



INSTITUTO FEDERAL FARROUPILHA
DISCIPLINA: QUÍMICA

Eletroquímica: células eletrolíticas

Vanize Caldeira da Costa

Uruguaiana, novembro de 2021

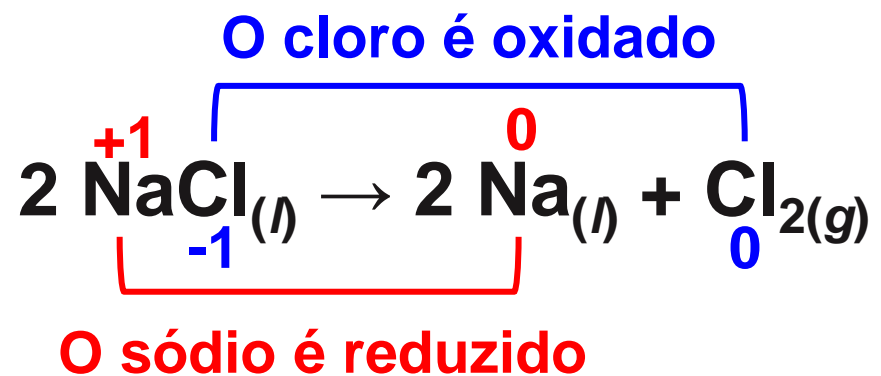
Cela eletrolítica

Nas **celas eletrolíticas**, energia elétrica é utilizada para que reações químicas de oxirredução não espontâneas ocorram

Reações químicas provocadas pela passagem de corrente elétrica são chamadas de **eletrólise**

Exemplo:

A eletricidade pode ser usada para se decompor o cloreto de sódio (NaCl) fundido nos seus elementos componentes:

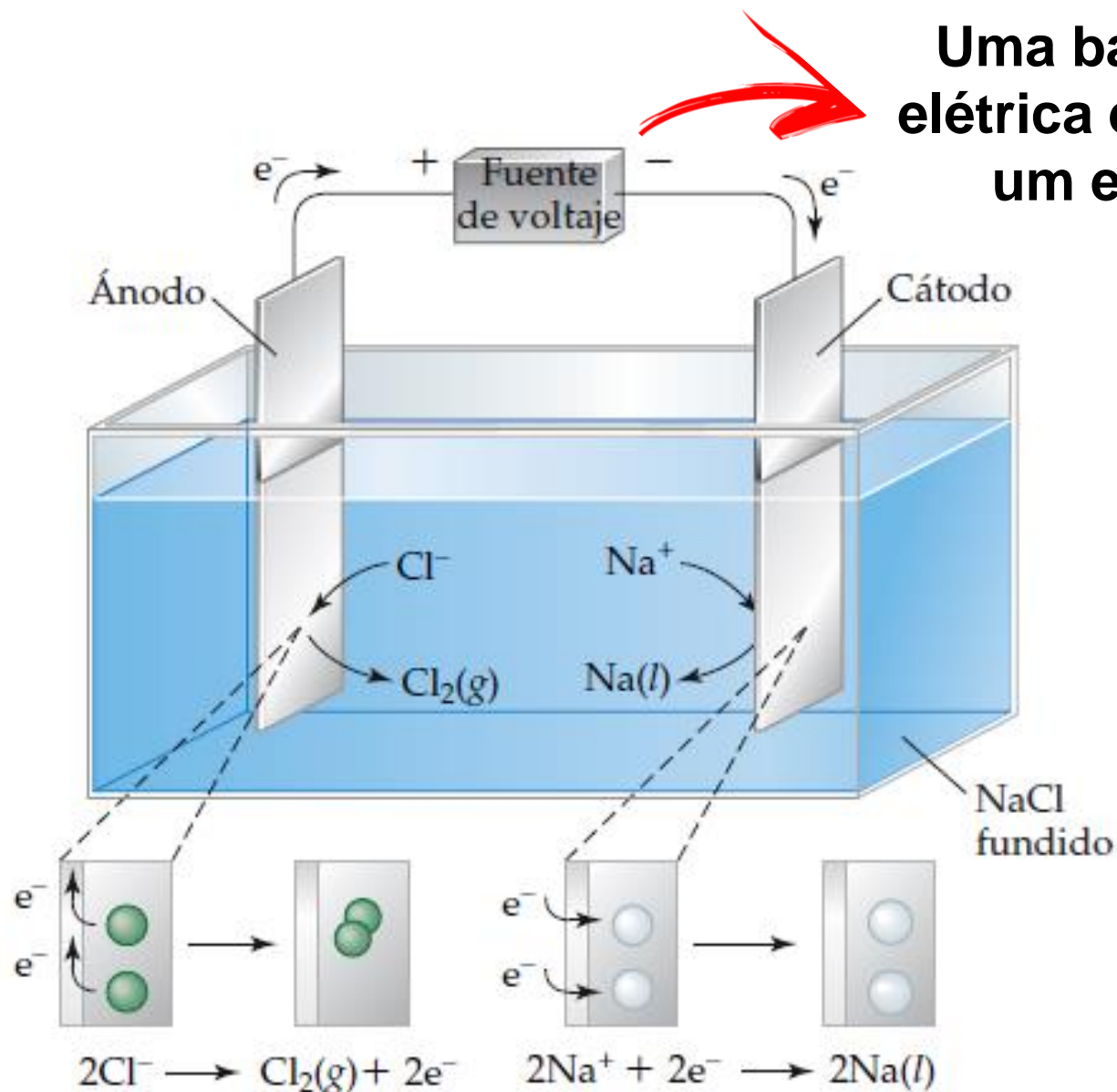


$$E^{\circ}_{\text{red}} (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = + 1,36 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{red}} (\text{Na}^+/\text{Na}) = - 2,71 \text{ V}$$

Cela eletrolítica

Uma bateria ou outra fonte de corrente elétrica empurra os elétrons em direção a um eletrodo, retirando-os do outro



Uma célula eletrolítica consiste de dois eletrodos imersos em um sal fundido ou uma solução aquosa

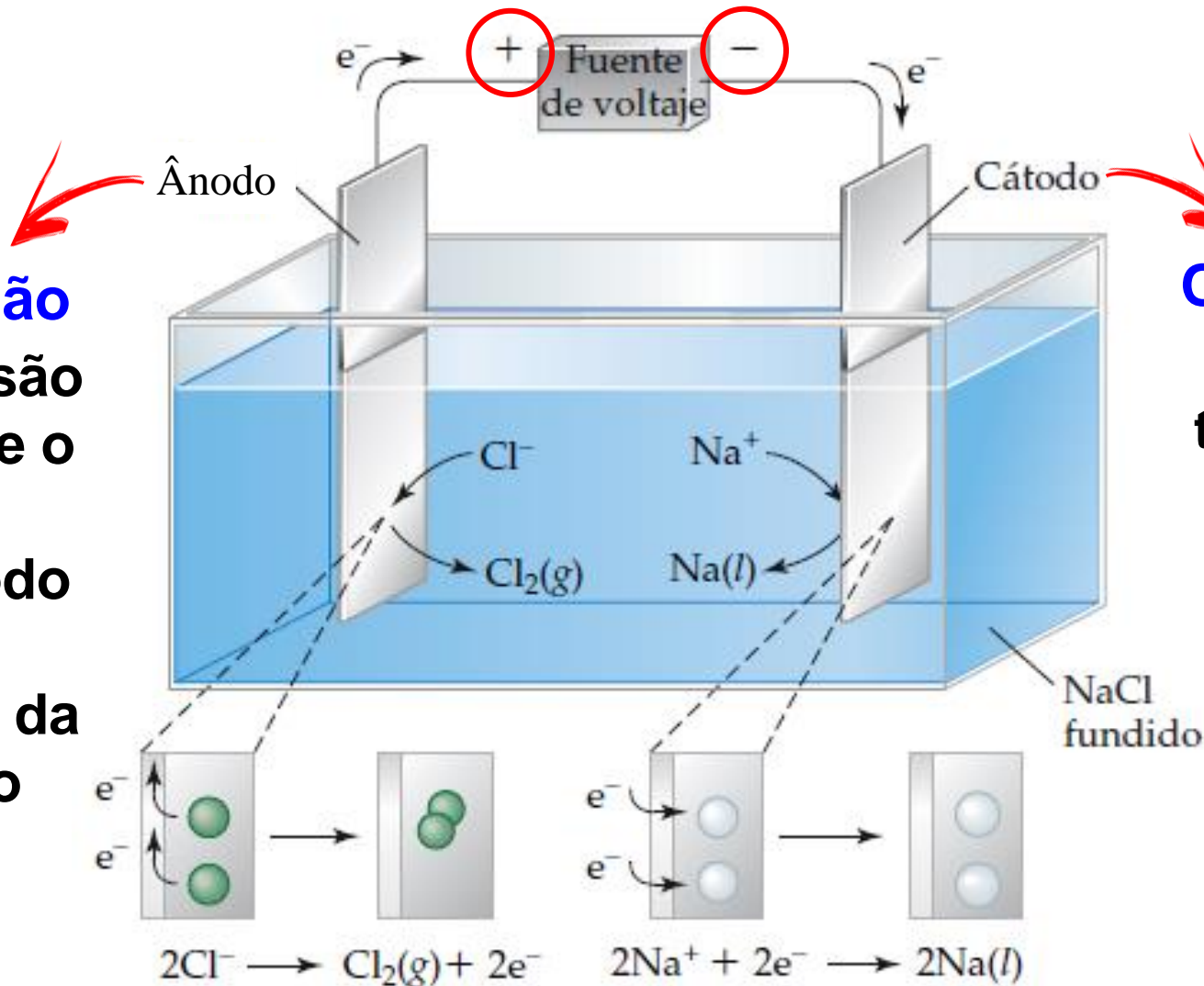
Geralmente inertes, formados por platina ou grafite

Cela eletrolítica

Como nas células galvânicas...

Sinal dos pólos é diferente

Ocorre a oxidação
Os elétrons que são extraídos durante o processo de oxidação no ânodo viajam para o terminal positivo da fonte de tensão



Ocorre a redução
Conectado ao terminal negativo da fonte de tensão

Cela eletrolítica

Eletrólise ígnea

Reação química provocada pela passagem de corrente elétrica através de um composto iônico fundido.

Eletrólise aquosa

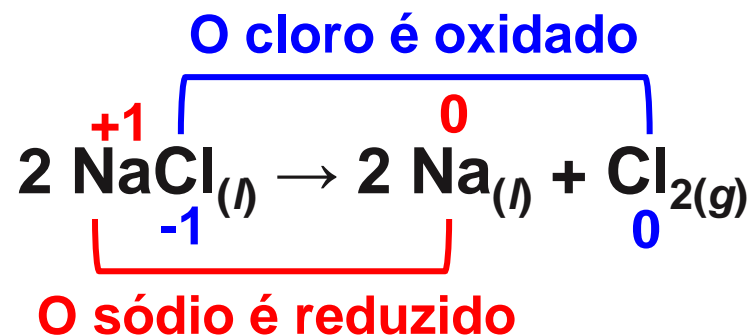
Reação química provocada pela passagem de corrente elétrica através de uma solução aquosa contendo eletrólitos.

Para que seja possível forçar uma reação de oxirredução não espontânea, o gerador de corrente elétrica utilizado para executar a eletrólise deve fornecer uma diferença de potencial adequada

Exemplo:

$$E^{\circ}_{\text{red}} (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = + 1,36 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{red}} (\text{Na}^+/\text{Na}) = - 2,71 \text{ V}$$



$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ} (\text{Na}^+/\text{Na}) - E^{\circ} (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

$$\Delta E^{\circ} = - 2,71 - (+ 1,36) = - 4,07 \text{ V}$$

Necessário aplicar uma diferença de potencial superior à 4,07 V

Eletrólise aquosa

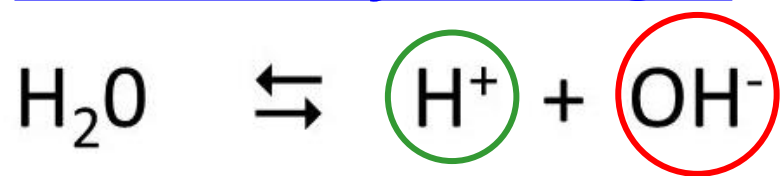
Como as substâncias iônicas têm altos pontos de fusão, a eletrólise dos sais fundidos requer altas temperaturas

Alternativa

Eletrólise pode ser realizada em uma solução aquosa contendo o sal

A presença de água pode dificultar a eletrólise de alguns espécies químicas...

Auto-ionização da água:



Íons OH^- competem com os ânions da substância dissolvida pelo processo de oxidação

Íons H^+ competem com os cátions da substância dissolvida pelos elétrons disponibilizados no cátodo (processo de redução)

ATENÇÃO

Eletrólise aquosa

Aumenta a facilidade de sofrer redução

Demais cátions

**Maior
tendência
que o H^+**

H^+

**Menor
tendência
que o H^+**

***Cátions de
metais alcalinos,
alcalino-terrosos
e alumínio***
Ex: K^+ , Na^+ , Ca^{2+}

Aumenta a facilidade de sofrer oxidação

Demais ânions

**Maior
tendência
que o OH^-**

OH^-

**Menor
tendência
que o OH^-**

***Ânions
oxigenados e
fluoreto***
Ex: F^- , SO_4^{2-} , NO_3^-

Eletrólise aquosa

- Eletrólise de uma solução aquosa de NaCl

Cátions presentes: H^+ e Na^+ **Maior tendência de sofrer redução**

Ânions presentes: OH^- e Cl^- **Maior tendência de sofrer oxidação**

Dissociação do eletrólito: $2 \text{NaCl} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^-$

Auto-ionização da água: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{OH}^-$

Semirreação no cátodo: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Semirreação no ânodo: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

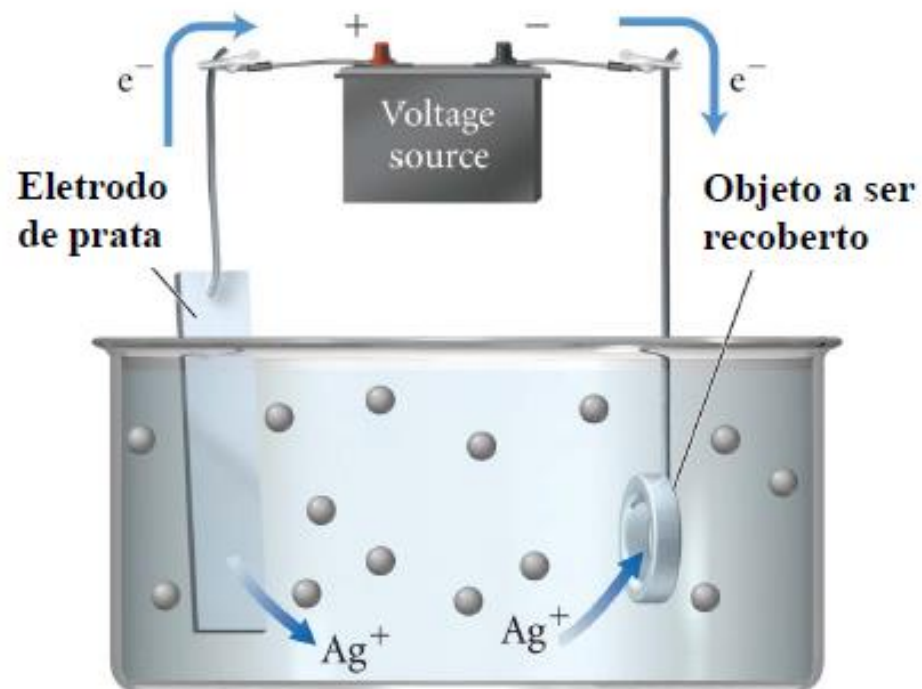


O que ocorre durante a eletrólise de uma solução aquosa de AgNO_3 ?

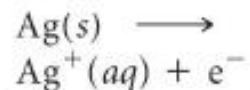


Aplicações da eletrólise

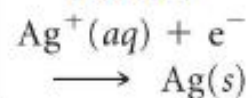
Célula eletrolítica para eletrodeposição de prata



Anodo

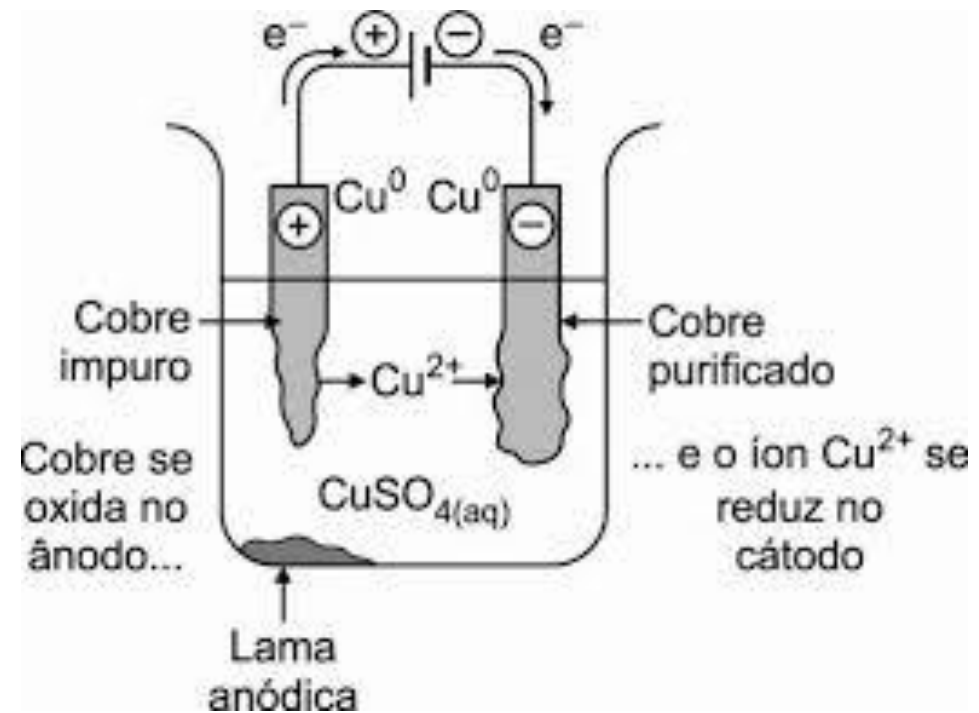


Catodo



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

Galvanoplastia



Refino eletrolítico do cobre

Obtenção de substâncias



Exemplos:

F₂, Cl₂, metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, alumínio etc.

Fonte: <https://unichristus.edu.br>



Aspectos quantitativos da eletrólise

A Lei de Faraday

A massa de uma substância produzida num eletrodo é proporcional à carga elétrica que circula na cela eletrolítica e à massa molar dessa substância.

$$Q = i \times \Delta t$$

Q: carga elétrica

i: corrente elétrica – ampère (C/s)

Δt : intervalo de tempo (s)

Carga de 1 elétron = $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

1 elétron - $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

$6,02 \times 10^{23}$ elétrons - X

1 mol de elétrons

X = 96485 C

Constante de Faraday (F)

Aspectos quantitativos da eletrólise

A Lei de Faraday

A massa de uma substância produzida num eletrodo é proporcional à carga elétrica que circula na cela eletrolítica e à massa molar dessa substância.

Proporcionalidade estequiométrica que existe entre a quantidade, em mols, de elétrons que chega ou sai de um eletrodo e a quantidade, em mols, da substância formada

Exemplos:



1 mol de Ag^+ é reduzido por... 1 mol de e^- ... produzindo 1 mol de Ag^0



1 mol de Cu^{2+} é reduzido por... 2 mols de e^- ... produzindo 1 mol de Cu^0



1 mol de Al^{3+} é reduzido por... 3 mols de e^- ... produzindo 1 mol de Al^0

Aspectos quantitativos da eletrólise

Assim, nesses exemplos, podemos afirmar que:

A carga de 1 mol de elétrons (96485 C), passando pelo circuito, deposita 1 mol de Ag, isto é, 108 g de Ag.



A carga de 2 mols de elétrons (2 x 96485 C), passando pelo circuito, deposita 1 mol de Cu, isto é, 63,5 g de Cu.



A carga de 3 mols de elétrons (3 x 96485 C), passando pelo circuito, deposita 1 mol de Al, isto é, 27,0 g de Al.



O mesmo tipo de raciocínio pode ser utilizado nos processos que ocorrem em celas galvânicas...

Aspectos quantitativos da eletrólise

Exemplo 1:

Um técnico encarregado de uma indústria de galvanoplastia deseja depositar, em uma peça metálica, um revestimento de 11,74 g de níquel, durante um processo de niquelação realizado com uma corrente de 96,5 A. Qual a carga (C) e o tempo, em minutos, necessário para que essa deposição ocorra, sabendo que a célula eletrolítica foi preparada por meio da solubilização de íons Ni^{2+} ?



A carga de 2 mols
de elétrons é:
 $2 \times 96485 \text{ C}$

A massa de
1 mol de Ni é
58,7 g

Carga

Massa

$$2 \times 96485 \text{ C} - 58,7 \text{ g}$$

$Q - 11,74 \text{ g}$

$$Q = 39060 \text{ C}$$

Tempo?



$$Q = i \times \Delta t$$

$$39060 \text{ C} = 96,5 \text{ A} \times \Delta t$$

$$\Delta t = 405 \text{ s}$$

$$\Delta t = 405/60 = 6,8 \text{ minutos}$$

Aspectos quantitativos da eletrólise

Exemplo 2:

Qual a quantidade em mols de elétrons que deve passar por um circuito eletrolítico a fim de depositar meio mol de prata metálica na eletrólise de íons Ag^+ ?



$$1 \text{ mol de e}^- \quad - \quad 1 \text{ mol de Ag}^0$$

$$X \quad - \quad 0,5 \text{ mol de Ag}^0$$

$$X = 0,5 \text{ mol de elétrons}$$

Aspectos quantitativos da eletrólise

Exemplo 3:

Uma indústria de peças para motos realiza a cromação delas por meio da redução eletrolítica do cromo (III).

a) Equacione a semirreação de redução;



b) Qual a massa de Cr produzida após 1930 s de eletrólise utilizando uma corrente de 300 A.

De acordo com a reação...



3 mols de elétrons produzem 1 mol de Cr⁰

Carga de 3 mols de e⁻ = 3 x 96485 C = 289455 C

Massa de 1 mol de Cr = 52 g

289455 C - 52 g

579000 C - X

X = 104 g

$$Q = i \times \Delta t$$

$$Q = 300 \times 1930$$

$$Q = 579000 \text{ C}$$


Aspectos quantitativos da eletrólise

Exemplo 4:

(Unip-SP) O alumínio é obtido pela eletrólise do óxido de alumínio (Al_2O_3) fundido, de acordo com a reação catódica:



A quantidade de elétrons, em mols, necessária para a obtenção de 675 g de alumínio é: (Dado: massa molar do alumínio = 27 g/mol)

- a) 3
-  b) 75
- c) 50
- d) 100

De acordo com a reação...



3 mols de elétrons produzem 1 mol de Al^0

Massa de 1 mol de $\text{Al} = 27 \text{ g}$

3 mols - 27 g

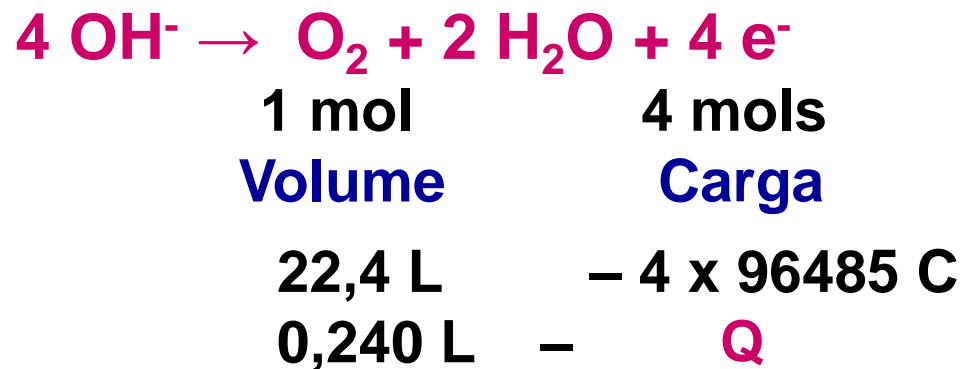
X - 675 g

$X = 75 \text{ mols de elétrons}$

Aspectos quantitativos da eletrólise

Exemplo 5: (formação de substâncias gasosas)

Na eletrólise de uma solução aquosa de Na_2SO_4 foram coletados 240 ml de gás oxigênio (O_2) no ânodo, durante 193 s. Qual o valor da corrente elétrica que atravessou esse circuito durante o processo? (volume molar do gás a 20°C e 1 atm = 22,4 L)



$$Q = i \times \Delta t$$

$$4135 \text{ C} = i \times 193$$

$$i = 21,4 \text{ A}$$

$$Q = 4135 \text{ C}$$