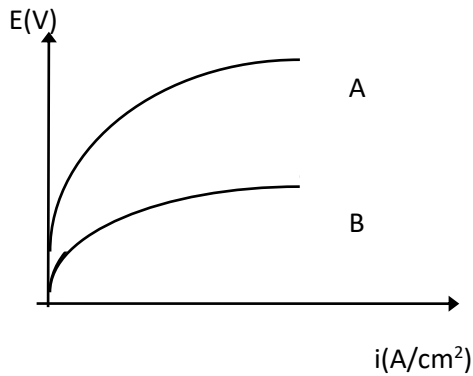


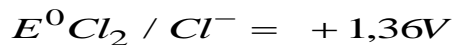
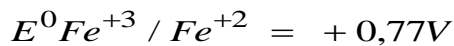
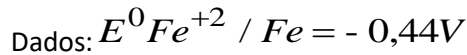
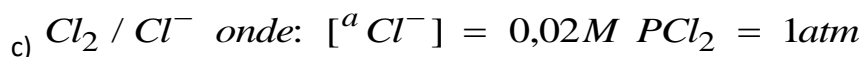
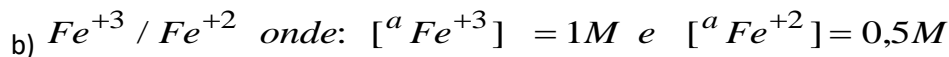
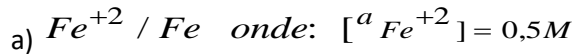
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PMT 3405 – Corrosão e Proteção dos Materiais
Prof. Dr. Hercílio G. de Melo
Primeira Lista de Exercícios

- 1 – Explique quais as forças motrizes envolvidas nos fenômenos observados durante cada etapa da experiência com a gota salina.
- 2 – Descreva brevemente a evolução dos diferentes modelos propostos para a dupla camada elétrica.
- 3 – Qual a influência do potencial interfacial no estabelecimento do equilíbrio eletroquímico através de uma interface na qual pode ocorrer a passagem de cargas. **Sugestão: como apresentado na aula, parta do princípio de que as energias livres químicas (ΔG) do reagente e do produto envolvidos na reação de oxirredução são diferentes no início do período de exposição.**
- 4 – Discuta a veracidade da seguinte afirmação: um eletrodo com determinado potencial de equilíbrio, certamente, apresentará uma maior densidade de corrente de troca que um outro eletrodo com potencial de equilíbrio inferior ao dele.
- 5 - Por que, para a medição do potencial de um eletrodo, é necessário utilizar um voltímetro de elevada impedância interna?
- 6 - Podemos afirmar que o potencial desenvolvido em um eletrodo será sempre o potencial de equilíbrio em qualquer situação? Por quê?
- 7 – Por que o potencial de um eletrodo é uma grandeza relativa? Cite dois eletrodos de referência.
- 8 – Pesquise o valor do potencial de equilíbrio dos principais eletrodos de referência em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Como o potencial de equilíbrio destes eletrodos podem ser alterados? Qual a reação de equilíbrio para cada um deles.
- 9 – O que é a densidade de corrente de troca? Como ela depende da energia de ativação de uma reação eletroquímica? É possível medir diretamente a densidade de corrente de troca de uma reação eletroquímica? Por quê?
- 10 – Descreva sucintamente o processo de polarização anódica de um eletrodo. Destaque as modificações que ocorrem no potencial interfacial e suas consequências sobre a reação eletroquímica interfacial.
- 11 – O que representa a densidade de corrente de troca (i_0)? Explique, utilizando a equação de Butler-Volmer, como o valor desta grandeza está associado à barreira de energia de ativação, e também sua influência nos processos de polarização do eletrodo.
- 12 – Considere dois eletrodos “A” e “B” para os quais $i_0(A) > i_0(B)$. Se polarizarmos estes eletrodos 200 mV acima de seu potencial de equilíbrio, qual deles apresentará maior densidade de corrente? Explique.
- 13 - A Figura 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.



14 – Deduza, a partir da equação de Butler-Volmer, a equação de Tafel para um eletrodo polarizado anodicamente 50 mV acima de seu potencial de equilíbrio.

15 - 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:



16 – Determine os potenciais de equilíbrio padrão para o Mg^{2+}/Mg , Fe^{2+}/Fe , Al^{3+}/Al e Ag^+/Ag , sabendo-se que as variações das energias livres padrão das correspondentes reações de oxidação são $-456,9$ kJ/mol, $-84,9$ kJ/mol, $-479,9$ kJ/mol e $+76,9$ kJ/mol, respectivamente.

17 – Calcule o potencial de equilíbrio para as seguintes situações (considere que a temperatura do sistema como sendo de $25^\circ C$, $R = 8,3147$ J/mol.K).

A) Eletrodo de ferro imerso em solução contendo 0,01 M de sulfato de ferro ($FeSO_4$) ($E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 V$);

B) Eletrodo de cobre imerso em solução contendo 1,5 M de íons cúpricos ($E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 V$);

C) Eletrodo de Pt imerso em solução contendo 0,01 M de íons Fe^{3+} e 0,5 M de íons Fe^{2+} ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = +0,763 V$);

D) Eletrodo de Fe imerso em água destilada.

18 – A partir da equação de Nernst determine a dependência do potencial de equilíbrio do eletrodo de hidrogênio (H^+/H_2) com o pH da solução e com a pressão de H_2 . **Dica:** $pH = -\log(a_{H^+})$.

19 – Calcule a pressão de hidrogênio necessária para que o potencial de equilíbrio de H^+/H_2 numa solução 0,1 M de $FeCl_2$ de pH = 8,5 seja igual ao potencial de equilíbrio do eletrodo de ferro.

20 – Verifique a possibilidade de corrosão para os seguintes sistemas:

- A) Ferro imerso em solução ácida (pH = 3) **ou** básica (pH = 11). A concentração de íons ferrosos em solução é de 0,5 M. (Considere que a solução está desaerada).
- B) Cobre imerso em solução aquosa com pH = 6. (Solução desaerada).
- C) Cobre imerso em solução aquosa aerada (contendo O₂) com pH = 6.
- D) Cobre imerso em solução aquosa desaerada, com pH 3, na presença de 0,5 M de íons Fe³⁺.

22 – O que diferencia o potencial de corrosão do potencial de equilíbrio?

23 – Explique o que é o potencial de corrosão. É possível medir diretamente a corrente de corrosão? Por quê?

24 – Discuta como a presença de inclusões mais nobres polariza um metal imerso em uma solução eletrolítica? Este material irá corroer se imerso em uma solução hipotética completamente livre de espécies que possam se reduzir?

25 – Use curvas de polarização para demonstrar como a polarização (aumento da dificuldade) e a despolarização (cinética mais fácil) da curva anódica afetam o potencial e a corrente de corrosão. Qual das duas situações é mais conveniente para um material que deve ser utilizado em meio corrosivo.

26 – Em um ensaio de corrosão realizado com corpos de prova de Zn verificaram-se os seguintes resultados de perda de massa: 1,035 g; 1,060 g; 1,010 g e 1,085 g. O tempo de imersão utilizado no ensaio foi de 1 dia, e a área exposta à solução foi de 4 cm². Determine a velocidade de corrosão do Zn em mdd, em termos de perda de espessura (mppy e mpy) e sob a forma de densidade de corrente. **Dados:** $\rho_{Zn} = 7140 \text{ kg/m}^3$; massa atômica do Zn = 63 g/mol; n^o de oxidação mais comum +2, 1 F = 96500 C. **Dica:** para o cálculo da perda de massa utilize a média dos quatro valores.

27 – Considere que um eletrodo de Zn se encontra imerso em solução aquosa desaerada (pH = 5) contendo 10⁻³ M de íons Zn²⁺. Para este sistema esboce as curvas de polarização anódica e catódica, em um mesmo gráfico. Determine a velocidade de potencial de corrosão graficamente e utilizando as curvas de Tafel. Transforme a velocidade de corrosão calculada em perda de espessura (mppy). **Sugestão:** Para facilitar a obtenção das curvas de polarização utilize um papel milimetrado.

Dados:

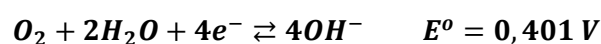
$$i_{o(\frac{Zn^{2+}}{Zn})} = 10^{-6} \text{ A/cm}^2; \quad i_{o(\frac{H^+}{H_2})} = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$$

Coefficientes de Tafel: para a reação anódica 0,3 V/década e para a reação catódica 0,4 V/década.

Dica: Lembrar que o coeficiente de Tafel catódico é SEMPRE negativo.

28 – Considere que um eletrodo de Ferro está imerso em uma solução básica (pH = 11) contendo íons Oxigênio. Sabendo que a concentração de íons Fe²⁺ em solução é de 0,3 M e que a densidade de corrente limite para a reação de redução do oxigênio é de 10⁻⁴ A/cm², determine a densidade de corrente de corrosão e o potencial de corrosão para o ferro neste sistema. Esquematize graficamente as curvas de polarização catódica e anódica para este sistema.

Dados:



$$i_{o(\frac{Fe^{2+}}{Fe})} = 10^{-7} \text{ A/cm}^2; \quad i_{o(\frac{H^+}{H_2})} = 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \quad i_{o(\frac{O_2}{OH^-})} = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$$

Coefficientes de Tafel: para a reação anódica 0,25 V/década e para a reação catódica de redução do hidrogênio 0,3 V/década e para a reação catódica de redução do oxigênio 0,25 V/década.

29 – Uma amostra de Cádmiu é imersa em soluções desaeradas de diferentes pHs a 25^o C.

- A) Determine o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão para uma solução de pH = 0;
B) Idem para uma solução de pH = 4;
C) Qual deverá ser o pH da solução para que não ocorra a corrosão do cádmio?

Para a resolução do item (B) considere a seguinte relação entre as densidades de corrente de troca e as atividades:

$$\frac{i_o}{i'_o} = \left(\frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}} \right)^\beta$$

Dados:

Cd^{2+}/Cd : $i_o = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ para $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$, $b_a = 59 \text{ mV/década}$;

H^+/H_2 : $i_o = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ sobre Cd para pH = 0; $b_c = -118 \text{ mV/década}$.

30 – Esquematize uma curva de polarização anódica para um metal passivo indicando todas as suas regiões características.

31 – Defina potencial de pites. Considerando que as condições do eletrólito influenciam no valor do potencial, o que você esperaria que ocorresse com o valor do potencial de pites à medida que a agressividade do meio aumenta.

32 – Em um diagrama de Pourbaix que tipo de equilíbrio correspondem as linhas verticais, as horizontais e as inclinadas, exemplifique pesquisando um diagrama disponível na literatura (**é possível encontrar tais diagramas em páginas da internet**). É possível prever velocidade de reação utilizando tais diagramas como base?