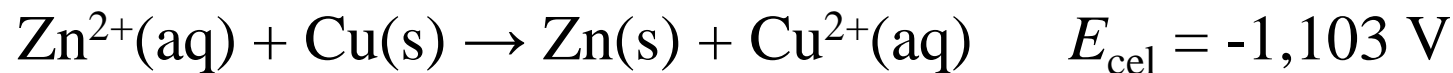


Eletrólise: Fazendo com Que Reações Não-Espontâneas Ocorram

Célula Galvânica:



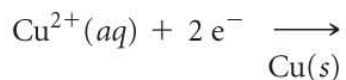
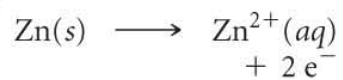
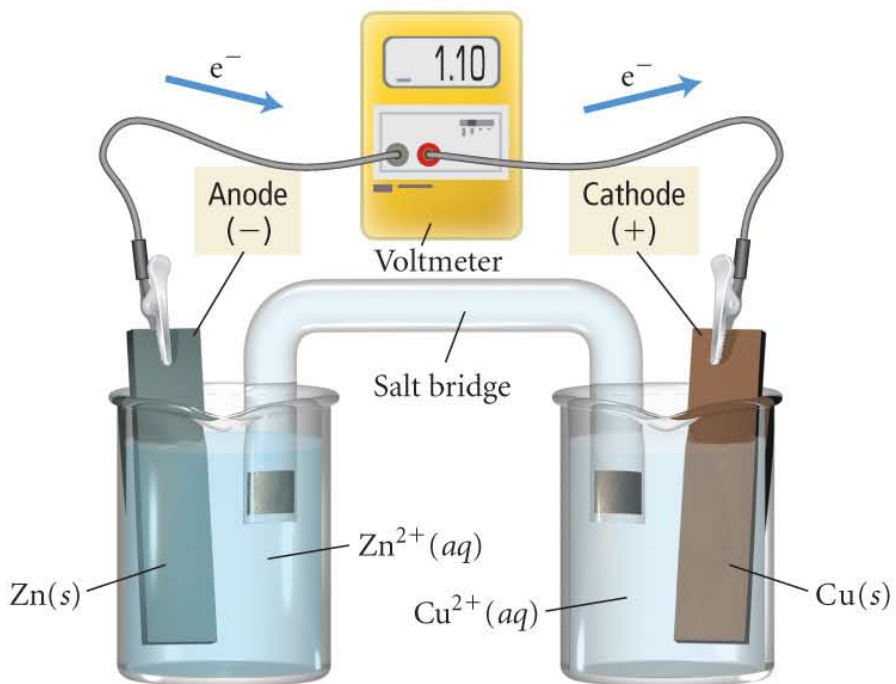
Célula Eletrolítica:



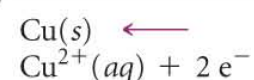
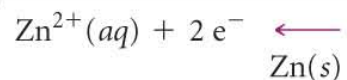
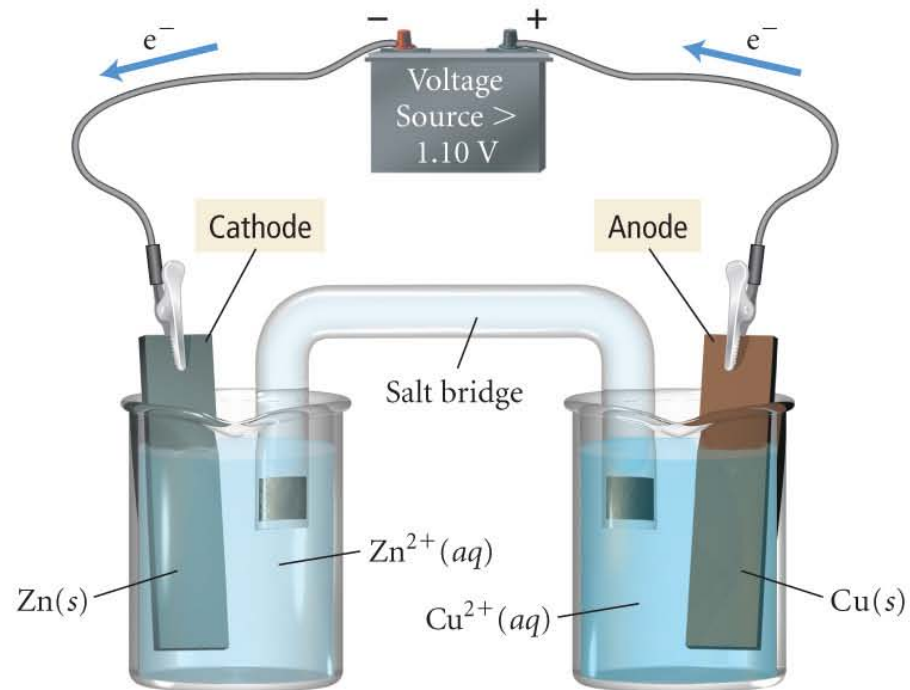
Células Eletroquímicas

- Em todas as células eletroquímicas, a oxidação ocorre no anodo e a redução ocorre no catodo.
- Nas células voltaicas,
 - ✓ O anodo é a fonte de elétrons e tem uma carga (-)
 - ✓ O catodo atrai elétrons e tem uma carga (+)
- Nas células eletrolíticas
 - ✓ O anodo fornece elétrons e é ligado ao pólo (+) da bateria
 - ✓ O catodo recebe elétrons e é ligado ao pólo (-) da bateria
- Os elétrons sempre saem do anodo e vão em direção ao catodo.

Célula voltaica

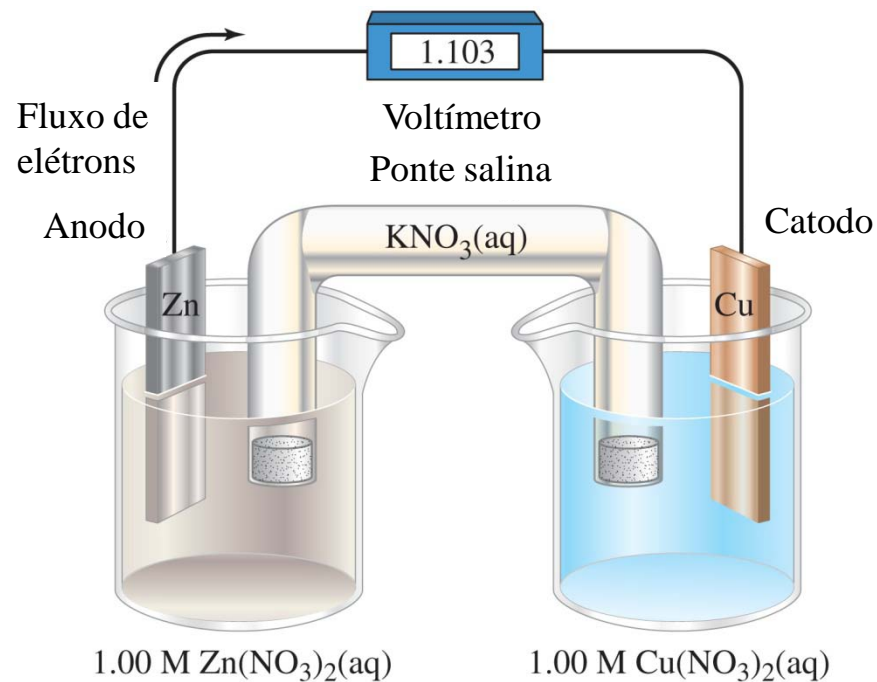


Célula eletrolítica



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

Célula Voltaica



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

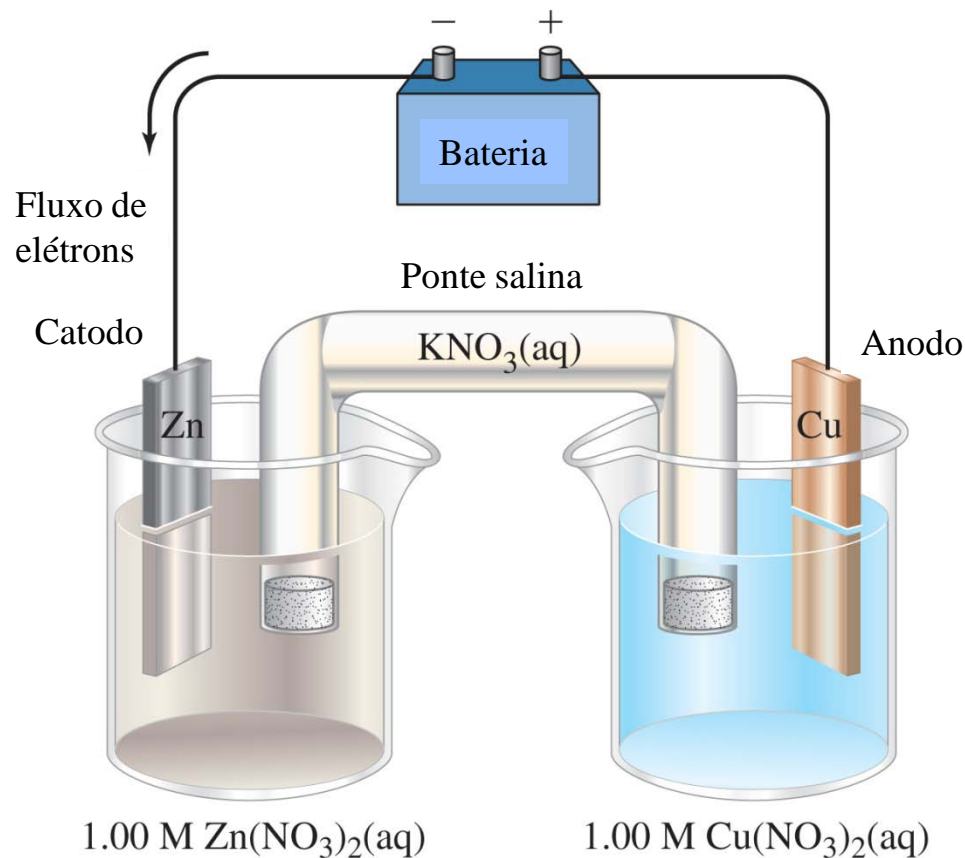


$$E_{\text{cel}} = 1,103 \text{ V}$$

Previendo Uma Reação de Eletrólise

◆ Célula eletrolítica

- e^- é o reverso de uma célula voltaica.
- A bateria deve ter uma voltagem *superior* a 1,103 V de modo a forçar a reação *não-espontânea*.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Complicações em Células Eletrolíticas

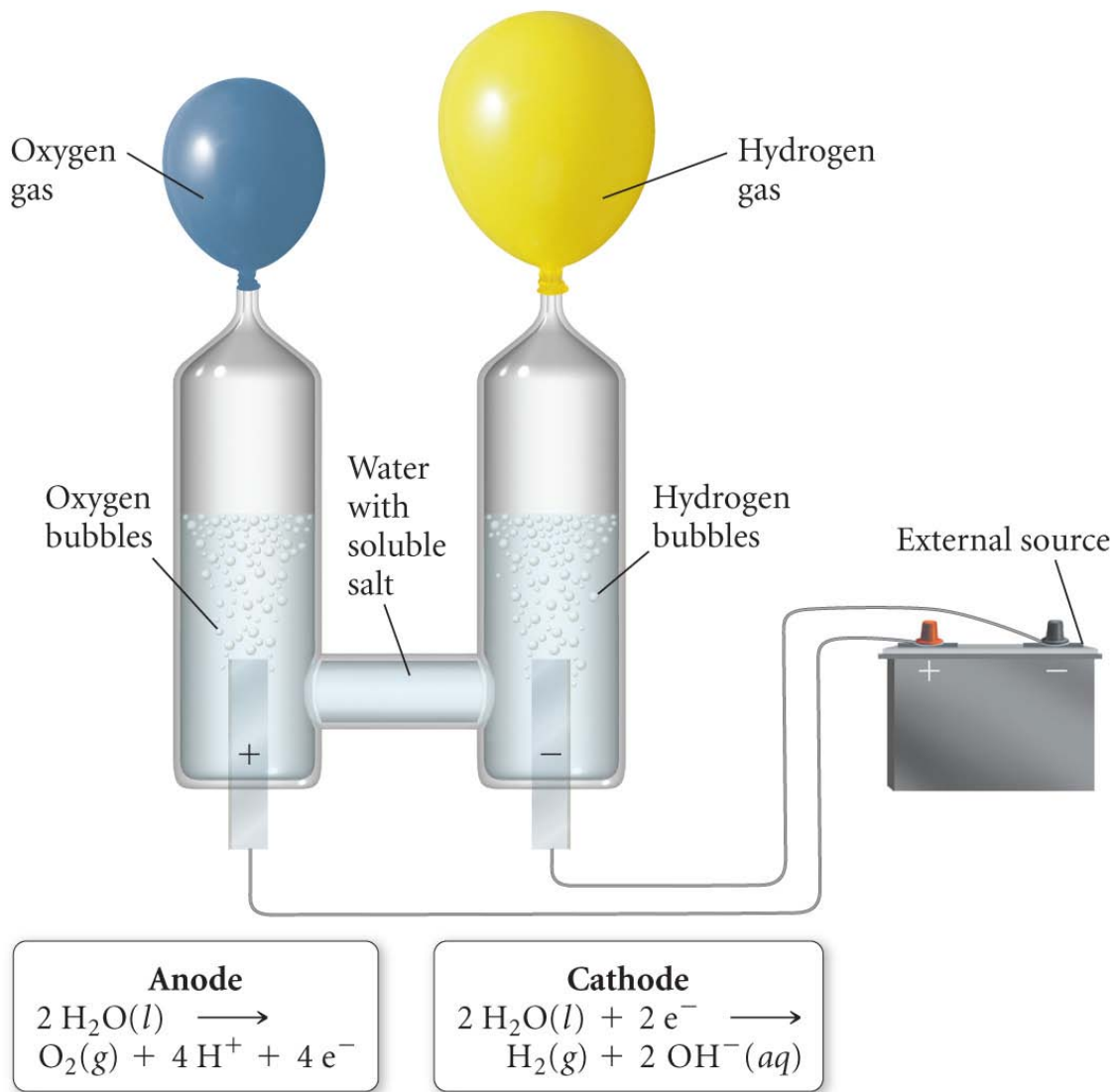
- ◆ Sobrepotencial.
 - Potencial acima do calculado, devido a interações na superfície dos eletrodos, especialmente quando gases são envolvidos.
- ◆ Competição entre reações.
 - Quando há reações possíveis, com potenciais próximos.
- ◆ Estados fora do padrão.
- ◆ Natureza dos eletrodos.
 - Inerte ou não?

Eletrólise

- ◆ **A eletrólise** é o processo que usa eletricidade para “quebrar” um composto.
- ◆ É feita em uma célula eletrolítica
- ◆ Células eletrolíticas podem ser usadas para separar substância elementares de seus compostos
 - Gerar H_2 a partir da água para células a combustível
 - Recuperar metais presentes em minérios.



Eletrólise da Água



Aspectos Quantitativos da Eletrólise: A Lei de Faraday

- ◆ A quantidade de metal depositado durante a eletrólise é diretamente proporcional à carga do cátion, à corrente aplicada e ao tempo de operação da célula.
 - Carga que flui através da célula = corrente \times tempo

Aspectos Quantitativos da Eletrólise

$$1 \text{ mol } e^- = 96485 \text{ C} = F$$

$$\text{Carga (C)} = \text{corrente (C/s)} \times \text{tempo (s)}$$

$$n_{e^-} = \frac{I \times t}{F}$$

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

Considere a eletrólise do íon prata aquoso.



Se pudéssemos medir os mols de e^- , poderíamos saber a quantidade de Ag formada.

Mas como medir mols de e^- ?

$$\textit{Corrente} = \frac{\text{carga em movimento}}{\text{tempo}}$$

$$I \text{ (amps)} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundos}}$$

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

$$I \text{ (amps)} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundos}}$$

$$\textit{Corrente} = \frac{\text{carga em movimento}}{\text{tempo}}$$

Mas como a corrente se relaciona com mols de elétrons?

Carga em 1 mol e^- =

$$\left(1,60 \times 10^{-19} \frac{\text{C}}{e^-} \right) \left(6,02 \times 10^{23} \frac{e^-}{\text{mol}} \right)$$

$$= 96.485 \text{ C/mol } e^- = 1 \text{ Faraday}$$

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

$$I \text{ (amps)} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundos}}$$

1,50 A atravessam uma solução de $\text{Ag}^+(\text{aq})$ durante 15,0 min. Que massa de Ag metálica é depositada?

Solução

(a) Calcule a carga

$$\begin{aligned} \text{Carga (C)} &= \text{corrente (A)} \times \text{tempo (t)} \\ &= (1,5 \text{ A})(15,0 \text{ min})(60 \text{ s/min}) = 1350 \text{ C} \end{aligned}$$

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

$$I \text{ (amps)} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundos}}$$

Solução

(a) Carga = 1350 C

(b) Calcule os mols de e^- usados

$$1350 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{96500 \text{ C}} = 0,0140 \text{ mol } e^-$$

(c) **Calcule a quantia de Ag**

$$0,0140 \text{ mol } e^- \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}}{1 \text{ mol } e^-} = 0,0140 \text{ mol Ag ou } 1,51 \text{ g Ag}$$

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

A reação no anodo de uma bateria de chumbo é



Se a bateria tem capacidade de 1,50 ampere, e você tem 454 g de Pb, por quanto tempo a bateria vai durar?

Solução

a) $454 \text{ g Pb} = 2,19 \text{ mol Pb}$

b) Calcule mols de e^-

$$2,19 \text{ mol Pb} \cdot \frac{2 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Pb}} = 4,38 \text{ mol e}^-$$

c) **Calcule a carga**

$$4,38 \text{ mol e}^- \cdot 96.485 \text{ C/mol e}^- = 423.000 \text{ C}$$

Aspectos Quantitativos da Eletroquímica

Solução

a) 454 g Pb = 2,19 mol Pb

b) Mol de e⁻ = 4,38 mol

c) Carga = 423.000 C

d) **Calcule o tempo**

$$Tempo (s) = \frac{Carga (C)}{I (amps)}$$

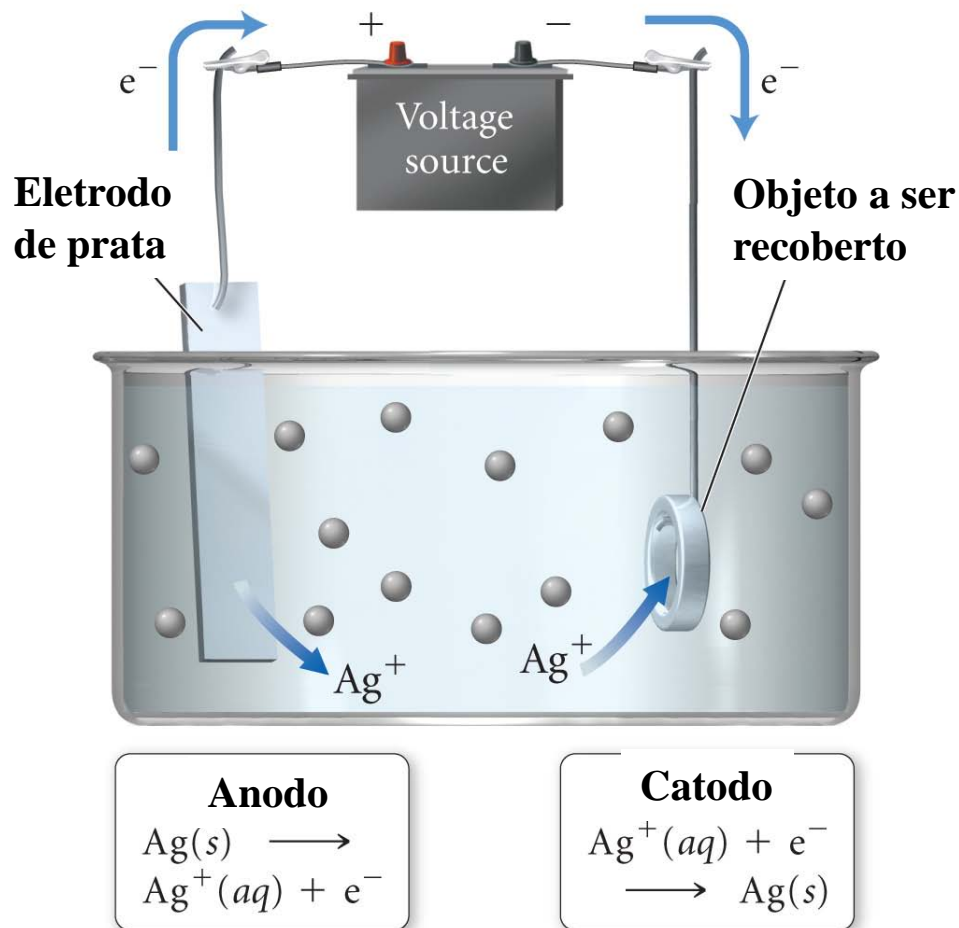
$$Tempo (s) = \frac{423.000 C}{1,50 amp} = 282.000 s$$

Aproximadamente 78 horas

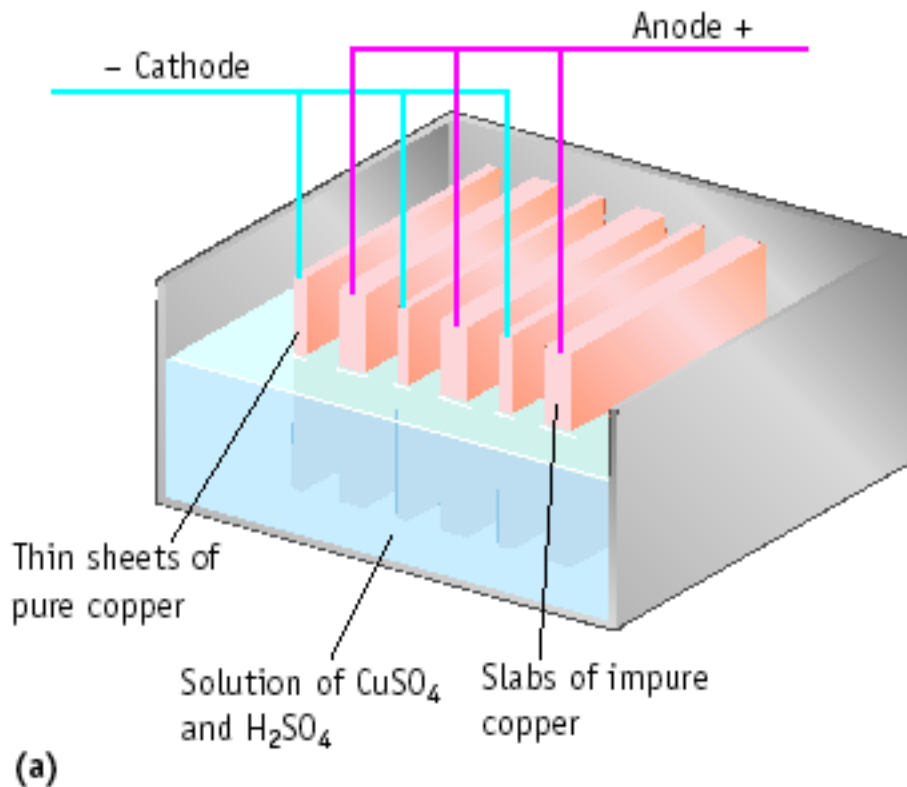
Galvanoplastia ou Eletrodeposição

- Na galvanoplastia, a peça de trabalho é o catodo.
- Cátions são reduzidos no catodo e recobrem a superfície da peça de trabalho.
- O anodo é feito do material de recobrimento. Ele oxida e substitui os cátions metálicos da solução.

Célula eletrolítica para eletrodeposição de prata



Refinamento Eletrolítico do Cobre



(b)

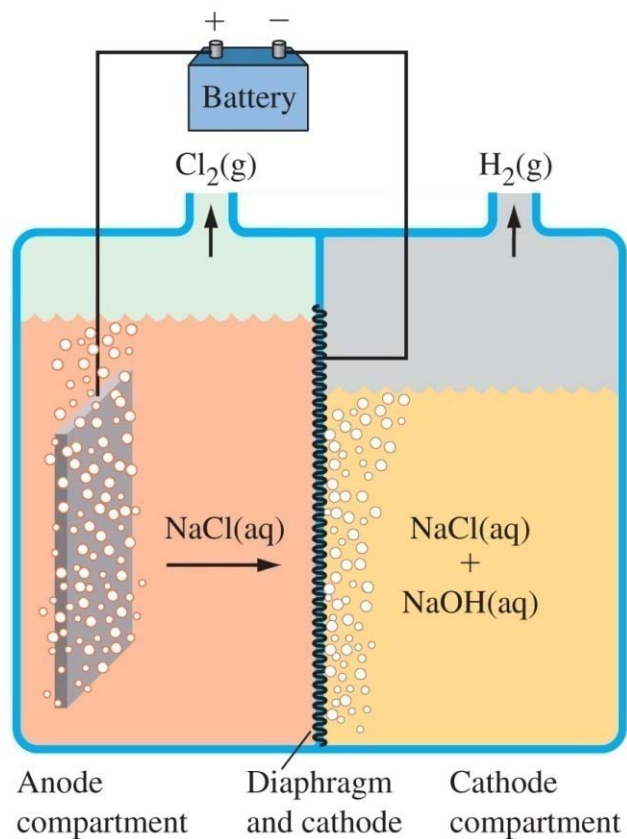
O cobre impuro é oxidado a Cu^{2+} no anodo. Os íons Cu^{2+} aquosos são reduzidos a Cu metálico no catodo.

Processos Industriais de Eletrólise

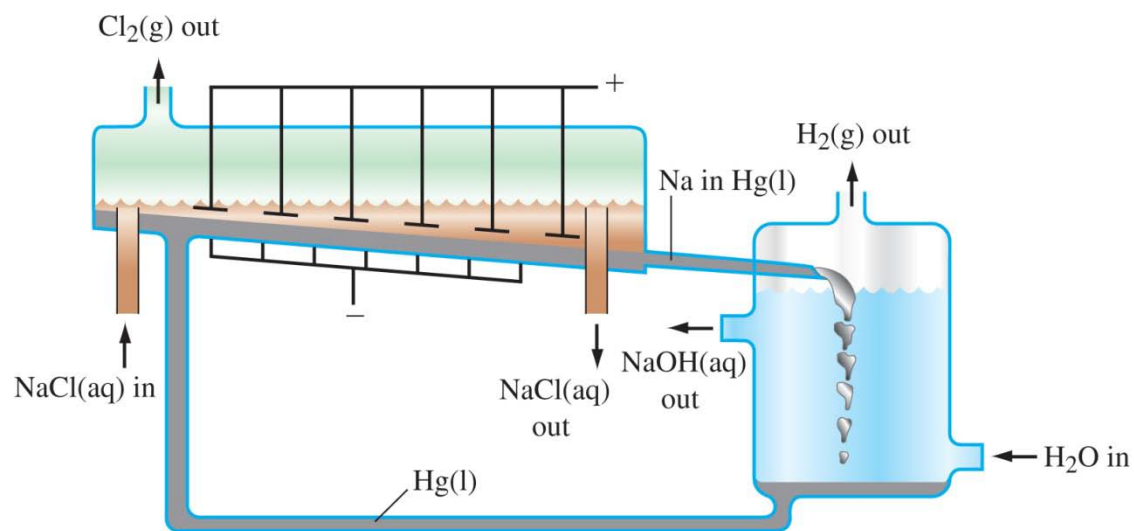


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

O Processo Cloro-Álcali

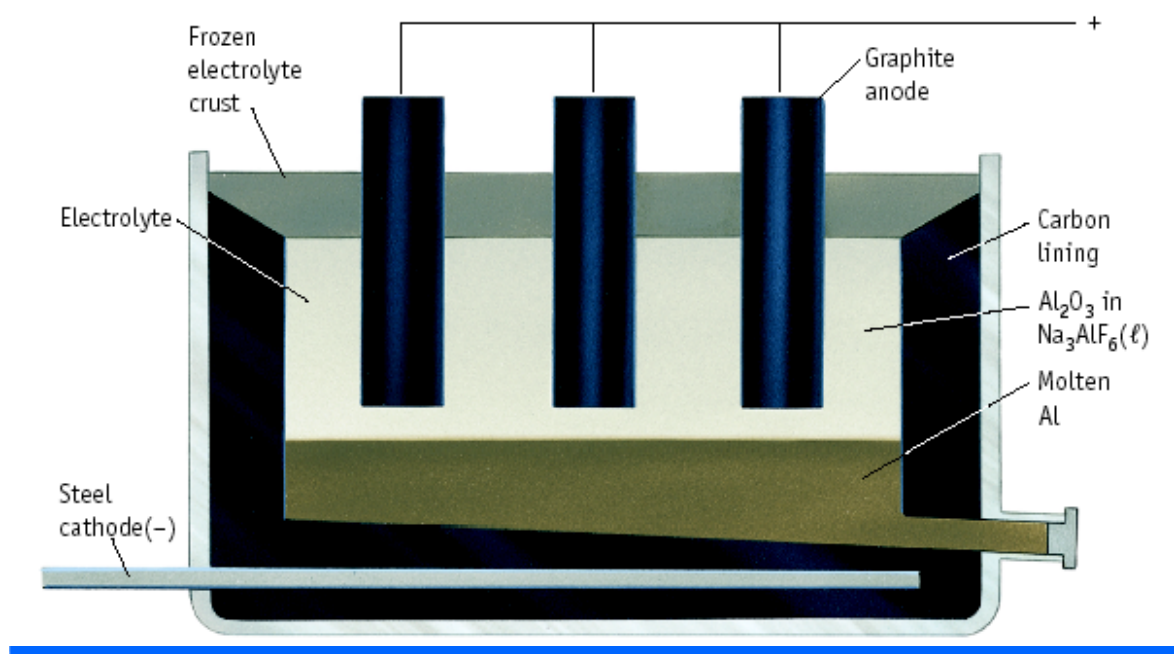
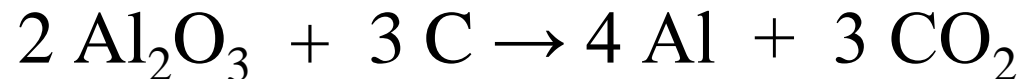


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Produção de Alumínio: Processo Hall



Charles Hall (1863-1914) desenvolveu o processo de eletrólise.
Fundador da Alcoa.

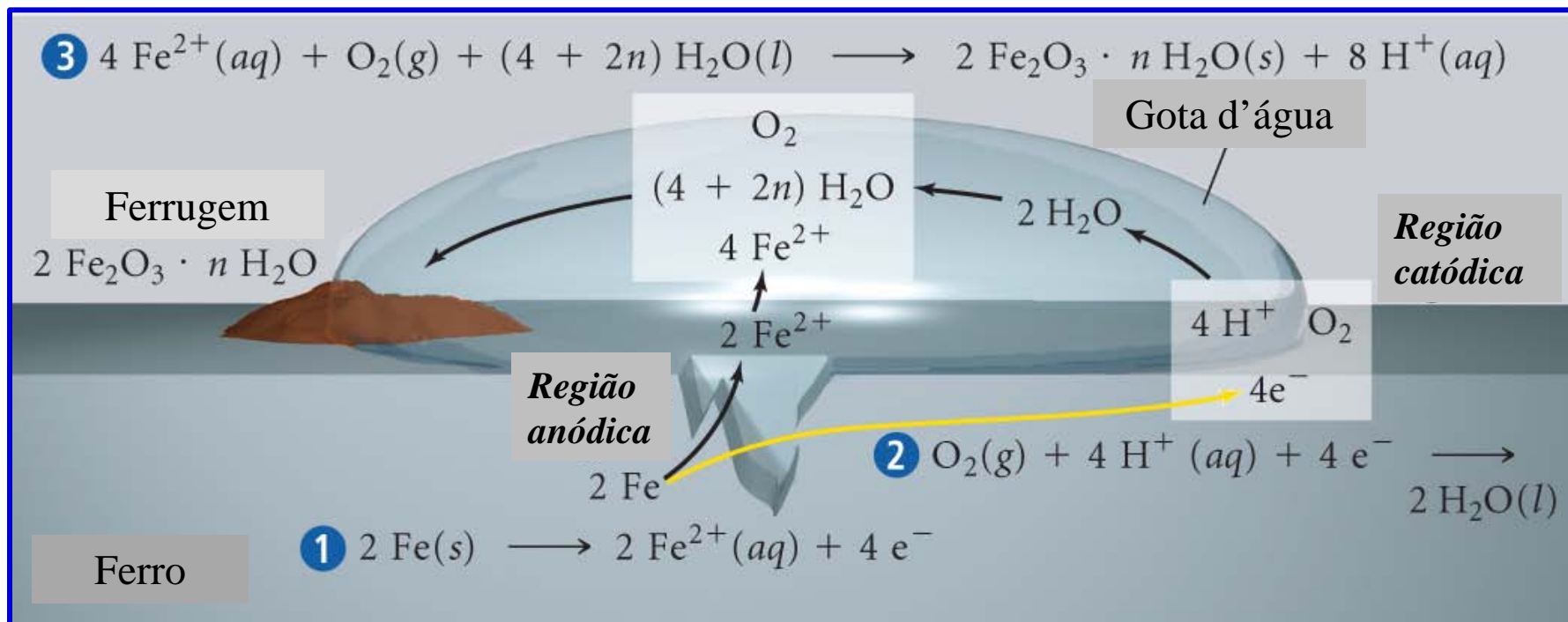
Corrosão

- ◆ **corrosão** é a oxidação espontânea de um metal por produtos químicos presentes no ambiente.
- ◆ Já que muitos dos materiais que usamos são metais ativos, a corrosão pode ser um problema seríssimo

Ferrugem

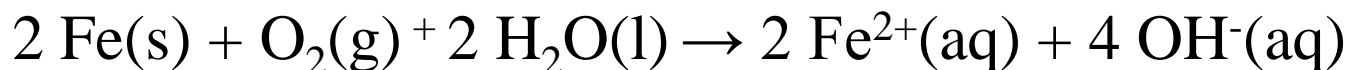
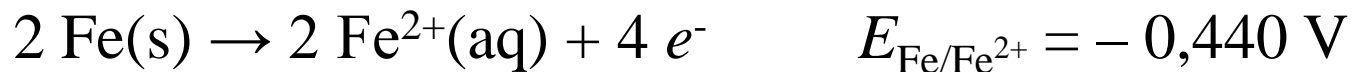
- ◆ A ferrugem é o óxido de ferro(III) hidratado.
- ◆ Deve haver umidade presente
 - A água é um reagente
 - É necessária para que haja fluxo entre catodo e anodo
- ◆ Eletrólitos favorecem a formação de ferrugem
 - Aumentam o fluxo de corrente
- ◆ Ácidos favorecem a formação de ferrugem
 - menor pH = menor E°_{red}

Ferrugem



Ferrugem

Em solução neutra:



$$E_{\text{cel}} = 0,841 \text{ V}$$

Em solução ácida:

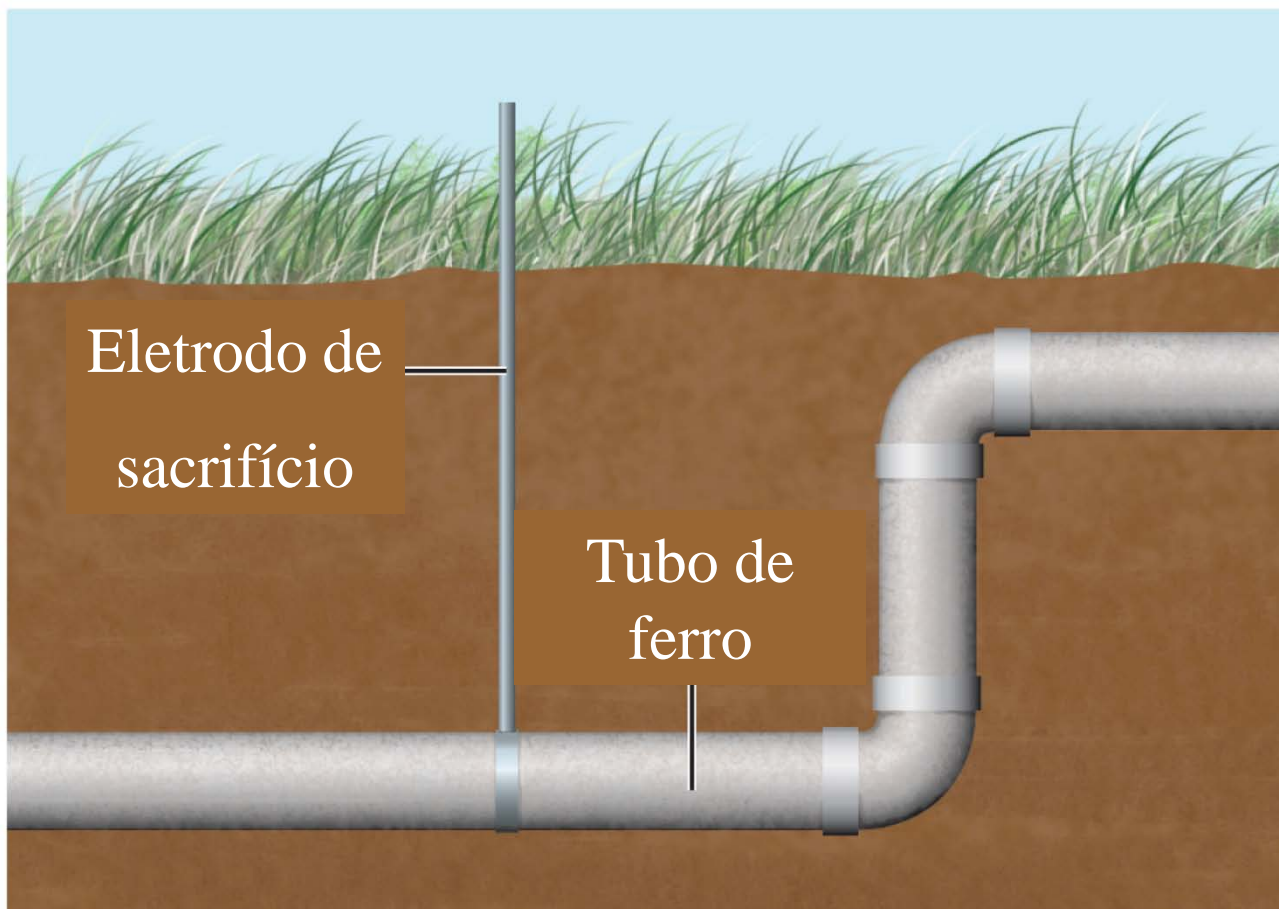


$$E_{\text{cel}} = 1,229 - (-0,440) = 1,669 \text{ V}$$

Evitando a corrosão

- ◆ Uma maneira de diminuir a corrosão ou torná-la mais lenta é recobrir a superfície do metal para impedir o contato com substâncias corrosivas do ambiente
 - Pintura, recobrimento com polímero, etc.
 - Alguns metais, como o Al, formam um óxido que adere fortemente à superfície, “passivando-a”.
- ◆ Outro meio de proteger um metal é ligá-lo a outro metal que seja mais reativo e mais barato
 - Eletrodos de sacrifício
 - Pregos galvanizados

Anodo de Sacrificio



Copyright © 2008 Pearson Prentice Hall, Inc.

Proteção Contra Corrosão

Anodos de sacrifício
de Mg



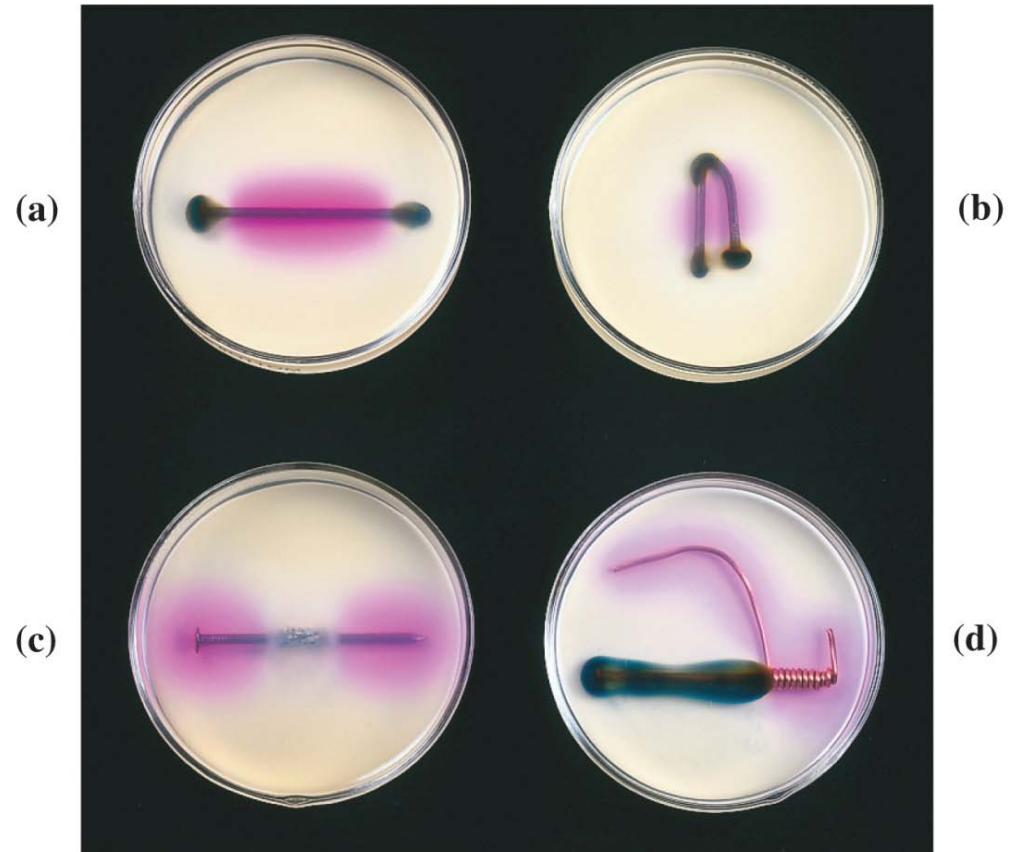
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Corrosão

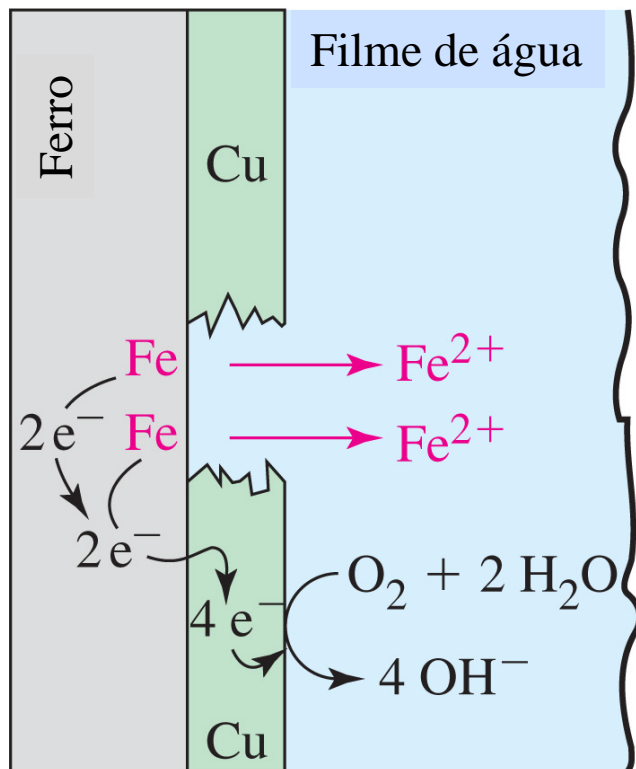
(a) e (b): corrosão preferencial nas extremidades.

(c): proteção com Zn

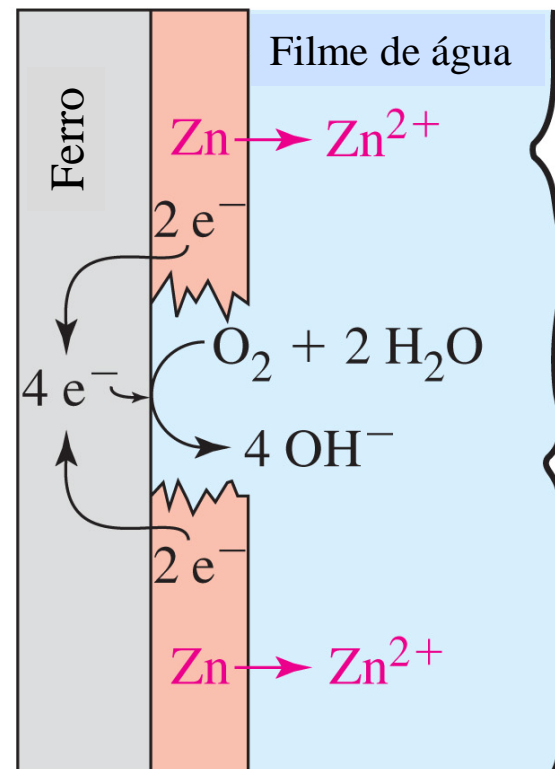
(d): Cobre não protege o Fe



Proteção Contra Corrosão

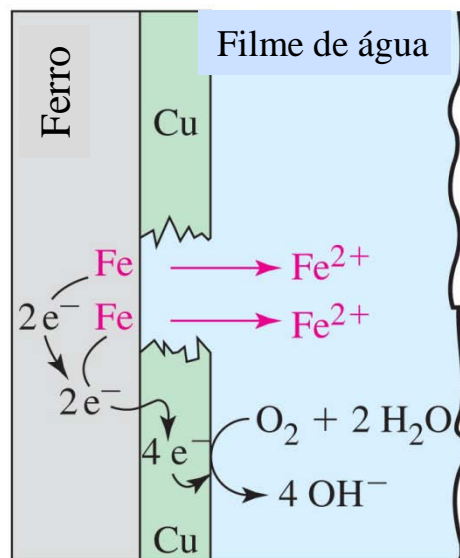


(a) Ferro recoberto com cobre

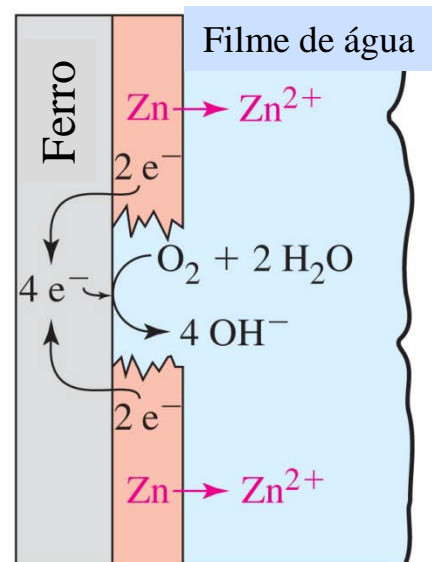


(b) Ferro galvanizado

Proteção Contra Corrosão



Ferro recoberto com cobre



Ferro galvanizado

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



$$E^{\circ} = -0,76 \text{ V}$$

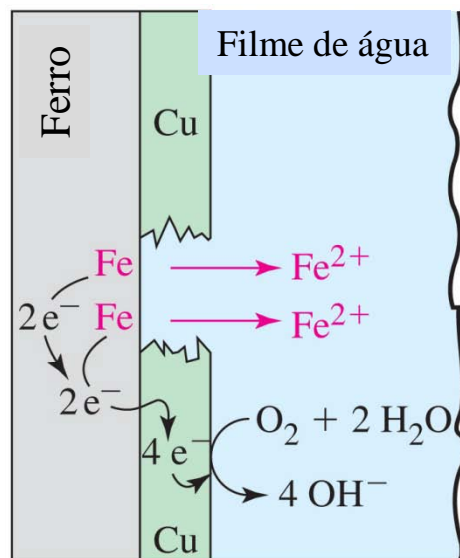


$$E^{\circ} = -0,44 \text{ V}$$

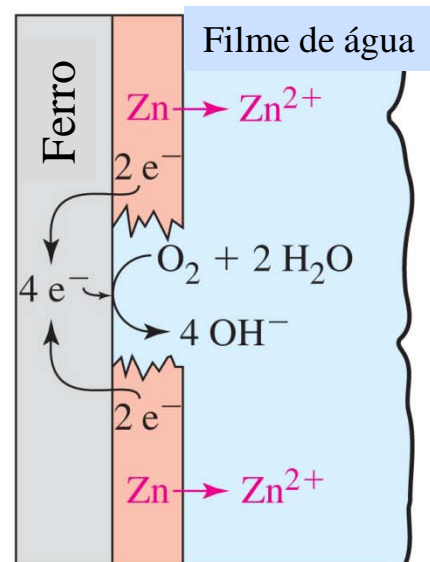


$$E^{\circ} = +0,34 \text{ V}$$

Proteção Contra Corrosão

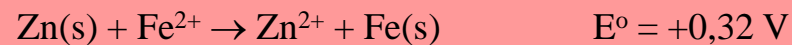
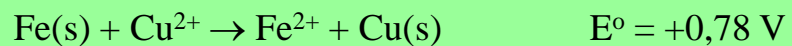


Ferro recoberto com cobre

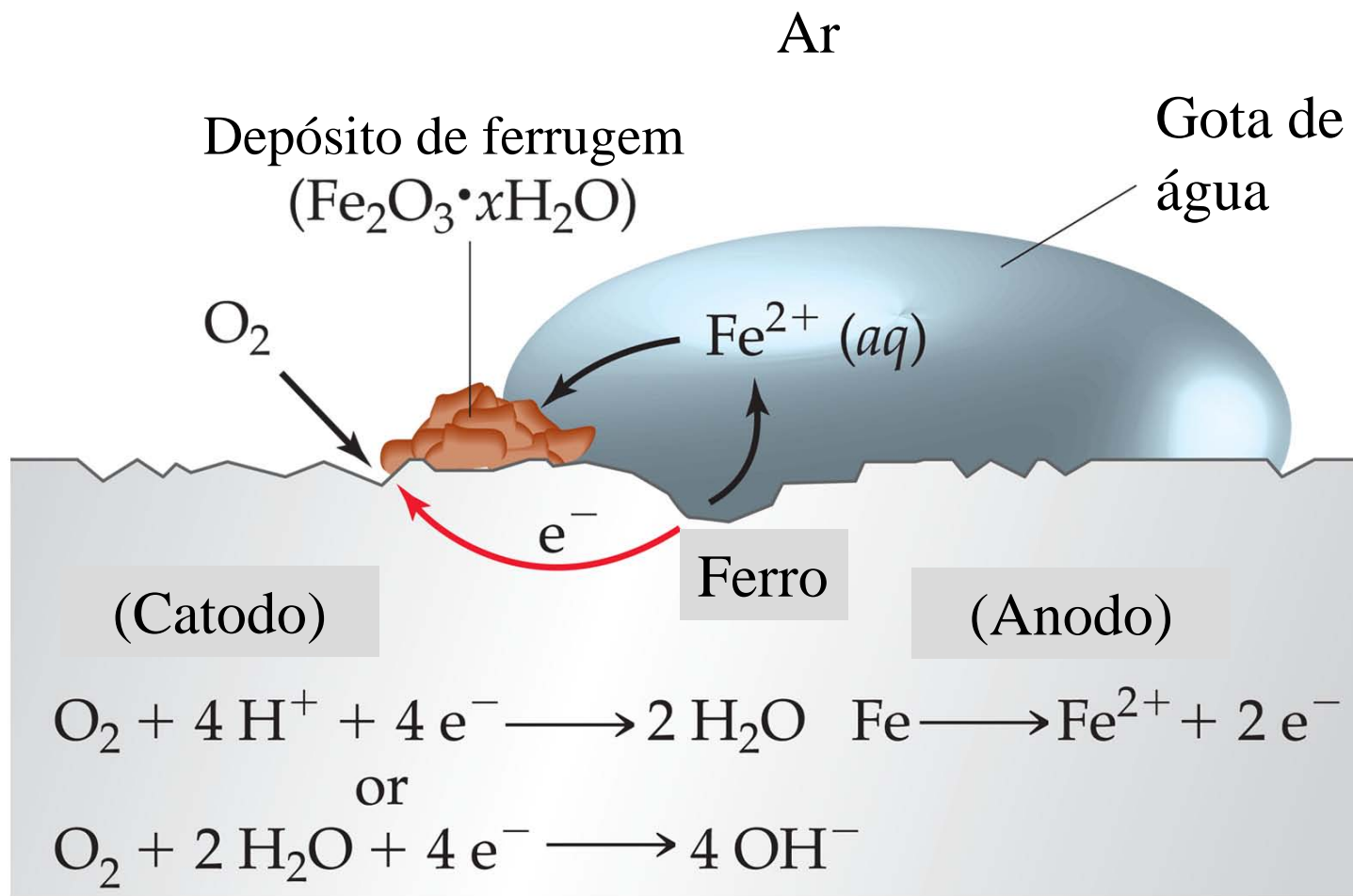


Ferro galvanizado

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Corrosão e...



...Prevenção Contra Corrosão

