

LISTA DE EXERCÍCIO DE ELETROQUÍMICA

- 1) Na prática, qual a importância da eletroquímica?
- 2) Como você define um eletrodo?
- 3) Como é possível fazer a medida do potencial de um eletrodo?
- 4) Podemos afirmar que o potencial desenvolvido em um eletrodo será sempre o potencial de equilíbrio em qualquer situação? Por quê?
- 5) O potencial de um eletrodo é uma grandeza absoluta ou relativa? Justifique.
- 6) O que representa a densidade de corrente de troca? Explique a influência desta grandeza no processo de polarização dos eletrodos.
- 7) Um determinado eletrodo apresentará sempre o mesmo potencial, independentemente de o mesmo estar imerso em HNO_3 , HCl ou de H_2SO_4 ? Fundamente sua resposta. (Dica: lembrar que a formação da dupla camada elétrica depende da interação entre as espécies presentes na solução.)
- 8) Suponha a seguinte situação: um metal (Me) imerso em uma solução eletrolítica contendo seus próprios íons, onde a energia livre dos íons metálicos no reticulado cristalino do metal (G_{Me}) é menor que a energia livre dos íons metálicos na solução eletrolítica ($G_{\text{Me}^{z+}}$). Explique, de maneira sucinta, como ocorrerá a formação da dupla camada elétrica na interface entre este metal e a solução. O que aconteceria com o potencial do eletrodo se aumentássemos a energia livre dos íons em solução ($G_{\text{Me}^{z+}}$)?
- 9) Qual a principal diferença entre uma pilha e uma célula eletrolítica? Em termos de cinética das reações interfaciais, quais são as características desejáveis nestes sistemas?
- 10) A velocidade de uma reação no equilíbrio corresponde a i_0 , que, por sua vez, representa a influência da cinética sobre a velocidade das reações eletroquímicas. Com base nos valores de densidade de corrente de troca (i_0), que são fornecidos abaixo para a reação de evolução de hidrogênio sobre alguns metais, e supondo que, para produzir H_2 , seja aplicada sobre cada um desses eletrodos uma sobretensão catódica de 0,5V, pergunta-se: a) Qual seria a densidade de corrente gerada em cada um dos eletrodos em questão? b) Por quanto tempo deveríamos aplicar esta sobretensão para obter um volume de H_2 de 100 ml? c) Com os resultados do item b faça uma análise da influência da densidade de corrente de troca, i_0 , sobre a cinética das reações eletroquímicas. Dados: área superficial de cada eletrodo: 5cm^2 ; $\ln 10 = 2,3$; $\log 10 = 1$; dens. de corrente de troca de $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$ sobre Pd: $i_0 = 10^{-3}\text{A}/\text{cm}^2$; sobre Fe: $i_0 = 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$; sobre Pb: $i_0 = 10^{-12}\text{A}/\text{cm}^2$; $F=96.500\text{C}$; $C=1\text{A.s}$; $T=25^\circ\text{C}$; $R = 62,3\text{ mmHg.l/mol.K}$; $P = 760\text{ mmHg}$.
- 11) Sabendo-se que o potencial do eletrodo de calomelano saturado (ECS) em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é de 0,25V, calcule os potenciais de equilíbrio, em relação ao ECS, das seguintes reações: a) $\text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{\text{liq.}} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-_{\text{aq}}$ ($E^0 = 0,401\text{V}$) b) $\text{Ce}^{+4}_{\text{aq}} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{+3}_{\text{aq}}$ ($E^0_{\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}} = 1,61\text{ V}$) c) $\text{Fe}^{+3}_{\text{aq}} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}_{\text{aq}}$ ($E^0_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0,76\text{ V}$)
- 12) Uma pilha foi construída através da associação de dois eletrodos: eletrodo E1, constituído por um fio de platina imerso em solução de H^+ com pH igual a 3, em cujo interior é borbulhado hidrogênio (H_2) a uma pressão P_1 , e eletrodo E2, constituído também por um fio de platina imerso em solução com pH=3, em cujo interior é borbulhado hidrogênio (H_2) a uma pressão $P_2 > P_1$. Considere que ambas as soluções são desaeradas. Pergunta-se: a) Mesmo considerando que os eletrodos são iguais, haverá formação de pilha com o conjunto descrito

acima? Explique. b) Considerando que ocorra a formação de uma pilha, qual a equação que permite calcular a fem? c) Qual dos eletrodos será o catodo do sistema? d) Se aumentarmos a pressão do eletrodo imerso na solução com maior pressão de hidrogênio, o que acontecerá com a fem desta pilha?

13) Uma pilha foi formada por dois eletrodos de zinco imersos em solução de sulfato de zinco, ZnSO_4 . O eletrodo E1 foi imerso em solução de ZnSO_4 0,2M e o eletrodo E2 em solução de ZnSO_4 1,5M. Pede-se: a) Qual desses eletrodos formará o anodo da pilha? Justifique sua resposta. b) Determine a f.e.m. da pilha. Dados: $E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0,763\text{V}$.

14) Uma pilha foi construída por um eletrodo de ferro e um eletrodo de zinco, imersos em solução aerada contendo 10^{-2} M de Fe^{+2} e pH igual a 6,0. Para essas condições pede-se: a) Qual o tipo de pilha formado por este sistema? Explique. b) O eletrodo que funciona como catodo continuará sendo corroído depois de fechado o circuito da pilha? c) Suponha que os mesmos metais, isto é, ferro e zinco, sejam imersos em solução de seus próprios íons, e que a fem da pilha formada seja de 0,4V; supondo que a atividade dos íons Fe^{2+} tenha sido mantida em 10^{-2}M , determine a atividade dos íons Zn^{2+} . d) Suponha que a pilha formada no item c entre em funcionamento. Sabendo que este procedimento provoca a polarização dos eletrodos, represente graficamente o que ocorre com a ddp da pilha. Dados: $R = 8,3147\text{J/mol.K}$; $T=25^{\circ}\text{C}$; $F=96500\text{C}$; $E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{V}$; $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{V}$.

15) Suponha que uma célula eletrolítica seja formada por dois eletrodos de cobre puro imersos em solução desaerada contendo íons de Fe^{++} (0,25M). O pH da solução é igual a 7. a) Se realizarmos uma eletrólise, quais as possíveis reações que iriam ocorrer no anodo e no catodo? b) Qual deve ser a força contraeletromotriz mínima a ser aplicada para que a eletrólise, com deposição de Fe, tenha início? Dados: $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+})$, $\text{pOH} = -\log(a_{\text{OH}^-})$; $\text{pH} + \text{pOH} = 14$; $T = 25^{\circ}\text{C}$; $E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0\text{V}$; $E^{\circ}_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}} = -0,44\text{V}$; $E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401\text{V}$; $E^{\circ}_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}} = 0,34\text{V}$. Considere $T = 25^{\circ}\text{C}$ e a pressão de oxigênio como sendo igual a 0,2 atm.

LISTA DE EXERCÍCIO DE CORROSÃO

- 1) Defina corrosão, densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão.
- 2) Como é possível se avaliar a velocidade de corrosão de um certo metal?
- 3) Explique, com base na microestrutura dos metais, como ocorre a corrosão dos metais.
- 4) O que é potencial misto? Explique porque, em sistemas reais, o potencial desenvolvido na interface do metal com a solução não é o potencial de equilíbrio.
- 5) Para os metais e meios agressivos abaixo relacionados, responder, justificando, em qual ou quais deles ocorrerá a corrosão do componente metálico quando imerso nesses meios. a) Aço imerso em solução de HCl de pH = 4,0, desaerado, com $[Fe^{+2}] = 2,0M$; b) cobre imerso em meio de HCl, pH = 4,0, desaerado. c) cobre imerso em meio de HCl, pH = 4,0, desaerado, contendo $[Fe^{+3}] = 1,0 \cdot 10^{-2}M$. Dados: $E_{Fe^{+2}/Fe}^0 = -0,44V$; $E_{Cu^{+2}/Cu}^0 = 0,337V$; $E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}^0 = 0,771V$; $[Cu^{+2}] = 10^{-6}M$.
- 6) Esboce curvas de polarização anódicas e catódicas, utilizando a representação de Tafel, para os metais zinco e cobre imersos em H_2SO_4 0,5M desaerado. Verifique qual desses metais é mais resistente à corrosão no meio em questão. Por quê? Se houver corrosão, determine o potencial de corrosão E_{corr} e a velocidade de corrosão i_{corr} . b) Se esses metais estiverem acoplados, que tipo de corrosão pode ocorrer? O que ocorrerá com as velocidades de corrosão do Cu e do Zn na condição de acoplamento em comparação com a situação dos metais isolados? Considere que os coeficientes de Tafel catódico e anódico para o Zn, Cu e H^+ são iguais, respectivamente, a 0,3 V/década logarítmica, 0,4 V/década logarítmica e 0,2 V/década logarítmica (para facilitar a resolução você pode utilizar um papel milimetrado em escala monologarítmica). Dados: $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34V$; $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763V$; $E_{H^+/H_2}^0 = 0$; $i_{o(Cu^{2+}/Cu)} = 10^{-7} A cm^{-2}$; $i_{o(Zn^{2+}/Zn)} = 10^{-6} A cm^{-2}$; $i_{o(H^+/H_2 \text{ sobre Cu})} = 10^{-7} A cm^{-2}$; $i_{o(H^+/H_2 \text{ sobre Zn})} = 10^{-7} A cm^{-2}$.
- 7) Determinar o potencial de corrosão e a velocidade de corrosão (i_{corr}) para uma tubulação de ferro fundido transportando ácido sulfúrico 1,0M, a 25°C. b) Determine a velocidade de corrosão em g/cm².ano e a perda de espessura em mmpy. Os declives de Tafel anódico e catódico são 0,100V/ década logarítmica e as densidades de corrente de troca para Fe^{+2}/Fe e para a liberação de hidrogênio sobre ferro são $10^{-3}A/m^2$ e $10^{-2}A/m^2$, respectivamente. Dados: para cada um dos processos anódico e catódico, vale a lei de Tafel. Dados: $E_{Fe^{+2}/Fe}^0 = -0,44V$; $[Fe^{2+}] = 10^{-6} M$; densidade do ferro: 7,87 g/cm³.
- 8) Um metal parcialmente mergulhado em água pode sofrer corrosão por aeração diferencial devido diferenças na concentração de oxigênio dissolvido na água (a concentração diminui com a profundidade). Como base na teoria de “pilha de concentração”, explique este processo de corrosão identificando características das regiões anódicas e catódicas.

No que consiste a corrosão por aeração diferencial (vide “Pilha de concentração diferencial”)? Explicar porque a área do metal em contato com o meio de menor concentração de oxigênio é a área anódica.
- 9) A corrosão galvânica é um tipo de corrosão em que o acoplamento de metais diferentes traz problemas de desgaste severo no metal menos nobre do par. Explicar, através de curvas de polarização, o porquê desse ataque acentuado no menos nobre. Caso a formação do par galvânico seja inevitável, o que você sugere que seja feito para amenizar o problema (fazer pelo menos três sugestões).
- 10) Quais as principais formas de proteção contra corrosão galvânica? Explique.