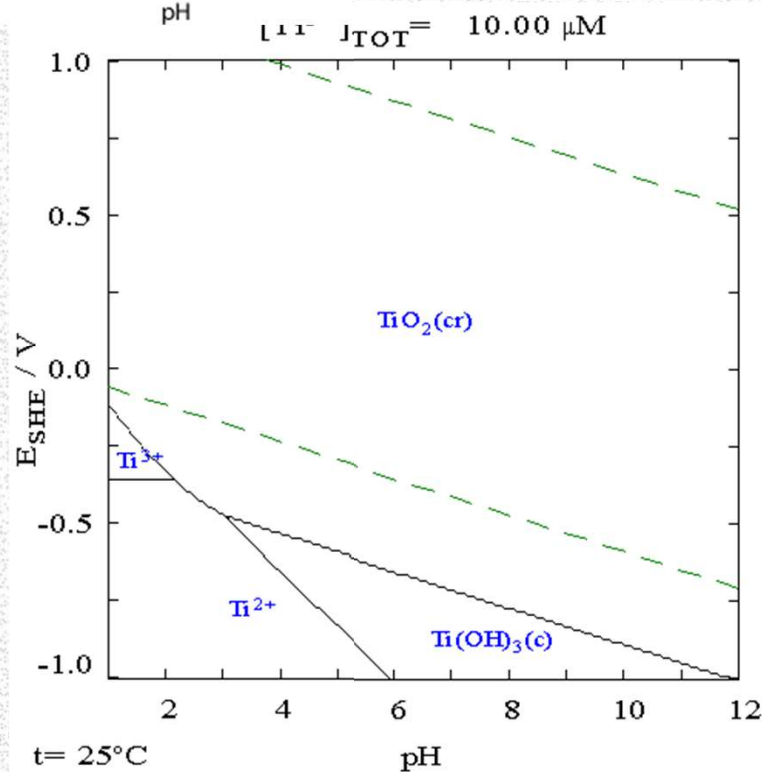
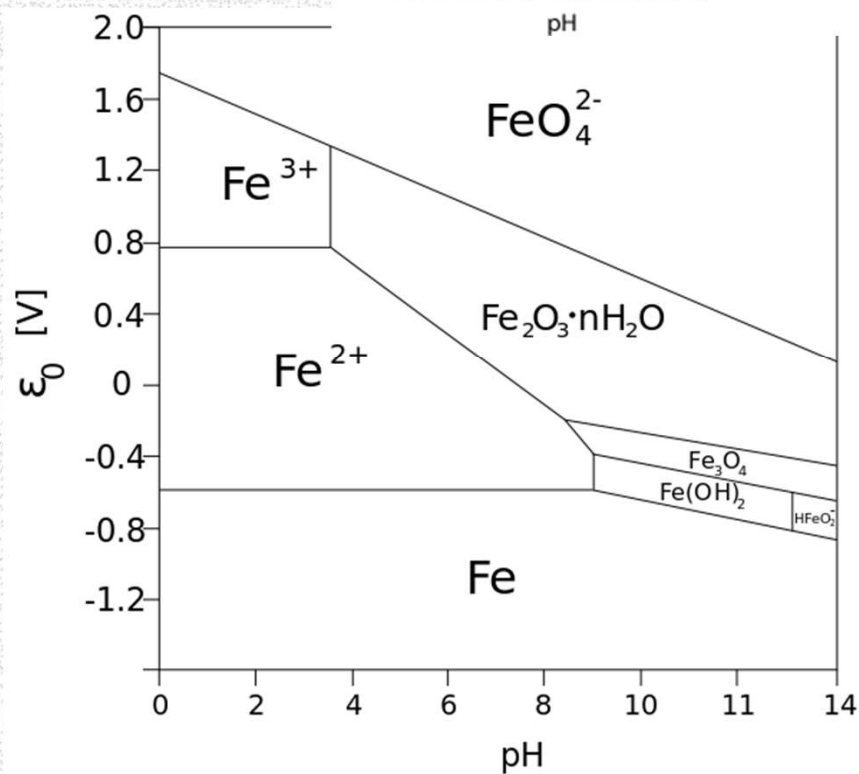
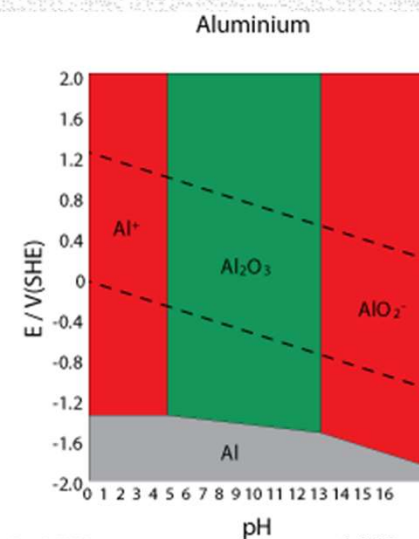
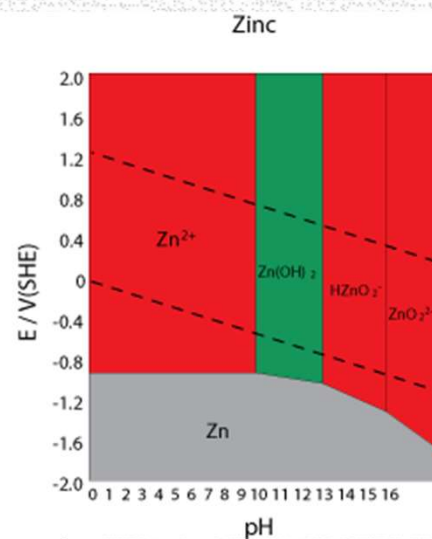
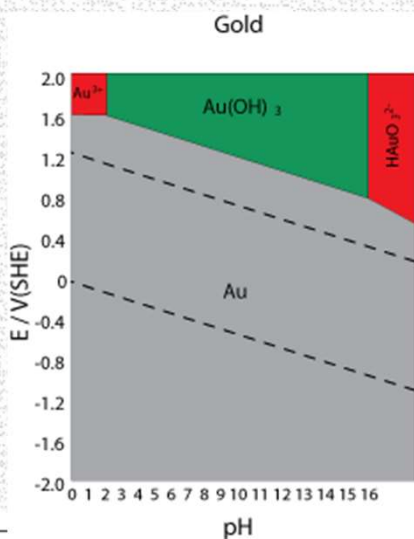
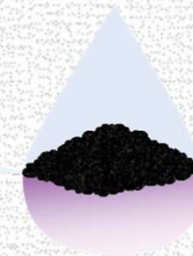


DIAGRAMA DE POURBAIX



Exemplos de Diagrama de Pourbaix



Programas para calcular Diagrama de Pourbaix



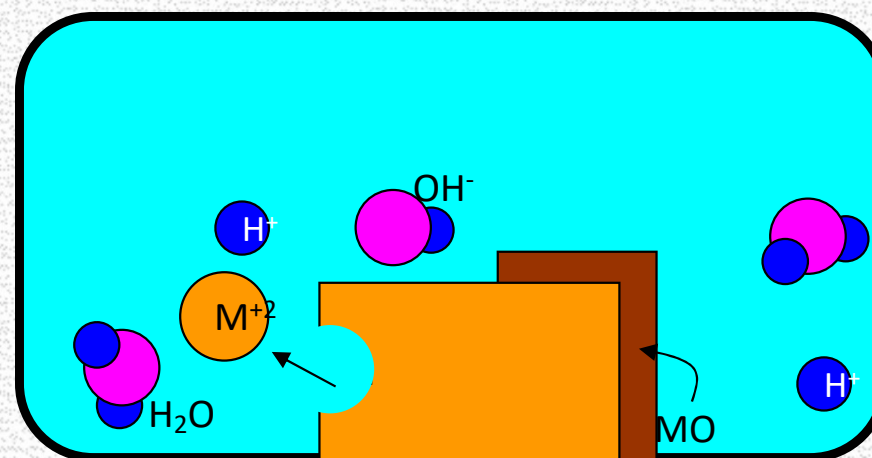
- Hidra – Medusa
- HSC
- FactSage

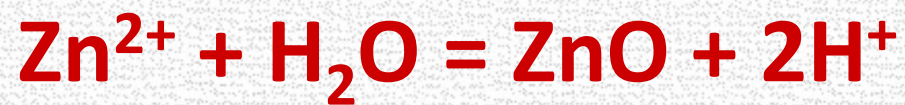
Desenvolvimento de um Diagrama de Pourbaix



Sistema Zn-H-O ou Zn-H₂O

- $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \underline{\text{ZnO}} + 2\text{H}^+$
- $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}^+$
- $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \underline{\text{Zn}}^0$
- $\text{ZnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \underline{\text{Zn}}^0 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \underline{\text{Zn}}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$





$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}]}$$



$$\text{pH}_1 = -\frac{1}{2} \log K_1 - \frac{1}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$



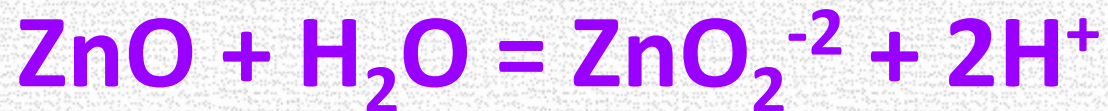
O pH é função da temperatura e da concentração de zinco na solução



$$pH_1 = -\frac{1}{2} \log K_1 - \frac{1}{2} \log [Zn^{2+}]$$

$$K_2 = [ZnO_2^{-2}] [H^+]^2$$

$$pH_2 = -\frac{1}{2} \log K_2 + \frac{1}{2} \log [ZnO_2^{-2}]$$



O pH é função da temperatura e da concentração de zinco na solução



$$pH_1 = -\frac{1}{2} \log K_1 - \frac{1}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$



$$pH_2 = -\frac{1}{2} \log K_2 + \frac{1}{2} \log [\text{ZnO}_2^{-2}]$$



No caso destas reações
é melhor usar a
equação do potencial
de eletrodo

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln K$$



$$pH_1 = -\frac{1}{2} \log K_1 - \frac{1}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$pH_2 = -\frac{1}{2} \log K_2 + \frac{1}{2} \log [\text{ZnO}_2^{-2}]$$

$$E_3 = E_3^0 + 2,3 \left(\frac{RT}{2F} \right) \log [\text{Zn}^{2+}]$$

O potencial é função da temperatura e da concentração de zinco na solução



$$pH_1 = -\frac{1}{2} \log K_1 - \frac{1}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$



$$pH_2 = -\frac{1}{2} \log K_2 + \frac{1}{2} \log [\text{ZnO}_2^{-2}]$$



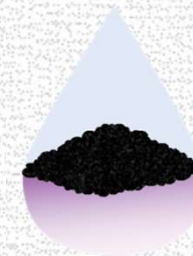
$$E_3 = E_3^0 + 2,3 \left(\frac{RT}{2F} \right) \log [\text{Zn}^{2+}]$$



$$E_4 = E_4^0 - 2,3 \text{ pH} \left(\frac{RT}{F} \right)$$



O potencial é função do pH e da temperatura



$$pH_1 = -\frac{1}{2} \log K_1 - \frac{1}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$



$$pH_2 = -\frac{1}{2} \log K_2 + \frac{1}{2} \log [\text{ZnO}_2^{-2}]$$



$$E_3 = E_3^0 + 2,3 \left(\frac{RT}{2F} \right) \log [\text{Zn}^{2+}]$$



$$E_4 = E_4^0 - 2,3 \text{ pH} \left(\frac{RT}{F} \right)$$

...e finalmente

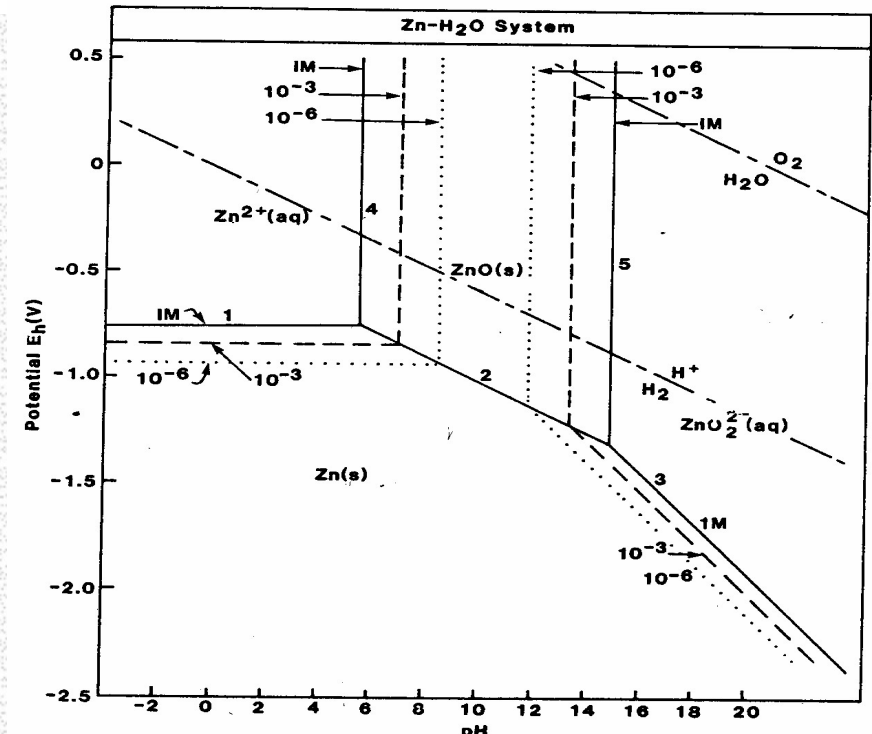
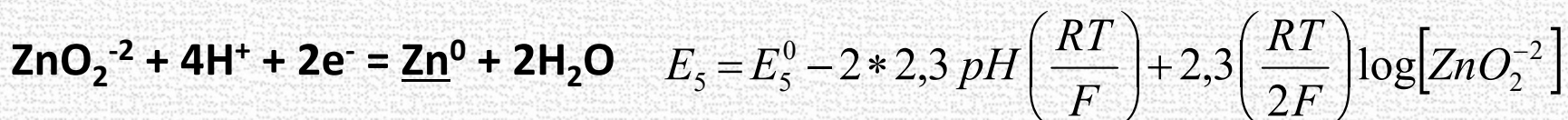
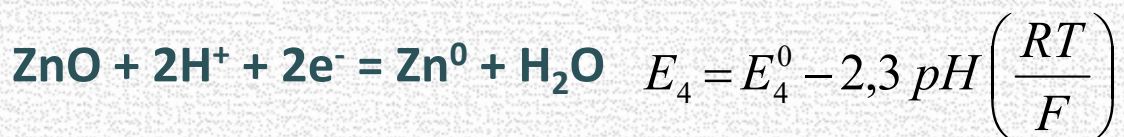
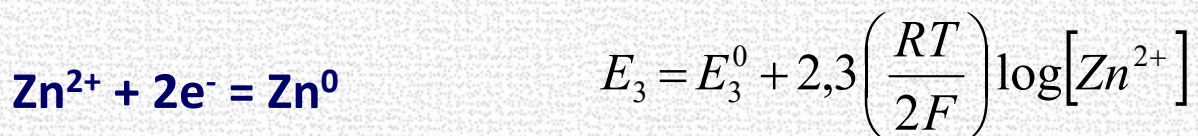


$$E_5 = E_5^0 - 2 * 2,3 \text{ pH} \left(\frac{RT}{F} \right) + 2,3 \left(\frac{RT}{2F} \right) \log [\text{ZnO}_2^{-2}]$$

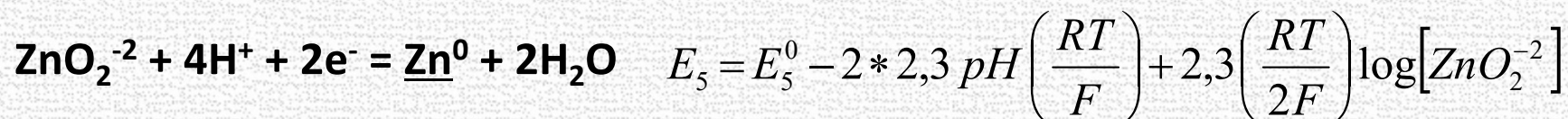
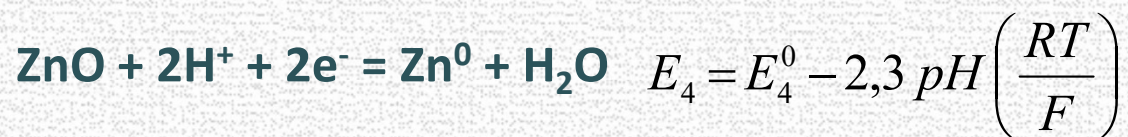
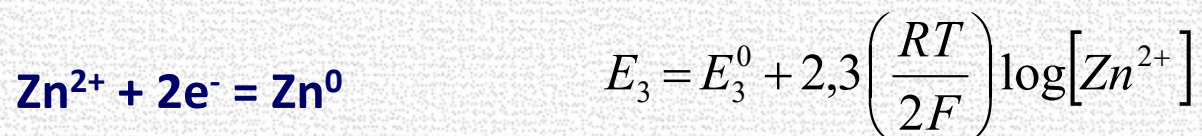
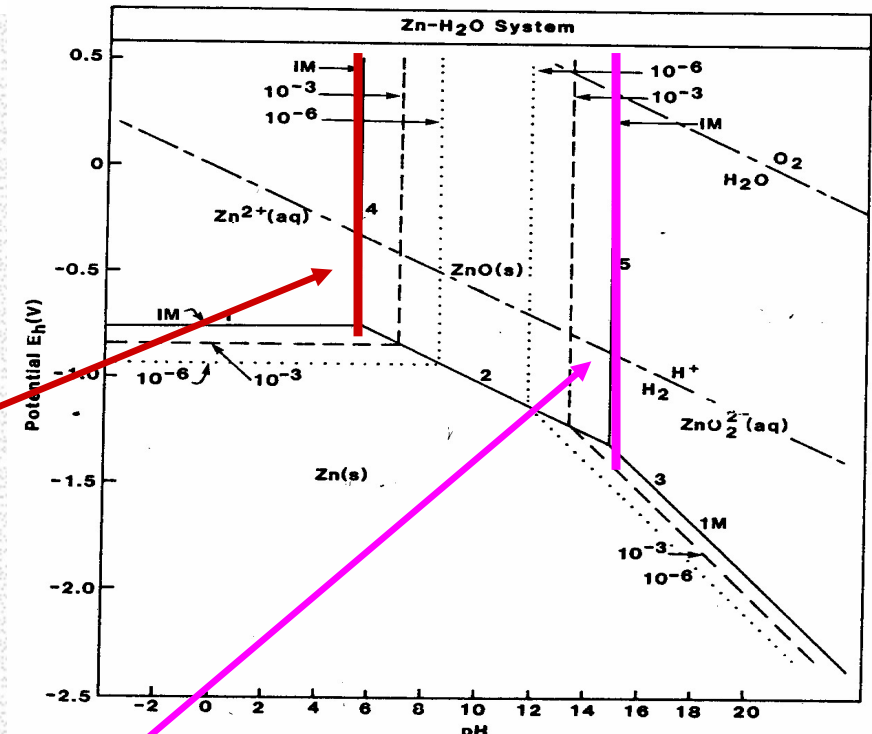
Neste caso, o potencial é função do pH,
da concentração do anion e da temperatura.

Portanto, para cada reação se obtém uma linha em um diagrama de Potencial(E) em função do pH.

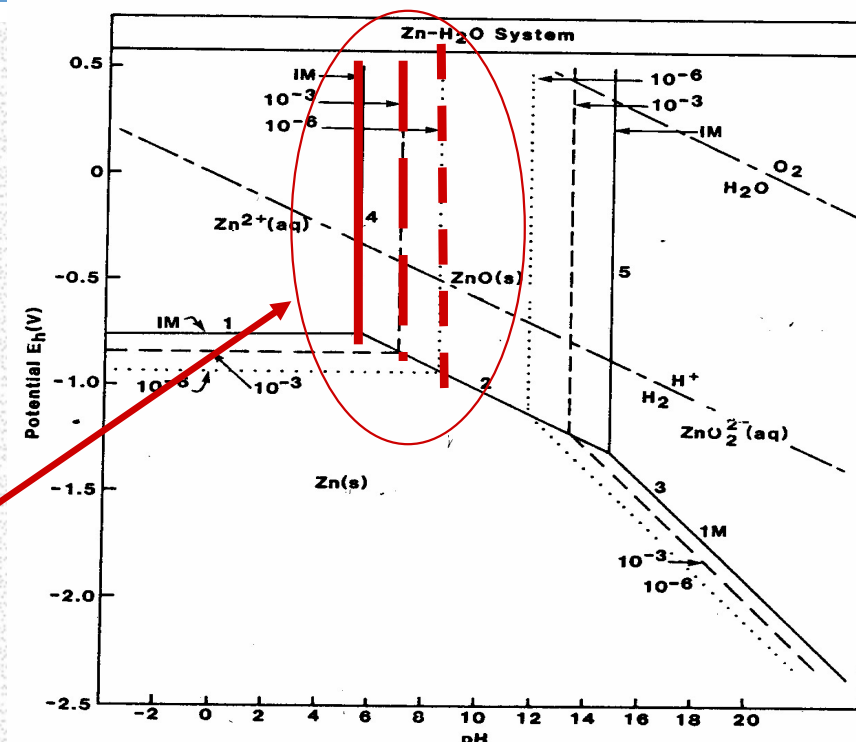
Este diagrama é chamado Diagrama de Pourbaix ou ainda EpH.



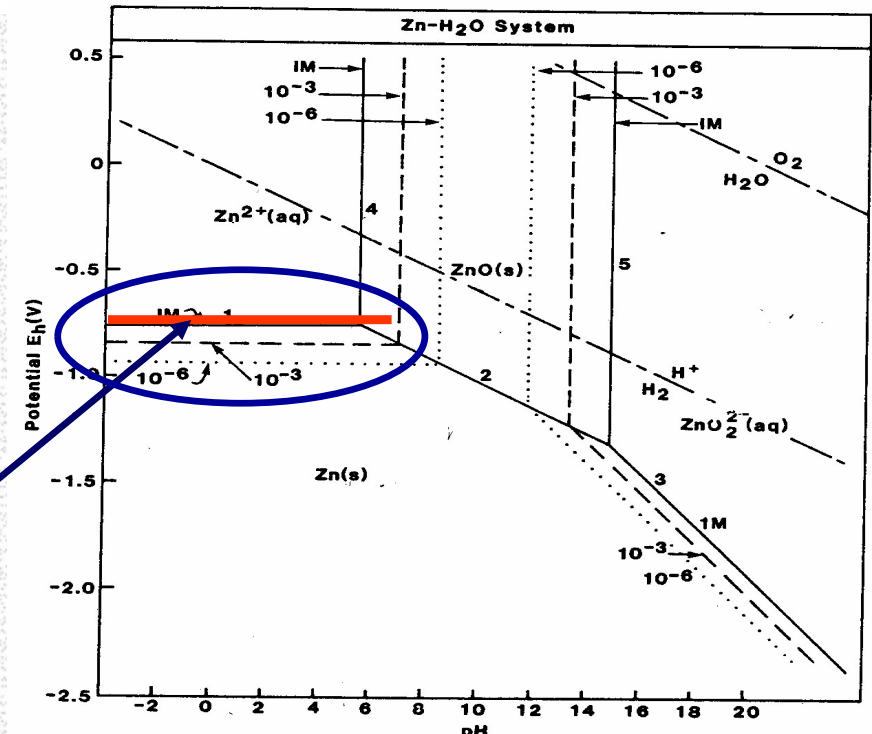
Como não existe correlação entre o potencial e o pH, a separação entre os campos é apenas uma linha vertical.



Todavia o pH é
função concentração.



No caso da reação 3:
o potencial não depende do
pH, mas depende da
concentração.



$$pH_1 = -\frac{1}{2} \log K_1 - \frac{1}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$



$$pH_2 = -\frac{1}{2} \log K_2 + \frac{1}{2} \log [\text{ZnO}_2^{2-}]$$



$$E_3 = E_3^0 + 2,3 \left(\frac{RT}{2F} \right) \log [\text{Zn}^{2+}]$$

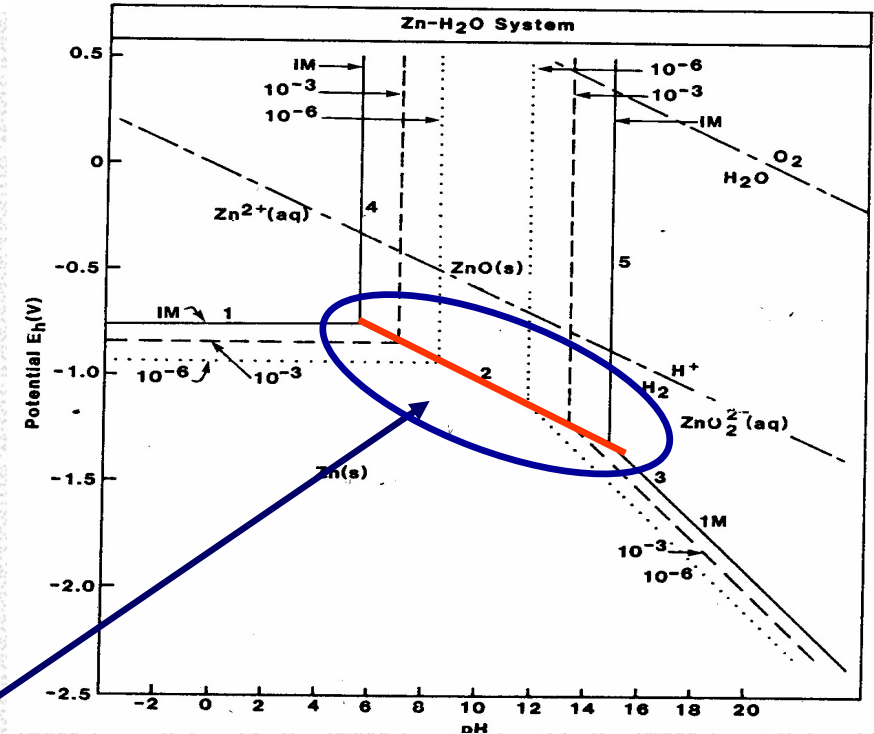


$$E_4 = E_4^0 - 2,3 \text{pH} \left(\frac{RT}{F} \right)$$



$$E_5 = E_5^0 - 2 * 2,3 \text{pH} \left(\frac{RT}{F} \right) + 2,3 \left(\frac{RT}{2F} \right) \log [\text{ZnO}_2^{2-}]$$

Para a reação 4:
o potencial varia com o
pH.



$$pH_1 = -\frac{1}{2} \log K_1 - \frac{1}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$



$$pH_2 = -\frac{1}{2} \log K_2 + \frac{1}{2} \log [\text{ZnO}_2^{-2}]$$



$$E_3 = E_3^0 + 2,3 \left(\frac{RT}{2F} \right) \log [\text{Zn}^{2+}]$$

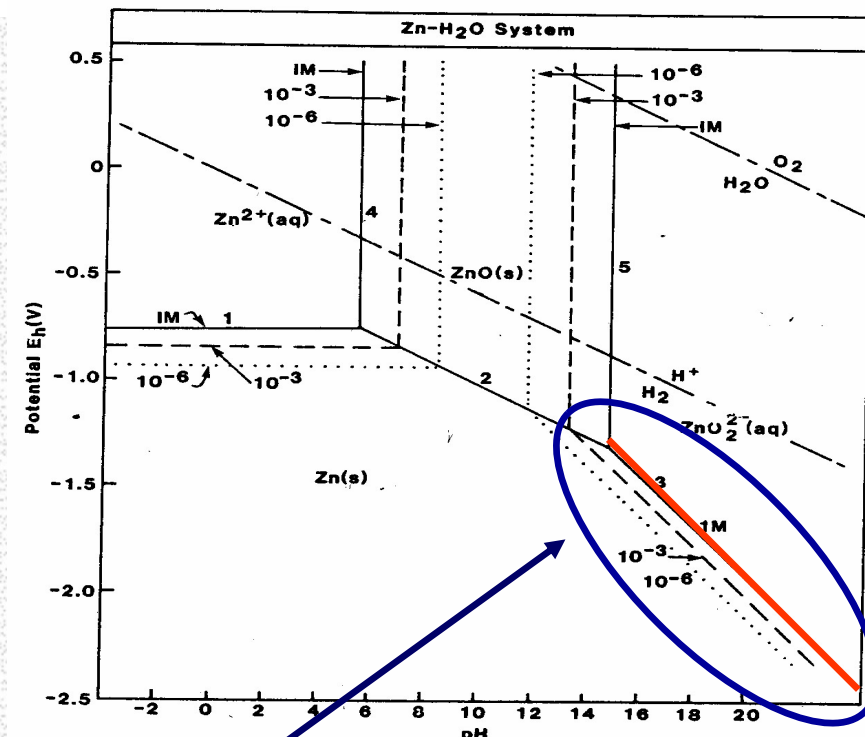


$$E_4 = E_4^0 - 2,3 \text{pH} \left(\frac{RT}{F} \right)$$



$$E_5 = E_5^0 - 2 * 2,3 \text{pH} \left(\frac{RT}{F} \right) + 2,3 \left(\frac{RT}{2F} \right) \log [\text{ZnO}_2^{-2}]$$

Para a reação 5:
o potencial varia com o pH e
com a concentração.



$$pH_1 = -\frac{1}{2} \log K_1 - \frac{1}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

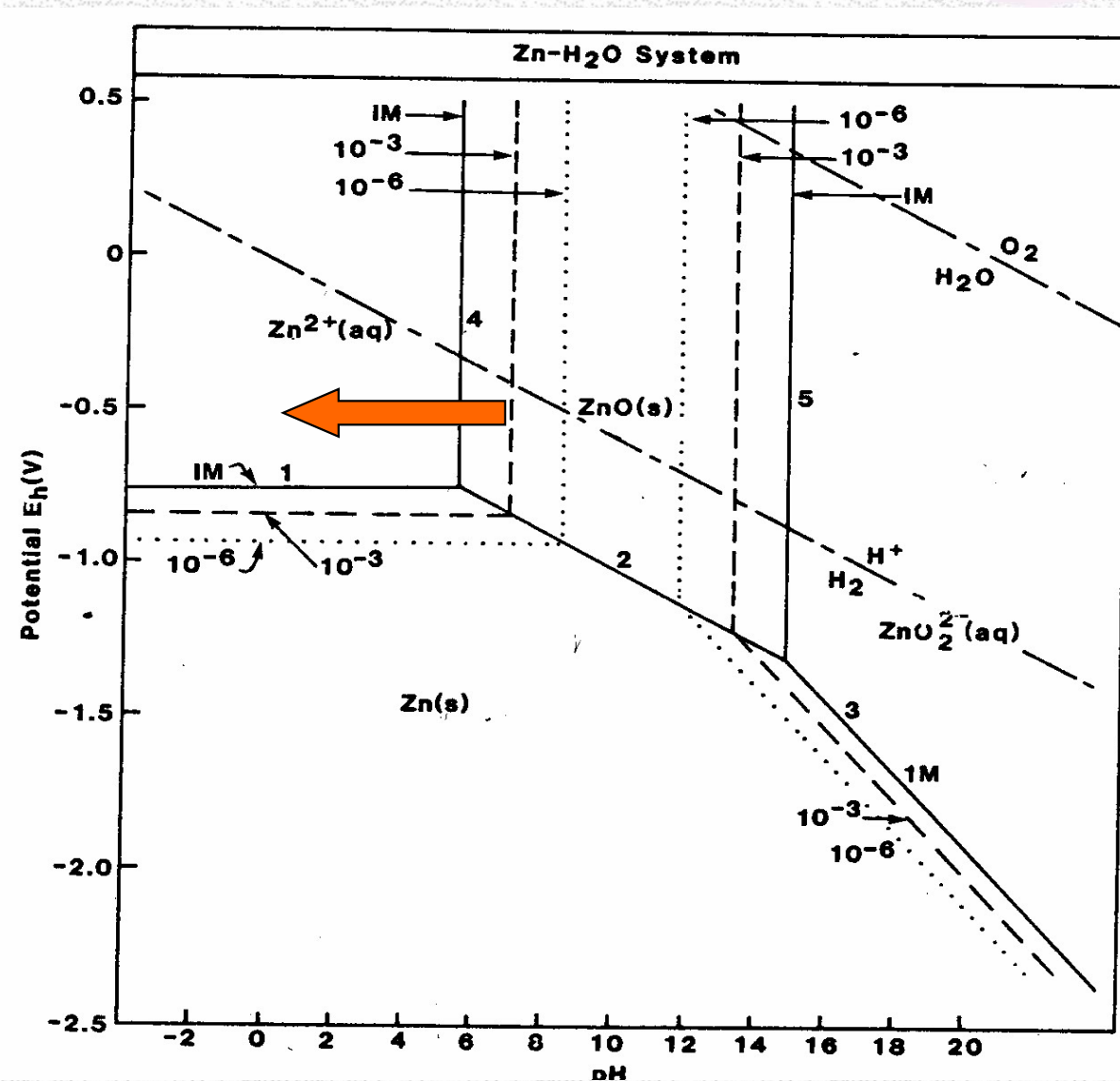
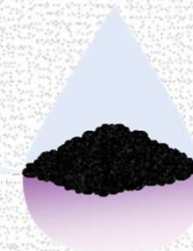
$$pH_2 = -\frac{1}{2} \log K_2 + \frac{1}{2} \log [\text{ZnO}_2^{-2}]$$

$$E_3 = E_3^0 + 2,3 \left(\frac{RT}{2F} \right) \log [\text{Zn}^{2+}]$$

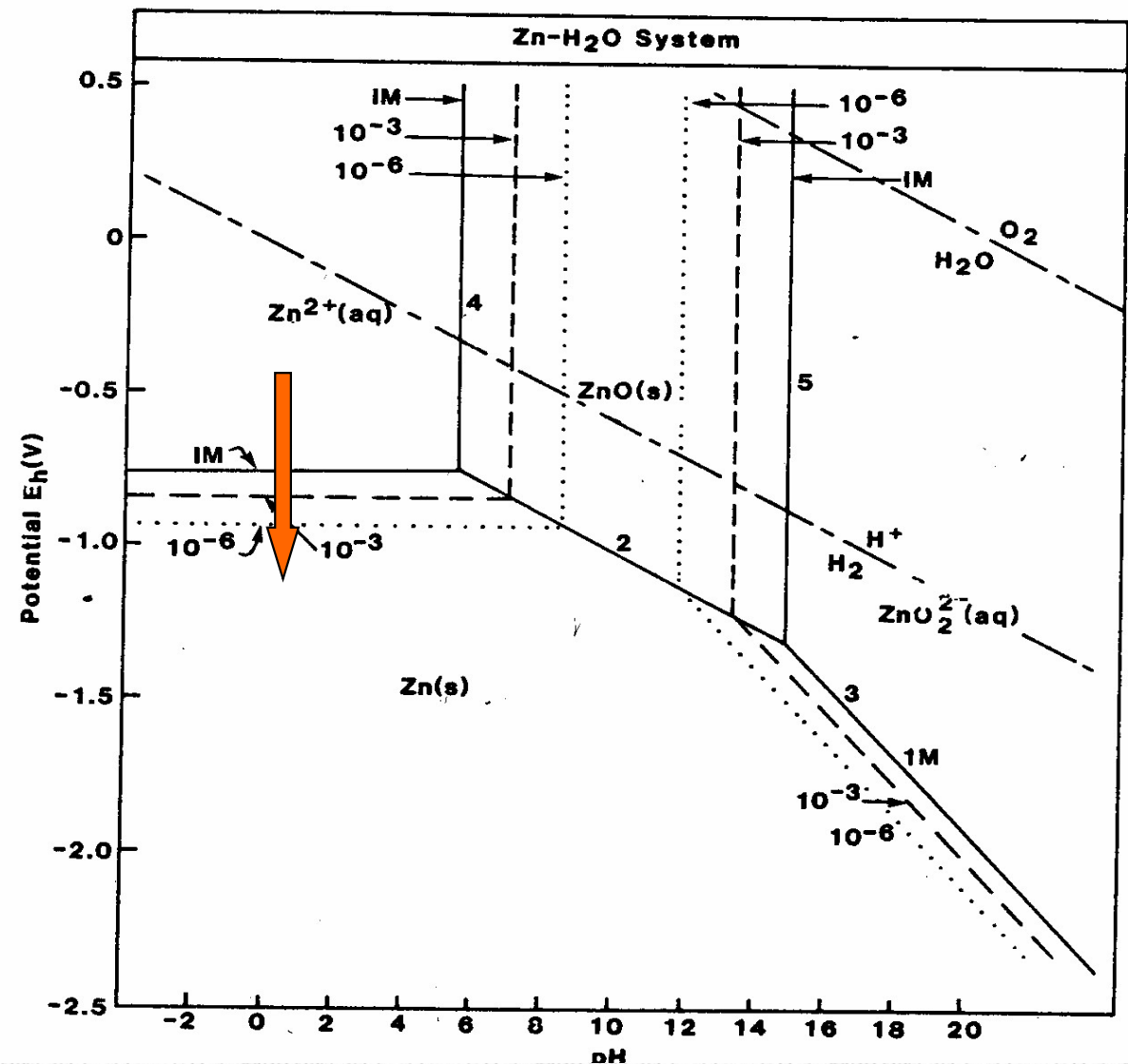
$$E_4 = E_4^0 - 2,3 \text{ pH} \left(\frac{RT}{F} \right)$$

$$E_5 = E_5^0 - 2 * 2,3 \text{ pH} \left(\frac{RT}{F} \right) + 2,3 \left(\frac{RT}{2F} \right) \log [\text{ZnO}_2^{-2}]$$

Como passar do campo de ZnO para Zn²⁺?



Como passar do campo de ZnO para Zn²⁺?



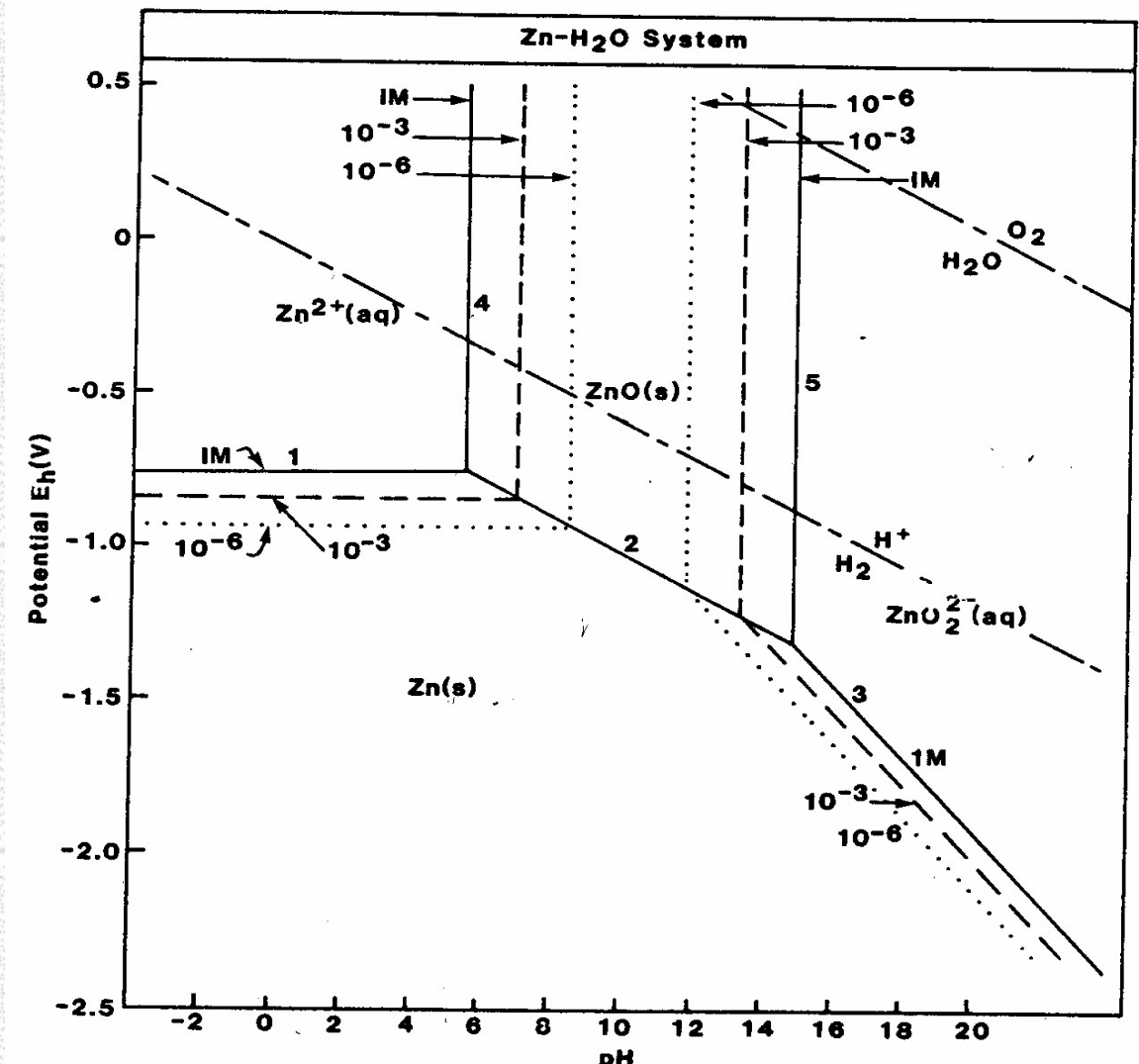
O movimento na vertical, ou seja, no potencial da solução é feito adicionando-se um componente que imponha o seu potencial de oxidação ou redução.



No caso, diminuir o potencial significa reduzir:



Portanto, abaixar o potencial significa reduzir e aumentar o potencial significa oxidar.



Agentes oxidantes – recebem elétrons

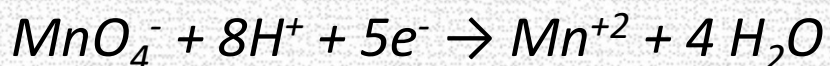


Oxidação



O agente oxidante recebe elétrons

Permanganato de Potássio (KMnO_4)

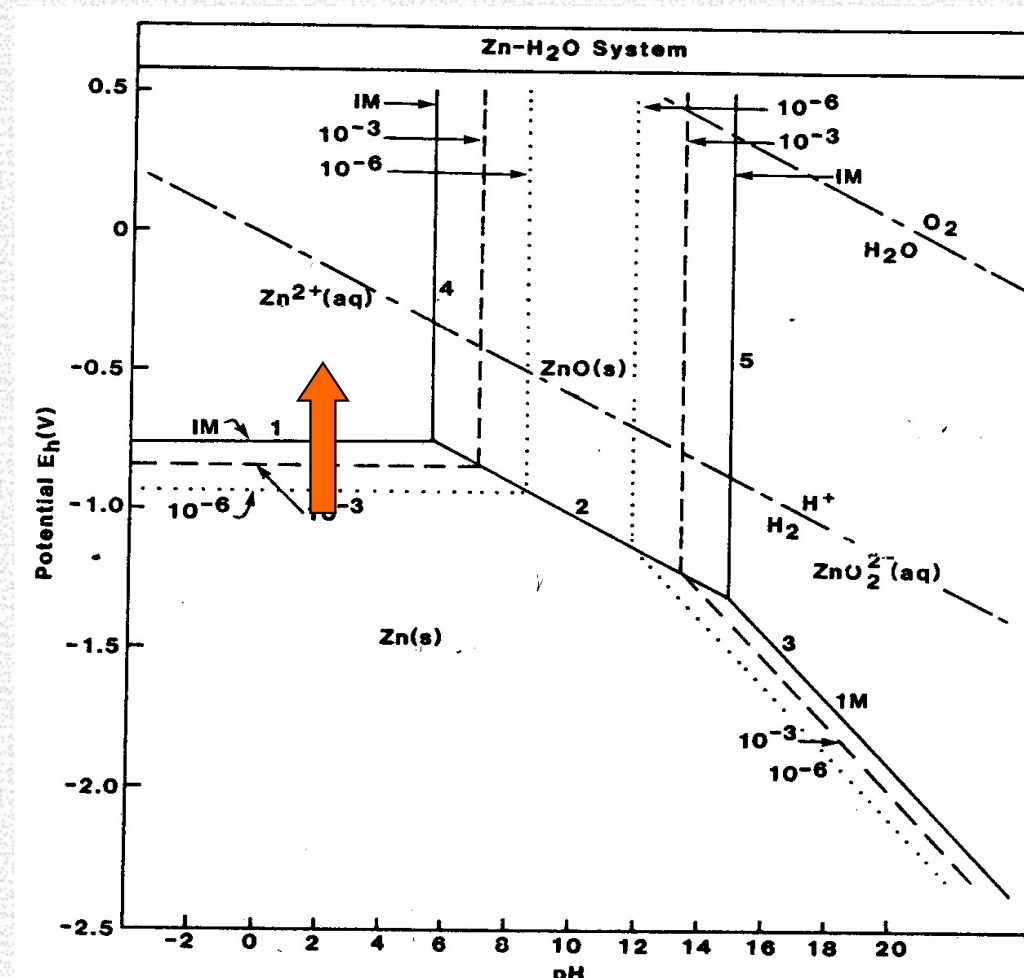


Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Nitratos e ácido nítrico

Halogênios Cl_2 , Br_2 , I_2

Minério de Mn ou MnO_2



Agentes redutores – fornecem elétrons

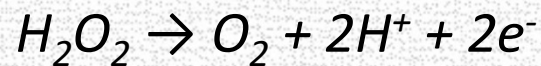


Redução



O agente redutor fornece elétrons

Peróxido de hidrogênio



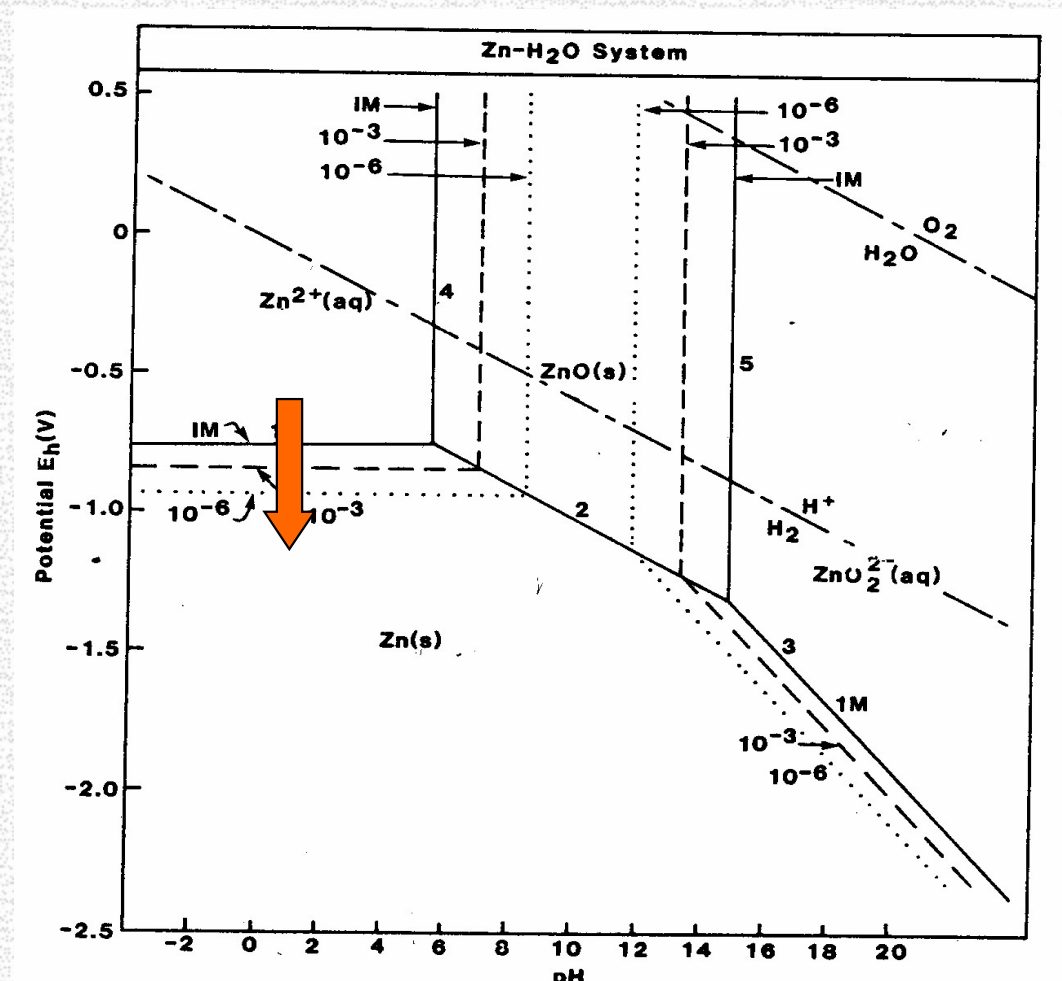
Metais Zn, Fe, Al

Cloreto de estanho (SnCl_2)

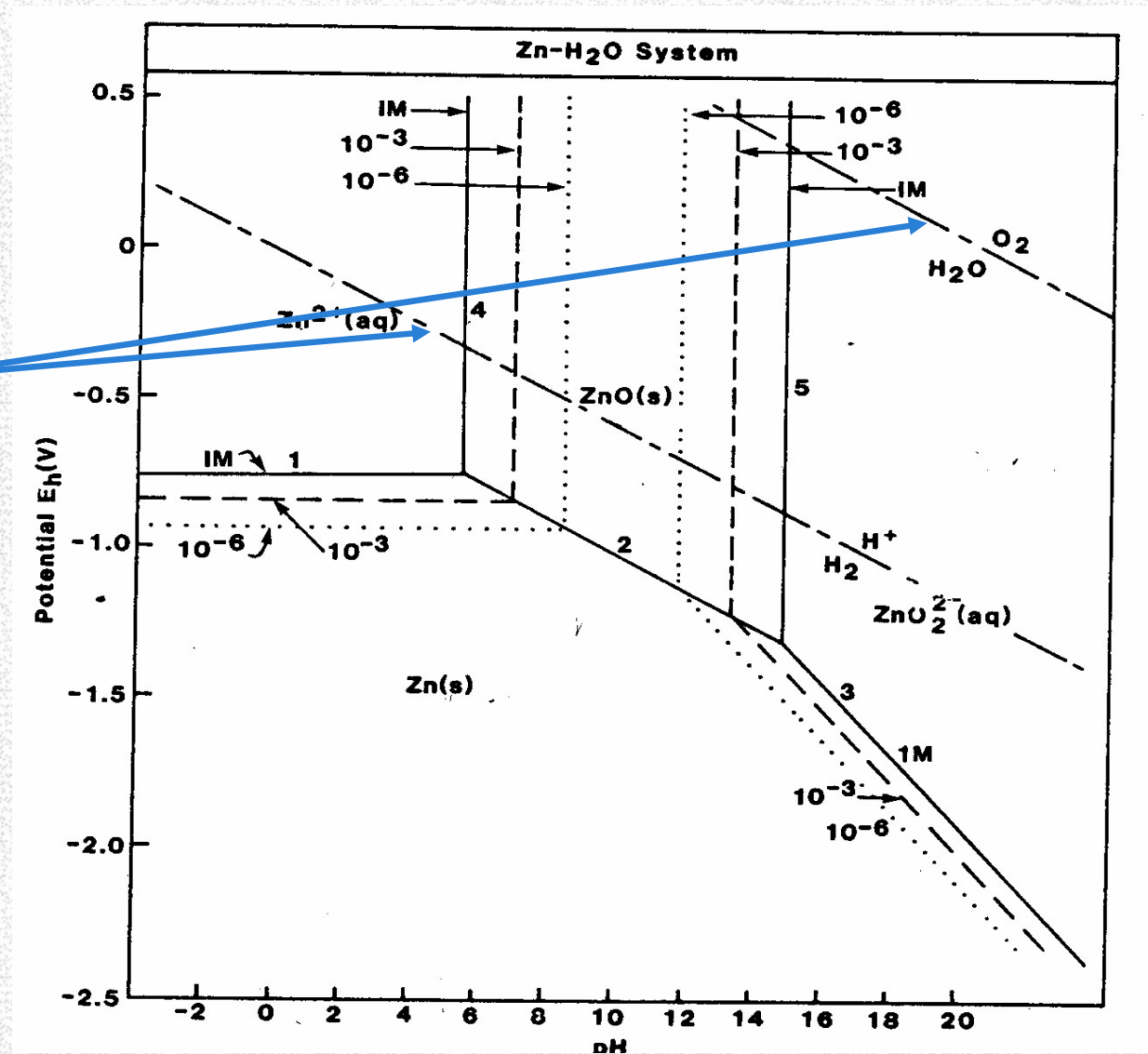
Acido Iodídrico (HI)

Sulfeto de hidrogênio (H_2S)

Ou através de eletrodos.



O que são as linhas tracejadas?



Correspondem às curvas catódica e anódica para a eletrólise da água.

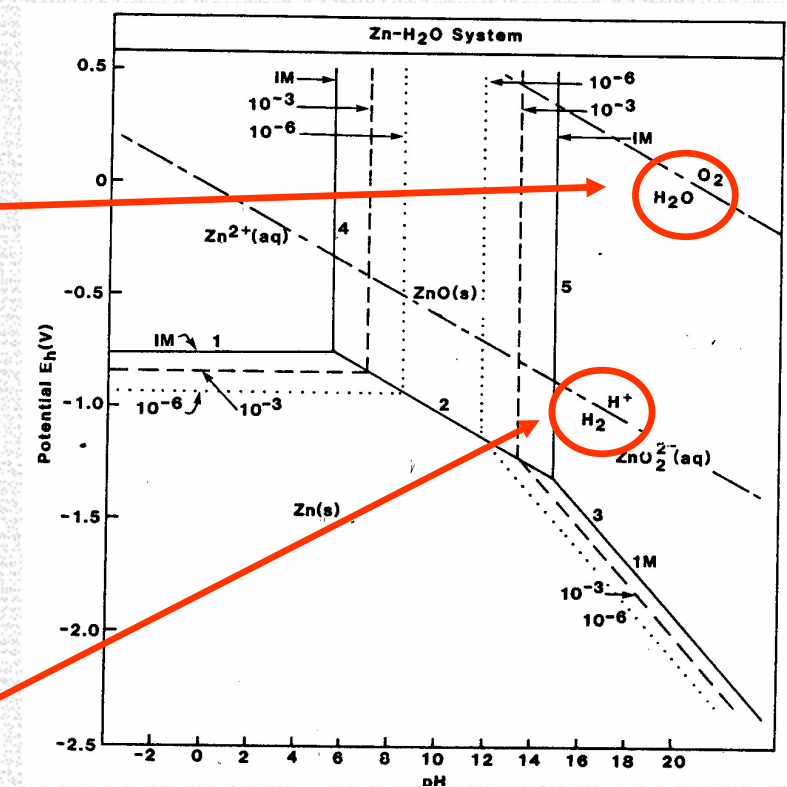


$$E_{\text{O}_2} = 1,23\text{V}$$

$$E_{\text{O}_2} = 1,23 + 0,059/4 [\log ((P_{\text{O}_2}) (a_{\text{H}^+})^4)]$$

$$= 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

$$P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$$

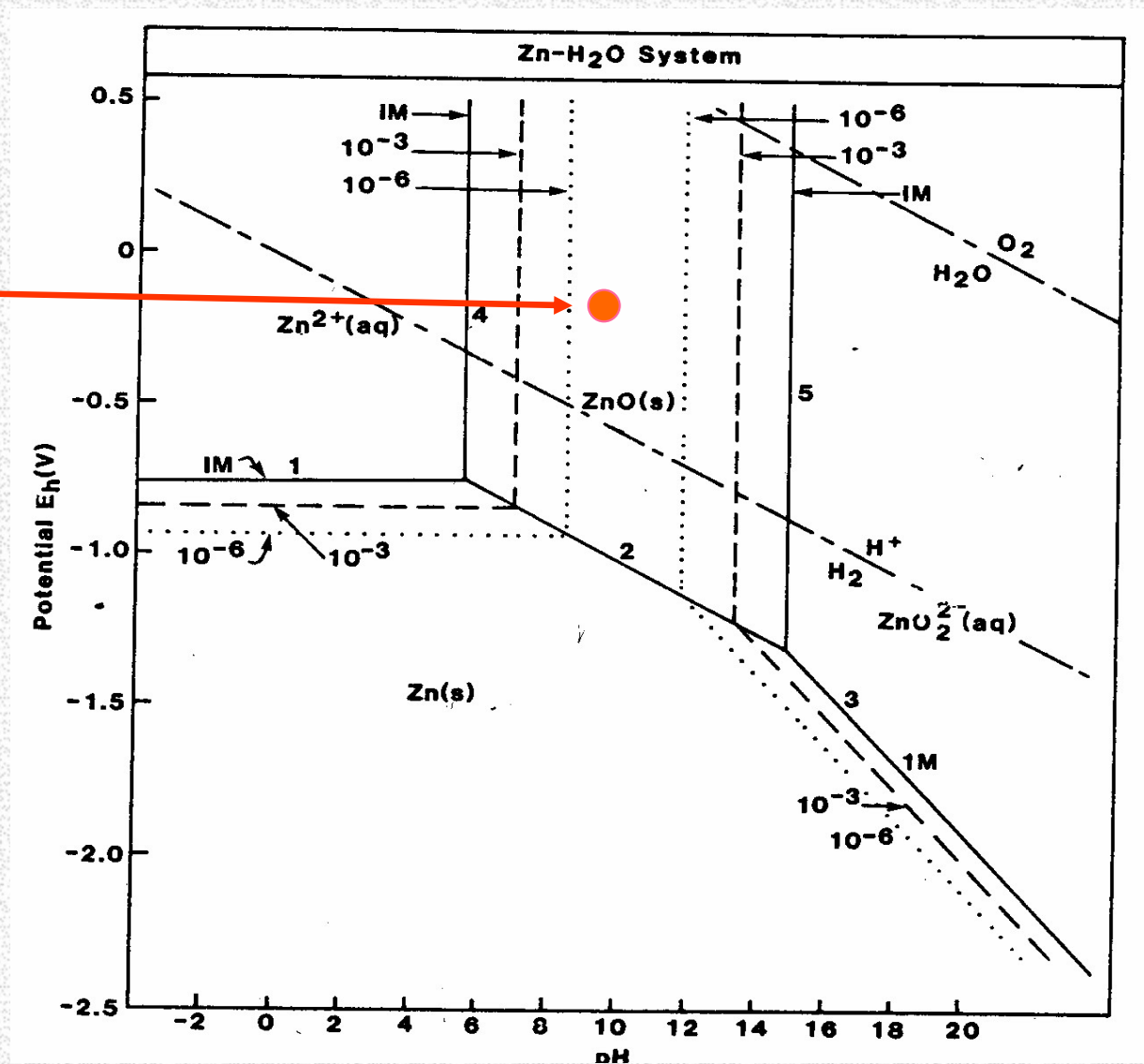


$$E_{\text{H}_2} = 0,00 - 0,059/2 [\log P_{\text{H}_2} - \log (a_{\text{H}^+})^2]$$

$$= 0,00 - 0,059 \text{ pH}$$

$$P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$$

No ponto indicado existe Zn^{2+} na solução?



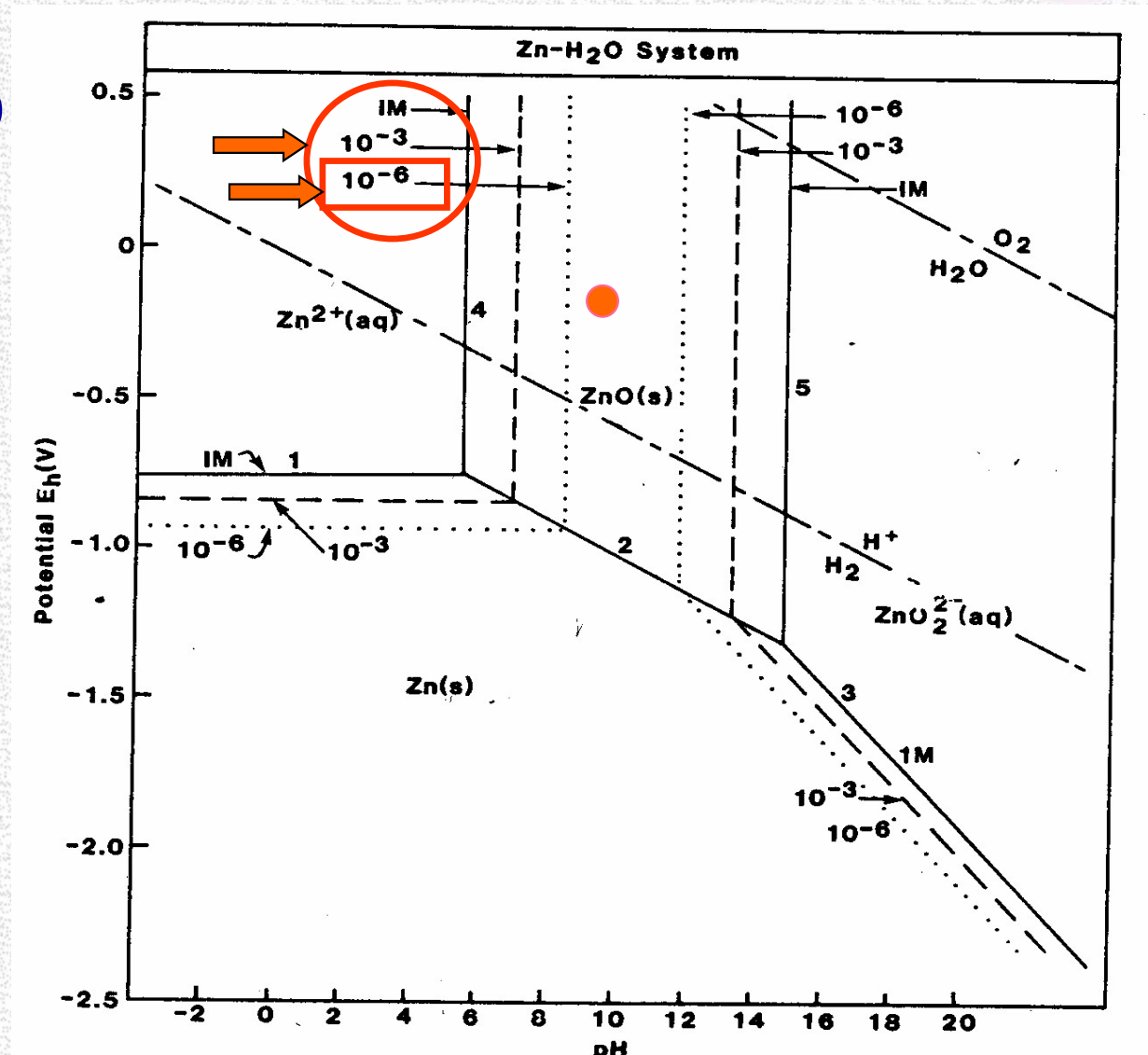
Resposta

Neste ponto a fase

PREDOMINANTE é o ZnO sólido na solução com

pH = 10

O fato de estar no campo de ZnO não significa que não existe Zn^{2+} em solução, todavia a concentração de Zn^{2+} é menor do que 10^{-6} molar.



Efeito da Temperatura



1. Expansão do campo de (HFeO_2^-)
2. Redução do campo de predominância do Fe^{2+}

Aumento da estabilidade das espécies aniônicas as custas das espécies catiônicas é um processo generalizado em sistemas Metal- H_2O

