MECANISMOS DE CORROSÃO DE MATERIAIS METÁLICOS

APOSTILA PARA A DISCIPLINA **PMT 2507**

1ª. Parte

Neusa Alonso-Falleiros

Mar/2008

PREFÁCIO

A degradação dos materiais metálicos devido ao efeito de processos de corrosão é um problema custoso para todos os envolvidos: governo, indústrias, enfim, a comunidade.

A compreensão dos mecanismos de corrosão sem dúvida é necessária para resolver os problemas de corrosão existentes e preveni-los futuramente. É necessário para tanto, o conhecimento das reações de superfície que governam a corrosão e da relação entre as forças microscópicas e o comportamento macroscópico.

INTRODUÇÃO

Muitos dos fenômenos de corrosão são de natureza eletroquímica. Tais fenômenos implicam em duas ou mais reações de eletrodo: a oxidação de um metal (reação parcial anódica) e a redução de um agente oxidante (reação parcial catódica). Para que se entendam as reações de corrosão é necessário estudar a *termodinâmica (eletroquímica)* e a *cinética (eletroquímica)* das *reações parciais.* Por exemplo, a corrosão do zinco em meio ácido ocorre segundo a reação global:

Equação 1 $$Zn + 2H^{+} \rightarrow Zn^{+2} + H_2$$

Esta reação inclui as seguintes *reações parciais anódica e catódica*:

Equação 2 $$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$$

Equação 3 $$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$$

A velocidade de corrosão depende da cinética de eletrodo das duas reações parciais. Em princípio, seu valor pode ser previsto se todos os parâmetros eletroquímicos das reações parciais anódica e catódica forem conhecidos.

Na ausência de uma polarização externa um metal em contato com um eletrólito oxidante adquire espontaneamente um certo potencial, chamado de *potencial de corrosão*, E_{corr}. A densidade de corrente anódica parcial no potencial de corrosão é igual a *densidade de corrente de corrosão* i_{corr}.

O potencial de corrosão sempre é um valor entre os *potenciais de equilíbrio* das respectivas reações parciais anódica e catódica. Seu valor exato, e o valor da i_{corr}, são determinados pela cinética do eletrodo misto, a qual depende da cinética das reações parciais.

Isto mostra que o entendimento do equilíbrio e da cinética das reações de eletrodo é fundamental para o entendimento da resistência à corrosão dos materiais metálicos.

Estes e outros aspectos serão abordados com detalhe nos itens seguintes.

CAPÍTULO 1

TIPOS DE REAÇÕES

As reações são divididas em dois tipos: *homogêneas e heterogêneas* (também existem reações classificadas como *mistas*). O que distingue um tipo do outro é a existência de uma única fase, no caso das homogêneas, e de mais de uma fase, no caso das heterogêneas. Conseqüentemente, a diferença é a existência ou não de interface na qual a reação ocorre. No caso das reações homogêneas, a reação ocorre no interior da fase e no caso da heterogênea, a reação ocorre necessariamente sobre uma superfície.

As reações homogêneas podem ocorrer em sistemas gasosos, líquidos ou sólidos. Por exemplo, a reação da mistura dos gases CO com H_2O, originando uma mistura que contém CO, H_2O, CO_2 e H_2, em altas temperaturas.

No caso das reações heterogêneas, pode-se ter fases no mesmo estado físico ou uma mistura de estados. Por exemplo:

- reações sólido/gás, como o caso do C reagindo com o gás CO_2;
- reações sólido/líquido, como o caso da corrosão das ligas ferrosas em meio ácido ou da eletrodeposição de Cu ou Ni sobre aço;
- reações líquido/líquido, como o caso das reações metal/escória;
- reações sólido/sólido, como o caso da formação de ferrita a partir da austenita no sistema Fe-C;
- reações líquido/gás/sólido, como o caso da reação do Si dissolvido no Fe líquido com O_2 gasoso, gerando SiO_2 sólida.

Entre as reações sólido/líquido e líquido/líquido podem-se distinguir dois casos:

- reações que ocorrem *sem* transferência de carga elétrica;
- reações que ocorrem *com* transferência de carga elétrica.

As reações com transferência de carga elétrica são chamadas de REAÇÕES ELETROQUÍMICAS e o estudo de sua cinética é conhecido como *cinética do eletrodo*.

Todas as demais são chamadas de REAÇÕES QUÍMICAS.

A principal diferença entre uma reação química e uma eletroquímica é a distância necessária entre os reagentes para a ocorrência da reação.

Por exemplo: no caso da reação do C sólido com o gás CO_2 gerando 2CO, é necessário que a molécula de CO_2 ocupe um lugar específico (sítio de adsorção ou sítio ativo) sobre a superfície do C sólido, e só depois ocorre a reação de formação de CO. A distância, entre reagentes e produtos, necessária para a reação, é a distância atômica.

No caso das reações eletroquímicas, como a reação global é dividida em duas reações parciais - uma que gera elétrons e outra que os consome - e como os elétrons podem facilmente percorrer distâncias enormes através dos metais que são materias condutores, isso origina uma situação onde a reação parcial anódica pode ocorrer a distância de até quilômetros da reação parcial catódica. Ou seja, considerando a reação global, os reagentes e produtos podem ficar macroscopicamente separados, não há necessidade de interação atômica entre produtos e reagentes. Um exemplo típico é o caso de tubulações revestidas enterradas: a reação parcial anódica gera elétrons num determinado ponto (por exemplo, num local de falha no revestimento), onde existe algum eletrólito, como água ou umidade. Estes elétrons são consumidos, num outro ponto (de outra falha do revestimento), onde o agente oxidante esteja presente no solo, que pode ser próximo ou a vários metros de distância de onde foram gerados.

CAPÍTULO 2

TERMODINÂMICA ELETROQUÍMICA

Estabelecimento do Potencial de Eletrodo

Quando um metal é imerso numa solução aquosa (eletrólito) ocorre uma reação entre os átomos da superfície do metal e o meio aquoso. O produto desta reação pode ser a dissolução do metal (oxidação) na forma de íon ou a deposição de metal a partir de íons existentes na solução (redução). Um ou outro caso é determinado pela variação de energia livre negativa do sistema (que deve estar mantido a temperatura e pressão constantes).

No caso da dissolução, o íon de metal que se desprende da superfície sofre imediatamente o processo de solvatação.

Este processo é o envolvimento do íon do metal, o qual apresenta carga positiva, pelas moléculas polares de água, ou outras espécies: CN^-, NH_3, presentes no eletrólito. Estas moléculas polares são chamadas de ligantes e sua função é neutralizar a carga positiva do íon.

Estas moléculas polares, acomodadas ao redor do íon, formam a bainha de solvatação primária e o íon agora é chamado de íon solvatado.

No entanto, esta neutralização nunca é completa, de modo que o íon solvatado ainda apresenta carga positiva e, por isso, é atraído para a superfície do metal que está carregada eletricamente com a carga negativa dos elétrons deixados pelo íon do metal. Estes elétrons formam um campo elétrico e os íons solvatados tem uma tendência de se alinharem, acompanhando a superfície do metal.

A forma rigorosa de se identificar o íon solvatado é: $(Me.nH_20)^{+z}$.

Os ligantes de um íon solvatado não são necessariamente todos da mesma espécie. Por exemplo: o $Cu(CN)_3^{-2}$ pode conter uma molécula de água, $Cu[(H_2O)(CN)_3]^{-2}$.

Este processo de dissolução-solvatação-atração prossegue até que a reação em questão atinja o equilíbrio. Esta reação pode ser representada como:

Equação 4 $$\mathbf{Me = Me^{+z} + ze^-}$$

aqui, por simplificação, o símbolo adotado para o íon solvatado é Me^{+z}, ao invés de $(Me.nH_2O)^{+z}$.

Estes íons solvatados alinhados na superfície do metal constituem a chamada Dupla Camada Elétrica (DCE). Sua formação ocorre em segundos e sua espessura é da ordem de 100 Angstrons.

Eletrodo é o nome dado ao conjunto: metal/dupla camada elétrica/solução. A solução é chamada de Eletrólito.

Uma vez atingido o equilíbrio (ou seja, a DCE está estável) tem-se o estabelecimento de um potencial elétrico φ no metal (φ^{Me}) e um potencial elétrico no eletrólito ao final da DCE (φ^{Me+z} ou φ^{sol}).

A diferença entre estes dois potenciais:

Equação 5 $$(\varphi^{Me} - \varphi^{Me+z}) = E_{Me+z\,/\,Me}$$

é chamada de POTENCIAL DE ELETRODO ($E_{Me+z\,/\,Me}$).

Note que esta definição vale para a reação de REDUÇÃO, $Me^{+z} + ze = Me$. O potencial de eletrodo é o potencial do estado final da reação (φ^{Me}) menos o potencial do estado inicial (φ^{Me+z}).

Cada par de Me/Me^{+z} tem o seu potencial de eletrodo. Quando este valor se refere à reação de redução ($Me^{+z} + ze = Me$), com Me puro, eletrólito com concentração 1 Molar de Me^{+z} e temperatura de 25°C, recebe o nome de POTENCIAL DE ELETRODO PADRÃO. O conjunto destes valores, organizados em ordem crescente ou decrescente, constitui a chamada SÉRIE ELETROQUÍMICA. Alguns exemplos estão na Tabela 1.

Tabela 1. Exemplos de potenciais de eletrodos padrão[1].

Eletrodo	Potencial de Eletrodo Padrão
Au^{+3}/Au	+1,50 V
Cu^{+2}/Cu	+0,34 V
Fe^{+2}/Fe	-0,44 V

Sobre a DCE vale ainda ressaltar os seguintes comentários:

- Inicialmente, o modelo proposto supunha que todos os íons solvatados ficassem exatamente alinhados e esta configuração era chamada de Dupla Camada de Helmholtz (DCH). O plano proposto por Helmholtz é chamado de Plano de Helmholtz Externo (PHE).

- Gouy-Chapmann propuseram mais tarde que os íons não estão completamente alinhados num único plano, eles formariam uma camada difusa, chamada de Camada Difusa de Gouy-Chapmann. Esta configuração é conhecida por Dupla Camada (DC).

- Nos eletrólitos é comum a presença de outros íons e a fase metálica também pode conter impurezas. Pode, portanto, ocorrer o fenômeno de adsorção destas impurezas do eletrólido ou que se dissolveram do metal, que ocorre às vezes, com

perda de alguns ligantes. O plano destes íons adsorvidos é o PHI (Plano de Helmholtz Interno).

- Na interface metal/eletrólito ocorre uma separação de cargas. A região do espaço que corresponde à separação da carga é chamada de *dupla camada elétrica*. É normalmente dividida em duas partes, a *camada de Helmholtz* ou *dupla camada compacta ou dupla camada de Helmholtz* e a *camada de Gouy-Chapman* ou *dupla camada difusa*. A importância relativa da *dupla camada difusa* aumenta com a diminuição da concentração. Em muitas soluções diluídas ela pode estender-se até uma distância de vários nanometros, enquanto que a *camada compacta* nunca excede dois a três décimos de um nanometro. As cargas na interface estabelecem um campo elétrico. No interior da *dupla camada compacta* o campo elétrico atinge valores da ordem de 10^8 a 10^9 V/m. Reações de transferência de carga ocorrem através da *dupla camada compacta* e a influência da *dupla camada difusa* é normalmente desprezada.

Um esquema da dupla camada elétrica está apresentada na Figura 1. As e também auxiliam na compreensão dos modelos da dupla camada elétrica.

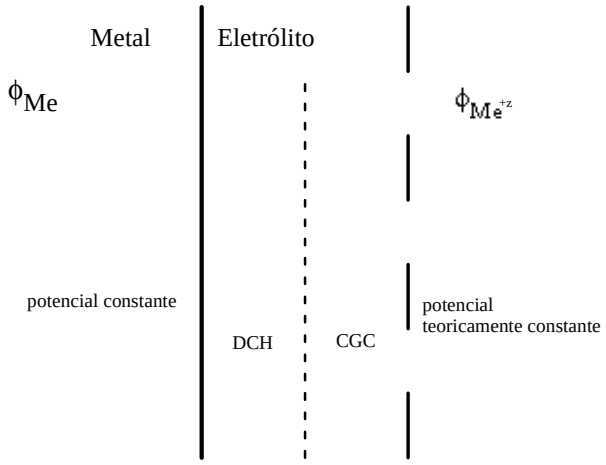

Figura 1. Esquema da configuração de uma DCE. Note que no interior do Metal, o potencial, φ^{Me}, é constante e, no eletrólito o potencial, φ^{Me+z}, é *teoricamente* constante. No interior da DCE, o potencial muda ponto a ponto. Na dedução da equação cinética do eletrodo (que é apresentada mais adiante) considera-se que este potencial varia linearmente no interior da DCE.

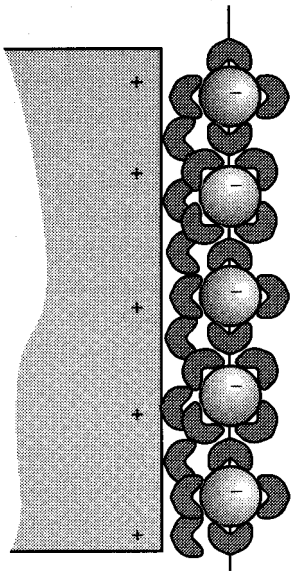

Figura 2. Modelo simplificado para a dupla camada elétrica. As cargas se distribuem por dois planos rígidos: o plano de Helmholtz externo, que se constitui dos íons solvatados e o plano de Helmholtz interno que são as cargas na superfície do eletrodo. Note que no caso de corrosão, os íons solvatados são positivos e na superfície permanecem os elétrons com carga negativa. [Figura extraída da referência: ATKINS, P. W. *Physical Chemistry,* Oxford, 5ª. ed., 1994, Figura 29.1]

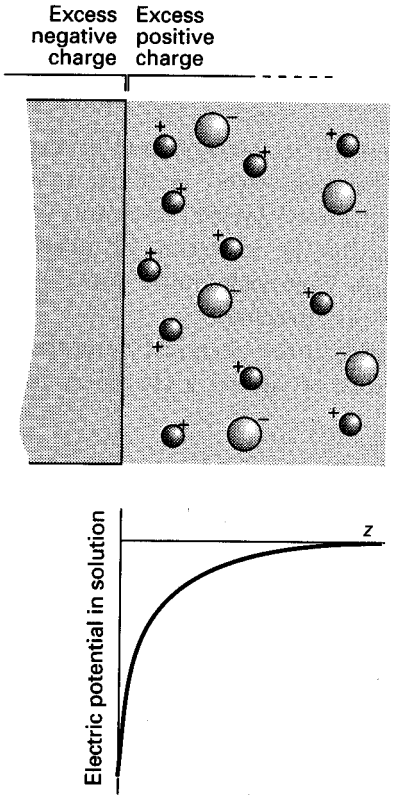

Figura 3. Modelo da camada de Gouy-Chapman para a dupla camada elétrica, que se constituiria de uma camada difusa de íons [Figura extraída da referência: ATKINS, P. W. *Physical Chemistry,* Oxford, 5ª. ed., 1994, Figura 29.2]

Medida Experimental do Potencial de Eletrodo: Eletrodos de Referência

Conforme mencionado anteriormente, após o estabelecimento da DCE, tem-se o estabelecimento do potencial de eletrodo, cujo valor é (φ^{Me} - φ^{Me+z}).

A medida experimental de diferenças de potenciais, utilizando-se um voltímetro, é feita através do contato elétrico de dois terminais existentes no voltímetro aos dois pontos de interesse. No caso, um ponto é o metal e o outro ponto é o eletrólito. O contato ao metal não é problema, mas ao eletrólito sim, se feita diretamente. Isto é, a introdução do terminal do voltímetro no eletrólito vai gerar uma DCE neste terminal. Como esta DCE não é estável e, provavelmente, nem mesmo reprodutível, de uma situação para outra, o valor de (φ^{Me} - φ^{Me+z}) lido no voltímetro será diferente para cada leitura. Ou seja, a medida experimental deste valor não é possível utilizando-se apenas o voltímetro.

O problema é resolvido através da utilização de um Eletrodo de Referência (ER). Este ER é ligado ao terminal do voltímetro e introduzido no eletrólito. O valor lido é então em relação ao Potencial de Eletrodo do ER empregado. Isto é, o ER tem um potencial de eletrodo que vale: ($\varphi^{Me,ER}$ - $\varphi^{Me+z,ER}$), e o valor lido para o potencial de eletrodo do sistema de interesse passa a ser o valor E, dado por:

Equação 6 $$E = (\varphi^{Me} - \varphi^{Me+z}) - (\varphi^{Me,ER} - \varphi^{Me+z,ER})$$

Note que E é uma diferença entre *diferenças de potenciais*.

Para que um eletrodo possa ser utilizado como eletrodo de referência é necessário que a reação do eletrodo atinja o equilíbrio e, que o ER tenha uma DCE estável (equilíbrio estável), de modo que permita a reprodutibilidade das medidas realizadas. Também é conveniente que este eletrodo possa ser facilmente construído, transportado de um local para outro, enfim, manipulado sem que o equilíbrio seja modificado. Desse modo, tem-se a garantia de que a dupla camada elétrica e conseqüentemente o seu *potencial de eletrodo* são mantidos constantes, ou seja, as medidas de diferença de potencial obtidas com este eletrodo poderão ser comparadas.

O potencial de equilíbrio para a reação de hidrogênio molecular com o próton solvatado

Equação 7 $$2H^+ + 2e = H_2$$

é tomada como Eletrodo de Referência, com valor de potencial de eletrodo 0 V, quando ocorre nas seguintes condições:

- 25ºC;
- atividade unitária para o próton H^+ (1,2M HCl tem a_{H+}=1);
- pressão de 1 bar do gás H_2[1], borbulhado no interior do eletrólito;

[1] 1 bar = 0,9869 atm, calculado a partir de dados do *Apêndice do livro:* ***Física,*** *de Halliday e Resnick, parte II.*

- a reação ocorre sobre uma barra de Pt platinizada.

Segundo Antropov[2], o potencial de eletrodo padrão de hidrogênio é convencionalmente tomado como zero para *todas* as temperaturas.

Na prática, utilizam-se outros eletrodos que sejam de construção e manutenção mais fáceis do que o eletrodo de hidrogênio.

Um deles é o Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) que se constitui de um eletrodo de $Hg,Hg_2Cl_2/Cl^-_{(aq,\ satd.KCl)}$. Também tem-se o eletrodo de cloreto de prata. Nestes dois casos, o potencial de eletrodo estabelecido depende da atividade do íon Cl^-. Outro eletrodo é o de sulfato de cobre, cujo potencial é mantido constante graças à atividade do Cu(II) na solução saturada. Todos os eletrodos tem potencial dependente da temperatura. A Tabela 2 apresenta alguns dos valores dos potenciais de Eletrodo de Referência.

Tabela 2. Potenciais de Eletrodo de Referência.[3]

Eletrodo	V, EHS a 25ºC
$Hg,Hg_2Cl_{2(s)}/Cl^-$(aq,sat.KCl)	+0,25
Cu/Cu^{+2}(aq,sat.$CuSO_4$)	+0,32
$Ag,AgCl_{(s)}/Cl^-$(aq,1mol/kg KCl)	+0,29
$Ag,AgCl_{(s)}/Cl^-$(aq,água do mar)	+0,25

Todo potencial medido em relação a um eletrodo de referência é um potencial de eletrodo. Não se deve confundir potencial de eletrodo com potencial de equilíbrio: todo potencial de equilíbrio é um potencial de eletrodo, mas nem todo potencial de eletrodo é um potencial de equilíbrio.

Os eletrodos de calomelano e de prata, acima apresentados, são chamados de eletrodos secundários. Eletrodos secundários são meia-células constituídas de um metal recoberto por um de seus compostos solúveis em excesso (sal, óxido ou hidróxido) imersos numa solução que contém o mesmo ânion do composto solúvel em excesso do metal do eletrodo. Uma expressão geral para um eletrodo secundário é:

Equação 8 $$\mathbf{A^{z-}/MA,M}$$

cuja reação de eletrodo é:

Equação 9 $$\mathbf{MA + ze = M + A^{z-}}$$

Para saber mais veja: ANTROPOV, L. *Theoretical Electrochemistry*. Moscow : Mir Publishers, 1972, Cap. 7 - Equilibrium Electrode Potentials, p. 165 e outras.

A Equação de Nernst

Com o estabelecimento do equilíbrio da reação $Me = Me^{+z} + ze^{-}$, a DCE é estável e tem-se que o Potencial de Eletrodo é um Potencial de Equilíbrio.

Pelo estudo da DCE, percebe-se que este potencial de equilíbrio é um valor que depende da composição química do Me (atividade do Me), composição química do eletrólito (atividade do íon Me^{+z}) e da temperatura (como em qualquer reação química, a constante de equilíbrio da reação é função da temperatura).

Deve existir então, uma equação proveniente do estado de equilíbrio da reação de eletrodo, que permita calcular o valor do Potencial de Equilíbrio dos Eletrodos em função destas variáveis.

Esta equação é conhecida como Equação de Nernst e sua obtenção está apresentada a seguir.

Equilíbrio Termodinâmico – Breve Revisão

A dedução da equação de Nernst depende do estabelecimento do equilíbrio termodinâmico da reação. Por tal motivo, apresenta-se neste item o tratamento termodinâmico do equilíbrio de um sistema e a partir do critério de equilíbrio obtido é feita sua aplicação ao equilíbrio de uma reação eletroquímica parcial, chegando-se à Equação de Nernst.

O estado de equilíbrio de um sistema pode ser estudado através da função *entropia* em condições adiabáticas ou através dos *potenciais termodinâmicos.*

Em particular, um potencial termodinâmico de muito interesse é a Variação de Energia Livre de Gibbs (ΔG) quando a pressão e temperatura são constantes. Este é o critério que será utilizado para a dedução da Equação de Nernst, uma vez que muitos dos processos eletroquímicos ocorrem nesta condição.

Estabelecimento do critério de equilíbrio

A definição da função entropia é:

Equação 10 $$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Através do entendimento do conceito de trabalho máximo (trabalho realizado em condições de reversibilidade), chega-se ao valor da Degradação do sistema quando uma transformação ocorre em condições de irreversibilidade. Esta Degradação, também chamada de Calor-Não-Compensado é identificada pelo símbolo q'. A relação entre q_{rev}, q_{irrev} e q' é:

Equação 11 $$\delta q_{rev} - \delta q_{irrev} = \delta q' > 0$$

(Esta relação é obtida através da relação entre o w_{max} , w_{irrev} e da Primeira Lei da Termodinâmica.[2])

Então, sendo:

$\delta q_{irrev} = \delta q_{rev} - \delta q'$ e,

G = H - TS, tem-se:

dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT

Se o processo é irreversível: $dU = \delta q_{irrev} + \delta w_{irrev}$

Lembrando também que

Equação 12 $$TdS = \delta q_{rev}$$

e que,

Equação 13 $$\delta w = -PdV + \delta w'$$ [3]

e, tratando-se de processo a P e T constantes, dG torna-se:

Equação 14 $$dG = -\delta q' + \delta w'$$

---

[2] $\Delta U = Q_{REV} + w_{REV} = Q_{IRREV} + w_{IRREV} \Rightarrow Q_{REV} - Q_{IRREV} = w_{IRREV} - w_{REV}$. Como trabalho realizado pelo sistema é negativo e, a quantidade de trabalho reversível é máxima, tem-se que a diferença w_{IRREV} - w_{REV} é um número positivo. Como está diferença de entre trabalhos também é uma diferença entre calores Q, o resultado é chamado de Q', calor não compensado, ou degradação do sistema (entende-se a palavra degradação como a perda de capacidade do sistema em realizar trabalho).

[3] w' são outras formas de trabalho que não a de expansão/compressão, por exemplo o trabalho elétrico.

Tem-se portanto, que dG num processo irreversível será um número negativo, pois -δq' é negativo e δw' também é negativo, uma vez que nos processos irreversíveis o sistema realiza trabalho.

Em resumo, o critério para irreverbilidade do processo a P e T constantes é ter-se:

Equação 15 $$dG_{P,T} < 0$$

Equilíbrio para sistemas abertos

Para sistemas abertos ou que sofrem variação da composição química a função energia Livre de Gibbs torna-se função da composição química do sistema além a temperatura e pressão:

Equação 16 $$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2,...} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2,...} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,ni\neq n1} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,ni\neq n2} dn_2 + ...$$

onde as derivadas parciais em função da composição química são os potenciais químicos dos respectivos componentes.

Equação 17 $$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + ...$$

Para reações que se processam a P e T constantes tem-se que:

Equação 18 $$dG = \Sigma \mu_i dn_i$$

Como no equilíbrio, $dG_{T,P} = 0$, então:

Equação 19 $$(\Sigma \mu_i dn_i)_{T,P} = 0$$

Equação de Nernst

Neste ponto, pode-se fazer a aplicação do critério de equilíbrio dG = 0 para a reação de eletrodo e deduzir a Equação de Nernst.

A forma geral das reações de eletrodo pode ser representada através da *forma geral da reação parcial de redução*, dada por:

Equação 20 $$aA + bB + \ldots + ze^- = cC + dD + \ldots$$

Onde, a, b, … representam os coeficientes estequiométricos das espécies oxidadas, A, B, … e c, d, … representam os coeficientes estequiométricos das espécies reduzidas, C, D, … .

Como no equilíbrio:

Equação 19 $$(\Sigma\mu_i dn_i)_{T,P} = 0$$

tem-se que a integração[4] desta equação para o caso da reação da Equação 20 fornece:

Equação 21 $$c\mu_C + d\mu_D + ... - a\mu_A - b\mu_B - ... - z\mu_e = 0$$

A partir daqui, o desenvolvimento da Equação de Nernst fica mais fácil considerando-se um exemplo (como faz West, p.55-56 em *Basic Corrosion and Oxidation*).

Seja então por exemplo, a reação:

Equação 22 $$Fe^{+2}_{(aq)} + 2e^- = Fe_{(s)}$$

as parcelas da Equação 21 apresentarão os seguintes valores:

$c\mu_C = 1.\mu_{Fe} = \mu^o_{Fe} + RT\ln a_{Fe}$

$a\mu_A = 1.\mu_{Fe+2} = \mu^o_{Fe+2} + RT\ln h_{Fe+2} + 2F\varphi^s$,

onde, φ^s é o potencial elétrico do meio onde se encontra a carga, neste caso, é o potencial elétrico da solução, onde se encontra o íon Fe^{+2}. Por sua vez, +2F é a carga de 1 mol[5] de Fe^{+2};

e,

$z\mu_e = 2.\mu_e = 2\mu^o_e - 2F\varphi^{Fe}$, (considerando $a_{e-} = 1$),

onde, φ^{Fe} é o potencial elétrico do meio onde se encontra a carga, neste caso, é o potencial elétrico do metal ferro sólido (superfície do $Fe_{(S)}$) e, a carga de 1 mol de elétrons é -F, portanto, neste caso, -2F.

Tem-se então que:

Equação 23 $$\mu_{Fe} - \mu_{Fe+2} - 2\mu_e = 0$$

---

[4] Fazendo-se o balanço de massa para a reação química, entende-se os respectivos sinais positivos e negativos que aparecem no resultado desta integração.

[5] $F = N_0.e$ = carga de um mol de elétrons (N_0 = um mol e **e** é a carga de um elétron).

Ou seja:

$$\mu^o_{Fe} + RTlna_{Fe} -(\mu^o_{Fe+2} + RTlnh_{Fe+2} +2F\varphi^s) - (2\mu^o_e -2F\varphi^{Fe}) = 0,$$

$$2F(\varphi^{Fe} - \varphi^s) + (\mu^o_{Fe} - \mu^o_{Fe+2} - 2\mu^o_e) - RTlnh_{Fe+2} + RTlna_{Fe} = 0$$

$$2F(\varphi^{Fe} - \varphi^s) + \Delta G^o - RTlnh_{Fe+2} + RTlna_{Fe} = 0$$

Equação 24 $$\mathbf{2F(\varphi^{Fe} - \varphi^s) = -\Delta G^o + RTln(h_{Fe}{}^{+2}/a_{Fe})}$$ [6]

Esta é a *Equação de Nernst* que governa o equilíbrio de qualquer interface de eletrodo. Ela relaciona a diferença de potencial elétrico através da interface com a variação da energia livre padrão e uma relação entre as atividades dos componentes.

Nota-se que quando todos os componentes estão no *estado padrão*, os valores de atividades são unitários[7] , e então, tem-se:

Equação 25 $$\mathbf{2F(\varphi^{Fe} - \varphi^s)^o = -\Delta G^o}$$

A diferença de potenciais $(\varphi^{Fe} - \varphi^s)^o$ é chamada de *potencial de eletrodo de equilíbrio padrão, ou simplesmente, potencial de eletrodo padrão.* Escrito nesta forma, ele representa o potencial para a redução.

Esta diferença de potenciais $(\varphi^{Fe} - \varphi^s)^o$ é indicada por: $E_{rev,Fe+2/Fe}$. Como no caso, trata-se de condições padrão, tem-se o *potencial de eletrodo padrão*: $E^o_{rev,Fe+2/Fe}$.

Genericamente:

Equação 26 $$\mathbf{zFE^0_{rev} = -\Delta G^o}$$

Vale portanto, a expressão:

Equação 27 $$E^o = -\frac{\Delta G^o}{zF}$$

Voltando à equação à Equação de Nernst:

---

[6] Note que ΔG^o é a variação de energia livre padrão para a reação de redução, que é a reação a partir da qual toda a dedução foi realizada.

[7] Isto ocorre quando A, B,... são puros, o que origina atividade raoultiana unitária; e no caso dos íons dissolvidos, A^{+z}, B^{+y},..., suas atividades não podem ser determinadas sem que se façam algumas considerações. Em corrosão, é comum substituir-se as atividades iônicas pela respectiva concentração molar, então, neste caso, o estado padrão dos íons dissolvidos corresponde à concentração 1 M, o que gera atividade henriana unitária.

Equação 28 $2F(\varphi^{Fe} - \varphi^{s}) = -\Delta G^{o} + RT\ln(h_{Fe}{}^{+2}/a_{Fe})$

Equação 29 $2FE_{rev,Fe+2/Fe} = -\Delta G^{o} + RT\ln(h_{Fe}{}^{+2}/a_{Fe})$

Ou:

Equação 30 $E_{rev,Fe+2/Fe} = -\Delta G^{o}/(2F) + [RT/(2F)]\ln(h_{Fe+2}/a_{Fe})$

Genericamente:

Equação 31 $$\mathbf{E_{rev} = E^{o} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{ox,i}^{\nu_{ox},i}}{a_{red,i}^{\nu_{red},i}}}$$ ***Equação de Nernst***

Esta última equação é a forma mais conhecida para a *Equação de Nernst*. Ela fornece o *potencial de equilíbrio de uma reação de eletrodo*.

<u>Aplicando a Equação de Nernst</u>

Alguns potenciais padrão de reações de eletrodo a 25ºC estão na Tabela 3.

Tabela 3. Potenciais padrão de reações de eletrodo a 25ºC

Eletrodo	E^{o} (V)
$Li^{+} + e = Li$	-3,045
$Na^{+} + e = Na$	-2,71
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2,34
$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,67
$Ti^{2+} + 2e = Ti$	-1,63
$Cr^{2+} + 2e = Cr$	-0,90
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,76
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,44
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,257
$\mathbf{2H^{+} + 2e = H_2}$	**0**
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,340
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^{-}$	0,401
$Ag^{+} + e = Ag$	0,799
$O_2 + 4H^{+} + 4e = 2H_2O$	1,22
$Au^{3+} + 3e = Au$	1,52

Na Equação de Nernst, quando as substâncias são puras, a atividade raoultiana é unitária. Para a determinação das atividades dos íons dissolvidos é necessário que se façam algumas considerações. Em corrosão é comum substituir as atividades pelas suas respectivas concentrações. Podem-se fazer aqui alguns comentários:

- substâncias diluídas obedecem a Lei de Henry, ou seja, tem o coeficiente de atividade raoultiana constante e seu valor torna-se: $a_i = \gamma^o_i.x_i$, onde x_i é a concentração em fração molar da substância i;
- mudando-se a escala de atividade para escala de atividade henryana na escala de concentração de fração molar, então, sendo válida a lei de Henry, a atividade torna-se a própria concentração em fração molar, ou seja, $a'_i = x_i$, pois neste caso, o coeficiente de atividade henryana $\gamma'_i = 1$;
- substituindo-se a atividade pela concentração, a relação recebe o nome de *constante de equilíbrio aparente*, em alguns casos, esta relação entre as concentrações é igual a própria constante de equilíbrio, como é no presente caso;
- dependendo do cálculo que se deseja realizar algum cuidado é necessário. Lembra-se aqui, que o valor de ΔG e/ou ΔG^o é função das escalas de atividades escolhidas para cada reagente e produto.

Assim, para o eletrodo da reação do zinco, Equação 2, obtém-se:

Equação 32

$$\mathbf{E_{rev} = E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln c_{Zn^{2+}}}$$

Sendo,

R = 8,621 x 10^{-5} eV/K[8],
T = 25ºC = 298 K,
1*F* (= 96485 C) = 1 eV/V
e
ln x = 2,303 log x,

tem-se:

Equação 33

$$\mathbf{2{,}303 \frac{RT}{F} = 0{,}059}$$

Então:

Equação 34

$$\mathbf{E_{rev} = -0{,}76 + \frac{0{,}059}{2} \log c_{Zn^{2+}}}$$

[8] R = (1,98722 cal/K.mol)/(3,827x10^{-20}cal/eV x 6,023x10^{23}) = 8,621x10^{-5} eV/K. Dados do *Apêndice do livro:* ***Física,*** *de Halliday e Resnick, parte II.*

Exercícios:

1. Sabendo que $E^o_{Fe+2/Fe}$ = -0,440 V e $E^o_{Fe+3/Fe+2}$ = +0,771 V, determine o valor de $E^o_{Fe+3/Fe}$.

2. Determine o potencial de eletrodo de equilíbrio para o eletrodo Fe^{+2} + 2e = Fe quando o Fe está imerso em 0,01M $FeCl_2$, nas temperaturas de 0°C e 70°C.

3. Determine o $E_{Fe+2/Fe}$ em água destilada.

4. Calcule o potencial de equilíbrio para o eletrodo Zn^{+2}/Zn, na temperatura ambiente, em água pura. Dado: E° = -0,76 V.

5. Calcule o potencial de equilíbrio para o eletrodo Cu^{+2}/Cu, na temperatura ambiente, em 0,1M $CuSO_4$. Dado: E° = +0,34 V.

6. Calcule o potencial de equilíbrio para o eletrodo O_2/OH^-, numa solução aquosa de pH = 2. E° = 0,401 V. A reação deste eletrodo é $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$.

7. Calcule o potencial de equilíbrio para o eletrodo H^+/H_2, numa solução aquosa de pH = 7. E° = 0 V. A reação deste eletrodo é $H^+ + e = 1/2H_2$.

---

[1] WEST, John M. *Basic corrosion and oxidation.* New York : John Wiley & Sons, 2. ed., 1986, p.62.
[2] ANTROPOV, L. *Theoretical Electrochemistry*. Moscow : Mir Publishers, 1972, p.170.
[3] WEST, John M. *Basic corrosion and oxidation.* New York : John Wiley & Sons, 2. ed., 1986, p.97.