

QFL 2427

Lista de Problemas “Cinética e eletroquímica”

1. a-Defina os parâmetros eletroquímicos no equilíbrio.
b-Defina corrente de intercâmbio e sobrepotencial.
2. Considere a reação
$$\text{O} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{R}, C_{\text{O}}^{\circ} = C_{\text{R}}^{\circ} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, k^{\circ} = 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}, \alpha = 0,3, n = 1 \text{ e } T = 298 \text{ K}$$
a- Calcule a densidade de corrente de troca.
b- Desenhe um gráfico de $\log(i)$ vs η .
3. De acordo com G. Sherrer e F. Willig (Journal of Electroanalytical Chemistry **85**, 77 (1977)), a corrente de troca para
 $\text{Pt/Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (2 mM), $\text{Pt/Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (2 mM), NaCl 1M a 25 °C é de 2 mA/cm². O coeficiente de transferência é 0,5. Calcule:
 - a- O valor de k° .
 - b- A corrente de troca para uma solução 1M de cada complexo.
 - c- A resistência de transferência de carga para um eletrodo de 0,1 cm² de área em uma solução 0,1 mM de cada complexo.
4. Numa primeira aproximação, um importante desprendimento gasoso ocorre na eletrólise da água somente se o potencial é superior a 0,6V. Para ilustrar este critério determine que efeito que produzirá um aumento de sobrepotencial de 0,4V até 0,6V sobre a densidade de corrente na eletrólise de uma solução 1,0M de NaOH(aq). A densidade de corrente é de 1,0 mA cm⁻² a 0,4V e 25oC ($\alpha = 0,5$).
5. Utilizando a tabela abaixo para a densidade de corrente de troca e os coeficientes de transferência para a reação: $2\text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$ sobre um eletrodo de níquel a 25 °C; calcule que densidade de corrente é necessária para alcançar um sobrepotencial de 0,2V. **a-** Utilize a equação de Butler-Volmer. **b-** Utilize a equação

de Tafel. A validade da aproximação de Tafel é afetada a baixos sobrepotenciais (0,1 V ou menor).

Reação	Eletrodo	$j_0 / \text{A cm}^{-2}$	α
$2 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	Pt	$7,9 \times 10^{-4}$	0,58
	Ni	$6,3 \times 10^{-6}$	
	Pb	$5,0 \times 10^{-12}$	
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	Pt	$2,5 \times 10^{-3}$	0,58

- Calcule a densidade de corrente limite num eletrodo no qual a concentração de Ag^+ é de 2,5 mM a 25 °C. A espessura da camada de Nernst é de 0,40 mm. A condutividade iônica de Ag^+ a diluição infinita e 25 °C é de $61,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.
- Qual é o sobrepotencial necessário para ter uma corrente de 20 mA num eletrodo de Pt/ Fe^{3+} , Fe^{2+} no qual os dois íons tem uma atividade média igual a 0,1? .