM} = 0,351 - (-0,940) = 1,291 \text{ V}$$



Porém, ao medirmos a FEM daquela pilha, encontraremos um valor maior, em torno de 1,8 V. O motivo é a presença de ar na solução. O oxigênio irá se reduzir no catodo, com um potencial de equilíbrio em torno de 0,9V (portanto, maior que o do cobre).

No problema proposto, iremos avaliar as reações de oxidação ou de redução que podem envolver as espécies presentes. Elas são Cu, Zn, Cu^{+2} , H^+ , OH^- , H_2O , SO_4^{2+} , O_2 e N_2 do ar dissolvido. Consideraremos ainda a possível formação de íons Zn^{+2} e SO_3^{2-} . Iremos calcular o potencial de equilíbrio destas reações, utilizando a equação de Nernst. Por exemplo: **reação $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ($E^0 = 0,401\text{V}$)**

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - (RT/zF) \ln (Q) = 0,401 - ((8,3147 \cdot 298)/(4 \cdot 96500)) \ln (Q)$$

$$\text{onde } Q = (a_{\text{OH}^-}^4) / (p_{\text{O}_2}^1 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2) = (10^{-8})^4 / 0,2^1 \cdot 1^2 = 5 \cdot 10^{-32}$$

$$\text{assim } E_{\text{equilíbrio}} = 0,401 + 0,463 = 0,864 \text{ V}$$



Porém, ao medirmos a FEM daquela pilha, encontraremos um valor maior, em torno de 1,8 V. O motivo é a presença de ar na solução. O oxigênio irá se reduzir no catodo, com um potencial de equilíbrio em torno de 0,9V (portanto, maior que o do cobre).

Calculemos este potencial:



$$E^0 = 0,401\text{V}$$

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^0_{\text{equilíbrio}} - (RT/zF) \ln(Q) = 0,401 - ((8,3147 \cdot 298)/(4 \cdot 96500)) \ln(Q)$$

$$\text{onde } Q = (a_{\text{OH}^-}{}^4) / (p_{\text{O}_2}{}^1 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}{}^2)$$

Qual a atividade do OH^- ? Como $\text{pH}=6$, $a_{\text{OH}^-} = 10^{14-6}$.

Qual a atividade do O_2 ? Como a fração de O_2 no ar é 0,21, $a = p = 0,21$.

Qual a atividade da água? Vamos considerá-la pura, assim $a = 1$.

$$\text{Assim, } Q = (10^{-8})^4 / 0,21^1 \cdot 1^2 = 5 \cdot 10^{-32} \quad \text{e} \quad E_{\text{equilíbrio}} = 0,401 + 0,463 = 0,864 \text{ V}$$

$$\text{Assim, FEM} = 0,864 - (-0,940) = 1,804 \text{ V}$$

Na vida real, este efeito da presença do oxigênio pode ter diferentes desdobramentos:

- a) Se o sistema for realmente ser utilizado como pilha e o volume de eletrólito aerado for pequeno, e não-renovado: ao se operar a pilha, o oxigênio será consumido rapidamente, e a pilha passará a ter FEM correspondente a cobre/zinco.
- b) Se o eletrólito for renovado, ou houver uma aeração contínua, o par oxigênio/zinco continuará predominando mesmo com o funcionamento da pilha. Este poderia ser um processo de corrosão de zinco em um meio úmido aerado (veremos corrosão após discutirmos a cinética dos processos eletroquímicos).

Façamos uma abordagem mais ampla para o mesmo exercício

Nos slides anteriores, nós calculamos a FEM de uma dada pilha para duas diferentes situações: a) considerando apenas os dois metais; b) considerando também o oxigênio. Vamos agora expor um método mais geral, no qual consideraremos todos os possíveis reagentes no sistema, e tentaremos imaginar as reações possíveis a partir deles.

As espécies presentes são Cu, Zn, Cu^{+2} , H^+ , OH^- , H_2O , SO_4^{2+} , O_2 e N_2 do ar dissolvido. Consideraremos ainda a possível formação de íons Zn^{+2} e SO_3^{2-} . Iremos calcular o potencial de equilíbrio destas reações, utilizando a equação de Nernst.

Em lugar de escrever a equação de Nernst para cada reagente e reação, iremos listá-los e apresentar as contas na forma de uma tabela:

sempre na escala de redução



Tabela 5.2 - Aplicação da equação de Nernst para calcular os potenciais das possíveis reações de redução e de oxidação

	reação	E°_{EPH} (V)	atividades do lado reduzido	atividades do lado oxidado	quociente de atividades	z	E_{EPH} (V)
oxidação	1 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2e^{-}$	0,337	1	3	$1^1 / 3$	2	0,351
	2 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2e^{-}$	-0,763	1	10^{-6}	$1^1 / (10^{-6})^1$	2	-0,940
	3 $4\text{OH}^{-} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-}$	0,401	10^{-8} (pH=6)	1 e 1	$(10^{-8})^4 / 1^1 \cdot 1^2$	4	0,874
redução	4 $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^{-}$	-0,936	10^{-6} e 10^{-8}	3 e 1	$((10^{-6})^1 (10^{-8})^2) / (3^1 1^1)$	2	-1,600
	5 $\text{Cu}^{+2} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$	0,337	1	3	$1^1 / 3^1$	2	0,351
	6 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \rightarrow 4\text{OH}^{-}$	0,401	10^{-8} (pH=6)	0,2 e 1	$(10^{-8})^4 / 0,2^1 \cdot 1^2$	4	0,864
	7 $\text{H}^{+} + e^{-} \rightarrow 0,5 \text{H}_2$	0	1	10^{-6} (pH=6)	$1^{0,5} / (10^{-6})^1$	1	-0,355

sempre na escala de redução



Para entender a tabela, tomem como exemplo os equilíbrios 2, 5 e 6, que foram tratados com detalhes nos slides anteriores.

Compare os potenciais obtidos para as reações 3 e 6. Por que são diferentes?

Por que calculamos sempre o potencial de redução?

Temos reações tanto de redução como de oxidação.

Por que, em ambos os casos, utilizamos a equação de Nernst sempre considerando o equilíbrio descrito como redução? (ou seja, lado oxidado à esquerda, lado reduzido à direita)

O motivo é o seguinte: estamos procurando o potencial de equilíbrio. Ou seja, o potencial em uma situação em que não ocorre (como resultado líquido) nem redução nem oxidação. Assim, não interessa se, com a pilha em operação, teremos oxidação ou redução. Para compararmos os valores, eles precisam seguir uma mesma convenção. E a convenção adotada internacionalmente é considerar os equilíbrios como de redução.

ATIVIDADES ADOTADAS

- A atividade igual a 10^{-6} para o Zn^{+2} na reação 2 corresponde a um valor arbitrário que usualmente se atribui a um íon que não existe na solução, mas pode vir a ser formado.
- A atividade 10^{-8} para o OH^- nas reações 3, 4 e 6 foi calculada a partir da informação de que o pH é igual a 6. Assim, $\text{pOH} = 14 - 6 = 8$ e portanto $a_{\text{OH}^-} = 10^{-8}$.
- A atividade 10^{-6} para o H^+ na reação 7 decorre de $\text{pH} = 6$.
- A atividade 1 para o O_2 na reação 3 decorre do fato de que o oxigênio, neste caso, está sendo formado e, portanto, está puro. O mesmo vale para o H_2 formado na reação 7.
- A atividade 0,2 para o O_2 na reação 6 decorre do fato de que o oxigênio, neste caso, está sendo consumido a partir de ar dissolvido na solução, e a pressão parcial do oxigênio no ar é igual a aproximadamente 0,2.
- A atividade 1 para os metais nas reações 1, 2 e 5 e para a água nas reações 3, 4 e 6 decorre do fato de que estes são sólidos puros ou um líquido quase puro.

Calculemos então as diferenças $E_{\text{catódico}} - E_{\text{anódico}}$ para as várias reações previstas. Os pares catodo/anodo que obtiverem FEMs positivas são capazes de formar uma pilha. Existem quatro pares nestas condições. A FEM será dada pelo valor máximo (1,804V) obtido, correspondente ao par reação 6 / reação 2.

Ao se utilizar a pilha, os três demais pares também irão operar. (Ao se esgotar o ar dissolvido, utilizado na reação 6, a FEM passará a ser definida pelo par 5/2.)

Tabela 7 - Diferenças $E_{\text{redução}} - E_{\text{oxidação}}$ nas reações da Tabela 5

		$E_{\text{oxidação}}$		
		reação 3	reação 1	reação 2
		0,874 V	0,351 V	-0,940 V
$E_{\text{redução}}$	reação 4	-1,600 V	-2,474	-1,952
	reação 7	-0,355 V	-1,229	-0,706
	reação 5	0,351 V	-0,523	0
	reação 6	0,864 V	-0,010	0,513 V
				-0,660
				0,586 V
				1,291 V
				1,804 V

sempre na escala de redução



Tabela 5.2 - Aplicação da equação de Nernst para calcular os potenciais das possíveis reações de redução e de oxidação

	reação	E°_{EPH} (V)	atividades do lado reduzido	atividades do lado oxidado	quociente de atividades	z	E_{EPH} (V)
oxidação	1 $Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^{-}$	0,337	1	3	$1^1 / 3$	2	0,351
	2 $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$	-0,763	1	10^{-6}	$1^1 / (10^{-6})^1$	2	-0,940
	3 $4OH^{-} \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^{-}$	0,401	10^{-8} (pH=6)	1 e 1	$(10^{-8})^4 / 1^1 \cdot 1^2$	4	0,874
redução	4 $SO_4^{2-} + H_2O + 2e^{-} \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^{-}$	-0,936	10^{-6} e 10^{-8}	3 e 1	$((10^{-6})^1 (10^{-8})^2) / (3^1 1^1)$	2	-1,600
	5 $Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	0,337	1	3	$1^1 / 3^1$	2	0,351
	6 $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$	0,401	10^{-8} (pH=6)	0,2 e 1	$(10^{-8})^4 / 0,2^1 \cdot 1^2$	4	0,864
	7 $H^{+} + e^{-} \rightarrow 0,5 H_2$	0	1	10^{-6} (pH=6)	$1^{0,5} / (10^{-6})^1$	1	-0,355

sempre na escala de redução



**Compare os potenciais obtidos para as reações 3 e 6.
Por que são diferentes?**

EFEITO DO pH

sempre na escala de redução

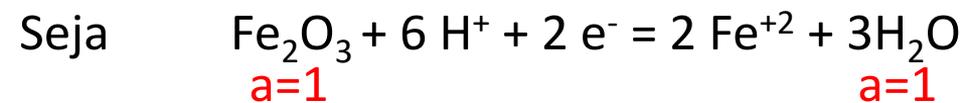
	reação	E°_{EPH} (V)	atividades do lado reduzido	atividades do lado oxidado	quociente de atividades	z	E_{EPH} (V)
oxidação	1 $Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^{-}$	0,337	1	3	$1^1 / 3$	2	0,351
	2 $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$	-0,763	1	10^{-6}	$1^1 / (10^{-6})^1$	2	-0,940
	3 $4OH^{-} \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^{-}$	0,401	10^{-8} (pH=6)	1 e 1	$(10^{-8})^4 / 1^1 \cdot 1^2$	4	0,874
redução	4 $SO_4^{2-} + H_2O + 2e^{-} \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^{-}$	-0,936	3 e 1	10^{-6} e 10^{-8}	$(3^1 1^1) / ((10^{-6})^1 (10^{-8})^2)$	2	-1,600
	5 $Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	0,337	1	3	$1^1 / 3^1$	2	0,351
	6 $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$	0,401	10^{-8} (pH=6)	0,2 e 1	$(10^{-8})^4 / 0,2^1 \cdot 1^2$	4	0,864
	7 $H^{+} + e^{-} \rightarrow 0,5 H_2$	0	1	10^{-6} (pH=6)	$1^{0,5} / (10^{-6})^1$	1	-0,355

sempre na escala de redução

• A atividade 10^{-8} para o OH^{-} nas reações 3, 4 e 6 foi calculada a partir da informação de que o pH é igual a 6. Assim, $pOH = 14 - 6 = 8$ e portanto $a_{OH^{-}} = 10^{-8}$.

• A atividade 10^{-6} para o H^{+} na reação 7 decorre de $pH = 6$.

Potencial como função de pH e das demais atividades



$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - (RT/2F) \ln ((a_{\text{Fe}^{+2}})^2 / (a_{\text{H}^+})^6)$$

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - (RT/2F) 2,3 \log ((a_{\text{Fe}^{+2}})^2 / (a_{\text{H}^+})^6)$$

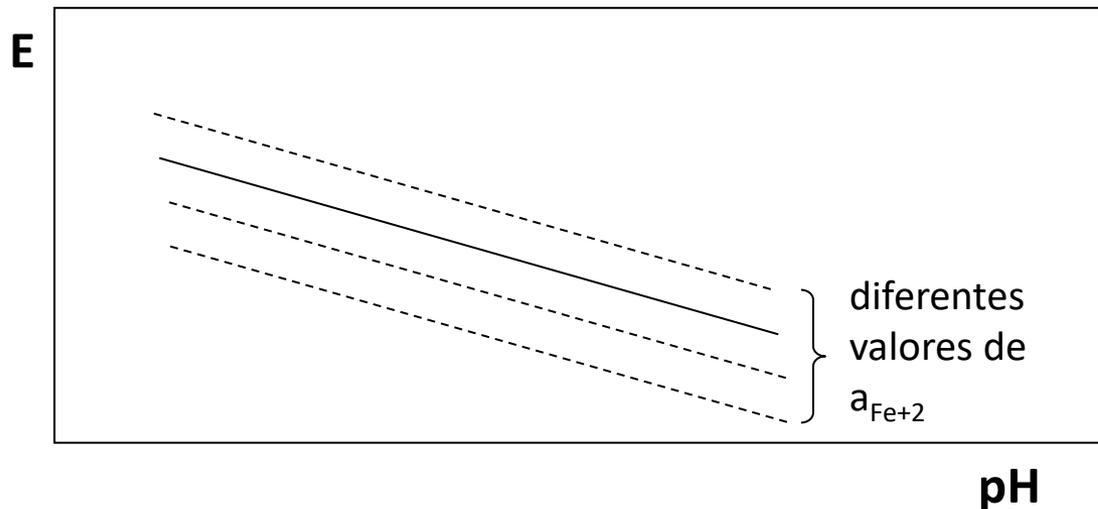
$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - [(RT/F) 2,3 \cdot (2/2) \log (a_{\text{Fe}^{+2}}) - (RT/F) 2,3 \cdot (6/2) \log (a_{\text{H}^+})]$$

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - (RT/F) 2,3 \cdot (2/2) \log (a_{\text{Fe}^{+2}}) + (RT/F) 2,3 \cdot (6/2) \log (a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - (RT/F) 2,3 \cdot (2/2) \log (a_{\text{Fe}^{+2}}) - (RT/F) 2,3 \cdot (6/2) \text{pH}$$

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - \underbrace{1 \cdot 0,059 \log (a_{\text{Fe}^{+2}})}_a - \underbrace{3 \cdot 0,059 \text{pH}}_b$$

$$E_{\text{equilíbrio}} = a - b \text{pH}$$



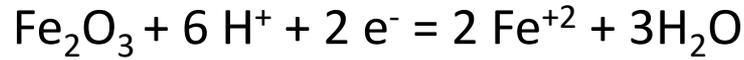
Observações:

- $\text{pH} = - \log a_{\text{H}^+}$
- $\ln x = 2,3 \log x$
- Para $T=298\text{K}$, $2,3 (RT/F) = 0,059$

O que acontece quando estamos fora do equilíbrio?

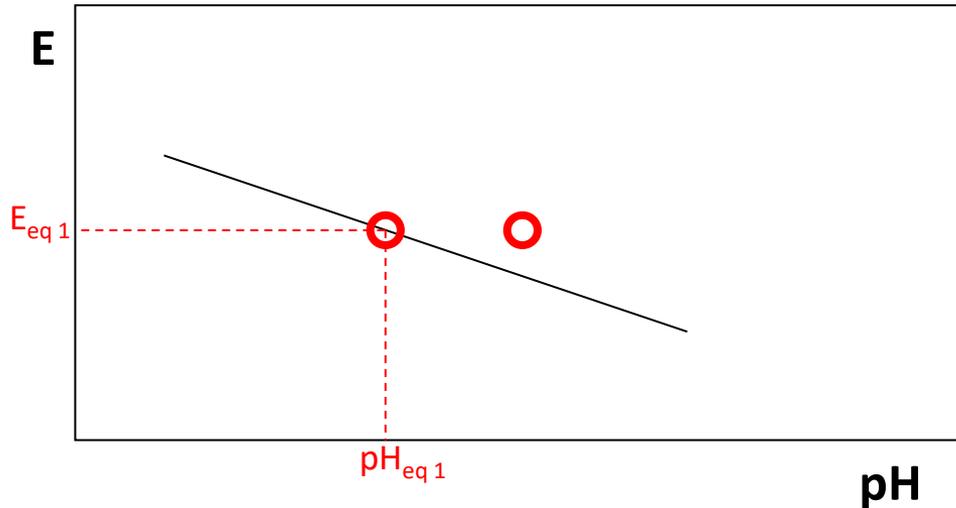
(Fe com
valência +3)

redução
→



seja uma dada $a_{\text{Fe}^{+2}}$

←
oxidação



Para um dado E, o que
ocorre se $\text{pH} > \text{pH}_{\text{eq}}$?

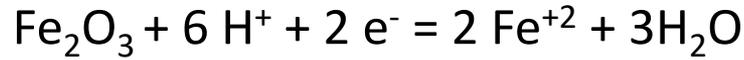
A atividade de H^+ será menor que a de equilíbrio. Assim, será favorecida a reação no sentido da oxidação (formação do óxido com Fe na valência +3):



O que acontece quando estamos fora do equilíbrio?

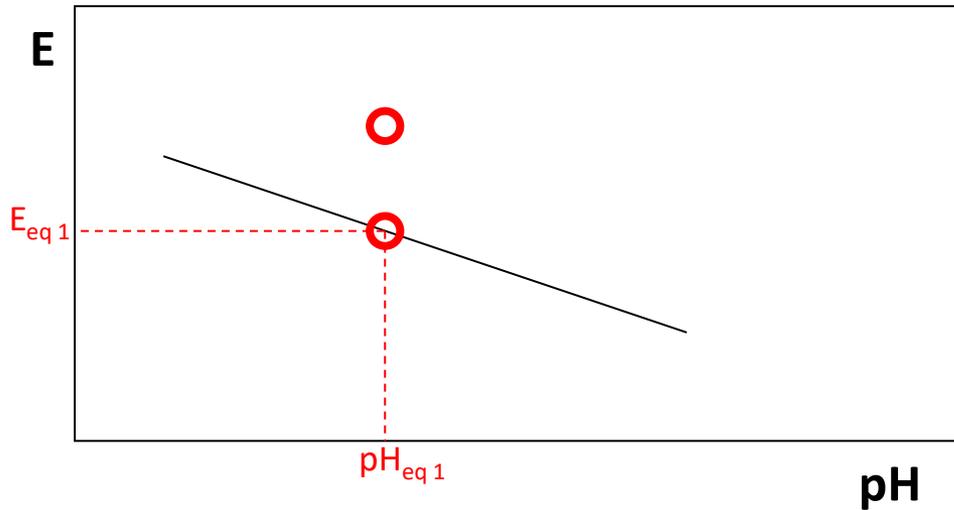
(Fe com
valência +3)

redução



seja uma dada $a_{\text{Fe}^{+2}}$

oxidação

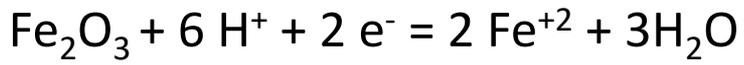


Para um dado pH, o que
ocorre se $E > E_{\text{eq}}$?

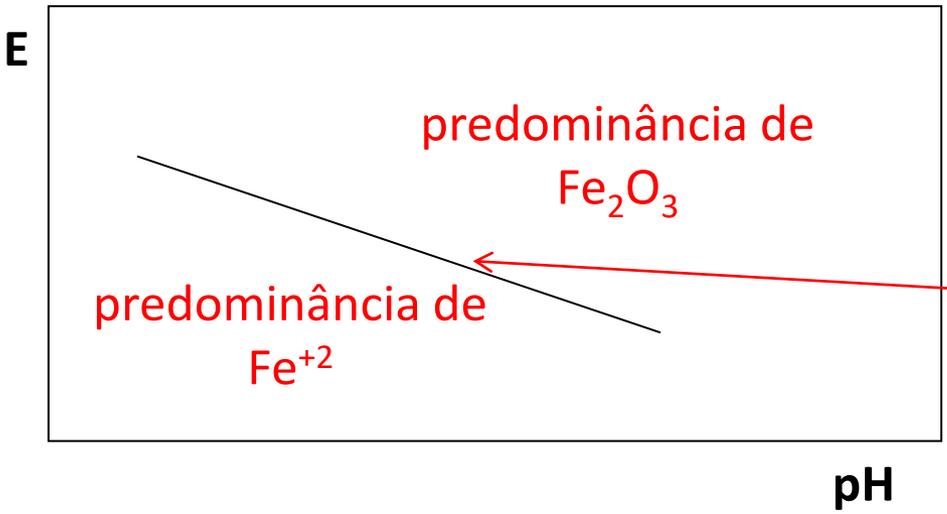
A atividade de e^- será menor que a de equilíbrio. Assim, será favorecida a reação no sentido da oxidação (formação do óxido com Fe na valência +3):



E vice-versa. Assim:



seja uma dada $a_{\text{Fe}^{+2}}$



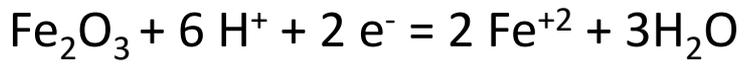
reta: equilíbrio (para esta dada atividade de Fe⁺²)

Será que no campo de Fe₂O₃ podemos ter íons Fe⁺²?

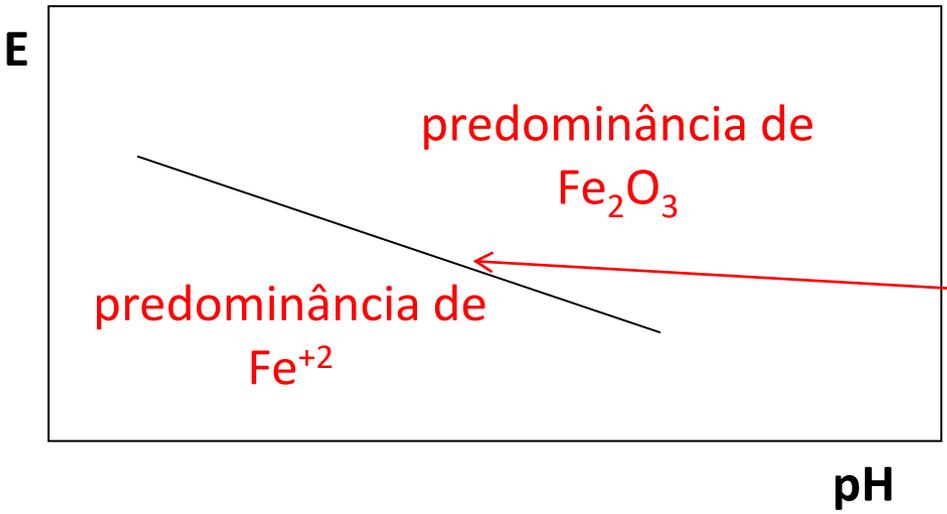
Sim, podemos. Mas a quantidade será pequena. Ou seja, a atividade de Fe⁺² neste campo será menor que a atividade de Fe⁺² usada para traçar a reta.

E vice-versa.

E vice-versa. Assim:



seja uma dada $a_{\text{Fe}^{+2}}$



reta: equilíbrio (para esta dada atividade de Fe⁺²)

Será que no campo de Fe₂O₃ podemos ter íons Fe⁺²?

Sim, podemos. Mas a quantidade será pequena. Ou seja, a atividade de Fe⁺² neste campo será menor que a atividade de Fe⁺² usada para traçar a reta.

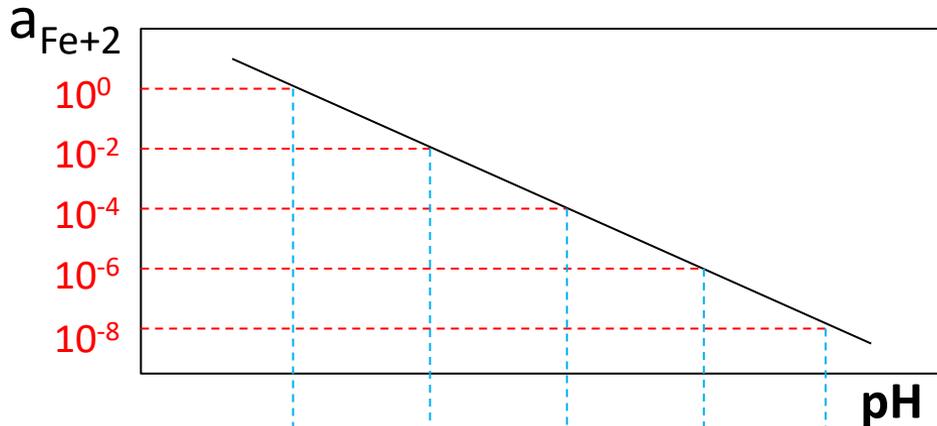
E vice-versa.

Será que no campo de Fe_2O_3 podemos ter íons Fe^{+2} ?

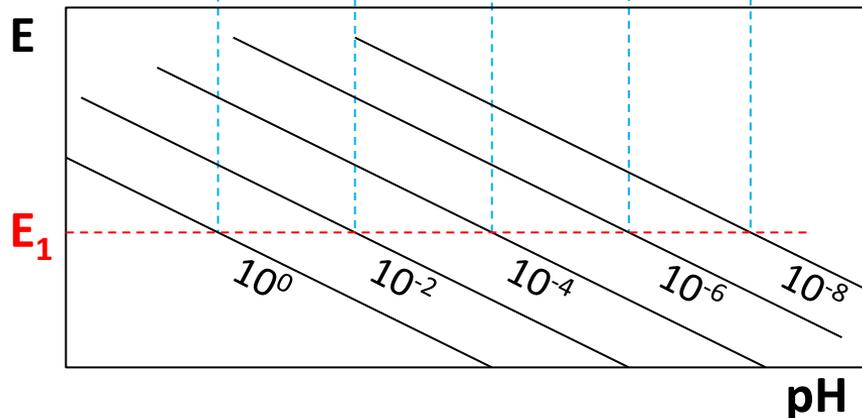
Sim, podemos. Mas a quantidade será pequena. Ou seja, a atividade de Fe^{+2} neste campo será menor que a atividade de Fe^{+2} usada para traçar a reta.

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - 1 \cdot 0,059 \log (a_{\text{Fe}^{+2}}) - 3 \cdot 0,059 \text{ pH}$$

$$\log (a_{\text{Fe}^{+2}}) = (1/0,059) (-E_{\text{equilíbrio}} + E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - 3 \cdot 0,059 \text{ pH})$$



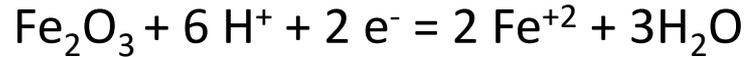
← Seja $a_{\text{Fe}^{+2}}$ em função do pH para um dado potencial $E_{\text{eq}} = E_1$



← Teremos as várias retas E_{eq} em função do pH (para diferentes $a_{\text{Fe}^{+2}}$)

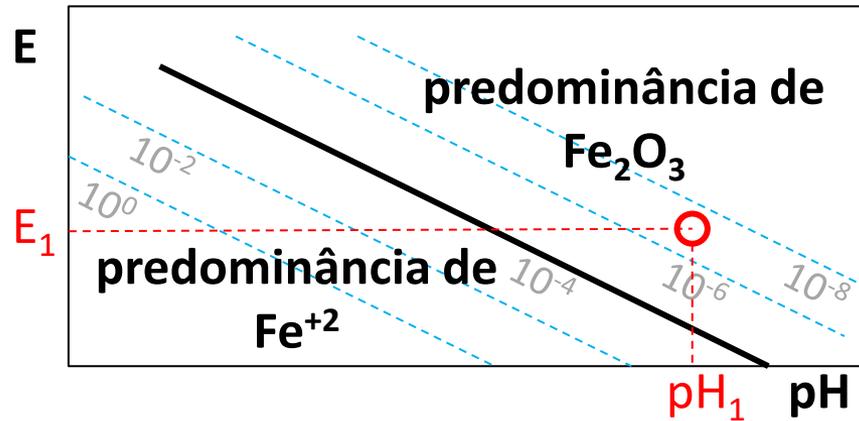
(Fe com
valência +3)

redução
→



seja $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-4}$

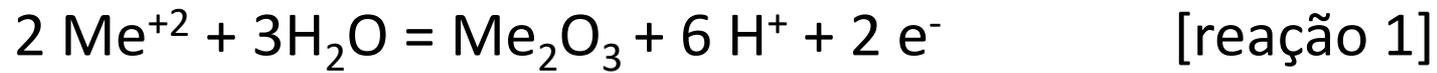
←
oxidação

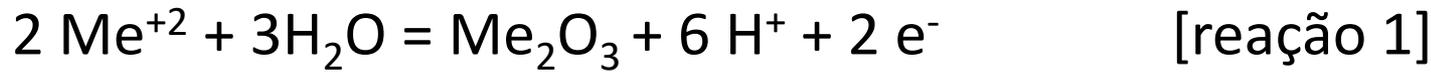


Por exemplo, no ponto indicado teremos predominância da forma oxidada Fe₂O₃ (pois este gráfico foi traçado para $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-4}$), mas teremos a presença de Fe²⁺ com uma atividade de 10⁻⁷, aproximadamente.

Vemos, portanto, que o critério de predominância (ou seja, os limites dos campos) depende de nosso critério de atividade utilizado para traçar o gráfico.

vamos agora considerar quatro equilíbrios





Para a reação 1:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} - (RT/2F) \ln ((a_{\text{Me}^{+2}})^2 / (a_{\text{H}^+})^6)$$

Para $a_{\text{Me}^{+2}} = 10^{-6}$:

$$E_{\text{equilíbrio}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio}} + (RT/2F) \ln (10^{-6})^2 - (RT/2F) \ln ((a_{\text{H}^+})^6)$$

Para a reação 2, o equilíbrio independe de E:

$$K = (a_{\text{H}^+})^6 / (a_{\text{Me}^{+3}})^2$$

Para $a_{\text{Me}^{+3}} = 10^{-6}$: $\text{pH}_{\text{equil. 2}} = 2 - \log K/6$

Para a reações 3 e 4, o equilíbrio independe de pH.

Para $a_{\text{Me}^{+2}} = a_{\text{Me}^{+3}} = 10^{-6}$:

$$E_{\text{equilíbrio 3}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio 3}} - (RT/F) \ln (10^{-6} / 10^{-6}) = E^{\circ}_{\text{equilíbrio 3}} \quad (\text{constante})$$

$$E_{\text{equilíbrio 4}} = E^{\circ}_{\text{equilíbrio 4}} - (RT/2F) \ln (1 / 10^{-6}) \quad (\text{constante})$$



[reação 1]



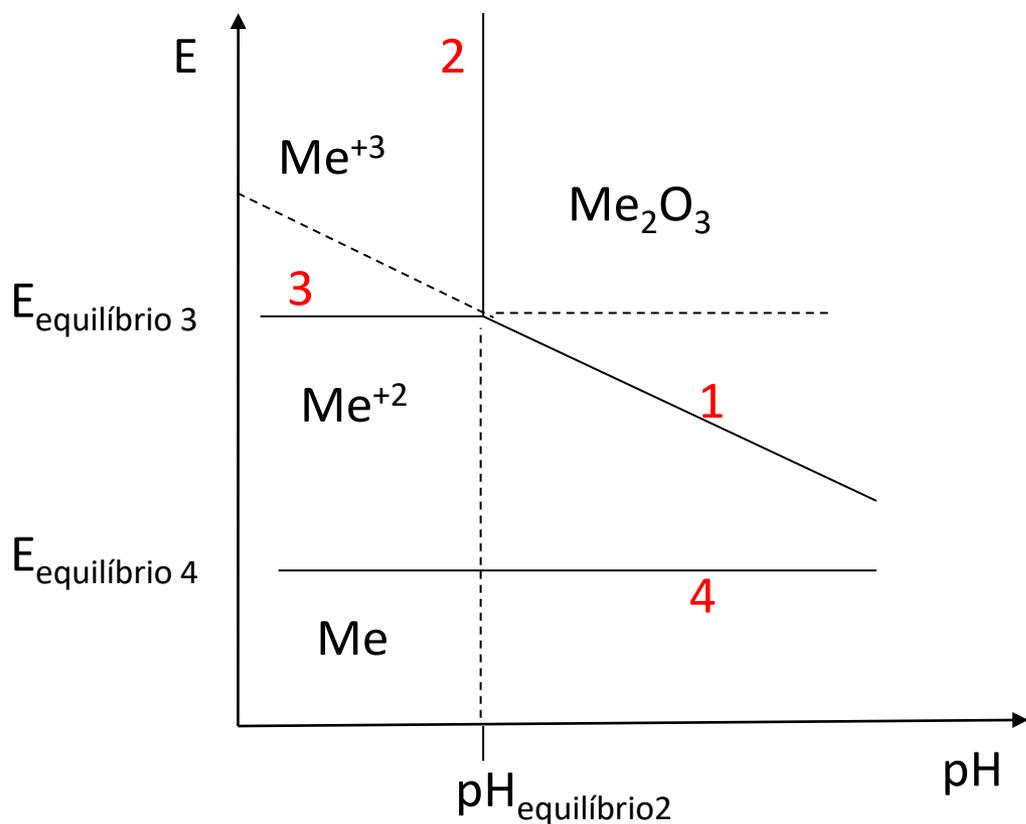
[reação 2]



[reação 3]

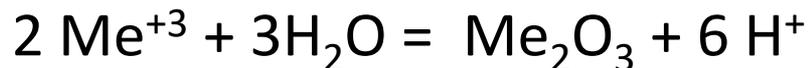


[reação 4]





[reação 1]



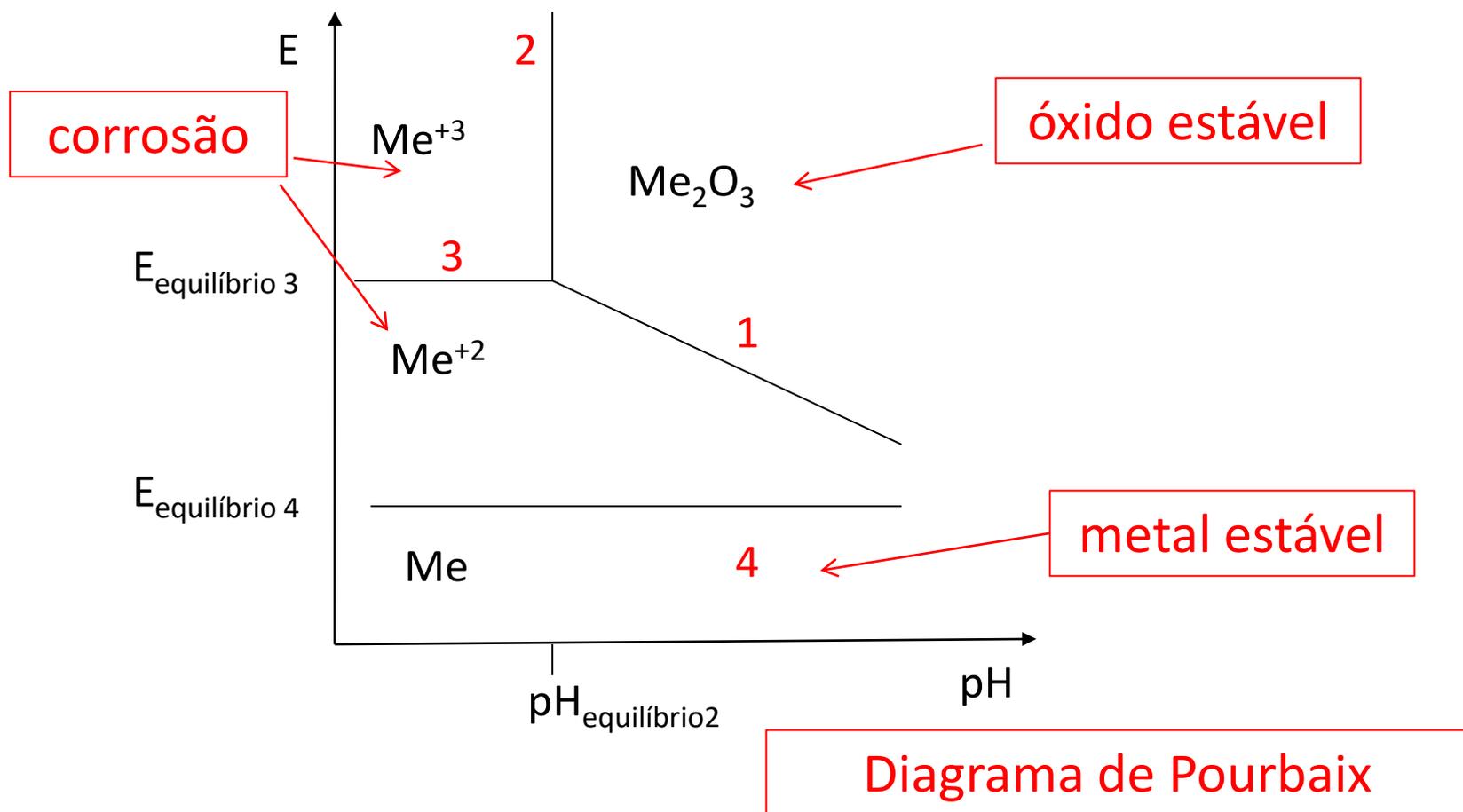
[reação 2]



[reação 3]

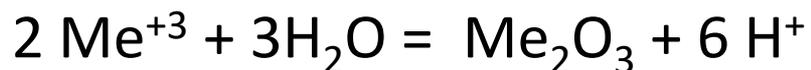


[reação 4]





[reação 1]



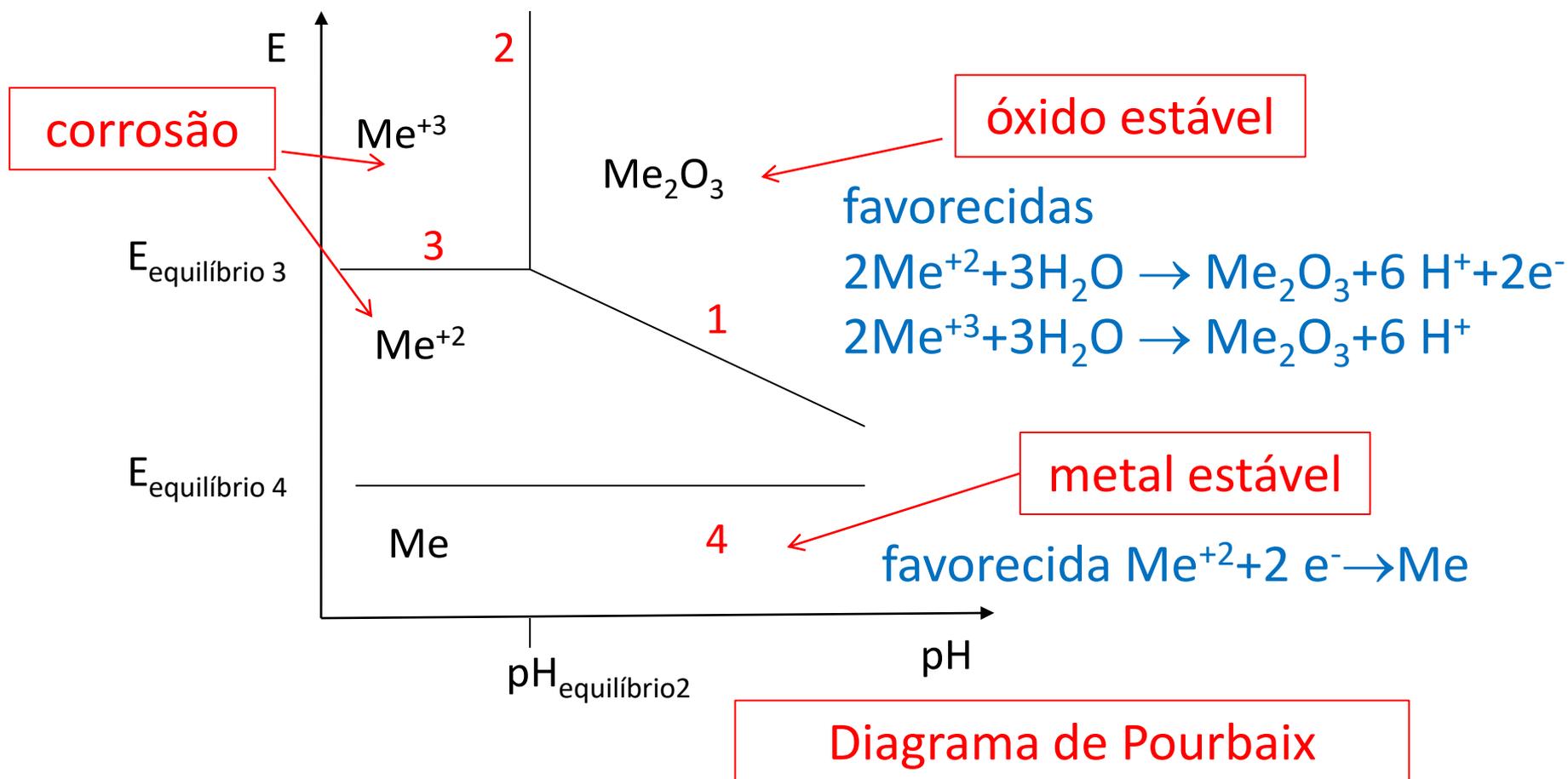
[reação 2]



[reação 3]



[reação 4]





[reação 1]



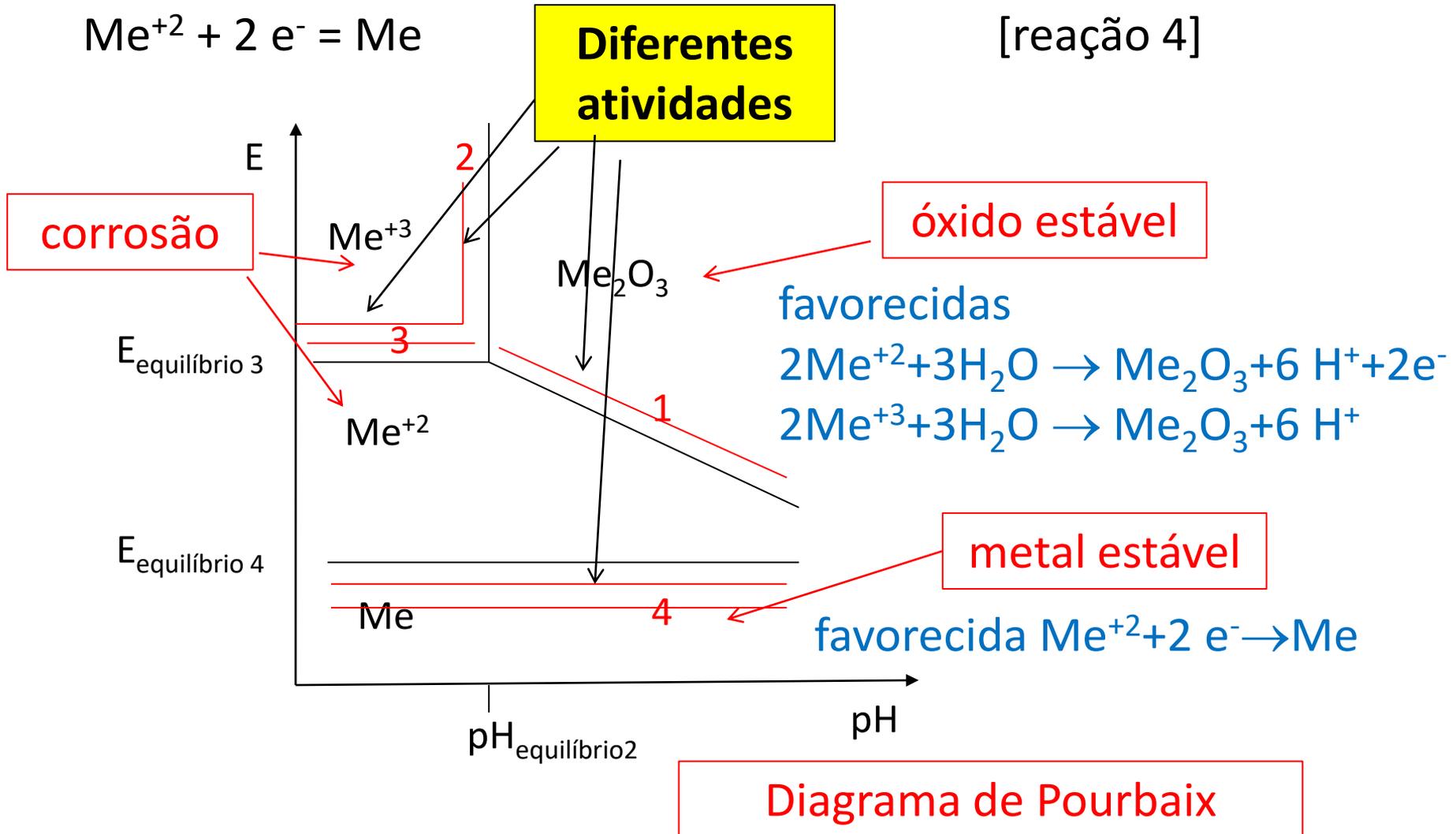
[reação 2]

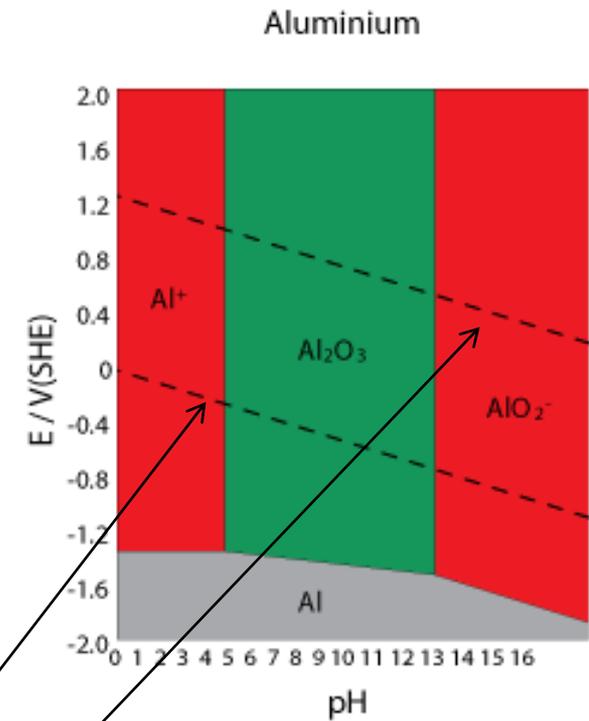
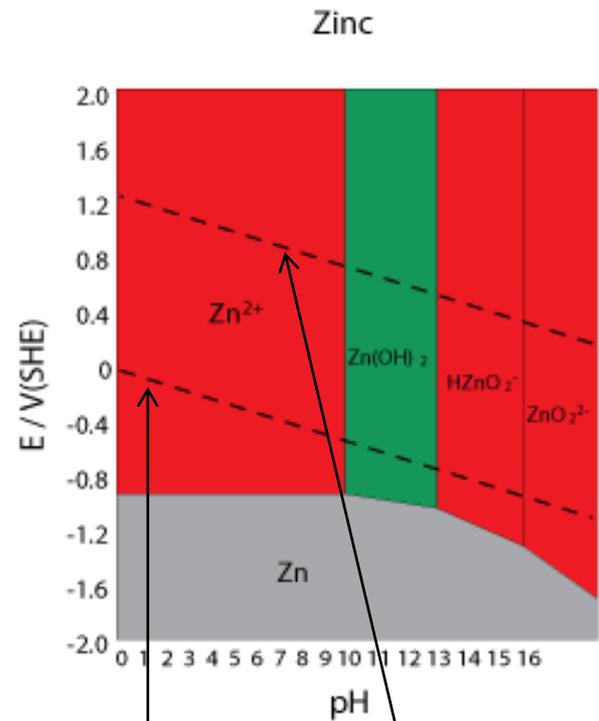
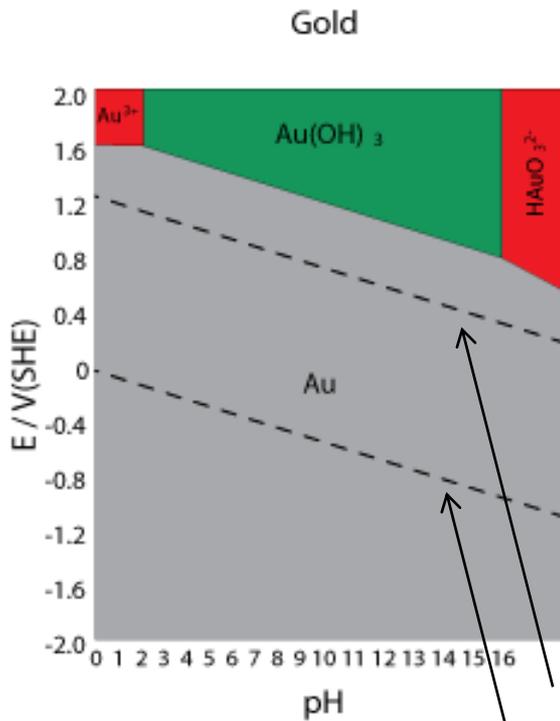


[reação 3]



[reação 4]





O que são estas linhas? Aguardem...

http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/pourbaix/pourbaix_anatomy.php

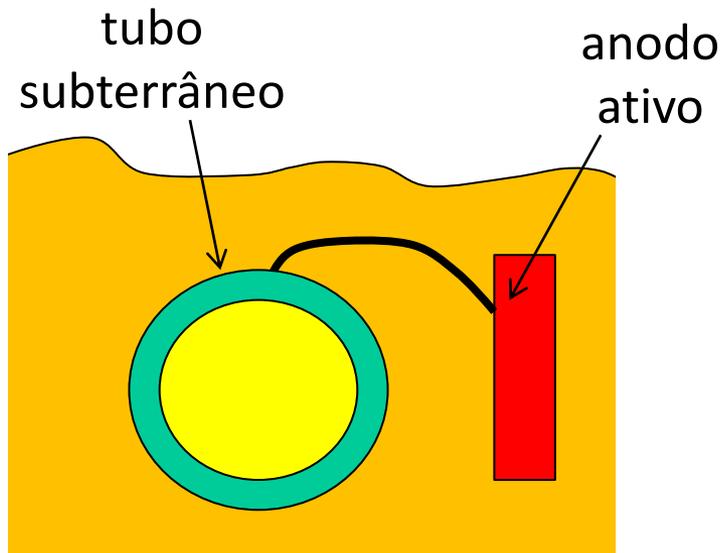
Nos diagramas de Pourbaix, o que significa exatamente o potencial, na vida real?

Nestes diagramas, o eixo de pH tem um significado bem claro, e sabemos como atuar sobre o mesmo (por exemplo, acrescentar um ácido ou uma base ao sistema).

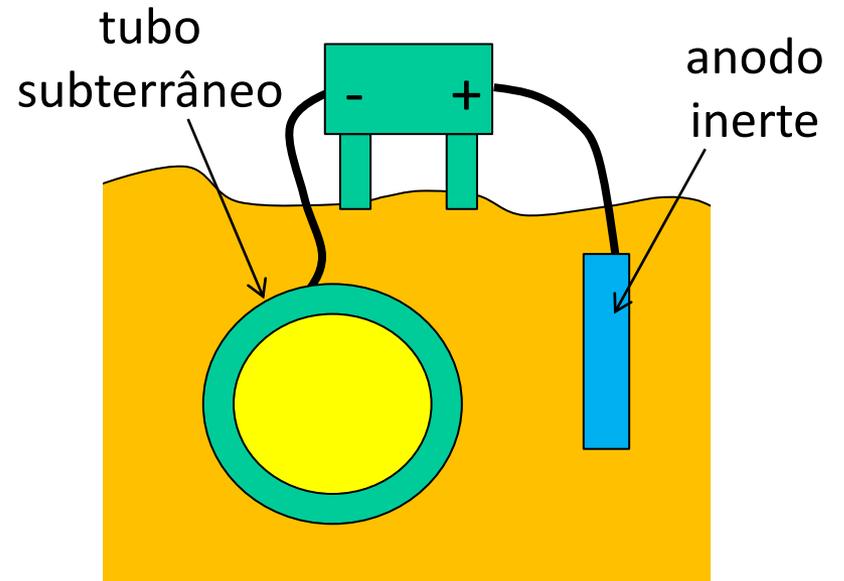
O eixo do potencial, entretanto, pode ter diferentes conotações? Por vezes, não existe uma diferença de potencial real, tangível, nos sistemas reais sob análise. Em outros casos, ela existe bem concretamente.

Exemplos de potencial elétrico tangível

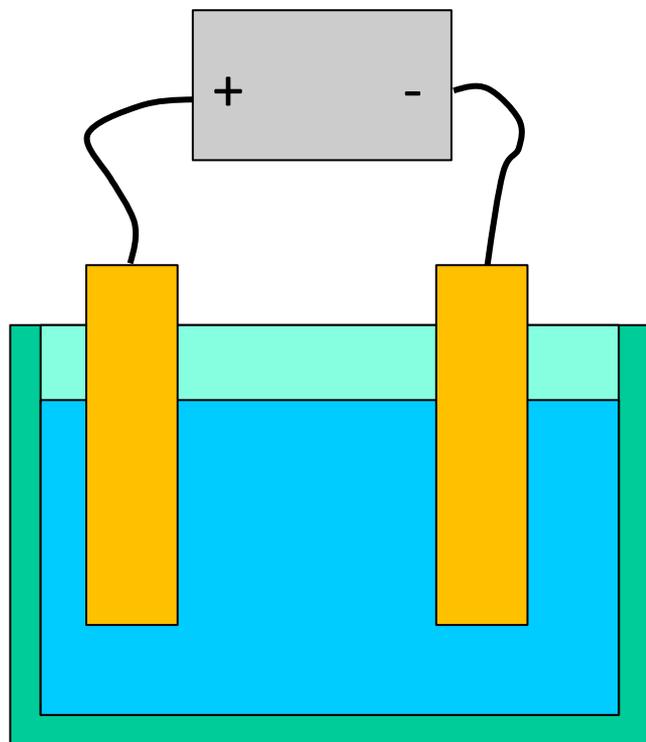
Proteção catódica contra corrosão



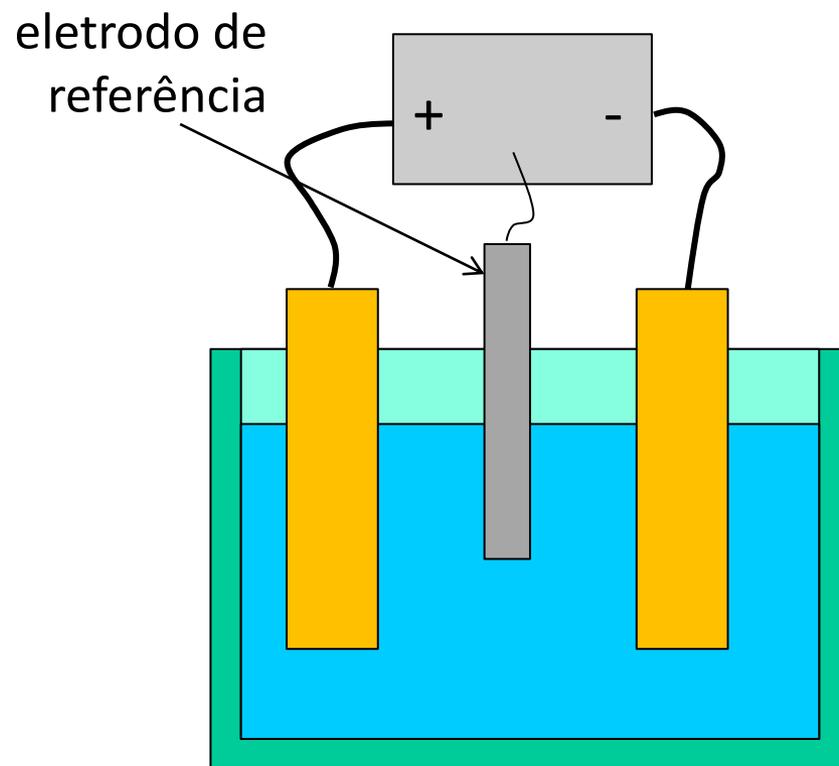
galvânica



corrente impressa



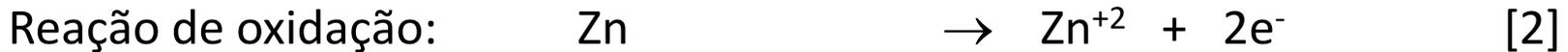
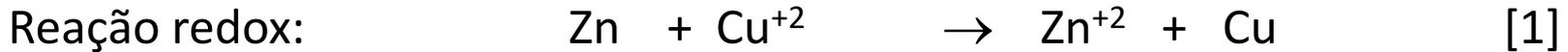
eletrólise, eletrodeposição,
eletrorredução,
eletrorrefino, etc



potenciostato/galvanostato
(laboratório eletroquímico)

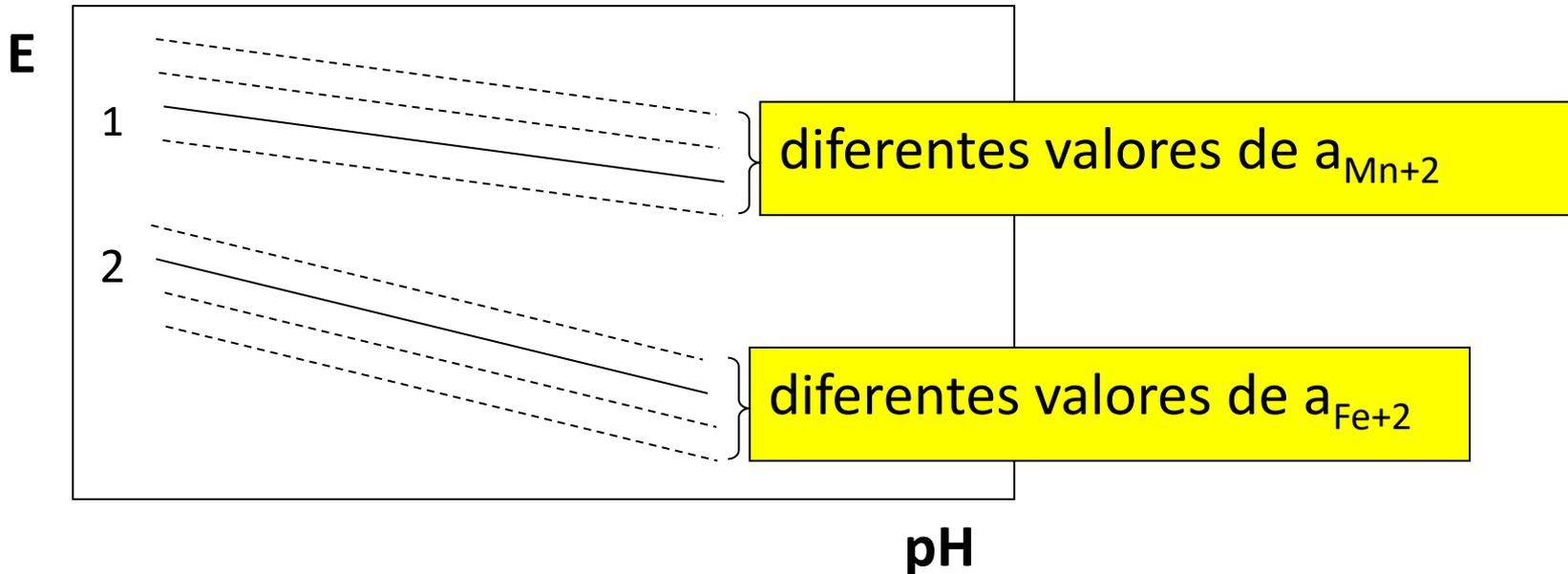
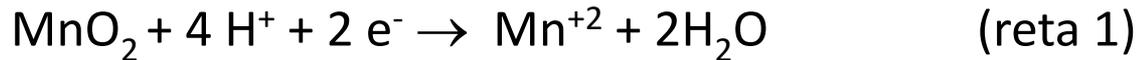
Exemplos de potencial elétrico relacionado a oxirredução

Os equilíbrios de oxirredução podem ser subdivididos em dois equilíbrios eletroquímicos. Cada um deles obedece à equação de Nernst, e pode, assim, ser representado no diagrama de Pourbaix.



No exemplo dado, os valores de ΔG de cada uma das semi-reações (ΔG_2 e ΔG_3) não podem ser usados como critério de espontaneidade e equilíbrio, pois estas reações envolvem trabalho elétrico. A variação total (ΔG_1), contudo, pode ser utilizada para isso, pois, como já mencionamos, ela não envolve trabalho elétrico (os trabalhos elétricos das reações [2] e [3] se anulam entre si). Assim, a reação [1] poderá ocorrer no sentido indicado se $\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3 \leq 0$.

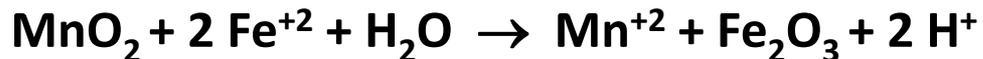
Exemplo: $\text{MnO}_2 + 2 \text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+$
 pode ser subdividida em



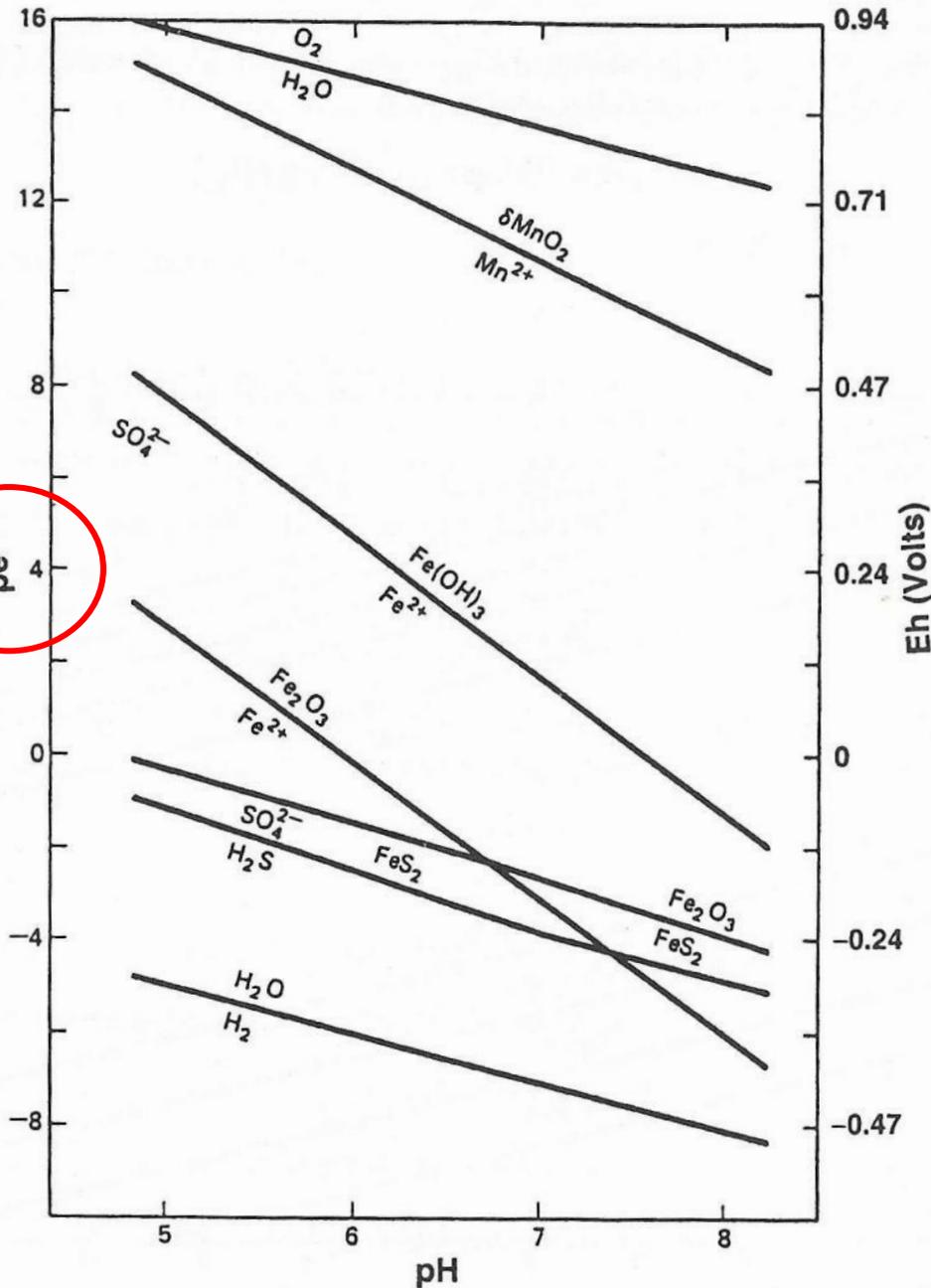
Acima da reta 2: pode ocorrer a oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} (do Fe_2O_3).

Abaixo da reta 1: pode ocorrer a redução de Mn^{+4} (do MnO_2) para Mn^{+2} .

Na região entre as duas retas, Mn^{+4} pode oxidar Fe^{+2} :



pe = 0 que é isso?



TAMBÉM SE APLICA AO MEIO AMBIENTE

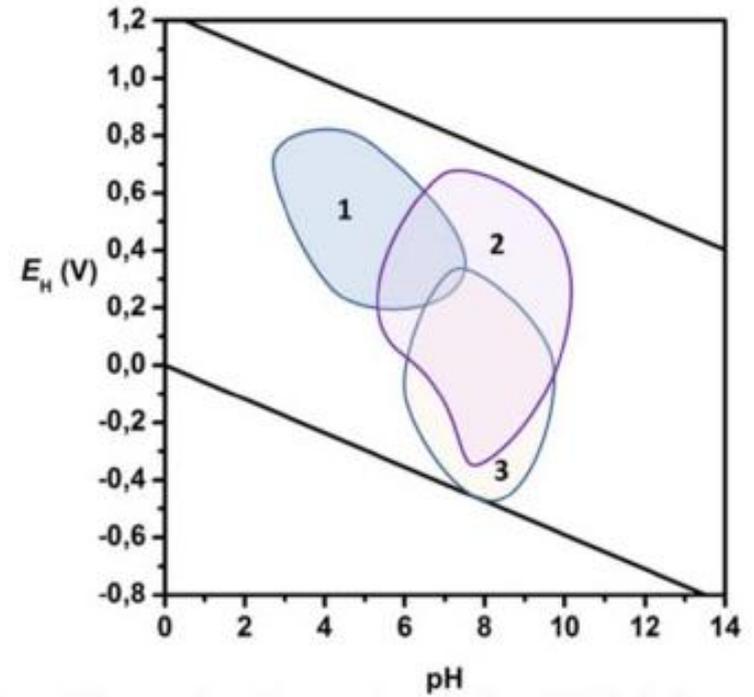
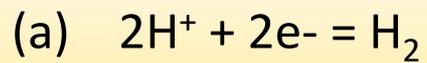


Figura 4 - Exemplo de regiões típicas de água de chuva (1), rios e lagos (2) e águas subterrâneas (3) no diagrama E_h versus pH [ref. 3]



$$E = -0,0591\text{pH}$$



$$E = 1,23 - 0,0591\text{pH}$$

Diagrama H₂O

Leitura e Construção

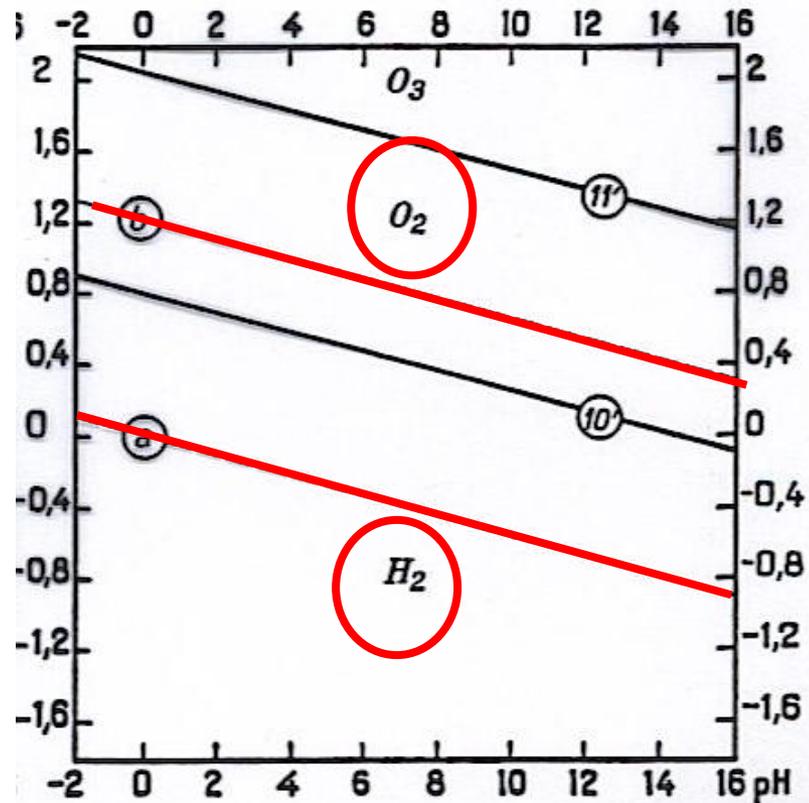
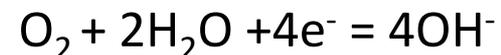


FIG. 2. Domains of relative predominance of the gaseous substances H₂, O₂ and O₃.

Exemplos de agentes oxidantes (recebem elétrons)

Oxigênio



Íon hidrônio (H_3O^+ , usualmente representado como H^+)



Permanganato de Potássio (KMnO_4)



Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

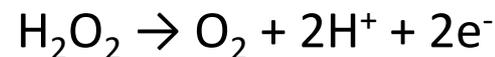
Nitratos e ácido nítrico

Halogênios Cl_2 , Br_2 , I_2

Minério de Mn ou MnO_2

Exemplos de agentes redutores (fornecem elétrons)

Peróxido de hidrogênio



Metais Zn, Fe, Al, etc

Cloreto de estanho (SnCl_2)

Acido Iodídrico (HI)

Sulfeto de hidrogênio (H_2S)