

Domínios de predominância estável dos constituintes de sistemas químicos envolvendo soluções aquosas

POR ISABEL MARIA MELEÇAS GAGO

Eng. Quím.-Industrial (I. S. T.)
(Assistente do I. S. T.)

E PELOS ALUNOS DO 6.º ANO DO CURSO DE
ENGENHARIA QUÍMICA

Um dos mais fortes «pontos de apoio» de que o químico dispõe para o estudo das transformações químicas, são os conceitos e as leis da Termodinâmica. É certo que estes, por si só, não conseguem esclarecer o aspecto cinético das transformações mas, afirmando com segurança, o sentido possível duma reacção conduzem quer a estabelecer as condições necessárias à sua realização, quer a excluir todas as condições que as impediriam (ou seja, a evitar tentativas inúteis com realizações impossíveis), permitindo, pela simplicidade da sua formulação dar, à resolução dos problemas, uma concisão quase geométrica.

Deve-se essencialmente ao engenheiro belga M. Pourbaix [5] a aplicação dos métodos termodinâmicos ao estudo sistemático da previsão das reacções. A sua sistematização é das mais perfeitas, apresentando a vantagem de utilizar representações gráficas bastante simples, de leitura relativamente fácil, permitindo abranger rapidamente grande número de condições «actuais». Os seus diagramas revelaram-se auxiliares tão poderosos no estudo das reacções que a Comissão Internacional de Termodinâmica e de Cinética Electroquímicas (C. I. T. C. E.), fundada em 1949, instituiu uma secção exclusivamente destinada ao cálculo e traçado respectivos. Esta secção, constituída por membros de vários países, e da qual se podem citar, entre outros, os nomes de M. Pourbaix, P. van Rysselberghe e G. Charlot, tem a seu cargo a preparação dum Atlas universal de diagramas «Potencial» — pH, referentes aos equilíbrios electroquímicos dos elementos do quadro periódico, bem como a sua pormenorizada interpretação.

Inúmeros são os problemas que os diagramas permitem resolver, de Química Analítica Electroquímica, Química Inorgânica, etc., mas a sua principal importância resulta da forte contribuição que trouxeram ao estudo da corrosão metálica.

Por todas estas razões, lembramo-nos de publicar este trabalho, parte do qual constituiu matéria das aulas práticas da Cadeira de Electroquímica. Não nos teria sido possível, em tempo tão resumido, e está longe de ser essa a nossa intenção, proceder ao estudo pormenorizado de cada um dos sistemas que apresentamos; nem tão pouco nos foi possível abordar com maior profundidade as questões de corrosão que, dada a sua complexidade, nos limitámos a esboçar. O que procuramos essencialmente, é mostrar, através de exemplos variados e propositadamente escolhidos entre assuntos de carácter industrial ou da prática laboratorial corrente, o modo racional como, em certos casos, podem ser escolhidas as condições de efectivação dum dado processo, ou aquelas que devem ser evitadas por corresponderem a casos de manifesta impossibilidade.

1 — Previsão das reacções

Quando se estuda um sistema químico, muito especialmente se se trata dum sistema reversível,

dos primeiros problemas que se põem são: quais as condições necessárias quer à existência quer predominância dos seus diversos constituintes; em que sentido evolucionará o sistema quando

em presença de outros sistemas susceptíveis de, com ele, reagir? Ou, resumindo em poucas palavras, como é possível prever as reacções?

Método termodinâmico. Sua aplicação aos sistemas electroquímicos

A resolução dos problemas mencionados pode ser conduzida por diversos caminhos, como se sabe, mas de entre todos o mais seguro, é aquele que, com base em leis de Termodinâmica, permite associar a «afinidade química» duma reacção, a uma grandeza energética intrínseca do sistema, a cuja variação se encontra fatalmente ligado o sentido da reacção.

É certo que o método termodinâmico não permite mais do que *prever*, isto é, afirmar quando uma reacção é possível ou impossível, *sem poder garantir, naquele caso, que ela realmente se dê*. Contudo estes conhecimentos são, por si só, suficientemente importantes e úteis, em grande número de casos, excepto quando se pretenda esclarecer o mecanismo das mesmas. À parte esta, a maior objecção que se pode fazer ao método termodinâmico, é a deste implicar o conhecimento de grandezas que por serem, em certos casos, de difícil determinação experimental, são desconhecidas ou pouco precisas, o que nem sempre o torna praticável. Esta objecção assume porém, importância mais reduzida no caso dos sistemas electroquímicos, pois as características energéticas que estes apresentam e lhes são peculiares, se manifestam de modo acessível a medidas experimentais relativamente fáceis, rápidas e suficientemente precisas.

No estudo presente, procuramos mostrar que este método permite dar, à resolução dos problemas propostos, uma coordenação lógica. Contudo esta coordenação, actualmente, está ainda longe de se poder considerar geral, pois não abrange os sistemas irreversíveis; pode, no entanto, considerar-se como primeiro passo para uma sistematização mais completa.

Dentre todos, são os sistemas electroquímicos os que melhor se prestam para este estudo, pelo que nos ocuparemos deles exclusivamente.

Ao abordar este estudo pareceria natural partir directamente daquelas expressões que vão servir-lhe de base, sem retroceder até à respec-

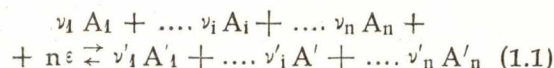
tiva origem, pois o método que vamos indicar repousa sobre relações de Termodinâmica e de Electroquímica sobejamente conhecidas e extremamente simples; porem a fim de fazer ressaltar os limites de validade da sua aplicação aos problemas visados, começaremos por recordar certos pontos essenciais, igualmente pormenorizando as condições em que as iremos utilizar.

Consideremos então um sistema electroquímico (1), o que equivale a admitir a existência de interfases capazes de se comportar como sede de reacções electroquímicas.

Ao estudo presente interessa exclusivamente o caso restrito duma única interfase, actuando como electrodo (2) «único».

Suponhamos que este sistema se encontra fora da acção sensível de qualquer campo eléctrico ou magnético externo mas sem que seja eléctricamente isolado, caso contrário não poderia haver reacção electroquímica, pois estas implicam sempre o trânsito de cargas através da interfase correspondente. Consideraremos assim que o sistema em questão, se encontra eléctricamente associado a outras interfases, *mas sem que estas possam interferir quimicamente com a primeira, associação esta, destinada simplesmente a permitir a circulação das cargas eléctricas*. Consideraremos também o sistema aberto às massas, ou seja não isolado quimicamente.

Suponhamos ainda, para maior generalidade, que contém α fases e n constituintes das diversas espécies $1 \dots i \dots n$, susceptíveis de originar por reacção electroquímica, produtos das espécies $1' \dots i' \dots n'$ segundo uma reacção reversível limitada, representada por uma equação da forma:



o que implica, evidentemente, que alguns, pelo menos, dos constituintes se encontrem sobre a forma ionizada; n representa o número de Fara-

(1) Às temperaturas ambientes. Põe-se de parte o caso de electrólitos em fusão. Consideramos exclusivamente sistemas envolvendo soluções aquosas.

(2) Consideramos electrodo «único» aquele onde só se pode passar, em cada instante, uma única reacção electroquímica (ou puramente química).

days que atravessam a interfase quando a reacção avança de 1 dedonder (1).

Admitamos também, como ponto fundamental, que o sistema se comporta como «perfeitamente reversível» isto é, que o trânsito de cargas através da interfase não altera a sua micro-estrutura, e tratêmo-lo como sistema termodinâmico, escolhendo como variáveis definidoras a pressão, a temperatura e o número de moles de cada constituinte; e como função de estado o potencial termodinâmico a pressão constante, G , função que nas condições fixadas é a que melhor se presta para traduzir as condições de possibilidade dum fenómeno natural e cuja variação mede a energia-útil do processo.

Então considerando uma transformação isotérmica e isóbara será, representado por k qualquer dos constituintes indiferentemente, quer se trate de reagentes quer dos productos:

$$dG = \sum_{\alpha} \sum_k \nu_k^{\alpha} \mu_k^{\alpha} \quad (1-2)$$

ou ainda, explicitando-a de forma a distinguir entre a contribuição destes e daqueles:

$$dG = \sum_{\alpha} \sum_{i'} \nu_{i'}^{\alpha} \mu_{i'}^{\alpha} - \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{\alpha} \mu_i^{\alpha} \quad (1-3)$$

expressão que traduz a aditividade dos potenciais químicos μ , e é extremamente importante por permitir relacionar a variação energética do sistema com a sua composição química. De facto, se em (3) se substituirem estes potenciais pela sua expressão (2) em função das respectivas actividades individuais, obter-se-á a conhecida expressão da isotérmica de Van't Hoff, a qual se poderá escrever considerando agora uma variação finita:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{\prod_{\alpha} \prod_{i'} (a_{i'}^{\alpha})^{\nu_{i'}^{\alpha}}}{\prod_{\alpha} \prod_i (a_i^{\alpha})^{\nu_i^{\alpha}}} \quad (1-4)$$

(1) *Dedonder* nome recentemente proposto como unidade de avanço duma reacção, em homenagem a Theophile De Donder.

Definição. Quando uma reacção progride de tal modo que os productos se formam em quantidades iguais aos respectivos coeficientes estequometricos diz-se que avançou 1 dedonder.

(2) É bem conhecida a expressão $\mu_k = \mu_{0k} + RT \ln a_k$ onde as letras tem o significado habitual; μ_k representa, no caso considerado um potencial molar, em virtude das variaveis escolhidas.

O termo ΔG_0 representa, como é sabido, a energia útil do sistema quando este se encontra num estado bem determinado, habitualmente designado por Estado de Base (1), ou Estado Normal de Referência, arbitrariamente escolhido.

Será

$$\Delta G_0 = -RT \ln K \quad (1-5)$$

representando por K a constante termodinâmica de equilíbrio da reacção que se pode escrever:

$$K = \left[\frac{\prod_{\alpha} \prod_{i'} (a_{i'}^{\alpha})^{\nu_{i'}^{\alpha}}}{\prod_{\alpha} \prod_i (a_i^{\alpha})^{\nu_i^{\alpha}}} \right] e \quad (1-6)$$

A expressão (1-4) é absolutamente geral, sem que exprima especificamente qual a natureza da variação energética que se deu. Ora para os sistemas em estudo, é fácil mostrar que, quando uma interfase obcecendo as condições previamente mencionadas, é lugar duma reacção electroquímica expontânea do tipo (1-1) o decréscimo da energia útil do sistema é igual ao producto da carga reaccional por uma grandeza E representativa do valor relativo da «tensão eléctrica interna» da interfase, também denominada «potencial de electrodo»

$$-\Delta G = nFE \quad (1-7)$$

A necessidade de considerar o valor relativo e não o valor absoluto desta tensão, resulta, de se procurar uma expressão analítica onde figurem grandezas de fácil determinação experimental, e é bem sabido que a tensão eléctrica interna duma interfase formada por constituintes de naturezas químicas, diversas, não é acessível a medidas experimentais, como tão pouco é possível calculá-la teóricamente.

Este valor por ser relativo, é evidentemente convencional. Adoptaremos então, para esta grandeza E , a escala do Hidrogénio. Utilizamos também a *Convenção Europeia de Sinal* (3) atribuída aos

(1) Os povos de língua inglesa usam a designação de «Standard State».

(2) Afim de não alongar esta exposição, não entraremos em pormenores a respeito do significado real desta grandeza cuja designação de «tensão eléctrica interna, relativa» é recomendada pela C. I. T. C. E. [9]. Basta-nos considerar, para o fim em vista, que representa o factor de intensidade da energia.

(3) A C. I. T. C. E. recomenda esta convenção, que é a mais lógica, e que tende a ser universalmente aceite

«potenciais de electrodo». Segundo esta convenção, o sinal positivo de E , traduz a tendência positiva para o sistema evolucionar no sentido directo da (reacção 1-1).

Então, atendendo, a (1-4), (1-5) e (1-7) e a estas convenções obter-se-á a expressão electroquímica da isotérmica de Vant'Hoff, que se pode escrever:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_z \Pi_i (a_i^z)^{v_i^z}}{\prod_z \Pi_i' (a_i'^z)^{v_i'^z}} \quad (1-8)$$

Onde E_0 é uma constante denominada «tensão relativa de referência» (ou «potencial normal») e representa o valor de equilíbrio da tensão relativa da interfase quando todos os constituintes dissolvidos se encontram com a concentração molal unitária, os constituintes sólidos no estado puro e sob a forma termodinamicamente estável à pressão de 1 atmosfera, e os constituintes gasosos à fugacidade de 1 atmosfera.

Teòricamente a determinação do valor de E_0 não constitui dificuldade de maior quando se conheça a energia útil no Estado de Referência ou a constante de equilíbrio da reacção na interfase; de facto (1-5), (1-6) e (1-8) permitem escrever:

$$E_0 = - \frac{\Delta G_0}{nF} \quad (1-9)$$

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \quad (1-10)$$

Ver-se-á adiante, de modo mais explícito, como utilizar estas relações.

Pode-se pois dizer agora que a grandeza E , denominada «tensão eléctrica interna» ou «potencial de electrodo» é a grandeza mais representativa dum sistema electroquímico, não só sob o ponto de vista energético como por se encontrar ligada a variáveis directamente dependentes da composição química daquele.

Com efeito, porque, o sistema (por hipótese) não pode receber energia eléctrica do meio exterior, qualquer variação de «potencial de electrodo» só é possível à custa duma reacção química na interfase.

Deste modo podemos afirmar:

- a) Uma «tensão relativa interna», ou seja, um «potencial de electrodo», é um indicador (físico) de actividades.

- b) Esta mesma grandeza, representando o factor de intensidade da energia do sistema, permite avaliar a afinidade⁽¹⁾ química da reacção correspondente, se se conhecer o número de cargas transportadas, pois que sendo:

$$A = - \Delta G$$

vem:

$$E nF = A$$

É sob estes dois aspectos que a expressão (1-8) é extremamente importante, porque equacionando duas grandezas, a_k e E , cujas variações são acessíveis à experiência directa, permite não só prever, como também comprovar (isto, ainda que nem sempre) o sentido da evolução dos sistemas.

Dela resultam diversas consequências de entre as quais embora evidentes, infinitamente simples, e bem conhecidas, não deixaremos de acentuar as seguintes:

- 1.º) O aumento do «potencial de electrodo» correspondendo ao aumento da actividade das formas oxidadas (convenção europeia do sinal) traduz que na interfase se passou uma oxidação.

No caso de certas substâncias sólidas (metais por exemplo) a oxidação corresponde à sua dissolução, pelo que se pode dizer que o «potencial de electrodo» é um «agente de dissolução» (2).

- 2.º) Como considerámos sistemas não isolados quimicamente poderemos também dizer:

Uma reacção entre dois sistemas electroquímicos dar-se-á no sentido directo, quando a diferença dos seus potenciais de electrodo for positiva

(1) Seria mais lógico e mais cómodo, especialmente por não originar confusões, usar nos problemas de química a função De Donder, afinidade, habitualmente designada por A . Esta tende a generalizar-se, muito especialmente entre os físicos da Escola de Bruxelas (I. Prigogine; P. van Rysselberghe); mais particularmente ainda nas questões de Electroquímica devido impulso que lhes tem sido dado por P. van Rysselberghe.

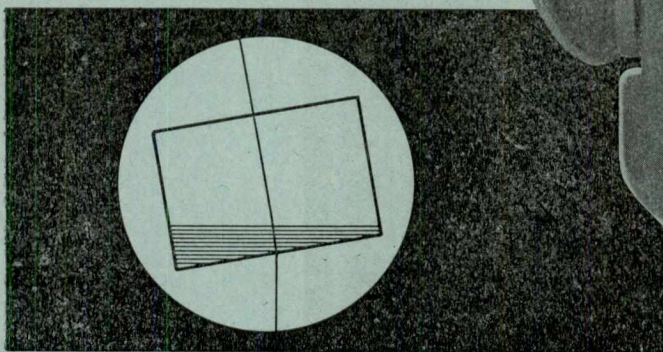
(2) Na verdade E só actua como agente no caso dos sistemas que recebem energia eléctrica duma fonte exterior; no caso contrário o aumento de E só pode resultar da interacção de outros sistemas químicos com o sistema considerado; contudo o potencial E reflete-se nessa acção.

O NOVO TEODOLITO

Wild T1-A

com calagem
zenital automática

O teodolito com os aperfeiçoamentos mais modernos, permitindo medições mais fáceis, rápidas e mais exactas



Automatismo duma concepção surpreendentemente simples : Prisma com líquido sem partes mecânicas, sem desgaste, sem desarranjos sem reparações.

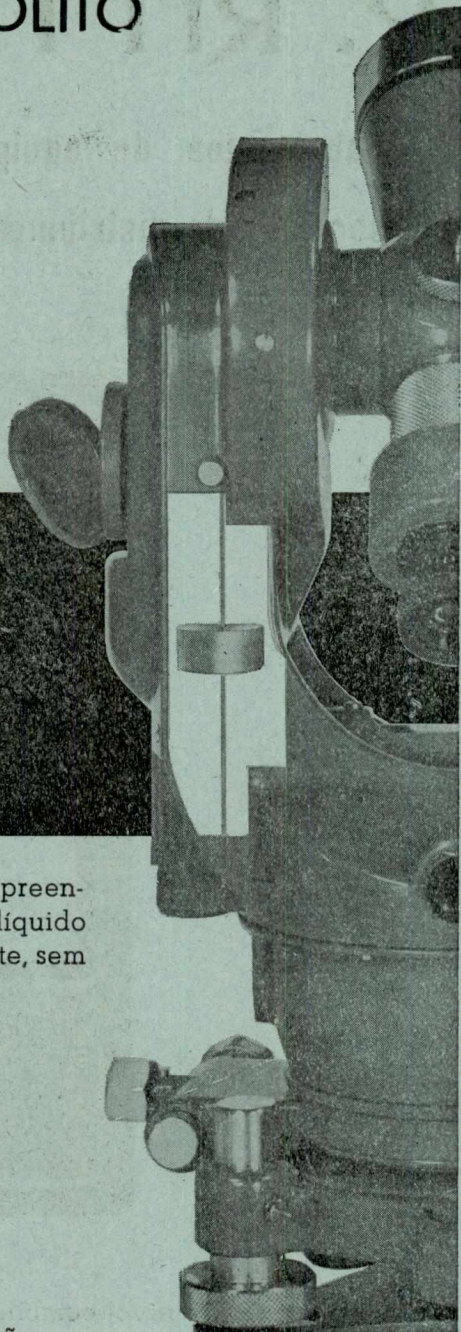
Detalhes no prospecto Th 154

WILD
HEERBRUGG

Solicitem catálogo ou demonstração
ao representante exclusivo :

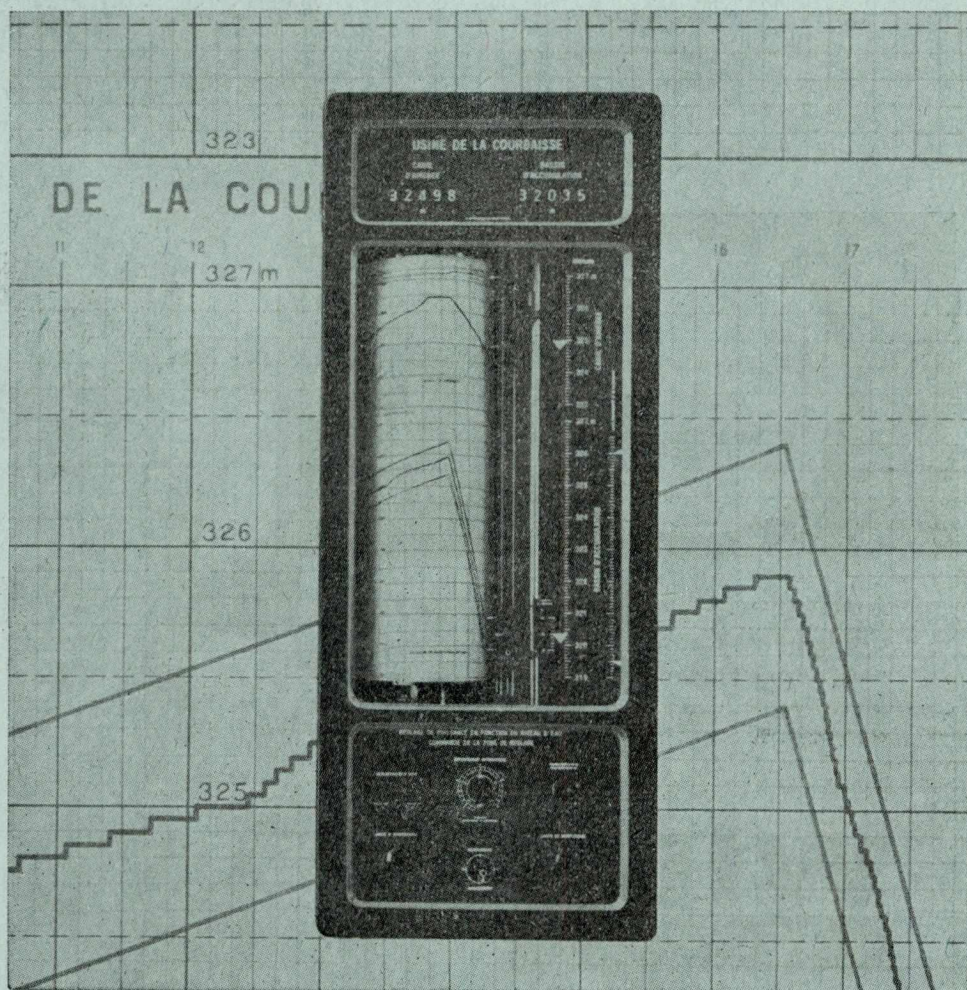
WILD PORTUGAL, L. DA

LISBOA — PRAÇA DAS ÁGUAS LIVRES, 8, S/L 6 — Tel. 68 1127



FR. RITTMAYER S. A.

Fabricantes de equipamento de controle para
serviços de distribuição de água, barragens, etc.



Teleregistador de nível combinado com teleregulação automática de
potência da Central Hidroeléctrica de la Courbaisse (Alpes marítimos)

REPRESENTANTES:

FACTO, LDA.

R. DA MADALENA, 46-2.º — LISBOA

(visto para estes se ter adoptado a convenção europeia de sinal).

E porque fundamentalmente as reacções electroquímicas primárias, ou seja, as que se passam nas interfases, se podem, num sentido mais lato, considerar exclusivamente como oxidações (1) e reduções, poder-se-á ainda dizer:

3.º) *A forma oxidada dum sistema, será capaz de oxidar a forma reduzida de qualquer outro sistema de oxidação-redução, cujo potencial de oxidação-redução seja inferior ao seu.*

O mesmo se passará, mas de modo inverso, com as formas reduzidas e oxidadas dos mesmos sistemas.

4.º) *Quando duas (ou mais) formas redutoras se encontram misturadas e se lhes adiciona uma forma oxidada capaz de reagir com aquelas, a oxidação é preferencial (2), e, das duas, a primeira a ser oxidada será aquela que pertencer ao sistema de mais baixo potencial.*

Estas afirmações podem resumir-se da seguinte forma, como é sabido:

$\Delta E = 0$ O sistema está em equilíbrio.

$\Delta E > 0$ A afinidade da reacção no sentido directo é positiva e o sistema tende a evolucionar espontaneamente neste sentido.

$\Delta E < 0$ A evolução espontânea do sistema no sentido 1 é impossível.

2 — Estabilidade dos constituintes dum sistema envolvendo soluções aquosas

O termo «estabilidade» é aqui usado no sentido químico, referindo-se à natureza íntima da substância à qual se aplica, mas é um conceito

(1) É certo que, com rigor, estas afirmações só se podem aplicar sem restrições ao caso dos sistemas redox (isto é, cujos constituintes são formas dissolvidas) pois que nos outros casos há sempre a contar com as interferências provocadas pelos diversos estados de superfície dos sólidos.

(2) Excluimos aqui o caso de certas interfases que se podem comportar como poli-electrodos e que apresentam um «potencial misto» resultante de duas reacções competitivas.

relativo encontrando-se ligado ao meio no qual essa substância se encontra; evidentemente que uma mesma substância pode ser estável perante os constituintes dum sistema e não o ser perante outros, facto este absolutamente geral. No caso dos sistemas químicos em solução aquosa apresenta especial interesse, por razões que adiante melhor se compreenderão, considerar a estabilidade dos constituintes dum sistema relativamente à água.

A presença da água um sistema químico tem consequências muito variadas em virtude das suas diversas propriedades físico-químicas que lhe permitam actuar, entre outras, das seguintes maneiras:

- a) Como sistema ácido-base;
- b) Como sistema de oxidação-redução embora lento;
- c) Como solvente propriamente dito presidindo às dissoluções iónicas e ainda pela sua acção polar de hidratação.

Este conjunto de propriedades leva a considerá-la como sistema independente.

A sua actuação mais enérgica é a primeira, e deve-se ao facto de ser um solvente antiprótico isto é, tanto se poder comportar como dador quer como aceitante de iões de hidrogénio.

Devido a esta dupla acção os iões da água estão sempre presentes num meio aquoso e dadas as propriedades que lhes são peculiares, têm acção preponderante sobre os estados de equilíbrio das diversas formas sólidas ou dissolvidas. Como se sabe a sua «acção de massa iónica» é tão decisiva que grande número de substâncias só é estável para determinados valores das actividades daqueles iões. Assim por influência destes iões, a actividade dum constituinte, sólido ou dissolvido pode ser rapidamente diminuída ou aumentada, variações estas que se irão reflectir no equilíbrio electroquímico da interfase, e se traduzirão por variações mais ou menos bruscas de E .

Quanto à acção óxido-redutora da água pode dizer-se que é menos enérgica do que a sua acção ácido-base, embora este termo nada represente de quantitativo nem seja possível comparar acções tão diversas; deverá antes dizer-se talvez, mais restrita. Isto deve-se a duas causas perfeitamente distintas como adiante se verá.

Apesar de tudo, a acção óxido-reductora da água poderá também influenciar a estabilidade de certos constituintes de alguns sistemas acção da qual resulta a decomposição da própria água.

Convém pois ao estudar um meio aquoso, não só atender às influências possíveis da água, como fazê-lo de modo a poder avaliar quantitativamente essas influências. Daqui a importância do p H das soluções, como dos potenciais de oxidação-redução da própria água.

Ver-se-á adiante como se poderá estudar um sistema em que a água intervém como constituinte, de modo a pôr em evidência a sua influência quantitativa sobre a estabilidade dos outros constituintes. Embora no estudo presente só consideremos a influência dos sistemas da água sobre a estabilidade dos constituintes, interessa em muitos outros casos estudar a influência de outros factores. Por exemplo, no caso da estabilidade dos complexos tem influência primordial a actividade dos iões complexantes.

O método de estudo que a seguir indicamos, é aplicável a qualquer caso.

3 — Representações gráficas

As observações anteriores permitem pôr, em evidência, a importância de três grandezas ligadas ao equilíbrio termodinâmico dum sistema electroquímico: a «tensão eléctrica interna» da interfase, característica global do sistema e índice das respectivas propriedades oxido-reductoras; o p H, índice das propriedades acidobase do meio líquido (neste caso, do meio aquoso); e as actividades dos constituintes dependentes da composição do sistema e estreitamente ligados à própria tensão eléctrica da interfase.

Deste modo, uma vez conhecida a composição actual dum sistema, o seu p H e a sua tensão eléctrica, será sempre possível saber:

- 1.º) Se o sistema se encontra em equilíbrio ou em reacção.
- 2.º) A predominância de cada constituinte.

A prática demonstra, largo número de sistemas, que cada um dos respectivos constituintes apresenta sobre os outros, predominância estável dentro de vastos intervalos de variação de qualquer daquelas grandezas, isto é, de E e de p H. Basta observar a equação (1-8) para verificar que assim pode acontecer; porém estes factos

tornam-se muito mais evidentes quando se utilizam representações gráficas daquela equação.

3-1 — Diagramas «Potencial»-p H — Sua construção

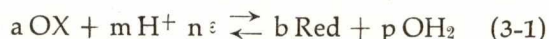
Vários são as maneiras por que se pode pôr gráficamente em evidência a mútua influência das variáveis que figuram na equação (1-8). Por exemplo:, o estudo de inúmeros sistemas de oxidação-redução bioquímicos foram estudados por Clark [2], Michaelis [3], e Wurmser [4], com base em curvas «potencial-redox-p H».

Deve-se, porém, a M. Pourbaix [5] as mais completas representações gráficas neste mesmo plano, as quais permitem englobar sistematicamente num único diagrama, todos os estados de oxidações-redução referentes a todas as formas oxidadas e reduzidas, que um mesmo elemento químico pode formar com dado reagente. Os diagramas de Pourbaix são construído de modo que cada linha — uma recta — represente condições de equilíbrio entre duas formas, apenas, do sistema global; estes equilíbrios podem ser do tipo ácido-base ou do tipo oxidação-redução. Resulta que o encontro de linhas com formas comuns, delimita zonas de estabilidade de cada uma delas; esta constitui uma das particularidades mais importantes dos seus diagramas.

a) Cálculo das rectas correspondentes aos equilíbrios de oxidação-redução

Convém dar à equação (1-8) uma forma mais concreta e mais habitual atendendo a que cada linha corresponde a uma única interfase com um número restrito de constituintes; admitamos que para estes, no seu equilíbrio apenas podem intervir os iões de hidrogénio (1), a água e duas formas duma mesma substância química com graus diversos de oxidação, que representaremos abreviadamente por OX (2) e por Red (3).

Então, fazendo intervir os electrões no 1.º membro a fim de respeitar a Convenção Europeia de Sinal, a equação 1-1 escrever-se-á:



(1) Representaremos o ião de hidrogénio simplesmente por H⁺ a fim de simplificar a escrita.

(2) Sólida ou dissolvida, oxigenada ou não.

(3) Sólida ou dissolvida, metálica (quando sólida) ou não.

onde m e p são geralmente inteiros e dígitos podendo ser positivos ou negativos.

a , b e n são sempre números positivos geralmente inteiros e quase sempre dígitos.

Portanto a expressão correspondente a (1-8) será:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(OX)^a}{(Red)^b} - \frac{m}{n} \cdot \frac{RT}{F} 2,3 \text{ pH} \quad (3-2)$$

supondo a solução suficientemente diluída de modo a poder considerar-se constante a actividade da água.

b) *Cálculo das rectas correspondentes aos equilíbrios que se dão sem oxidação-redução.*

Qualquer constituinte, independentemente de participar num equilíbrio de oxidação-redução pode ser envolvido num equilíbrio base-acido, comportando-se como dador ou aceitante de iões de hidrogénio. Poderemos escrever a equação correspondente representando agora por A e D respectivamente as formas que funcionam como aceitantes e como dadoras:



equilíbrio que será traduzido por uma expressão analítica da forma:

$$\log \frac{(D)^b}{(A)^a} = \log K - m \text{ pH} \quad (3-4)$$

c) *Representação das rectas no plano E—pH*

A construção do diagrama implica a representação das equações (3-2) e (3-4) sob a forma de recta, o que é fácil quando se fixa previamente uma relação, arbitrariamente escolhida para os quocientes $\frac{(OX)^a}{(Red)^b}$ e $\frac{(D)^b}{(A)^a}$; em geral, por ser mais cómodo para o traçado inicial das rectas escolhem-se os valores que anulam o termo logarítmico correspondente mas podem dar-se outros valores quaisquer, o que equivale a poder traçar uma família de rectas paralelas correspondentes às diversas relações das actividades.

1.º) Caso dos equilíbrios ácido base — Não oferece qualquer dúvida a representação das rectas correspondentes, que serão paralelas ao

eixo das potenciais visto os respectivos equilíbrios serem independentes destes.

2.º) Caso dos equilíbrios de oxidação-redução — Se se anular o termo $\ln \frac{(OX)^a}{(Red)^b}$, a recta só depende de E_0 , que representará a ordenada na origem, e do pH; o seu coeficiente angular só variará com m :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \text{pH}} \right)_T = -m \frac{RT}{F} \cdot 2,3 \dots$$

Então se:

$m = 0 \rightarrow$ equilíbrio independente de pH; recta paralela ao eixo do pH

$m > 0 \rightarrow$ recta inclinada formando com este eixo um ângulo $> 90^\circ$; E varia com pH

$m < 0 \rightarrow$ recta inclinada formando com o mesmo eixo um ângulo $< 90^\circ$; E varia também com pH

c) *Domínios de predominância*

A posição das linhas representativas de cada equilíbrio não são rígidas; o seu deslocamento pode fazer-se paralelamente a si próprias a partir duma origem que corresponda aos valores fixados para os quocientes das actividades capazes de anular os termos logarítmicos.

Esta representação oferece a vantagem de poder traduzir as variações de E (ou de pH) quando se fazem variar aquelas e ainda a de mostrar que cada zona do plano E—pH delimitada por rectas representativas de equilíbrios em que intervém um mesmo constituinte representa também além da estabilidade a predominância desse constituinte. Cada ponto do plano possui três coordenadas, duas de referência aos eixos ortogonais e uma terceira em relação às rectas fronteiras de cada domínio; assim uma forma predominará tanto mais sobre as outras quanto mais afastado se encontrar o ponto representativo do sistema das linhas fronteiras do domínio. Com efeito, considerando a concentração 10^{-6} moles/L como limite de detecção analítica corrente para as formas dissolvidas, a distância entre cada linha correspondente à variação de 10 unidades de concentrações molar é de $\frac{0,059}{z}$ volts, para os iões de valência z à temperatura de 25°C , donde resulta que a varia-

ção das actividades desde 1 molar até 10^{-6} m ocupem dimensões do plano geralmente restritas em relação à área de cada domínio. A zona corresponde à estabilidade dum dado constituinte delimitada pelas linhas de concentração 10^{-6} ,

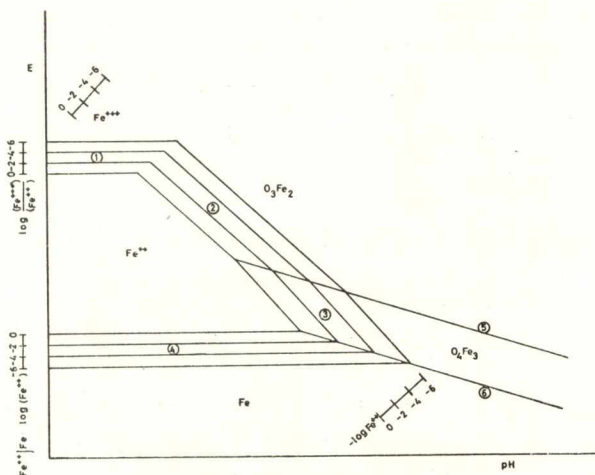


Fig. 1 — Escala de actividades

representa pois também o domínio de predominância da forma respectiva.

A fig. 1 que representa parte dum diagrama do sistema ferro-água mostra que, em qualquer ponto abaixo da linha (1) correspondente à relação $\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+2}} = 10^{-6}$, a forma férrica é praticamente inexistente. A zona delimitada pelas linhas (1), (2), (3) e (4) representa pois a zona de predominância dos iões ferrosos.

d) Posição relativa de sistemas diversos num plano E - pH

Do que se disse anteriormente, resulta que a posição relativa das rectas num diagrama permite-nos concluir (1) acerca da possibilidade ou impossibilidade de reacções entre os constituintes dos sistemas que cada recta representa.

Vejamus por exemplo:

1.º Representação gráfica da propriedade mencionada em 1, alínea (3):

Duas rectas I e II no plano E - pH, não paralelas ao eixo dos potenciais serão representativas de dois sistemas de oxidação-redução 1 e 2; Considerando as rectas passando pela coordena-

nada zero das actividades, dois casos se podem dar:

A) Fig. 2 — As rectas nunca se cruzam no plano E - pH, a propriedade enunciada é sempre possível, qualquer que seja o pH.

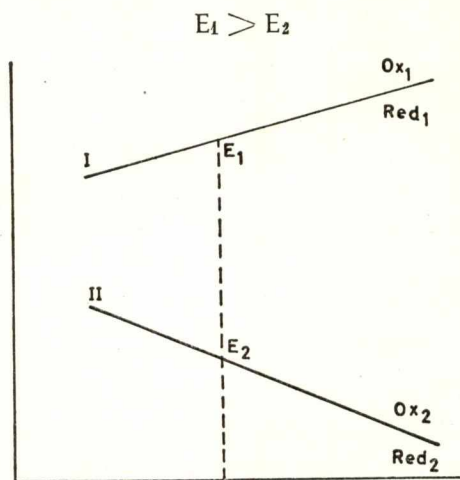


Fig. 2 — O oxidante (1) tende a oxidar o reductor (2)

B) As rectas cruzam-se num ponto do plano de abscissa (pH)_x; a relação enunciada é verdadeira para valores de:

$$pH > (pH)_x$$

A relação inverte-se para

$$pH < (pH)_x$$

e é o sistema 2 que passa a ser oxidante (Fig. 3).

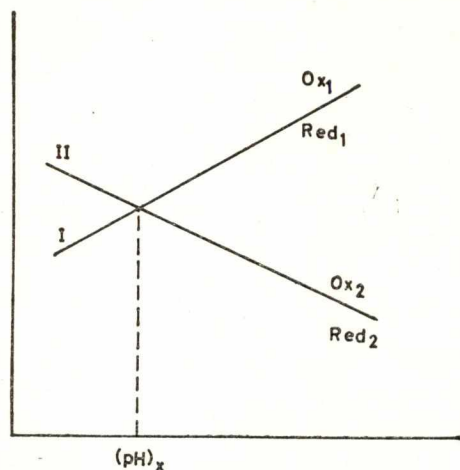
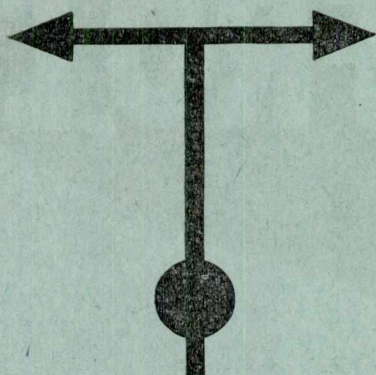


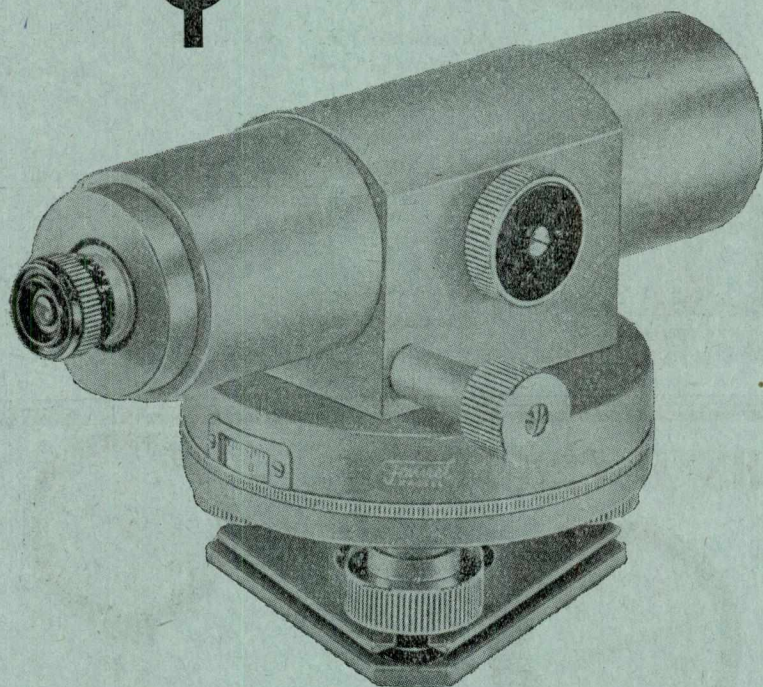
Fig. 3

Este caso põe bem em evidência a influência que o pH pode ter sobre a «força oxidante» de certos sistemas óxido-reductores.

NÍVEL AUTOMÁTICO



Otto-Fennel



Moderno aparelho equipado com um sistema prismático pendular, colocando automaticamente a linha de mira na sua posição horizontal.

A simplicidade e robustez do processo utilizado e o seu grande rendimento de trabalho, tornam este aparelho excepcionalmente dotado para todos os nivelamentos técnicos

CARACTERÍSTICAS

Luneta — Nivelamento com focagem interna, óptica tratada, imagem direita Comprimento 200 mm. Ampliação 20 x. abertura da objectiva 25 mm. Distância mínima de mira 2,5 m. Constante de adição zero. Constante de multiplicação 100

Círculo horizontal — Diâmetro 100 mm. Graduação $1^{\circ} 1' g.$
Leitura directa $1^{\circ} 1' g.$ Leitura por avaliação $6' 10''$
Sensibilidade do nível esférico: $8'$
Tripé extensível, caixa metálica com pequenos acessórios
Pesos: aparelho 2 kg, caixa 2,400 kg; tripé 5,200 kg

REPRESENTANTES

PAPELARIA FERNANDES — S. A. R. L.

L. DO RATO, 13 — TEL. 68 21 31 / 39 — R. DO OURO, 145 — TEL. 2 83 61 / 2 60 66

LISBOA

filtros

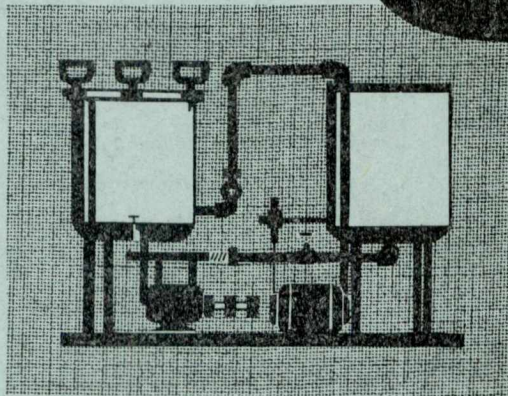
FILFRO, L da

ALGUMAS DAS PRINCIPAIS APLICAÇÕES:

Água • Açúcar • Óleos vegetais,
animais e minerais • Cerveja
Sabão líquido • Resinas naturais
e sintéticas • Vinhos • Vinagre
Glicerina • Tintas • Vernizes
Sumos de frutos • Xaropes
Azeite • Indústria química

*FILTROS NACIONAIS PARA TODOS
OS PROBLEMAS DE FILTRAÇÃO*

QUARTE GEWANO



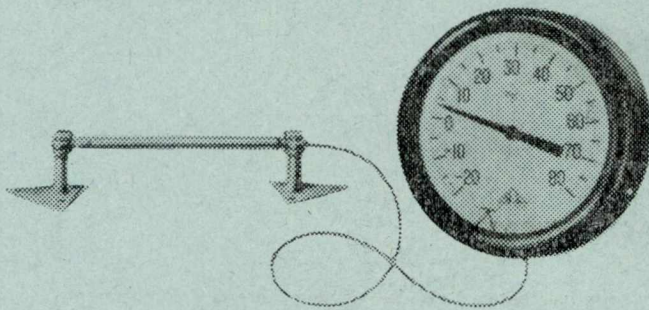
Inteiramente fabricados em Portugal, por técnicos e operários portugueses, segundo a patente port. n.º 29.917

Dezenas de instalações a funcionar no país atestam a sua excelente qualidade.

RUA CAPITÃO FILIPE DE SOUSA, 128
CALDAS DA RAINHA



Leituras claras e rigorosas



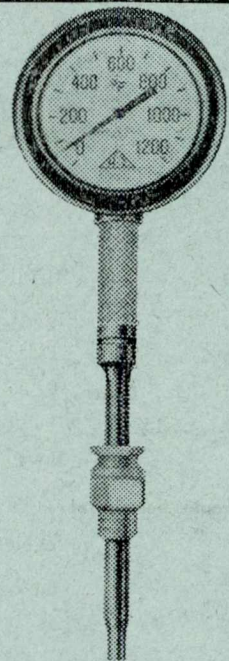
Termómetros de mostrador para todos os fins industriais com a garantia NEGRETTI & ZAMBRA quanto a precisão e robustez.

À esquerda, um dos novos tipos "Standard" e, à direita, um dos modelos próprios para motores Diesel — apenas dois exemplos de uma larga gama abrangendo centenas de modelos.

Grande variedade de modelos para entrega imediata na fábrica.

NEGRETTI

Sede: NEGRETTI & ZAMBRA LTD.
Regent Street, London W.1



& ZAMBRA

Peça catálogo em Português aos Representantes exclusivos em Portugal e Provincias Ultramarinas:

MARTIN LESLIE & CIA. LDA.
Campo das Cebolas, 43 3.º D. - LISBOA-2

Tel. 3 28 24 e 3 52 34

2.º caso) — *Dois rectas representativas de sistemas com constituinte comum, cruzando-se no plano.*

É fácil verificar que no caso representado na fig. 4 à direita de $(pH)_x$ o domínio de predominância entre as duas rectas corresponde à forma Ox_2 e que à esquerda de $(pH)_x$ o domínio compreendido entre as duas rectas pertence à forma Ox_1 .

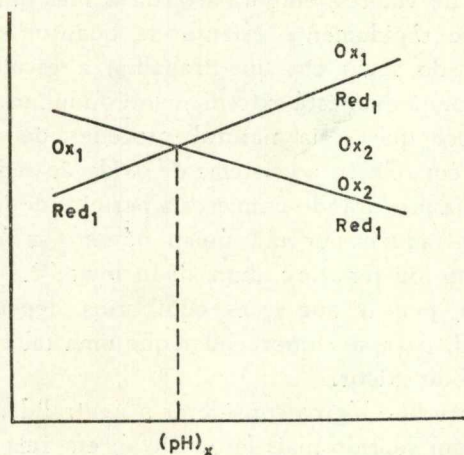


Fig. 4

Estes e outros casos mais complicados aparecem correntemente no cálculo dos diagramas e conduzem à escolha dos domínios de predominância de cada forma, ou permitem interpretar as propriedades dos sistemas que as rectas representam. Exemplos mais concretos serão dados a propósito dos diagramas dos metais que adiante se seguem.

3-2. Cálculo de constantes. Tabelas

O uso prático das equações (3-2) e (3-4) implica o conhecimento das constantes E_o e K ; igualmente na primeira destas equações intervem frequentemente o quociente $\frac{RT}{F} \cdot 2, 3 \dots$ pelo que convém calculá-lo duma vez por todas, a uma dada temperatura.

Quanto ao valor de E_o , as relações (1-9) e (1-10) mostram que pode ser obtido ou a partir de dados energéticos, ou à custa de dados de equilíbrio.

No primeiro caso, o cálculo de E_o pode-se fazer, dadas as propriedades aditivas dos poten-

ciais termodinâmicos, a partir das energias úteis de formação (energias parciais molares) de cada constituinte referidos ao mesmo Estado de Base. Porque este estado se refere habitualmente a concentrações ou a pressões unitárias, aqueles valores confundem-se com os potenciais químicos dos constituintes na mesma base.

Assim, a energia global do sistema poderá calcular-se por uma relação genérica da forma

$$\Delta G_o = \sum_{\alpha} \sum_k \nu_k^{\alpha} (\Delta G_{ok}^{\alpha})_f \quad (3-5)$$

ou, o que é numéricamente idêntico; pela relação:

$$\Delta G_o = \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{\alpha} \mu_{oi}^{\alpha} - \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{\alpha} \mu_{oi}^{\alpha} \quad (3-6)$$

ΔG_{ok} pode ser calculado ainda por dados termoquímicos uma vez conhecida a entalpia de formação do constituinte k à temperatura considerada, bem como a entropia.

$$\Delta G_{ok} = \Delta H_{ok} - T \Delta S_{ok}$$

Igualmente se pode calcular K pela relação (1-5). Com efeito

$$\ln K = - \frac{\Delta G_o}{RT} \quad (3-7)$$

Unidades. Tabelas — Em muitos casos os valores de E_o e de K encontram-se já em tabelas; o mesmo acontece com $(\Delta G_o)_f$.

As actuais melhores colectâneas destes valores, por mais completas e pela confiança que merecem os seus autores são:

«Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties», publicados pelo National Bureau of Standards [6].

«Oxidations Potentials» — Latimer [7] e [8].

Para o nosso trabalho seleccionámos, destas tabelas, os valores a seguir mencionados para as constantes necessárias aos cálculos de E_o e de K , a partir das expressões (3-5), (3-6) e (3-7).

Escolheu-se para unidade de tensão eléctrica o volt internacional (unidade habitualmente usada nos cálculos mais correntes; a temperatura de referência usada foi a de 20° C à qual todas as constantes foram determinadas.

$$\text{Faraday} - F = 96501 \text{ joules int. (volt int.)}^{-1} \text{ (equiv.)}^{-1} \quad [6]$$

$$F = 23068 \text{ cal (volt int.)}^{-1} \text{ (equiv.)}^{-1} \text{ (calculado)}$$

$$1 \text{ caloria (def.)} = 4,1833 \text{ joules int.} \quad [7]$$

$$R = 8,3118 \text{ joules int. (grau)}^{-1} \text{ (mole)}^{-1} \quad [7]$$

$$R = 1,98719 \text{ cal (grau)}^{-1} \text{ (mole)}^{-1} \quad [6]$$

$$T_{0^\circ \text{C}} = 273,16^\circ \text{K} < > 0^\circ \text{C} \quad [6]$$

$$T_{25^\circ \text{C}} = 298,16^\circ \text{K} < > 25^\circ \text{C} \quad [6]$$

$$\frac{RT}{F} \times 2,302585 = 0,05913 \text{ volts int.} \text{ (calculado)}$$

$$RT \times 2,302585 = 1364 \text{ cal. (calculado)}$$

3.3. Limitações do método. Os diagramas permitem interpretar inúmeras propriedades dos sistemas, contudo há que usá-los com reserva. Basta pensar que a base de cálculo das linhas respectivas, se refere a sistemas considerados *reversíveis*, para se compreender quanto os diagramas se podem afastar da prática corrente, pois que o desconhecimento das actividades individuais obriga a substituí-las, nos cálculos, por concentrações; é assim necessário, quando se pretende chegar a conclusões quantitativas, um estudo cuidadoso antes de nos apoiarmos nos valores dos diagramas, muito especialmente nos que se localizam nas fronteiras dos domínios.

Entre várias outras causas ainda, que explicam o afastamento entre um diagrama ideal e a realidade prática, conta-se especialmente a influência exercida pelo estado de superfície dos constituintes sólidos, sobre os equilíbrios heterogêneos, estado que dificilmente consegue ser reproductível.

Por todas estas razões, os diagramas devem ser encarados não como zonas rígidas e reais de existência das diversas formas, mas sim como *domínios prováveis da estabilidade* dessas mesmas formas.

Apesar destas grandes limitações os diagramas são muito úteis no estudo de variadíssimos sistemas encarados sob os aspectos mais diversos, como se verá adiante pelos exemplos dados e até mesmo permitem, em certos casos, esclarecer-nos quanto à evolução provável de sistemas

sujeitos à acção de campos eléctricos exteriores (electrólise) visto as áreas dos domínios serem por vezes tão extensas que abrangem as próprias sobretensões.

4 — Os sistemas da água pura

Para avaliar o estado de acidez ou de alcalinidade dum meio aquoso, dispõe o químico duma escala de valores, embora arbitrária, mas que lhe permite rapidamente orientar-se quanto à natureza do meio em que trabalha, a escala do pH, com a qual está extremamente familiarizado.

Parece que seria natural proceder de igual modo em relação ao sistema de oxidação-redução da água procurando uma escala permitindo igualmente traduzir por um único número as forças oxidante ou redutora dum dado meio (1). Basta porém, pensar que estes equilíbrios dependem do pH, para se compreender que uma tal escala não pode existir.

Contudo é lógico considerar a neutralidade da água um sentido mais lato, isto é, em relação a ambos os seus sistemas, quer ácido-base, quer oxidação-redução e estabelecer as zonas de pH em que a água se pode comportar como oxidante ou como redutora.

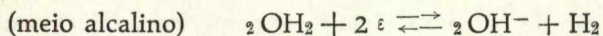
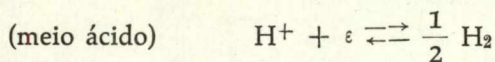
Estas propriedades são postas claramente em evidência por meio de um diagrama potencial — pH.

É claro que tal diagrama é puramente ideal pois para o traçarmos têm de se admitir ambos os sistemas da água como reversíveis o que não é verdade, sendo bem sabido quanto o seu sistema de oxidação-redução é lento. Apesar disto o diagrama constitui uma base muito conveniente para a classificação dos meios aquosos quanto à sua dupla acção, abrangendo o ponto de *neutralidade completa* da água.

(1) Clark [2] propôs uma escala que, por analogia com a do pH, denominou rH, definida pela relação $rH = \log \frac{I}{pH_2}$ e que mais tarde abandonou. É ainda adoptada por alguns autores, Pourbaix [5] inclusivé, mas a escala é pouco usada por os seus valores só serem significativos quando acompanhados de respectivo valor de pH. Deste modo, é preferível mencionar o potencial de oxidação-redução o que é mais cómodo do que uma escala logarítmica.

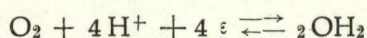
As equações de oxidação-redução da água dão-nos:

a) A água como oxidante:



$$E_{H_2} = -0,059 \text{ pH} - 0,0295 \log \varphi_{H_2}$$

b) A água como reductor:



$$E_{O_2} = 1,229 - 0,059 \text{ pH} + 0,0147 \log \varphi_{O_2}$$

Considerando, nas expressões de E_{H_2} e E_{O_2} , as fugacidades dos gases iguais a 1 Atm. obtém-se as equações de duas rectas que delimitam a zona de estabilidade da água, obtendo-se o diagrama respectivo como indicado na fig. 5.

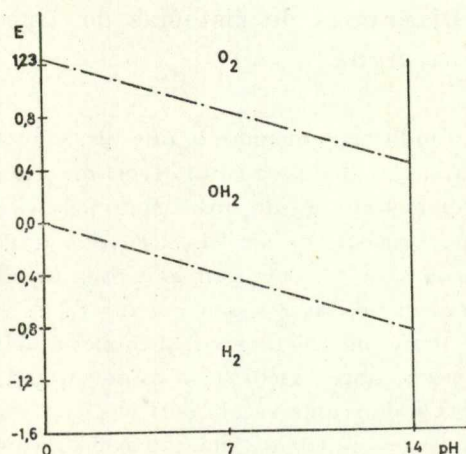


Fig. 5 — Domínio de estabilidade termodinâmica da água à pressão de 1 Atm. e a 25°C

Se, por analogia com o sistema ácido-base, para o qual se considera que a neutralidade corresponde a

$$(OH^-) = (H^+)$$

Se admitir que a água é neutra sob o ponto de vista da oxidação-redução quando:

$$\varphi_{H_2} = 2 \varphi_{O_2}$$

obtém-se como *ponto neutro* da água, um ponto tal do diagrama cuja ordenada $\approx 0,4$ volts e cuja abscissa $\text{pH} = 7$.

Deste modo pode fazer-se uma classificação, ainda que ideal dum meio em *oxidante* ou *reductor*, *ácido* ou *básico* segundo os valores do pH e do potencial de oxidação correspondente. A separação dos diversos meios em zonas correspondentes aos diversos valores de E e de pH, estão indicados no diagrama da fig. 6. Esta classificação de M. Pourbaix, é sob o ponto de vista de coordenação e classificação lógica, muito interessante; tem também ainda interesse prático no caso dos sistemas químicos em que participam oxidantes ou reductores enérgicos, e ainda mesmo no caso dos sistemas electroquímicos embora as sobretensões possam fazer alterar, frequentemente, a ordem por que se dão certas descargas.

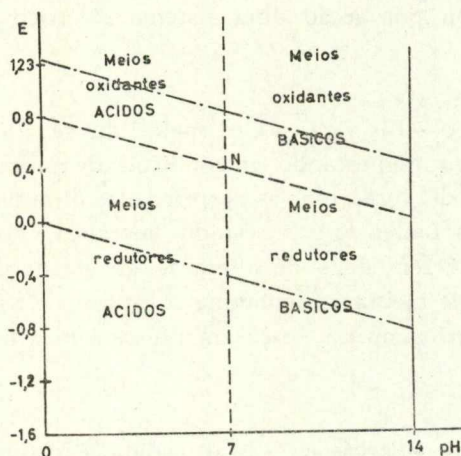


Fig. 6 — N — «Ponto neutro» da água pura a 25°C e pressão de 1 Atm.

5 — Corrosão. Imunidade. Passivação. Passividade

Alguns destes termos são de há muito correntemente usados nos estudos da corrosão metálica, mas o significado que lhes tem sido atribuído varia com os diversos autores especialmente no que se refere à passivação, donde a necessidade de universalizar estes conceitos. O uso dos diagramas E—pH, conduzindo a melhor compreensão dos processos da corrosão electroquímica, permitiu assim definição mais racional.

Damos a seguir, ainda que resumidamente, as definições propostas em 1951 [9] pela Secção de «Corrosão e Protecção dos Metais» da C. I. T. C. E.

5.1.0 — *Imunidade*. Quando um metal se encontra nas condições correspondentes à sua estabilidade termodinâmica diz-se que se está no estado de imunidade.

5.1.1 — *Nobreza*. Traduz o estado de imunidade espontânea. Um metal nobre não decompõe a água, devendo pois possuir um domínio de estabilidade que coincide com o da água pura. O metal é tanto mais nobre quanto maiores forem as zonas de sobreposição dos respectivos domínios.

5.1.2 — *Protecção catódica, Imunização*. Diz-se que um metal está imunizado ou protegido catódicamente quando o seu estado de imunidade é provocado quer por associação com outro metal mais electropositivo (ou menos electronegativo) do que ele, ou por acção dum sistema eléctrico exterior.

5.2.0 — *Passivação* — Um metal diz-se *passivado* quando, não estando em condições de imunidade, deixa de apresentar as propriedades de superfície correspondentes ao estado metálico normal. A este fenómeno de alteração do estado de superfície metálica, denomina-se *passivação*. Este estado não implica, forçosamente, ausência de corrosão (1).

5.2.1 — *Passividade* — É o estado em que um metal não sofre praticamente corrosão apesar de não se encontrar no estado de estabilidade termodinâmica, ou seja, de imunidade. Em relação a este estado o metal diz-se *passivo*.

A passividade por ser de 2 tipos segundo as causas que a provocam.

5.2.1.1 — *Passividade por recobrimento* — Dá-se quando a superfície do metal se recobre de películas aderentes e não porosas isolando o metal do

contacto dos agentes de corrosão. Para que haja passividade por recobrimento, é também necessário que os produtos de passivação sejam termodinamicamente estáveis em relação ao meio em que se formam.

5.2.1.2 — *Passividade por inércia* — Quando a reacção de corrosão é tão fortemente irreversível que a sua velocidade é muito lenta mesmo para valores positivos da sua afinidade, ou seja, quando os produtos de corrosão tem elevada sobretensão para o metal, o metal não se corrói embora não esteja no estado de imunidade nem haja passivação.

Ex.: Casos do níquel, do cobalto, etc.

Apesar da grande importância destes assuntos, limitamo-nos por agora, afim de não alongar esta exposição, às definições dadas, necessárias às interpretações dos diagramas que a seguir apresentamos.

6 — Diagramas de sistemas do tipo Metal-Água

Baseando-nos em tudo o que atrás dissemos, utilizando os dados quantitativos mencionados, procedemos ao cálculo dos diagramas de alguns metais, *excluindo, em absoluto, a presença de qualquer substância capaz de complexar as formas derivadas do metal, excepto a água e os seus respectivos iões.*

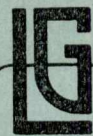
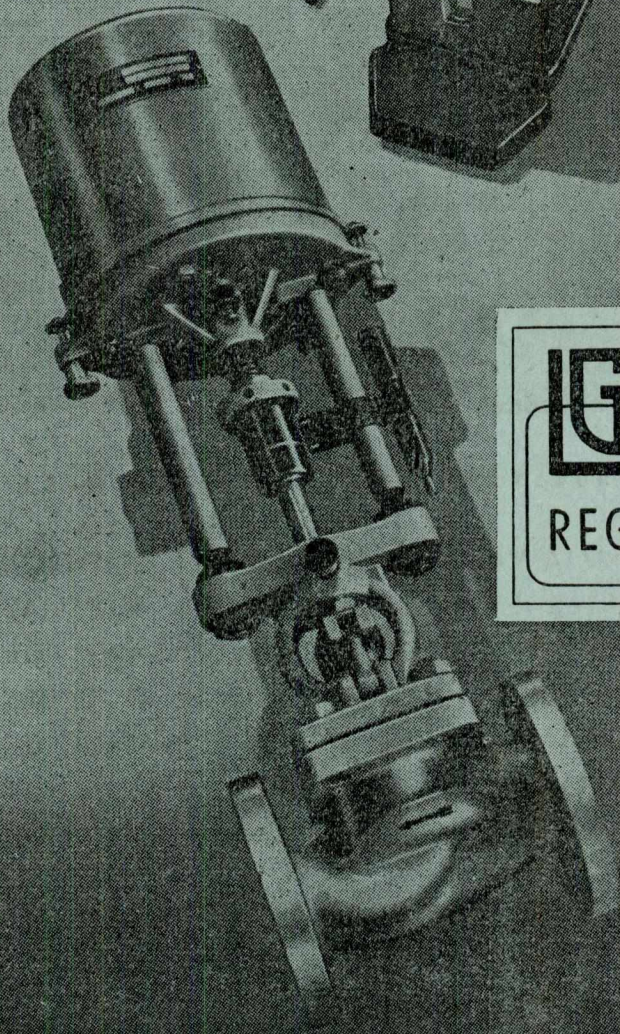
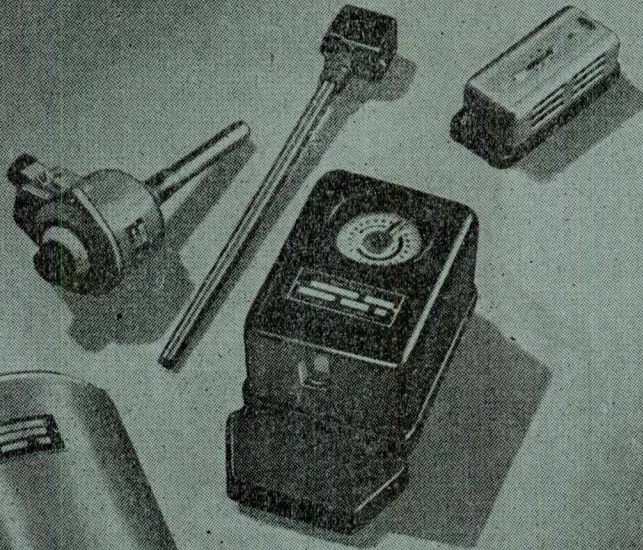
Em todos os cálculos substituímos «actividades» por «concentrações»; a escala do pH mencionada é pois uma escala pcH.

Em quase todos os diagramas vão representadas as zonas de corrosão, imunidade e passivação termos estes com o significado que lhes foi dado nas alíneas 5.1 e 5.2. As zonas de passivação mencionadas não traduzem pois, forçosamente, ausência de corrosão.

A fim de melhor indicar a provável estabilidade dos diversos constituintes em presença da água, cada diagrama tem sobreposto o diagrama da água pura (a 25° C e a P = 1 Atm) representado por 2 rectas (a tracejado) correspondentes aos seus sistemas de oxidação-redução.

(1) Segundo alguns autores a passivação consistiria antes no estabelecimento das condições de passividade.

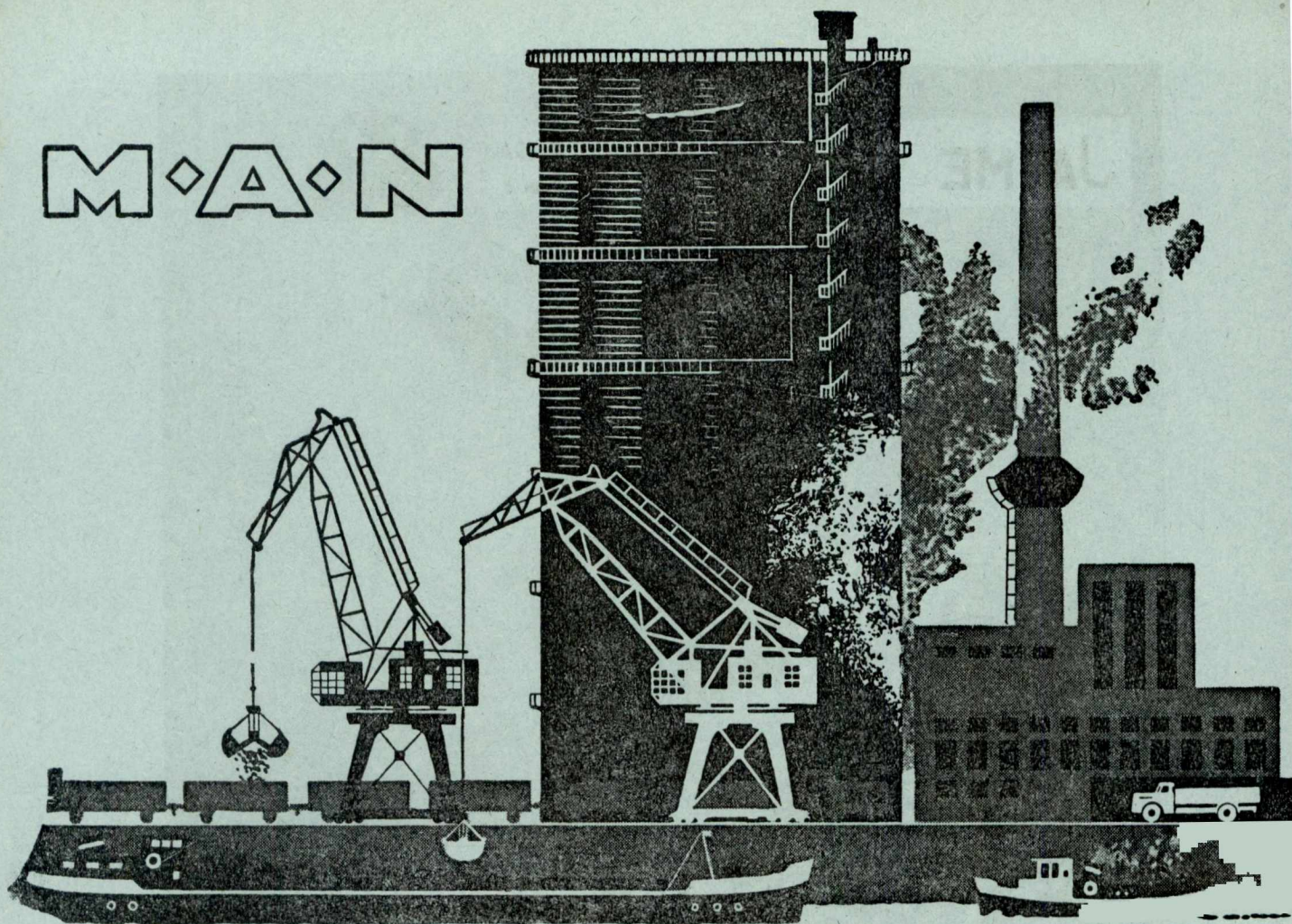
JAYME DA COSTA, L.^{DA}



LANDIS & GYR

APARELHOS PARA
REGULAÇÃO TÉRMICA

M·A·N



MASCHINENFABRIK AUGSBURG-NURNBERG A.G. · WERK NURNBERG

INSTALAÇÃO DE FORÇA MOTRIZ A VAPOR · INSTALAÇÕES DE FORÇA MOTRIZ A GÁS · GUINDASTES E TRANSPORTADORES · MATERIAL CIRCULANTE FERROVIÁRIO · MÁQUINAS PARA ENSAIOS DE MATERIAIS · INSTALAÇÕES DE CONDICIONAMENTO DE AR · PONTES DE AÇO · INSTALAÇÕES HIDRÁULICAS DE AÇO · CONSTRUÇÕES METÁLICAS · BOMBAS · GASÓMETROS · CALDEIRAS A VAPOR · CANALIZAÇÕES DE AÇO · MOTORES DIESEL TERRESTRES E MARÍTIMOS

REPRESENTAÇÃO GERAL PARA PORTUGAL E ULTRAMAR

INDUMA

MÁQUINAS INDUSTRIAIS LIMITADA
AVENIDA ANTÓNIO AUGUSTO DE AGUIAR, 88-3.º · LISBOA

6.1—Diagrama do sistema Crómio-Água (a 25° C)

POR CARLOS A. CORREIA RAMALHO CARLOS
HENRIQUE JOSÉ GOMES CARVALHINHOS
MARIA ISABEL MARTINS CARMONA

Um dos primeiros diagramas a ser calculado e traçado por M. Pourbaix [5] foi o do crómio.

O autor além de o ter publicado na sua tese, em 1945, publicou-o novamente a seguir com o fim de interpretar algumas verificações experimentais do comportamento do ferro em presença dos cromatos [12]; igualmente G. Charlot [11] menciona um diagrama deste metal. Desde então, não conhecemos qualquer outra publicação com dados termodinâmicos mais recentes. A que vamos apresentar agora, destina-se a aumentar o diagrama com uma forma importante, o sesquióxido $O_3 Cr_2$, que não figura nos diagramas anteriores.

Traçámos por isso dois diagramas: um contando como formas sólidas o crómio metálico e os hidróxidos e o outro o crómio metálico e o óxido.

A fim de introduzir simplificações (que aliás não interferem com o estudo em vista), não só não fizemos figurar os iões $Cr(OH)^{++}$ e $Cr(OH)_2^+$, como igualmente desprezámos a hidratação dos iões Cr^{+3} , o que introduziria apenas ligeiras modificações nas principais linhas; também, por falta de dados termodinâmicos não fizemos figurar os peroxiácidos de comprovada existência.

Uma modificação importante deveria, no entanto, ter sido introduzida se procurássemos obter um diagrama mais real: a influência dos aniões constituintes dos sais de Cr (II) e Cr (III), visto os iões destas valências tenderem a complexar-se facilmente. Porém, o que se diz do crómio, diz-se doutros metais, e contentámo-nos com este diagrama ideal, pois se nos afigura suficiente para interpretar, ou pelo menos sugerir mecanismos prováveis de certos processos, que adiante indicaremos.

A maioria dos valores utilizados são provenientes das tabelas de Latimer, mas houve que utilizar a edição de 1938, pois só no fim de ter-

minado este trabalho pudemos dispor da última edição destas. De facto, todos os nossos valores são um pouco inferiores aos mencionados, para o crómio, nesta última edição, contudo, muito mais altos do que os primitivamente usados por M. Pourbaix [5].

6.1.1. — Dados termodinâmicos

Fórmula da espécie química	Energia útil de formação à temperatura de 25° C (em k cal-mole ⁻¹ (ΔG_o) _f)	Referências
a) Formas sólidas		
Cr ⁰ (c)	0	
(OH) ₂ Cr (e)	Calc. a partir de pK=17	[11] G. Charlot
(OH) ₃ Cr (c)	- 202,75	[7] Latimer
O ₃ Cr ₂ (c)	- 250,2	[6] N. B. S.
Cr O ₃	- 120,0	[13] Pascal
b) Formas dissolvidas		
Cr ⁺⁺ (aq)	- 39,4	[7] Latimer
Cr ⁺⁺⁺ (aq)	- 49,0	[7] Latimer
Cr O ₂ ⁻ (aq)	- 123,0	[7] Latimer
Cr O ₄ ⁼ (aq)	- 171,4	[7] Latimer
Cr ₂ O ₇ (aq)	- 306,00	[7] Latimer
Cr O ₄ H ⁻ (aq.)	- 180,25	[7] Latimer
Cr O ₄ H ₂ (aq.)	- 178,5	[6] N. B. S.
OH ₂ (liq.)	- 56,69	[6] N. B. S.
H ⁺ (aq.)	0	[6] N. B. S.
OH ⁻ (aq.)	- 37,595	[6] N. B. S.

6.1.2 — Equações químicas e equações E — pH

- 1) $\text{Cr}^{++} + 2\varepsilon \rightleftharpoons \text{Cr}^0$
 $E_1 = -0,855 + 0,0295 \log [\text{Cr}^{++}]$
- 2) $(\text{OH})_2\text{Cr} + 2\text{H}^+ + 2\varepsilon \rightleftharpoons \text{Cr}^0 + 2\text{OH}_2$
 $E_2 = -0,529 - 0,0591 \text{ pH}$
- 3) $\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\varepsilon \rightleftharpoons \text{Cr}^0 + 2\text{OH}_2$
 $E_3 = -0,140 - 0,0788 \text{ pH} + 0,0197 \log [\text{CrO}_2^-]$
- 4) $\text{Cr}^{++} + 2\text{OH}_2 \rightleftharpoons (\text{OH})_2\text{Cr} + 2\text{H}^+$
 $\log [\text{Cr}^{++}] - 11 - 2 \text{ pH}$
- 5) $\text{CrO}_2^- + 2\text{H}^+ + \varepsilon \rightleftharpoons (\text{OH})_2\text{Cr}$
 $E_5 = 0,640 - 0,118 \text{ pH} + 0,0991 \log [\text{CrO}_2^-]$
- 6) $(\text{OH})_3\text{Cr} + \text{H}^+ + \varepsilon \rightleftharpoons (\text{OH})^2\text{Cr} + \text{OH}_2$
 $E_6 = -0,358 - 0,0591 \text{ pH}$
- 7) $\text{Cr}^{++} + \varepsilon \rightleftharpoons \text{Cr}^{++}$
 $E_7 = -0,416 + 0,0591 \log \frac{[\text{Cr}^{+++}]}{[\text{Cr}^{++}]}$
- 8) $(\text{OH})_3\text{Cr} + 3\text{H}^+ + \varepsilon \rightleftharpoons \text{Cr}^{++} + 3\text{OH}_2$
 $E_8 = 0,292 - 0,1773 \text{ pH} - 0,0591 \log [\text{Cr}^{++}]$
- 9) $\text{Cr}^{+++} + 3\text{OH}_2 \rightleftharpoons (\text{OH})_3\text{Cr} + 8\text{H}^+$
 $\text{pH} = 3,99 - \frac{1}{3} \log [\text{Cr}^{+++}]$
- 10) $\text{CrO}_2^- + \text{OH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{OH})_3\text{Cr}$
 $\text{pH} = 16,9 + \log [\text{CrO}_2^-]$
- 11) $\text{CrO}_4\text{H}_2 + 6\text{H}^+ + 3\varepsilon \rightleftharpoons \text{Cr}^{+++} + 4\text{OH}_2$
 $E_{11} = 1,405 - 0,118 \text{ pH} + 0,0197 \log \frac{[\text{CrO}_4\text{H}_2]}{[\text{Cr}^{+++}]}$
- 12) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=} + 14\text{H}^+ + 6\varepsilon \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{+++} + 7\text{OH}_2$
 $E_{12} = 1,360 - 0,1374 \text{ pH} + 0,0099 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}]^2}{[\text{Cr}^{+++}]^2}$
- 13) $\text{CrO}_4^{=} + 8\text{H}^+ + 3\varepsilon \rightleftharpoons \text{Cr}^{+++} + \text{OH}_2$
 $E_{13} = 1,610 - 0,157 \text{ pH} + 0,019 \log \frac{[\text{CrO}_4^{=}]^2}{[\text{Cr}^{+++}]}$

- 14) $\text{CrO}_4^{=} + 5\text{H}^+ + 3\varepsilon \rightleftharpoons (\text{OH})_3\text{Cr} + \text{OH}_2$
 $E_{14} = 1,270 - 0,0987 \text{ pH} + 0,0196 \log [\text{CrO}_4^{=}]$
- 15) $\text{CrO}_4^{=} + 4\text{H}^+ + 3\varepsilon \rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + 2\text{OH}_2$
 $E_{15} = 0,937 - 0,079 \text{ pH} + 0,0194 \log \frac{[\text{CrO}_4^{=}]^2}{[\text{CrO}_2^-]}$
- 16) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=} + 2\text{H}^+ + \text{OH}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4\text{H}_2$
 $\text{pH} = -2,08 - \frac{1}{2} \log \frac{[\text{CrO}_4\text{H}_2]^2}{[\text{CrO}_7^{=}]}$
- 17) $\text{CrO}_4^{=} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{=} + \text{OH}_2$
 $\text{pH} = 7,28 - \frac{1}{2} \log \frac{[\text{CrO}_7^{=}]^2}{[\text{CrO}_4^{=}]}$
- 18) $\text{O}_3\text{Cr}_2 + 6\text{H}^+ + 6\varepsilon \rightleftharpoons 2\text{Cr}^0 + 3\text{OH}_2$
 $E_{18} = -0,580 - 0,0597 \text{ pH}$
- 19) $\text{O}_3\text{Cr}_2 + \text{H}^+ + 2\varepsilon \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{++} + 3\text{OH}_2$
 $E_{19} = -0,0288 - 0,1773 \text{ pH} - 0,0591 \log [\text{Cr}^{++}]$
- 20) $\text{O}_3\text{Cr}_2 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{+++} + 3\text{OH}_2$
 $\text{pH} = 2,18 - 0,333 \log [\text{Cr}^{+++}]$
- 21) $\text{O}_3\text{Cr}_2 + \text{OH}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrO}_2^- + 2\text{H}^+$
 $\text{pH} = 22,25 + \log [\text{CrO}_2^-]$
- 22) $\text{Cr}_2\text{O}_4^{=} + 10\text{H}^+ + 6\varepsilon \rightleftharpoons \text{O}_3\text{Cr}_2 + 5\text{OH}_2$
 $E_{22} = 1,380 - 0,0983 \text{ pH} + 0,0197 \log [\text{CrO}_4^{=}]$

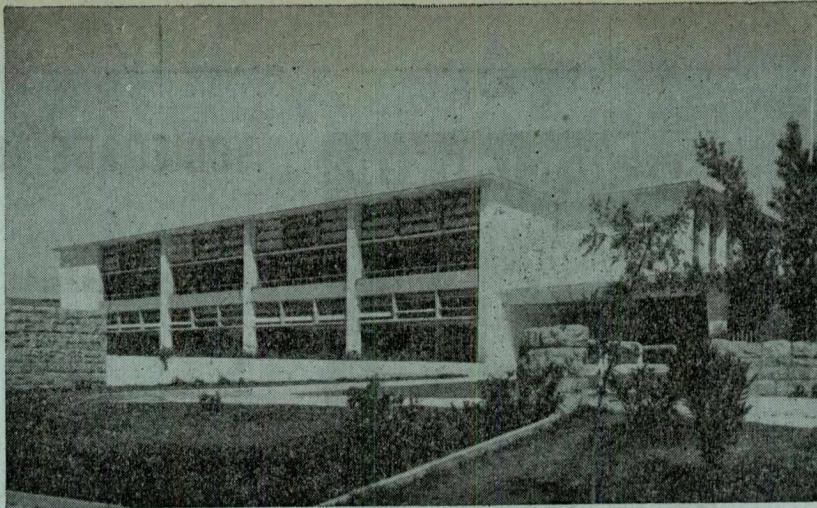
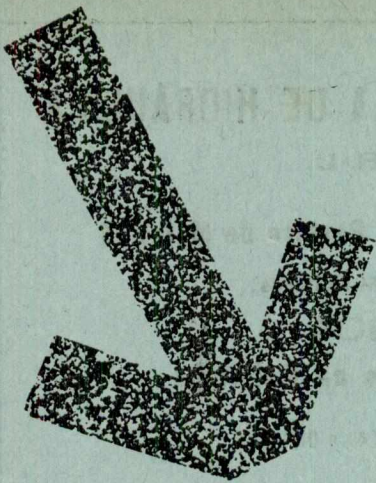
6.1.3 — Interpretação do diagrama

6.1.3.1 — Estabilidade dos constituintes

A fim de pôr em evidência a acção quer individual quer simultânea do potencial e do pH sobre a estabilidade dos constituintes do sistema, façamos variar estes factores de equilíbrio (considerando sempre a temperatura constante); alguns poucos exemplos serão suficientes para mostrar como por simples e rápida leitura do diagrama é possível prever a influência desses factores sobre um dado sistema.

Forma	Variação do Potencial E	Variação de pH
Cr ⁰	<p>É estável para qualquer pH, desde que mantenha o valor do potencial redox da solução, que está em contacto com ele, inferior a -1,44 V. Aumentando E, podem dar-se 2 tipos de oxidação: um deles leva à dissolução do Cr sob a forma de Cr⁺⁺⁺ na zona ácida, ou sob a forma de CrO₂⁻, na zona alcalina.</p> <p>O outro tipo de oxidação do Cr leva à formação de (OH)₂Cr ou de O₃Cr₂(1) ou de uma mistura de ambos em proporções ditas pela cinética das reacções correspondentes.</p>	<p>Por simples aumento de pH numa solução, com $E > -1,03$ V, em que tenhamos mergulhado Cr metálico, podemos dar origem à formação de (OH)₂Cr, ou CrO₂⁻ no caso de a solução estar muito básica.</p> <p><i>Nota:</i> Além disto, seguindo G. Charlot, em meio fortemente alcalino (OHK 8N) tem-se formação de cromilo (CrO₂⁼):</p> $\text{Cr} \downarrow + 4 \text{OH}^- - 2 \varepsilon \rightleftharpoons \text{CrO}_2^= + 2 \text{OH}_2$ $E = -1,00 \text{ V};$ <p>e, entre o Cr⁰ e (OH)₃Cr, formam-se sais básicos, como o CrO₄(OH)Cr ou o (CrO₄)₃Cr₂.</p> <p>(1) <i>Nota:</i> Em rigor, a forma estável é o O₃Cr₂, pois a reacção:</p> $2 (\text{OH})_3\text{Cr} \rightarrow \text{O}_3\text{Cr}_2 + 3 \text{OH}_2$ <p>é termodinamicamente espontânea a 25°C, $\Delta G^\circ = -14,77$ kcal, embora não se observe, em geral na prática, certamente por ser muito lenta.</p> <p>O (OH)₂Cr também não é forma estável, quando admitimos a possibilidade de formação de O₃Cr₂.</p>
Cr ⁺⁺	<p>É uma forma redutora instável na água.</p> <p>Tende a oxidar-se a Cr⁺⁺⁺, em meio ácido, e, em meio neutro, a (OH)₃Cr. À medida que aumenta o potencial numa solução contendo ião Cr⁺⁺, este vai sendo oxidado a Cr⁺⁺⁺ e, quando $E = -0,41$ V, já há tanto dum ião como do outro; daí para cima passa a predominar a forma oxidada, isto é, Cr⁺⁺⁺.</p>	<p>Quando o pH aumenta o ião cromoso precipita sob a forma de (OH)₂Cr ou de (OH)₃Cr, conforme a solução cromosa está mais ou menos redutora.</p> <p>O valor de pH, a que se dá o início de precipitação, depende da concentração em ião cromoso, sendo tanto menor quanto mais concentrada estiver a solução. Em qualquer caso, acima de pH = 8,4 não são estáveis concentrações detectáveis de ião cromoso.</p>

Forma	Varição do Potencial E	Varição de pH
Cr ⁺⁺⁺ Cr ₂ O ₇ ⁼	<p>É uma das formas iónicas do crómio mais estável em solução aquosa na região ácida.</p> <p>Vimos já em que medida as proporções de Cr⁺⁺⁺ e de Cr⁺⁺ em equilíbrio são alteradas quando varia E e, portanto, sabemos que, acima de um certo potencial E, a relação</p> $\frac{[\text{Cr}^{+++}]}{[\text{Cr}^{++}]}$ <p>em equilíbrio é tão elevada que só podemos praticamente ter ião crómico na solução.</p> <p>Continuando a aumentar E, a variação da proporção</p> $\frac{[\text{Cr}^{+++}]}{[\text{Cr}^{++}]}$ <p>deixa evidentemente de ter interesse, visto que o ião cromoso já está numa zona de concentrações indetectáveis, mas a partir de certo potencial redox, quando nos aproximamos do limite superior de domínio, começa a ter interesse prático o equilíbrio do ião crómico com as formas vizinhas (Cr O₄ H₂, Cr₂O₇⁼ ou Cr O₄⁼), que passam a existir com concentrações detectáveis na presença do ião crómico.</p> <p>Assim conforme o pH, o Cr⁺⁺⁺ pode ser oxidado a qualquer das formas anteriores ou a misturas de várias delas.</p>	<p>Se estivermos com altos valores de E, aumentando o pH poderão dar-se as oxidações, referidas a propósito da variação de E, pois todas são favorecidas por diminuição da acidez; se a solução não tiver um potencial redox tão elevado, precipitará (OH)₃ Cr.</p> <p><i>Nota:</i> Havia ainda a considerar outras formas iónicas como Cr (OH)⁺⁺, Cr (OH)₂⁺, etc..., o outras formas sólidas, como o cromato básico de crómio, Cr O₄ (OH) Cr, composto que desempenha papel preponderante na electrólise dos cromatos.</p>
Cr O ₄ H ⁻ e Cr ₂ O ₇ ⁼	<p>Estas duas formas transformam-se uma na outra segundo a reacção</p> $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=} + \text{OH}_2 \xrightleftharpoons[2]{1} \text{Cr O}_4 \text{ H}^- \quad \Delta G^0_1 = 2,19 \text{ kcal},$ <p>onde $\log \frac{[\text{Cr O}_4 \text{ H}^-]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}]}$ = -1,6 ou $[\text{Cr O}_4 \text{ H}^-]^2 = 0,025 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}]$,</p> <p>é, portanto, independentemente dos valores de E ou pH, a presença de uma daquelas formas implica a presença da outra numa concentração que fica determinada por esta última expressão. As linhas, que limitam a zona destas formas, foram traçadas para [Cr₂O₇⁼], 10, 10⁻², 10⁻⁴ e 10⁻⁶ M.</p>	
Cr O ₃	<p>É o anidrido correspondente ao ácido crómico; em face da variação do potencial termodinâmico a pressão constante, correspondente à reacção Cr O₃ + O H₂ $\xrightleftharpoons[2]{1}$ Cr O₄ H₂, que é ΔG⁰₁ = 1,81 kcal, conclui-se ser necessário que log [Cr O₄ H₂] = 1,325, ou seja, que [Cr O₄ H₂] = 21,2 M, para que possa haver saturação em Cr O₃, isto é, equilíbrio.</p> <p>Por isso, as condições de estabilidade do Cr O₃ coincidem com as condições de estabilidade de uma solução altamente concentrada de Cr O₄ H₂ (~ 21,2 M).</p>	



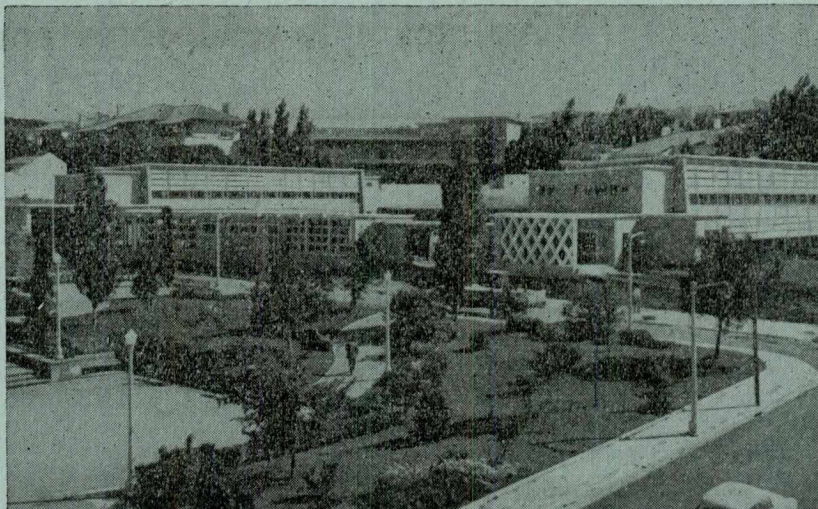
GRUPO ESCOLAR DE ALVALADE - LISBOA

impermeabilizações

FLINTKOTE

As Emulsões **Flinkote**, pela sua constituição e características bem definidas e absolutamente constantes, permitem resolver eficaz e economicamente, na construção civil, os casos correntes de impermeabilização. Os revestimentos hidrófugos obtidos com o emprego das Emulsões **Flinkote** apresentam, como características principais:

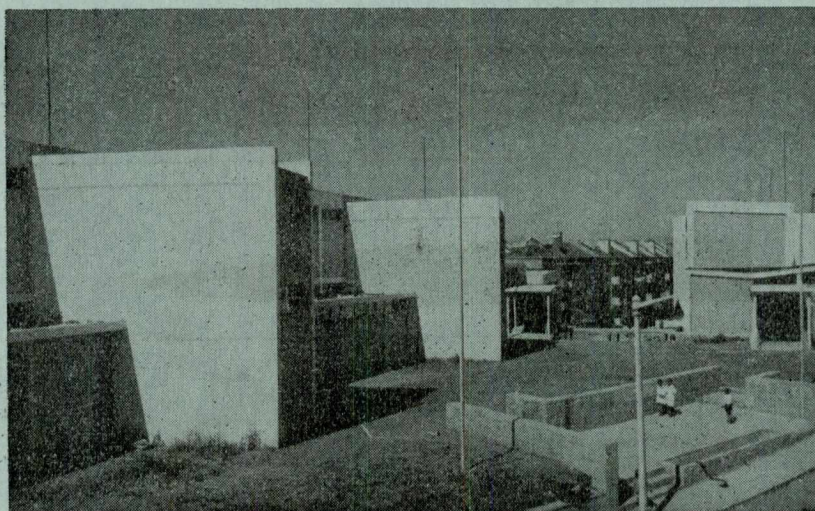
- Longa duração, em virtude da sua notável resistência ao envelhecimento e imputrescibilidade dos seus componentes.
- Continuidade perfeita obtida pela sua fácil aplicação a frio.
- Permanecem plásticos sob as mais variadas condições climatéricas.
- Não escorrem sob a acção do calor nem fendem quando expostos a temperaturas extremamente baixas.
- Não contêm qualquer elemento inflamável e, portanto, não dão lugar a perigo de incêndio.



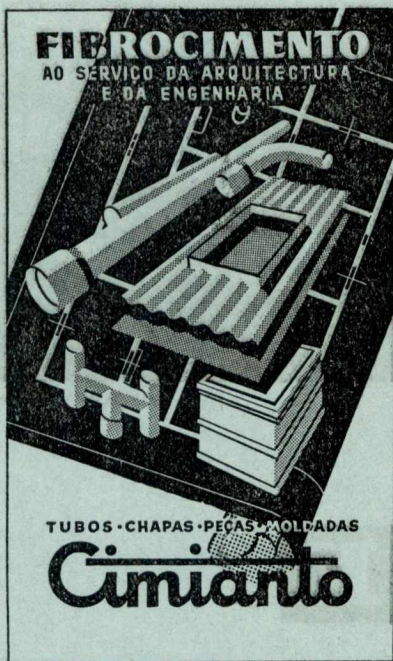
GRUPO ESCOLAR DO RESTELO - LISBOA



CONSULTE A SECÇÃO DE BETUMES DA
SHELL PORTUGUESA, S. A. R. L.



GRUPO ESCOLAR DO ALTO DOS MOINHOS - LISBOA



SOCIEDADE TÉCNICA DE HIDRÁULICA

S. A. R. L.

Sede: Avenida Fontes Pereira de Melo, 14

Telefone 73 11 61 (4 linhas)

LISBOA

Fábrica: Cortes da Quintinha

Telefones: 05 01 41 e 05 00 62

ALHANDRA

**Tubos — Chapas — Reservatórios
Floreiras — Autoclismos — Colmeias**

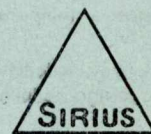
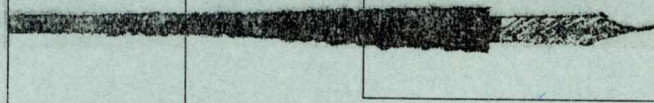
Outras peças moldadas

Agentes e Revendedores em todo o País

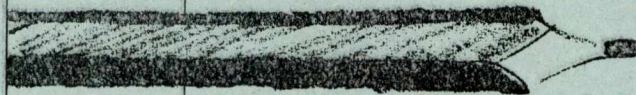
4 papéis suíços de alta qualidade, para todas as necessidades técnicas



Papel de desenho mate e acetinado granitado para aguarelas.



Papel de desenho acetinado.



Papel de desenho mate.



Papel vegetal mate e acetinado.

Exija expressamente Papel Sihl
Papeteries Zurichoises sur Sihl Zurich



Representantes em Portugal:
E. BRUNNER & CA., LDA., Rua de Aviz, 13, Porto
Distribuidores: DETÉCNICA
— Equipamentos Técnicos de Desenho, Ld.^a
Av. de Berna, 46-1.º D Telef. 76 53 21

Forma	Varição do Potencial E	Varição de pH
O ₃ Cr ₂	<p>É, como se sabe, uma forma muito estável, apresentando-se na natureza a constituir (juntamente com ganga) a cromite, donde se extrai o crómio.</p> <p>É igualmente estável em solução aquosa, o que se compreende apreciando no diagrama a ampla gama de valores de acidez e de potencial redox, em que se confunde com a zona de estabilidade da água.</p> <p>Por oxidação dará Cr O₄⁼ ou Cr₂ O₇⁼ ou uma mistura conforme o pH.</p> <p>Por redução dá Cr^o ou Cr⁺⁺, sempre com as restricções que as dificuldades de ordem cinética impuzeram na prática e que serão enormes no caso de transformação noutra fase sólida, como é acontece no caso Cr O₃ → Cr^o.</p>	<p>A acidificação do meio em contacto com o O₃ Cr₂ favorece a redução do O₃ Cr₂ ou a sua dissolução sob a forma de Cr⁺⁺⁺.</p> <p>A alcalinização para pH ≥ 16,3 (*) faria surgir concentrações detectáveis de Cr O₂⁻; para solução mais oxidantes origina a dissolução sob a forma de cromato.</p>
<p>(*) Nota — No entanto, pH ≥ 16,3 significa que $[H^+] \leq 10^{-16,3}$ e como $\frac{[H^+][OH^-] f_{H^+} \cdot f_{OH^-}}{[OH_2] f_{O_2}} = 10^{-14}$, pondo</p> $F = \frac{f_{OH_2}}{f_H + f_{OH^-}}, \text{ seria } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-16,3}} \times F = 200 \times F$ <p>e, portanto, a menos que F seja muito pequeno, [OH⁻] teria de ser da ordem dos 200 M o que corresponde a ~ 3.400 g (OH⁻)/l, o que é demasiado alto.</p>		

6.1.3.2 — Alguns processos industriais importantes

a) Deposição electrolítica do crómio (cromagem).

Sendo o crómio um metal muito electropositivo e com muito baixa sobretensão para o hidrogénio, torna-se difícil compreender como é possível obter a sua deposição por via electrolítica; contudo é facto experimental bem conhecido conseguir-se depositar Cr^o com rendimento de corrente suficiente para se poder realizar o processo industrialmente.

O mecanismo desta deposição catódica tem sido intensivamente estudado e originou profundas controvérsias entre os vários autores.

Diversos banhos tem sido ensaiados mas o que é exclusivamente usado na indústria é o de ácido crómico. Sabe-se da prática ser impossível depositar crómio metálico a partir de banhos exclusivamente constituídos por aquele ácido, pois o produto catódico que então se obtém consiste uma película sólida cuja constituição se admite

ser cromato monobásico de crómio (III); a deposição de Cr^o passa no entanto a ser possível desde que se adicione àquele mesmo banho, iões SO₄⁼ em pequena concentração (cerca de 100 vezes menor do que a do ácido).

É fora de dúvida que estes iões exercem influência decisiva na deposição; contudo esta influência parece ser antes, catalítica, e não incidir directamente no mecanismo íntimo da redução catódica. Depois dos trabalhos de Kasper [14] é ponto de vista geralmente aceite por quase todos os investigadores, que o principal papel de SO₄⁼ consiste em manter no estado de dispersóide, o gel de cromato básico de crómio que, na sua ausência precipita sobre o cátodo impedindo a deposição do crómio.

Quanto ao mecanismo da descarga própria dita, as teorias divergem profundamente. As principais dividem-se entre duas hipóteses completamente opostas:

a) a deposição do crómio ao estado metálico

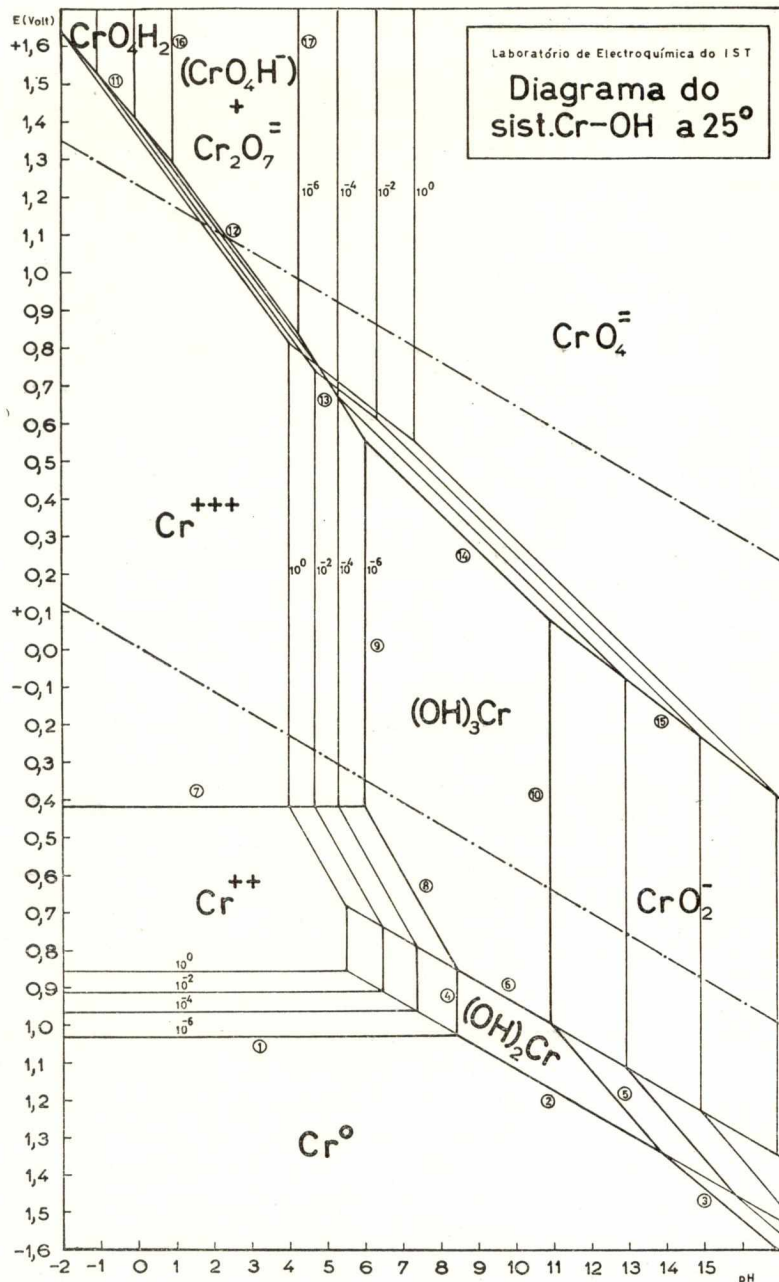


Fig. 7 — Diagrama do sistema Crómio-Água a 25° C, considerando como únicos constituintes sólidos os hidróxidos e o crómio metálico

resultaria directamente dum único salto energético desde a valência + 6 até à valência zero, por redução electrónica;

b) a deposição resultaria da passagem por estados intermédios sendo parte das reduções realizadas pelo hidrogénio atómico.

Os autores que defendem as teorias do primeiro tipo especialmente Kasper [14] procuram provar os pontos principais da sua teoria com

base, entre outros, nos seguintes factos experimentais: [16]

- 1.º) Em diversos banhos constituídos por misturas de sal de crómio (III) e CrO_4H_2 (contendo $\text{SO}_4^{=}$) marcaram-se individualmente um ou outro destes constituintes, com um isótopo de crómio radioactivo (Cr^{51}); o depósito metálico obtido a par-

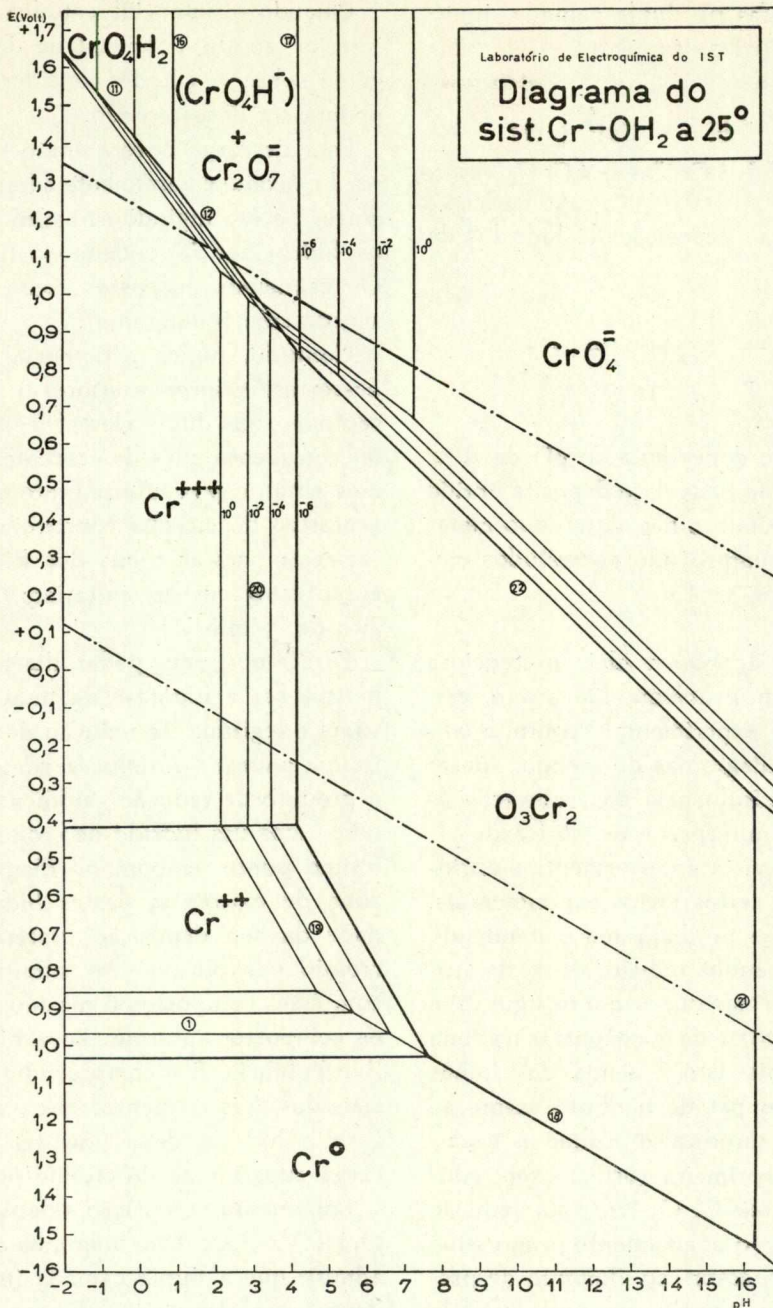


Fig. 8 — Diagrama do sistema Crômio-Água a 25° C, considerando como únicos constituintes sólidos o óxido e o crômio metálico

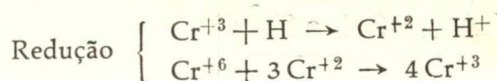
tir de cada um destes banhos aparece radioativo sòmente quando o constituinte radioativo do banho, é o ácido crômico.

2.º) Impurêzas constituídas por metais mais nobres do que o crômio como Zn, Ni, Fe, Cd e até Cu, mesmo quando em grandes concentrações (1 N) não interferem na deposição do crômio a partir de banhos de CrO_4H_2 .

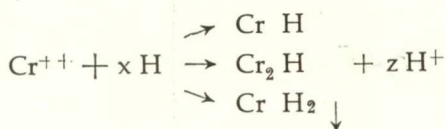
3.º) Contrariamente ao caso anterior, bastam pequenas quantidades destes metais para interferirem na deposição de Cr^0 , em banhos constituídos exclusivamente por Cr^{+3} .

Entre os principais autores que partilham o segundo ponto de vista, pode citar-se Snavelly [15] cuja teoria é de todas a mais completa. O seu esquema de redução, é em linhas gerais o seguinte,

admitindo que se passa na dupla camada, junto ao electrodo, onde pH se supõe (1) estar compreendido entre 3 e 6:



Deposição catódica (deposição de hidridos de crómio).



O hidrido formado dependeria ao pH da d. c. — Segundo a teoria de Snavelly o depósito obtido é de hidrido (2) de crómio e não de crómio metálico. Este facto foi comprovado por estudos metalográficos e de raios-X. [15]

Está muito longe de nós a ideia pretenciosa de tomar parte num problema tão árduo, exigindo grande apoio experimental; contudo afigura-se-nos que os diagramas do crómio, apesar de não reflectirem a influência das sobretensões permitem sugerir a interpretação teórica de alguns dos pontos de vista anteriormente mencionados bem como de certos factos experimentais.

De facto, com base no diagrama e atendendo à constituição dos banhos industriais (3) de cromagem podemos afirmar que o ponto figurativo dum banho deste tipo se deve encontrar na zona dos «altos» potenciais, isto é, acima das linhas 11 ou 12 (segundo o pH do banho); assim, ao iniciar-se a redução catódica, e porque as descargas são preferenciais, a primeira forma a ser reduzida será obrigatoriamente $\text{Cr O}_4 \text{H}_2$. Esta redução será pois electrónica; o abaixamento progressivo do potencial conduz assim ao domínio de predominância de Cr^{+3} , e então, na dupla camada junto ao electrodo, aparecerão iões C^{+3} provenientes desta redução e não provenientes do banho.

(1) Esta suposição resulta de experiências feitas por Kasper sobre a estabilidade dum dispersóide de cromato monobásico de crómio.

(2) A existência de hidridos de crómio está perfeitamente comprovada sendo conhecida a sua estrutura cristalográfica [15].

A 25°C cada grama de crómio pode absorver 66,5 cm³ de H₂. Vêr Pascal [13].

(3) Estes banhos contêm Cr^{+3} e $\text{Cr O}_4 \text{H}_2$ em concentração muito superior à daqueles (além de pequenas quantidades de SO_4).

Quando o potencial catódico desce até valor inferior ao do potencial de descarga do hidrogénio sobre o cátodo considerado, somente H₂ poderá ser descarregado.

Esta descarga deverá então fazer subir o pH, na d.c., como é geralmente admitido, para valores entre 3 e 6 atingindo-se assim uma zona em que os hidróxidos já podem existir (linhas 8 e 9). Os esquemas propostos estão pois em perfeito acordo com o diagrama.

Contudo, nunca o potencial catódico poderia descer até valores inferiores a -1,02 volts, excepto ao fim duma electrólise muito prolongada ou com densidades de corrente muito elevadas; mas então o pH subiria tanto que o ponto representativo do sistema constituinte da d. c. deslocar-se-ia para as zonas dos hidróxidos e seriam então estes que precipitariam, ou o cromato básico de crómio III.

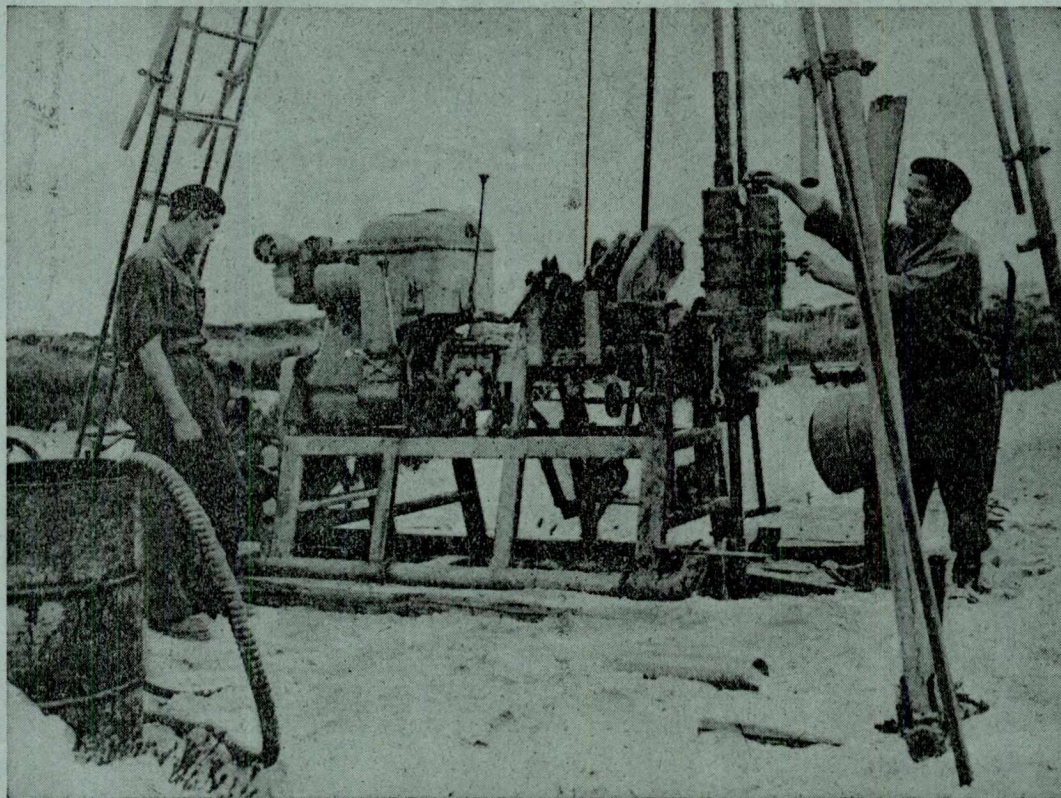
Parece-nos pois poder dizer que o diagrama mostra ser a hipótese de Snavelly bastante provável e legítima: a redução do Cr^{+2} não é electrónica só podendo ser realizada pelo hidrogénio atómico; o produto de redução catódica não é crómio metálico mas um hidrido de crómio. Quanto a este último ponto, embora no diagrama não figure a zona de existência destes hidridos, a possibilidade da sua deposição preferencialmente à do crómio é explicável, se admitirmos que se dá com estes compostos o mesmo que acontece com os compostos intermetálicos binários: o respectivo potencial fica compreendido entre os potenciais dos dois elementos que o constituem; neste caso o hidrido deve pois ter potencial de descarga superior ao do crómio puro.

Igualmente, a posição relativa das formas $\text{Cr O}_4 \text{H}_2$, Cr^{+3} , Cr^{+2} no diagrama energético permite admitir que a dupla camada junto ao electrodo deverá ser sempre (1) alimentada por $\text{Cr O}_4 \text{H}_2$, que é a forma de mais elevado potencial e que portanto a maior tendência e prioridade para a redução pelo que na dupla camada não tenderão a penetrar outros iões como por exemplo: Cu^{++} nem os próprios iões Cr^{+3} previamente existentes no banho. Esta deve ser a razão por que quando Cr^{+3} do banho é a forma radioactiva o depósito

(1) Está excluída a hipótese, em virtude da temperatura e agitação do banho provocada pela descarga de hidrogénio gasoso de qualquer polarização de concentração.

CONSTRUÇÕES TÉCNICAS, L.^{DA}

SECÇÃO DE PROSPECÇÃO GEOTÉCNICA

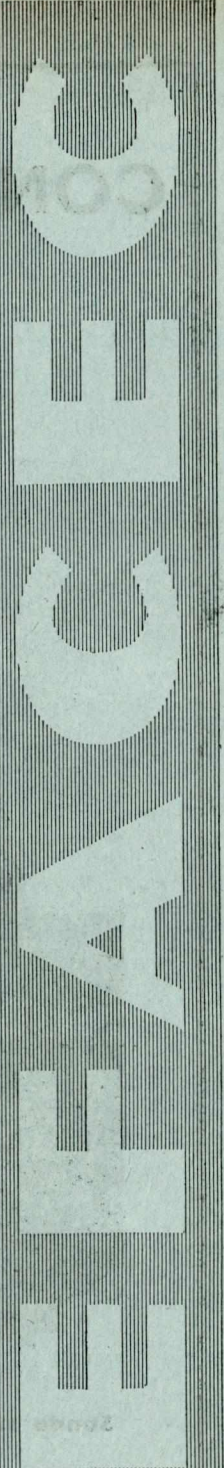
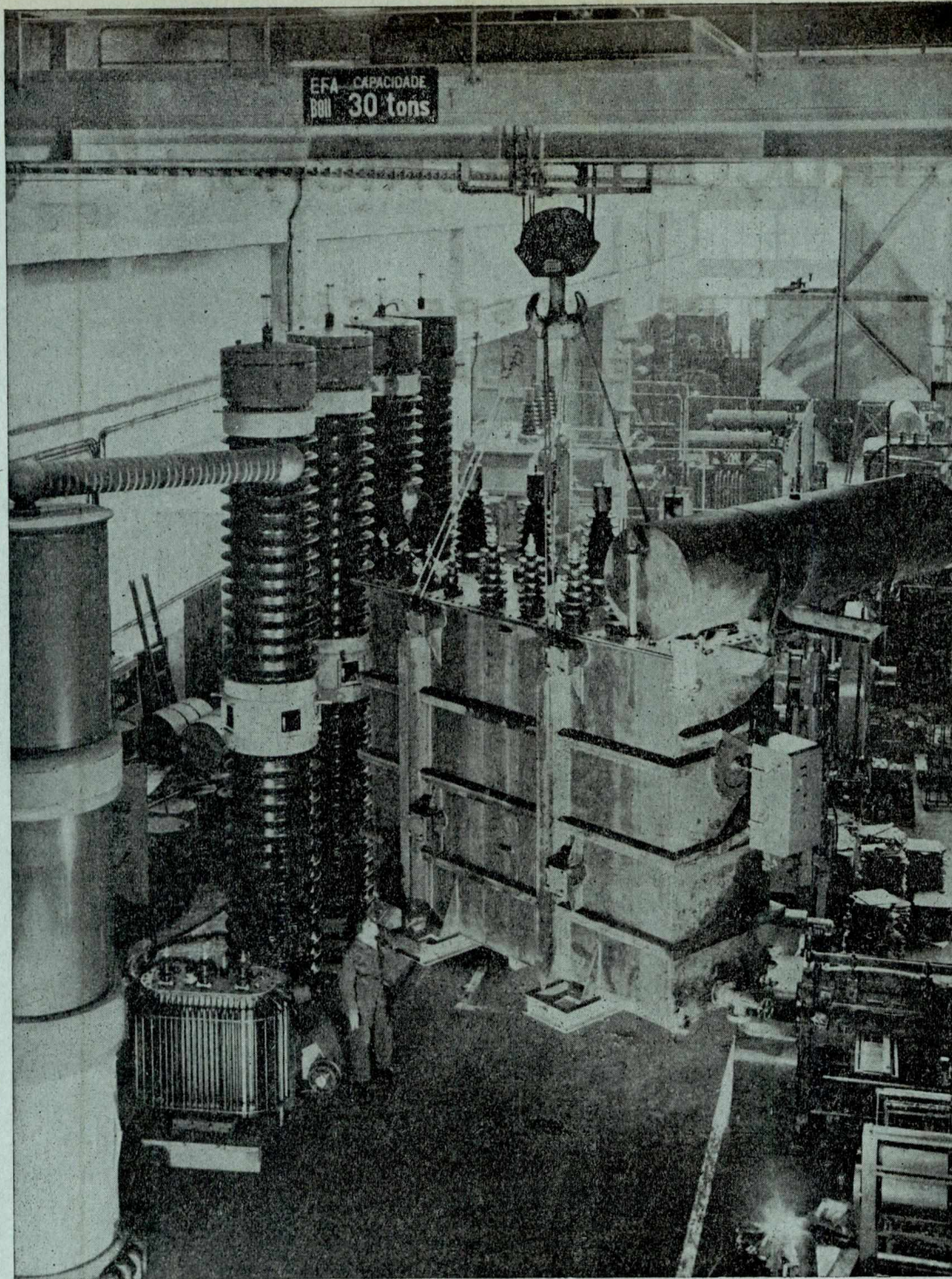


**Sonda rápida, com coroa de diamantes, empregada no estudo de pedreiras
para a Direcção-Geral dos Serviços Hidráulicos**



SEDE: PRAÇA DO MUNICÍPIO, 13-3 ° — LISBOA

TELEFS. 2 23 44, 2 78 09 E 36 60 51/2



Vista do interior de uma das Fábricas "EFACEC"
(Arroteia — S. Mamede de Infesta)

Distinguem-se nesta fotografia :

- Um transformador de 15 000 kVA/60 000 V (marca EFACEC) com regulação em carga, em curso de fabrico.
- Um disjuntor de 220 000 V (marca SOPREL), aguardando ensaio de rigidez.
- Nota-se também um transformador de ensaios de 600 000 V.



o não é, de facto, o crómio depositado deve provir sempre em qualquer caso, da forma mais oxidada, portanto do Cr [VI], mas não por um salto brusco até à valência zero, o que é teóricamente impossível, a menos que as sobretensões correspondentes a cada salto de valência fossem muito diversas e permitissem inverter a ordem dos potenciais de descarga (1).

b) *Corrosão* — Já foi estabelecida a zona de estabilidade do crómio metálico (ver diagramas juntos). Desde que se criem na solução em contacto com o crómio condições para os quais o Cr⁰ não seja estável ele dissolve-se-à ou transformar-se-à dando-se o que se chama — a corrosão. (2)

Ora verifica-se que o potencial do sistema redox $H^+ \varepsilon + \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$ da água é sempre maior que os potenciais correspondentes à estabilidade do Cr⁰ donde se conclui que sempre que o crómio é mergulhado numa solução não contendo oxidantes enérgicos ele pode ser corroído, qualquer que seja o pH dessa solução. (1)

A maneira como se efectua essa corrosão é que é diferente conforme o pH da solução

Para soluções ácidas (pH \lesssim 5) a corrosão dá-se por dissolução do crómio com passagem ao ião Cr⁺⁺ e posterior formação de Cr⁺⁺⁺ com possibilidades de precipitação de (OH)₃ Cr para as soluções de maior pH. Para soluções fortemente básicas (pH \gtrsim 15) a corrosão dá-se por dissolução do crómio e formação do ião Cr O⁻² que é estável na água a esses valores de pH.

Para soluções de pH intermédio a corrosão dá-se com precipitação de (OH)₂ Cr que rapidamente passa a (OH)₃ Cr (passivação).

Imunidade — A imunidade do crómio metálico à corrosão será pois conseguida sempre que o potencial do ânodo constituído por esse metal for obrigado a manter-se, por protecção catódica, inferior a -1,03 V para soluções de pH $<$ 8,4; inferior a valores de potencial variando linearmente desde -1,03 a -1,35 V quando $8,3 <$ pH $<$ 13,8; e

(1) É pouco provável que tal aconteça pois a diferença dos potenciais reversíveis é muito grande e não será talvez de admitir tão grandes diferenças entre as sobretensões na redução dos iões Cr₂ O₇⁼, Cr⁺⁺⁺, Cr⁺⁺.

(2) A dissolução do crómio dá-se a potenciais muito mais elevadas do que os correspondam à recta de equilíbrio. O crómio apresenta «passividade por inércia».

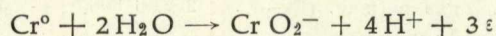
inferior a valores de potencial variando linearmente desde -1,35 e segundo a linha (3), para soluções muito alcalinas.

Passivação — A dissolução do metal pode terminar por um efeito de passivação, como se viu. Esta pode ter várias causas, mas quando se submete o metal à dissolução anódica, a passivação resulta da formação duma película de óxido muito fina e compacta sobre o ânodo que não permite a passagem dos iões do metal para o electrólito, tornando-o passivo; então o ânodo funciona como inerte dando-se a libertação do O₂.

Ora no caso do crómio o óxido que se vai formar é O₃ Cr₂ e vemos pelos gráficos que a formação deste óxido se dá sempre que o pH da solução estiver acima de 7,7 quando se aumenta o potencial do ânodo.

No entanto esta passivação é possível num electrólito de menor pH desde que se deixe o sistema evoluir por si. E isto porque a formação de cada vez maior quantidade de iões crómicos na região anódica, à medida que a densidade de corrente sobe, leva a uma alcanização de meio devido à libertação de H₂ no cátodo, que se dá de preferência à descarga do Cr⁰. Criam-se assim condições propícias à formação de O₃ Cr₂ e, portanto, o metal passiva-se.

Também numa electrólise em meio muito alcalino se pode observar a passivação do metal. De facto nesta região de pH a dissolução do Cr⁰ segundo a equação:



pode levar a uma acidificação do meio sobretudo se o anólito estiver convenientemente isolado do católito. Esta acidificação, como é evidente a partir dos gráficos, leva à formação do óxido de crómio. De qualquer maneira, mesmo sem esse isolamento, a acidificação do meio verifica-se sempre, visto que à formação de quatro hidrogénios no ânodo corresponde a descarga de apenas três, no cátodo.

Para grandes densidades de corrente a acidificação da região anódica por formação de hidrogénios pode tornar-se tão grande que a passivação tem lugar mesmo que o anólito não esteja isolado do católito. É necessário, no entanto, que a solução esteja a baixa temperatura e não seja agitada.

(Continua)