

AULA 1 – CONCEITOS GERAIS

A eletrólise é uma reação não espontânea de oxirredução (redox) que só ocorre mediante a aplicação de corrente contínua de um gerador externo.

Podemos dividir a eletrólise em duas categorias:

- **Eletrólise ígnea** – ocorre com compostos iônicos fundidos na ausência de água;
- **Eletrólise aquosa** – ocorre com soluções aquosas de sais, ácidos ou bases.

Essas reações forçadas ocorrem em recipientes denominados de cubas ou células eletrolíticas na presença de eletrodos inertes, ou seja, eletrodos que não reagem com os componentes da eletrólise, deixando apenas que a reação ocorra em suas superfícies.

Geralmente os eletrodos mais utilizados em eletrólises são feitos de platina (Pt) ou então carbono grafite (C), também chamado de eletrodo de grafita.

A fonte externa de tensão (corrente contínua) é a responsável por gerar a polaridade dos eletrodos.

Vale lembrar que ainda separamos em cátodo e ânodo os eletrodos onde ocorrem as semirreações de redução e a oxidação, respectivamente.

Um ponto importante de se considerar é que as polaridades dos eletrodos na eletrólise são contrárias daquelas que encontramos nas pilhas eletroquímicas.

Observe abaixo:

	Pilha	Eletrólise
Cátodo	Polo Positivo	Polo Negativo
Ânodo	Polo Negativo	Polo Positivo

Para facilitar o estudo da eletrólise podemos fazer a seguinte generalização:

- O cátodo atrai cátions e é o polo negativo
- O ânodo atrai ânions e é o polo positivo

Cátions e ânions nos eletrodos sofrem descarga, ou seja, perdem a carga positiva e negativa que possuem respectivamente.

As eletrólises são muito utilizadas na indústria de transformação para a produção, por exemplo, de metais como o alumínio a partir do óxido de alumínio (Al_2O_3) retirado do minério bauxita.

O alumínio metálico é muito utilizado em nosso cotidiano em utensílios domésticos como panelas e talheres além de latas de refrigerante.

A produção de soda cáustica (NaOH), utilizada na fabricação de sabões também e de cloro gasoso (Cl_2) para tratamento de água, compostos orgânicos clorados e alvejantes são feitos pela eletrólise de solução aquosa de cloreto de sódio.

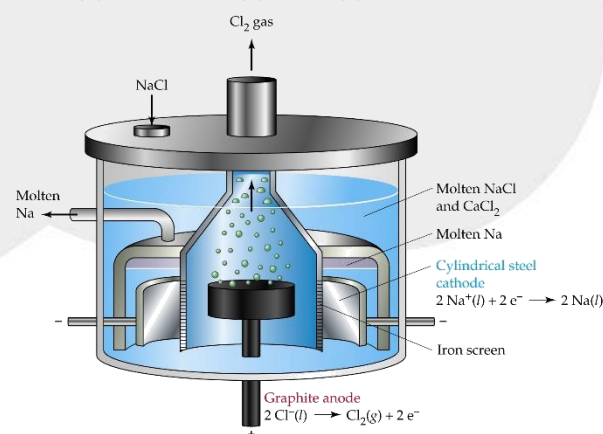
AULA 2 – ELETRÓLISE ÍGNEA

A eletrólise ígnea ocorre com compostos iônicos fundidos, ou seja, em estado líquido. Vale lembrar que para a fusão de um composto iônico é necessário atingir altas temperaturas.

Vamos fazer um exemplo da eletrólise ígnea do cloreto de sódio (NaCl).

A primeira coisa que devemos fazer é a fusão do composto e demonstrar a formação dos íons:

Fusão do cloreto de sódio:

$$NaCl(s) \xrightarrow{\Delta} Na^+(l) + Cl^-(l)$$


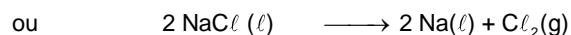
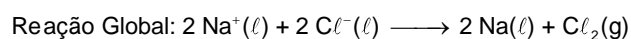
Agora, conhecendo que são os cátions e ânions presentes na cuba eletrolítica, vamos fazer as semirreações de redução e oxidação. O cátodo irá atrair o cátion que sofrerá redução; o ânodo irá atrair o ânion que irá sofrer oxidação.

Observe abaixo as semirreações dos processos:

Semirreação catódica: $Na^+(l) + e^- \xrightarrow{\text{redução}} Na(l)$

Semirreação anódica: $2 Cl^-(l) \xrightarrow{\text{oxidação}} Cl_2(g) + 2 e^-$

Com as duas semirreações podemos soma-las e montar a reação global desta eletrólise:



Note que para fazermos a reação global do processo de eletrólise do cloreto de sódio, devemos acertar as quantidades de elétrons que entram na redução e que saem da oxidação.

É interessante notar também que essas reações causam a decomposição do reagente.

AULA 3 – ELETRÓLISE AQUOSA

A eletrólise aquosa é realizada com soluções aquosas de ácidos, bases ou então sais.

Neste caso devemos considerar que além do soluto, a água também pode concorrer pelos eletrodos para sofrerem redução ou oxidação.

Para decidir se os íons derivados do soluto terão maior prioridade em relação à água, devemos observar uma fila de prioridade, também chamada fila de descarga.

Essa fila considera a prioridade de cátions e de ânions.

Prioridade de Descarga



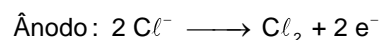
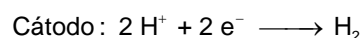
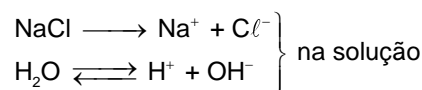
Quando fazemos um exercício de eletrólise aquosa separamos os cátions e os ânions do soluto e também pensamos na água como sendo formada por íons H^+ e OH^- . Deste modo fica mais fácil decidir quem tem maior prioridade.

Observe um exemplo:

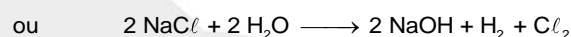
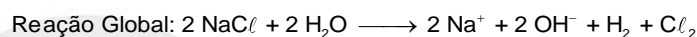
Vamos eletrolisar uma solução aquosa de NaCl .

Em solução teremos a presença dos íons Na^+ e Cl^- vindos do soluto e também os íons H^+ e OH^- como pensamos na água.

Perceba que pela fila de descarga, o cátion H^+ da água possui maior prioridade em relação ao Na^+ , enquanto os ânions Cl^- levam preferência na descarga em relação ao OH^- da água.



Somando todas as reações, podemos montar a equação global:



AULA 4 – DESCARGA DE H^+ OU REDUÇÃO DE ÁGUA

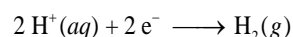
Uma dúvida muito comum dos alunos é a reação que deve ser escrita quando temos a prioridade de descarga do íon H^+ numa eletrólise aquosa.

Devemos escrever a redução do íon H^+ ou então a redução da água?

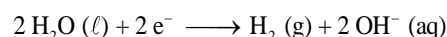
Vale lembrar que na eletrólise em meio aquoso, indicamos o H^+ para facilitar a escolha da ordem de prioridade. Este pode vir de um ácido ou então é o “ H^+ ” da água.

A decisão é fácil:

Quando os íons H^+ vierem de um ácido que está presente na solução aquosa que será eletrolisada, a equação de redução escrita é mesmo do H^+ .

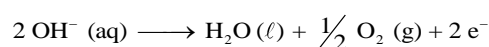


Quando a solução não contiver um ácido e mesmo assim decidimos que o íon H^+ terá maior prioridade de descarga, então a melhor equação escrita é a da redução da água.

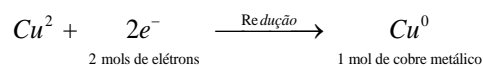
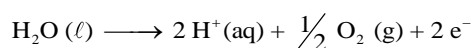


Essa mesma ideia é válida para decisão quanto tempos a oxidação dos íons OH^- .

Quando o íon OH^- da solução vier de uma base, fazemos a reação de oxidação dos íons OH^- :



Quando decidimos que o íon OH^- tem maior prioridade, mas estes estão vindo da água, a melhor equação a ser escrita é a oxidação da água:



$$\left. \begin{array}{l} 2 \cdot 96500 \text{ C} \longrightarrow 63,5 \text{ g} \\ 1158 \text{ C} \longrightarrow x \end{array} \right\} x = 0,381 \text{ g de cobre metálico}$$

AULA 5– ASPECTOS QUANTITATIVOS DA ELETRÓLISE

Podemos quantificar a quantidade de matéria formada numa reação eletroquímica, a quantidade de carga (em Coulombs) e também a quantidade de corrente elétrica para um processo ocorrer.

Experimentalmente Faraday, em 1834, verificou experimentalmente que nos processos de eletrólise a massa da substância eletrolisada é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que atravessa a solução.

Sabemos que a carga de 1 elétron é igual a $1,6023 \cdot 10^{-19}$ Coulombs e quando consideramos a constante de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$), calculamos a carga equivalente a 1 mol de elétrons:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ elétron} \longrightarrow 1,6023 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb} \\ \underbrace{1 \text{ mol de elétrons}}_{6,023 \cdot 10^{23} \text{ elétrons}} \longrightarrow 96.506 \text{ Coulomb} \end{array}$$

O valor de 96500 Coulomb/mol é conhecido como constante de Faraday e indica a carga elétrica para um mol de elétrons.

Observe um exemplo de como utilizamos a constante de Faraday nos cálculos de eletrólise:

Uma solução de sulfato cúprico foi eletrolisada durante 10 minutos com uma corrente de 1,93 A. Calcule a massa de cobre depositada no processo de redução no cátodo.

Como temos a corrente e o tempo, podemos calcular a quantidade de carga que passou através da cuba eletrolítica:

$$\left. \begin{array}{l} Q = i \cdot t \\ i = 1,93 \text{ A} \\ t = 10 \text{ min} = 600 \text{ s} \end{array} \right\} Q = 1,93 \cdot 600 = 1158 \text{ C}$$

Considerando a equação de redução dos íons cúpricos, temos: