

ESCOLA POLITÉCNICA DA USP
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PQI 3131 – QUÍMICA DOS MATERIAIS APLICADA A ENGENHARIA ELÉTRICA

2ª. Lista de exercícios – 2023

Ligações metálicas

1. Quais as principais propriedades dos materiais metálicos e como elas podem ser explicadas?

V. apostila

2. Cite algumas diferenças entre materiais metálicos e cristais covalentes.

Materiais metálicos: policristalinos, fáceis de deformar, condutores elétricos, bons condutores térmicos, apresentam brilho metálico. **Cristais covalentes:** não se deformam facilmente, não são condutores elétricos e são monocristalinos, brilham após clivagem ou polimento.

3. Porque, na tabela periódica, o grupo de metais classificados como metais de transição podem apresentar propriedades físicas (por exemplo, ponto de fusão) muito distintas entre si.

Os metais de transição diferem entre si pelo número de elétrons na camada mais externa quando “perdem” os elétrons de valência (elétrons livres na ligação metálica). Este grupo de elementos possui orbitais “d” incompletos, e com diferentes números de elétrons, portanto, apesar de apresentarem muitas propriedades semelhantes entre si, a existência de um número diferente de elétrons nos orbitais “d” para cada família, assim como a grande variedade de massa atômica faz com que estes possam apresentar diferentes propriedades.

4. Explique o efeito da temperatura sobre a condutividade elétrica de metais.

Com o aumento da temperatura, aumenta a vibração do cristal e os choques na movimentação média dos elétrons. Assim, o livre caminho médio diminui. Diminuindo a condutividade. Parte da energia é dissipada sob a forma de calor.

5. Quais os mecanismos de condução de calor nos metais?

A) Movimento dos elétrons com alta energia cinética do lado em temperatura mais alta para o lado de temperatura menor, e vice-versa, redistribuindo-se ou homogeneizando a temperatura. B) Transmissão por vibração dos átomos da rede cristalina.

6. As ligações químicas presentes em uma barra de ferro e em um cristal de NaCl têm caráter não-direcional e formam arranjos cristalinos compactos. Entretanto, o ferro é dúctil e o cristal de NaCl é frágil. Explique.

A fragilidade dos compostos iônicos está associada à presença de cargas iguais que se deparam quando a força aplicada para a deformação supera as forças de ligação do cristal. No caso dos metais, isso não acontece porque são formados por átomos que são mantidos coesos pela nuvem de elétrons, assim, durante a deformação, a nuvem eletrônica mantém os átomos parcialmente unidos. Cessada a deformação a nuvem eletrônica restabelece as ligações.

7. Explique a formação das bandas de valência e de condução em um cristal metálico. Qual a influência do espaçamento entre bandas (band gap) na condutividade dos diferentes compostos.

A formação das bandas de valência e de condução ocorre pela sobreposição dos orbitais atômicos dos átomos quando estes se aproximam para a formação da ligação e se devem à aplicação do princípio de exclusão de Pauli aos elétrons dos átomos participantes da ligação. Como nas ligações metálicas ocorre a interação entre um grande número de átomos, a diferença energética entre os níveis de energia se torna extremamente pequena, sendo formada uma faixa (do inglês *band*) delimitando os níveis de energia permitidos. Níveis de energia ocupados formam a banda de valência, enquanto níveis de energia não ocupados formam a banda de condução. O espaçamento entre as bandas de valência e de condução determina se um determinado material será condutor, semicondutor ou isolante.

8. Discuta o papel dos dopantes em um semicondutor extrínseco. Que vantagem imediata você pode visualizar nestes tipos de semicondutores com relação a um semicondutor intrínseco?

O semicondutor extrínseco possui um “gap” de energia entre o nível doador e a banda de condução (tipo-n), ou então um “gap” entre a banda de valência e o nível receptor (tipo-p), menor que o “gap” para a condução intrínseca, assim é possível criar dispositivos que conduzem energia elétrica quando submetidos a estímulos menores. Além disso, os semicondutores extrínsecos conduzem pelo deslocamento de cargas negativas (elétrons) ou então de cargas positivas (vazios de elétrons), de modo que sua combinação permite a fabricação de diodos, triodos, etc. A dopagem também permite ter um maior controle sobre a condutividade já que, basicamente, esta será equivalente ao teor de dopante quando o semicondutor extrínseco é utilizado de forma adequada (sem ultrapassar níveis de energia que permitiriam transições intrínsecas em quantidade considerável).

9. Diferencie um semicondutor tipo-p de um semicondutor do tipo-n. Como você produziria um semicondutor do tipo-n a partir de um semicondutor intrínseco, explique o mecanismo de condução para este condutor.

Diferenciação, dopagem e conexão: ver material da aula.

Mecanismo de condução – com a aplicação do estímulo elétrico elétrons do nível doador do semicondutor irão ser promovidos para a banda de condução.

10. Esquematize uma junção n-p conectada a uma pilha de modo que haja condução, explique o mecanismo. Pesquise sobre a importância deste tipo de junção para o desenvolvimento da microeletrônica.

Esquema da conexão, ver material da aula.

No mecanismo de condução, elétrons são introduzidos no semicondutor do tipo-n a partir do polo negativo da pilha. Estes elétrons se direcionam ao polo positivo. Ao chegarem à junção com o semicondutor do tipo-p estes elétrons ocupam buracos eletrônicos e irão se deslocar através do semicondutor “pulando” de buraco em buraco. Os buracos eletrônicos são gerados continuamente na extremidade do semicondutor do tipo-p, que se encontra ligada ao polo positivo. Nesta extremidade os elétrons deixam o semicondutor do tipo-p, gerando novos buracos eletrônicos, e ingressam no circuito metálico que os conduzirá até o polo positivo da pilha. Assim, no semicondutor do tipo-n elétrons são continuamente introduzidos na conexão com o polo negativo da pilha e deixam o semicondutor na junção com o semicondutor do tipo-p. Já neste último, buracos eletrônicos são continuamente gerados na junção com o polo positivo e são consumidos por elétrons provenientes do semicondutor do tipo-n na junção com este último.

11. Explique por que o efeito da temperatura na condutividade de um semicondutor é diferente daquele verificado para um condutor metálico. Diferencie os comportamentos dos

semicondutores intrínsecos e extrínsecos levando em consideração a variação do número de portadores de cargas em função da temperatura.

Ver material de aula e apostila de semicondutores.

12. Como o aumento da concentração de dopante afeta a condutividade de um semicondutor.

O efeito é duplo e contrário, se, por um lado, o aumento da concentração de dopantes aumenta o número dos portadores de carga, estes também introduzem defeitos no reticulado, diminuindo o livre percurso médio dos portadores de carga, o que contribui para a queda da condutividade.

13. O raio atômico da prata é 144 pm e sua densidade $10,5 \text{ g.cm}^{-3}$. Sua estrutura cristalina é CFC ou CCC?

A densidade do material pode ser entendida como a massa de uma célula unitária dividida por seu volume, que é dado por a^3 (onde a é o parâmetro de rede). No caso do CFC, a massa corresponderia a *quatro* átomos, e o parâmetro de rede seria dado por $a = 4r/\sqrt{2} = 407 \text{ pm}$. No caso CCC, teríamos *dois* átomos e $a = 4r/\sqrt{3} = 333 \text{ pm}$ (v. pg. 23). Assim, para CFC obteríamos $d = (4 \times 107,9) / (407^3 \cdot 6,03 \times 10^{23}) = 1,06 \times 10^{-29} \text{ g/pm}^3$ e para CCC obteríamos $d = (2 \times 107,9) / (333^3 \cdot 6,03 \cdot 10^{23}) = 9,71 \times 10^{-30} \text{ g/pm}^3$. Convertendo pm para cm, vemos que a estrutura é CFC.

14. Por que o espectro de emissão dos metais é caracterizado pela presença de uma banda? Bandas de energia só existem em metais? Discuta.

Bandas de energia são formadas pela distorção dos subníveis de energia que interagem quando da formação da ligação metálica, a qual é caracterizada pela interação dos elétrons mais externos com uma grande quantidade de átomos do reticulado cristalino do metal.

Não. Elas têm a ver com energia e com proximidade entre átomos e com a formação de orbitais moleculares. Por exemplo, as bandas de energia no silício (que apresenta ligações covalentes) é que determinam seu caráter semicondutor.

15. Indique a condutividade e mostre o mecanismo de condução dos seguintes compostos: a) NaCl (fundido) b) NaCl (solução aquosa) c) NaCl (sólido) d) Cu (sólido) e) CCl_4 (líquido)

a) Condutor, condução iônica; b) Idem ao a); c) dielétrico ou não condutor d) Condutor, condução metálica ou eletrônica; e) não condutor

Eletroquímica

16. Como você define um eletrodo? Explique porque ocorre a formação de uma dupla camada elétrica quando imergimos um metal em solução de seus próprios íons.

Associação entre um condutor eletrônico e um condutor iônico

A dupla camada elétrica se forma devido às interações de natureza eletrostática entre os átomos (com seus elétrons) no reticulado cristalino e as espécies da solução (moléculas polares e íons). Portanto, todo o metal em contato com uma solução apresenta um potencial. Quando existe a possibilidade de ocorrência de reações eletroquímicas através desta interface, o potencial estabelecido contribui para que a reação atinja o equilíbrio.

17. Como é possível fazer a medida do potencial de um eletrodo? Esquematize.

A metodologia mais simples consiste em utilizar um voltímetro de alta impedância (**resistência**) interna e um eletrodo de referência que serão conectados ao metal no eletrólito de interesse, conforme o esquema solicitado na questão.

Para o esquema ver slides apresentados em aula.

18. Explique porque o potencial de um eletrodo é sempre uma grandeza relativa.

Só é possível medir a diferença de potencial através de uma associação entre duas interfaces eletroquímicas (dois eletrodos) associadas. Assim, o voltímetro mede a diferença de potencial entre os dois eletrodos associados, sendo que, normalmente, uma destas interfaces é constituída por um eletrodo de referência.

Os arranjos experimentais disponíveis para a medida fazem que sempre seja introduzida uma segunda interface.

19. Podemos afirmar que o potencial desenvolvido em um eletrodo será sempre o potencial de equilíbrio em qualquer situação? Por quê?

Não. O potencial de equilíbrio só se configura quando apenas uma e somente uma reação interfacial ocorre na superfície do eletrodo e estas devem ocorrer com a mesma intensidade. O potencial não será o de equilíbrio se mais de uma reação estiver ocorrendo na interface e também quando o eletrodo se encontra polarizado.

20. O que representa a densidade de corrente de troca e qual sua importância para determinar as características de uma interface? Como esta grandeza pode ser relacionada à polarização de um eletrodo.

A densidade de corrente de troca, i_0 , é um parâmetro cinético definido na situação de equilíbrio de um eletrodo representando a velocidade da reação interfacial (igual nos dois sentidos). Ela é importante, pois serve como indicação para avaliar a cinética do eletrodo mesmo quando este se encontra fora do equilíbrio (polarizado), situação na qual existe corrente líquida na interface. Quanto maior o valor de i_0 para uma determinada reação, melhor a sua cinética (reação mais rápida), indicando uma menor barreira de ativação. Isto influencia na polarização: eletrodos com cinéticas mais rápidas são menos polarizáveis, isto quer dizer que para obter uma determinada corrente líquida interfacial é preciso desviar menos o potencial do eletrodo em relação ao seu potencial de equilíbrio quando comparado a um eletrodo com cinética mais lenta.

21. A densidade de corrente de troca, i_0 , corresponde à cinética das reações eletroquímicas no equilíbrio. Com base nos valores de densidade de corrente de troca (i_0), que são apresentados a seguir, para a reação de evolução de hidrogênio sobre alguns metais, e supondo que para produzir H_2 seja aplicado sobre cada um desses eletrodos uma sobretensão catódica de 0,5V, pergunta-se: a) Qual seria a densidade de corrente gerada em cada um destes eletrodos nesta sobretensão? b) Como você determinaria a corrente total gerada.

Dados: Área superficial de cada eletrodo: 5cm^2 ; $|b_c| = 0,12\text{ V/década logarítmica}$

$H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$

Para o paládio $\rightarrow i_0 = 10^{-3}\text{A/cm}^2$;

Para o ferro $\rightarrow i_0 = 10^{-7}\text{A/cm}^2$;

Para o Chumbo $\rightarrow i_0 = 10^{-12}\text{A/cm}^2$

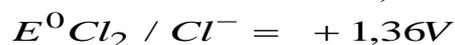
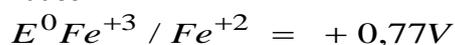
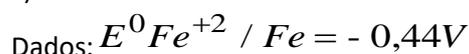
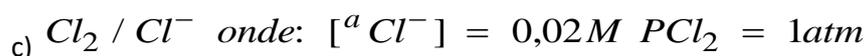
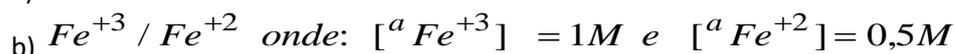
Equação de Tafel:

$$\eta = b \log \frac{i}{i_0}$$

Dicas para a solução: lembrar que a sobretensão catódica é sempre negativa. Lembrar que na resposta a corrente catódica também será negativa, e que esta é operada em módulo na equação de Tafel.

A corrente total é calculada multiplicando a densidade de corrente pela área do eletrodo.

19. Sabendo-se que o potencial do eletrodo de calomelano saturado em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é de 0,242V, calcule os potenciais de equilíbrio, em relação ao eletrodo de calomelano saturado, dos seguintes eletrodos:



R: A equação de transformação dos potenciais na escala do eletrodo padrão de hidrogênio, EPH, e do eletrodo de calomelano saturado, ECS, é dada pela equação: $EPH = ECS + 0,242$ (Volts). Se os valores dados estão na escala EPH, a transformação será: $ECS = EPH - 0,242$ V.

Aplicar a equação de Nernst para corrigir cada um dos potenciais de equilíbrio e depois realizar a operação. Alternativamente, pode-se realizar diretamente a operação com o potencial de equilíbrio padrão (já que o termo é uma constante) e depois operar os cálculos com a equação de Nernst já na nova escala.

20. Uma pilha foi construída através da associação dos seguintes eletrodos - eletrodo E_1 : constituído por um fio de platina imerso em solução de H^+ com $pH=3$, onde no interior da solução é borbulhado hidrogênio (H_2) a uma pressão P_1 ; um eletrodo E_2 , constituído também, por um fio de platina imerso em solução de $pH=3$, em cujo interior da solução é borbulhado hidrogênio (H_2) a uma pressão $P_2 > P_1$. Considere que as duas soluções são desaeradas, ou seja, não possuem oxigênio dissolvido. Para o sistema apresentado pede-se:

a) Escreva as equações que permitem calcular os potenciais de equilíbrio de cada um dos eletrodos descritos acima. Qual dos dois eletrodos possuirá maior potencial de equilíbrio?

b) Sabendo-se que o potencial de equilíbrio do eletrodo (E_1) é maior que o potencial de equilíbrio do eletrodo (E_2), escreva a equação global da pilha e também a equação que permite calcular a força eletromotriz (fem) desta pilha?

c) Qual eletrodo fará o papel de anodo na pilha?

d) Se aumentarmos a pressão de H_2 no eletrodo com a maior pressão de H_2 (P_2), o que ocorrerá com a fem da pilha?

R: O E_2 fará o papel de anodo, porque se P_2 é maior que P_1 , o potencial de equilíbrio do eletrodo E_2 será mais negativo que o potencial do E_1 .

Aplicar Nernst para os dois eletrodos e chegar nas expressões pedidas. Se P_2 ficar maior, a fem da pilha aumentará. $Fem = (0,059/2) \log P_2/P_1$.

Aumentando P_2 a fem da pilha aumenta.

21. Uma pilha foi formada por dois eletrodos de zinco imersos em solução de seus próprios íons, considere que o sal é ZnSO₄. O eletrodo E₁ foi imerso em solução de ZnSO₄ 0,2M e o eletrodo E₂ em solução de ZnSO₄ 1,5M. Pede-se:

- Qual desses eletrodos formará o anodo da pilha? Justifique sua resposta.
- Determine a f.e.m. da pilha.

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{oxi}}{a_{red}} ; \quad E^o_{Zn^{+2}/Zn} = -0,763V$$

R: Aplicar Nernst e calcular os potenciais de equilíbrio dos dois eletrodos. O anodo é aquele que apresentar o menor E_{eq}. Neste caso será o eletrodo imerso na solução com menor concentração de zinco.

22. Uma pilha foi construída por um eletrodo de ferro e um eletrodo de zinco, conectados e imersos em uma solução aerada contendo 10⁻² M de Fe⁺² e pH igual a 6,0. Para essas condições pede-se:

- Qual o tipo de pilha formado por este sistema?
- Com base em seus conhecimentos sobre pilhas, explique sua resposta dada no ítem “a”.
- Agora suponha que os mesmos eletrodos, isto é, ferro e zinco, estão imersos em solução de seus próprios íons, com atividade unimolar, cuja f.e.m. formada é igual a 1,1V. Supondo que os eletrodos sejam polarizados mostre graficamente o que ocorre com a d.d.p.

Dados:

$$E^o_{Fe^{+2}/Fe} = -0,44V ; \quad E^o_{Zn^{+2}/Zn} = -0,763V ; \quad E^o_{O_2/OH^-} = 0,401V ;$$

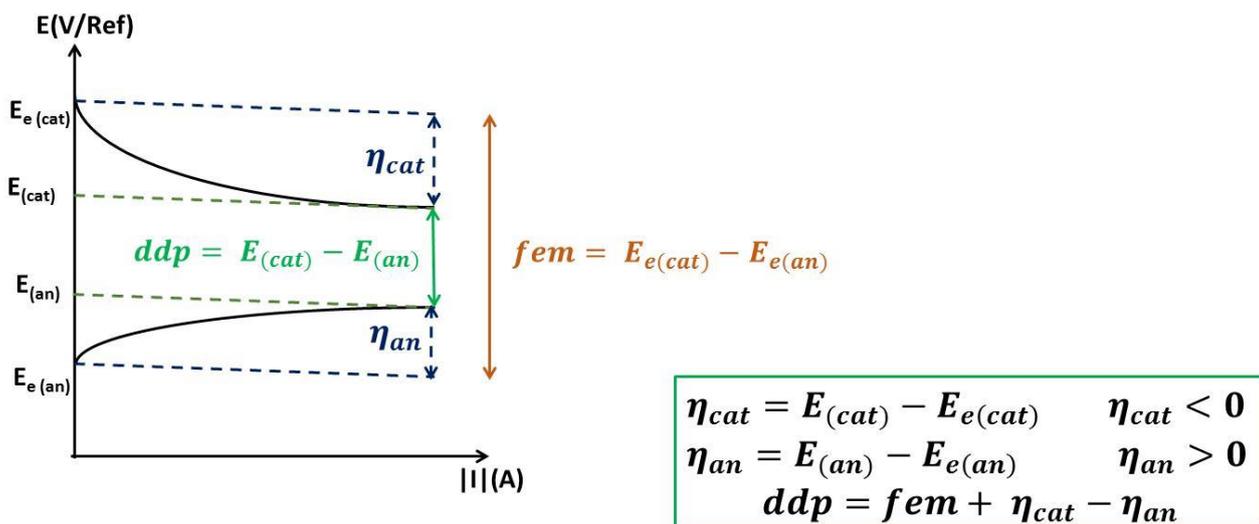
$$E^o_{H^+/H_2} = 0,0V$$

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} ; \quad R = 8,3147J / mol.K ; \quad T = 25^\circ C ; \quad F = 96500C$$

R: Forma-se uma pilha galvânica pois é formada por eletrodos constituídos por metais diferentes e imersos em um mesmo eletrólito. Comparando os potenciais de equilíbrio dos dois eletrodos conclui-se que o ferro será o cátodo (maior E_{eq} - aplicar Nernst para determiná-lo) e o zinco será o ânodo da pilha (menor E_{eq} – aplicar Nernst para determiná-lo).

Com a polarização nos eletrodos da pilha, quando esta for usada para acionar algum dispositivo, ocorrerá o que é mostrado no gráfico abaixo. Devido à polarização, o potencial do catodo será diminuído em relação ao seu potencial de equilíbrio e o potencial do anodo será aumentado, diminuindo a ddp da pilha. Só se usa fem quando os eletrodos da pilha estão no equilíbrio. Por isso a fem é a máxima diferença de potencial de uma pilha.

Verifique que à medida que cada um dos eletrodos é desviado de sua condição de equilíbrio uma corrente líquida (identificada no eixo das abscissas) é gerada em cada uma das interfaces. Durante o funcionamento da pilha a corrente no catodo e no anodo deve ser sempre igual, de modo a manter a eletroneutralidade na solução que compõe a pilha.



23. Suponha uma célula eletrolítica formada por dois eletrodos de cobre puro imersos em uma solução contendo íons de Fe^{2+} (0,25M). O pH da solução é igual a 7, e a solução é desaerada, ou seja, não contém oxigênio dissolvido. Com base nessas informações pede-se: a) Quais as possíveis reações que iriam ocorrer no anodo e no catodo durante em uma eletrólise realizada nesta solução? b) Qual deve ser a força contraeletromotriz mínima que deve ser aplicada para que ocorra a eletrólise?

Dados: $pH = -\log a_{H^+}$; $T = 25^{\circ}C$; $E^{\circ}H^+/H_2 = 0,0V$; $E^{\circ}Fe^{2+}/Fe = -0,44V$; $E^{\circ}O_2/OH^- = 0,401V$; $E^{\circ}Cu^{2+}/Cu = 0,34V$.

Considere a temperatura como sendo $25^{\circ}C$. $R = 8,3147 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $F = 96.500 \text{ C}$

R. Para verificar as reações que podem ocorrer, consultar a tabela de potenciais de eletrodo padrão da apostila e conferir com o potencial fornecido para as reações no enunciado da questão.

Possíveis reações anódicas: oxidação do cobre do eletrodo, transformação do OH^- (proveniente da dissociação da água) em O_2 .

Possíveis reações catódicas: redução dos íons Fe^{2+} presentes no eletrólito e redução do íon H^+ , proveniente da dissociação da água.

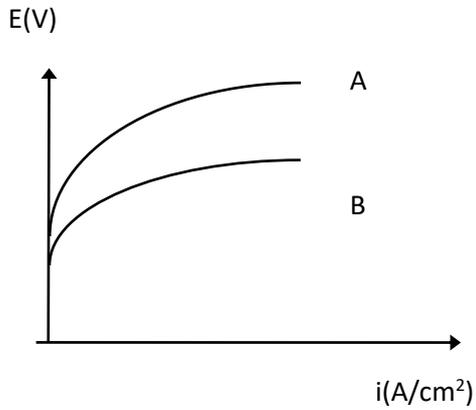
Para determinar a força contraeletromotriz, devemos aplicar a equação de Nernst para todas as reações possíveis, para determinar o potencial de equilíbrio.

No lado do anodo temos duas reações, para a oxidação do Cobre, como não existe íons Cu^{2+} na solução no início do processo, considera-se que a concentração é $10^{-6}M$ (isto é uma regra adotada). Para determinar o potencial de equilíbrio do OH^-/O_2 , a concentração de OH^- é determinada através da relação ($pOH = -\log(a_{OH^-})$), como o $pH = 7$ ($pOH + pH = 14$), $a_{OH^-} = 10^{-7}M$, a pressão de O_2 será igual a 1, pois, no ato de oxidar o OH^- geram-se bolhas de O_2 que exercerão sobre a superfície do eletrodo uma pressão equivalente à pressão atmosférica.

No lado do catodo – aplica-se a equação de Nernst para o Fe^{2+}/Fe utilizando a concentração fornecida no enunciado. Para o H^+/H_2 para determinar a concentração de H^+ utiliza-se a relação fornecida no enunciado ($pH = -\log(a_{H^+})$), já para a atividade do H_2 , considera-se que

serão formadas moléculas de H_2 na superfície do eletrodo que exercerão sobre o mesmo uma pressão equivalente à pressão atmosférica.

24. A Figura dada a seguir apresenta duas curvas de polarização anódica para os metais A e B. Faça uma análise das curvas e responda: Qual dos metais aqui representados possui uma cinética de dissolução mais rápida? Justifique



R: O metal B deve ter a cinética mais rápida, porque para uma mesma densidade de corrente (i) de resposta, o eletrodo B deve ter seu potencial menos desviado em relação ao potencial de equilíbrio (ou seja, o eletrodo B precisa ser menos polarizado para fornecer a mesma corrente). A polarização do metal A é maior do que a polarização do metal B conforme pode ser visto na figura.