



NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

Ciência dos Materiais A

Departamento de Ciência dos Materiais

Margarida Lima (mmal@fct.unl.pt), Rui Borges (rcb@fct.unl.pt);

Carmo Lança (mcl@fct.unl.pt)

Departamento de Química

Ana Rita Duarte (ard08968@unl.pt)

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Ano letivo de 2023-2024

28 – considere uma célula eletroquímica constituída por um eléctrodo de níquel puro imerso numa solução de iões de Ni^{2+} ligado a um outro eléctrodo de cádmio imerso numa solução de Cd^{2+} .

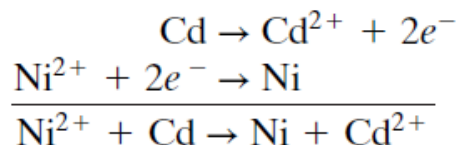
- Escreva a reacção espontânea global e calcule o potencial gerado entre os dois eléctrodos,
- Calcule o potencial do par galvânico a 25 °C, se as concentrações forem de 0,5 e 10^{-3} M respetivamente.

A direcção da reacção espontânea ainda é a mesma?

Resolução:

- O eléctrodo de Cd tem um potencial mais negativo que o eléctrodo de Ni e por isso terá um comportamento anódico, i.e., irá corroer-se uma vez que ocorre uma reacção de oxidação neste eléctrodo.

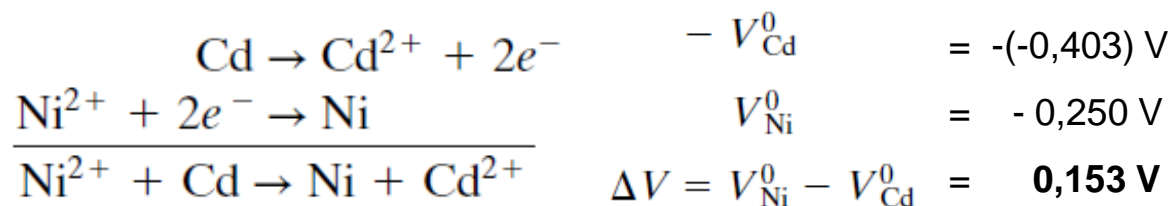
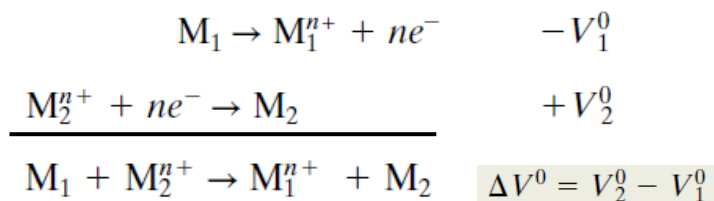
O Ni vai ter, neste caso, um comportamento catódico e irá reduzir-se.



	Electrode Reaction	Standard Electrode Potential, V^0 (V)
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+1.420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	~ +1.2
	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.800
	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4(\text{OH}^-)$	+0.401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.340
	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.363
	$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.714
	$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.924

Increasingly inert
(cathodic)

Increasingly active
(anodic)

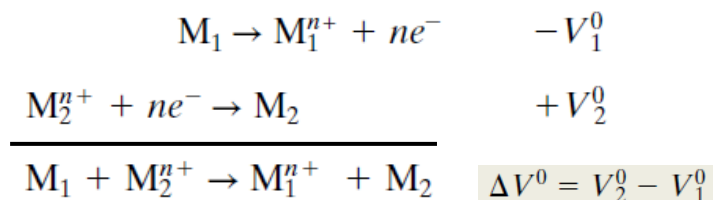


b) As concentrações são diferentes de 1 M, utiliza-se por isso a equação de Nernst para 25 °C,

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

Com estas concentrações não sabemos se é o Cd ou o Ni que vai ser oxidado, por isso vamos considerar a reação global em que o Ni se oxida e o Cd se reduz,





$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{M}_1^{n+}]}{[\text{M}_2^{n+}]}$$

$$= -0.403 \text{ V} - (-0.250 \text{ V}) - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{0,5}{10^{-3}} \right)$$

$$= -0.073 \text{ V}$$

ΔV é negativo \Rightarrow a direção da reação espontânea é inversa



Cd oxida-se , Ni reduz-se

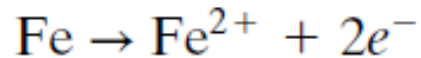
29 – Uma extremidade de um arame de ferro está imersa num eletrólito com 0,02M de iões Fe^{2+} e a outra extremidade num eletrólito com 0,005M de iões Fe^{2+} . Os dois eletrólitos estão separados por uma parede porosa.

a) Qual das extremidades do arame vai sofrer corrosão?

b) Qual a diferença de potencial entre as duas extremidades do arame assim que este é imerso no eletrólito?

Resolução:

a)



$$V = V^0 + \frac{0,0592}{n} \log [M^{n+}]$$

V – novo potencial de elétrodo

V^0 – potencial padrão

n – nº de eletrões transferidos

$[M^{n+}]$ – concentração molar

	Electrode Reaction	Standard Electrode Potential, V^0 (V)
	$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Au}$	+1.420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Pt}$	~+1.2
	$\text{Ag}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Ag}$	+0.800
	$\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \rightarrow 4(\text{OH}^{-})$	+0.401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$	+0.340
	$2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$	0.000
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Co}$	-0.277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Cr}$	-0.744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Al}$	-1.662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Mg}$	-2.363
	$\text{Na}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Na}$	-2.714
	$\text{K}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{K}$	-2.924

Increasingly inert
(cathodic)

Increasingly active
(anodic)

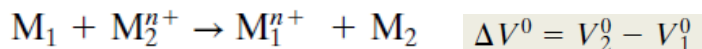
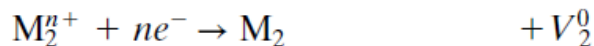
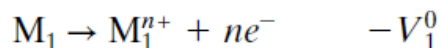
$$V = V^0 + \frac{0,0592}{n} \log [M^{n+}]$$

Para 0,02 M $V_{Fe^{2+}} = -0,440V + \frac{0,0592}{2} \log[0,02] = -0,490 V$

Para 0,005 M $V_{Fe^{2+}} = -0,440V + \frac{0,0592}{2} \log[0,005] = -0,508 V$

A extremidade que se vai corroer está imersa na solução de eletrólito mais diluída 0,005 M, que será o ânodo.

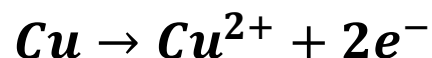
b)



$$\Delta V = -0,490 V - (-0,508 V) = 0,018 V$$

30 – Um processo de eletrodeposição de cobre utiliza uma corrente de 15 A para dissolver (corroer) um ânodo de cobre e fazer a eletrodeposição num cátodo de cobre. Assumindo que não existem reações laterais, quanto tempo demorará a corroer 8,50 g de cobre do ânodo? ($M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$)

Resolução:



Utiliza-se a equação de Faraday:

$$W = \frac{It M}{nF}$$

W – quantidade de metal corroído anodicamente ou depositado eletroquimicamente sobre um cátodo durante o tempo t

t – tempo, s

I – intensidade de corrente, A

M – massa atômica do metal, g/mol

n – número de eletrões produzidos ou consumidos no processo

F – constante de Faraday, 96500 C/mol ou 96500 A.s/mol

$$t = \frac{WnF}{IM}$$

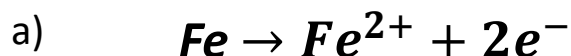
$$t = \frac{8,5 * 2 * 96500}{15 * 63,5} = \frac{g \times A.s/mol}{A \times g/mol} = 1722 \text{ s} \Rightarrow 28,7 \text{ m}$$

31 – Um tanque cilíndrico em aço macio com 1 m de altura e 50 cm de diâmetro, contém água até uma altura de 60 cm e apresenta uma perda de peso em consequência da corrosão, de 304g em 6 semanas. Calcule:

a) A intensidade de corrente de corrosão.

b) A densidade de corrente envolvida na corrosão do tanque. Considere que a corrosão é uniforme na superfície interior do tanque e que o aço é corroído da mesma maneira que o ferro puro. ($M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g/mol}$)

Resolução:



$$W = \frac{ItM}{nF}$$

$$I = \frac{WnF}{tM}$$

W – quantidade de metal corroído anodicamente ou depositado eletroquimicamente sobre um cátodo durante o tempo t

t – tempo, s

I – intensidade de corrente, A

M – massa atômica do metal, g/mol

n – número de eletrões produzidos ou consumidos no processo

F – constante de Faraday, 96500 C/mol ou 96500 A.s/mol

$$I = \frac{304 * 2 * 96500}{3,63 \times 10^6 * 55,85} = 0,289 \text{ A}$$

b) Densidade de corrente

$$i = \frac{I}{A}$$

i – densidade de corrente, A/cm²
 I – intensidade de corrente, A
 A – área, cm²

Área do tanque sujeita a corrosão= área da base + área lateral
 (πr²) [2πrh (perímetro da base x altura)]

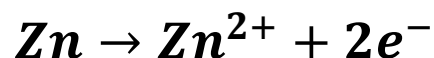
$$= \pi \times (25)^2 + 2 \times \pi \times 25 \times 60$$

$$= 1962 + 9420 = 11380 \text{ cm}^2$$

$$i = \frac{I}{A} = \frac{0,289}{11380} = 2,53 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$$

32 – Uma amostra de zinco corrói uniformemente com uma densidade de corrente de $4,27 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ numa solução aquosa. Qual é a taxa de corrosão do zinco em miligramas por decímetro por dia (mdd)? ($M_{\text{Zn}} = 65,38 \text{ g/mol}$)

Resolução:



$$W = \frac{iAtM}{nF}$$

W – quantidade de metal corroído

t – tempo, s

i – densidade de corrente, A/cm^2

A – área, cm^2

M – massa atómica do metal, g/mol

n – número de eletrões produzidos ou consumidos no processo

F – constante de Faraday, 96500 C/mol ou 96500 A.s/mol

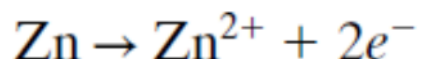
$$W = \left[\frac{4,27 \times 10^{-7} * 100 * (24 \times 3600) * 65,38 \times 1000}{2 * 96500} \right] = 1,25 \text{ mdd}$$

33 – Uma pilha galvânica é formada por um eléctrodo de zinco numa solução 1M de ZnSO_4 e por outro de níquel numa solução 1M de NiSO_4 . Os dois eléctrodos estão separados por uma parede porosa que impede que as soluções se misturem. Um fio condutor externo com um interruptor estabelece a ligação entre os dois eléctrodos. No momento em que se estabelece a ligação ativando o interruptor:

- Em qual dos eléctrodos ocorre oxidação?
- Qual dos electrodos é o ânodo da pilha?
- Qual dos electrodos é corroído?
- Qual o valor da f.e.m. desta pilha galvânica?

Resolução:

a,b,c) A partir da tabela de potenciais de eléctrodo padrão verifica-se que o Zn tem um potencial mais negativo que o Ni e por isso terá um comportamento anódico, i.e., irá corroer-se uma vez que ocorre uma reação de oxidação neste eléctrodo. O Ni que vai ter neste caso um comportamento catódico.



	Electrode Reaction	Standard Electrode Potential, V^0 (V)
	$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Au}$	+1.420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Pt}$	$\sim +1.2$
	$\text{Ag}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Ag}$	+0.800
	$\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \rightarrow 4(\text{OH}^{-})$	+0.401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$	+0.340
	$2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$	0.000
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Co}$	-0.277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Cr}$	-0.744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow \text{Al}$	-1.662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Mg}$	-2.363
	$\text{Na}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Na}$	-2.714
	$\text{K}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{K}$	-2.924

Increasingly inert
(cathodic)

Increasingly active
(anodic)

d) A f.e.m. deste par galvânico obtém-se adicionando as reações anódica e catódica

