

Aspectos qualitativos de eletrólise

Quer ver esse material pelo Dex? Clica aqui.

Resumo

Eletrólise, em primeira análise, é o processo que **decompõe um eletrólito através da eletricidade**. O sufixo "lise" significa "quebra", "decomposição", "ruptura", assim como em hidrólise (decomposição de um composto químico pela água), em pirólise (decomposição de um composto químico pelo fogo ou altas temperaturas), em hemólise (quebra ou ruptura da hemácia), etc.

O que é eletrólito?

Não se lembra? Aqueles compostos que conduzem eletricidade quando **fundidos** (no caso dos compostos iônicos) **ou em solução aquosa** (no caso de compostos iônicos e de ácidos, que se ionizam em água, mesmo sendo covalentes), por gerarem **íons**.

A eletrólise consiste no processo eletroquímico que, ao contrário da pilha, converte energia elétrica em energia química. Como assim? Simples, usa-se a eletricidade – corrente elétrica – para promover uma reação de oxirredução, por meio da qual se produzem substâncias químicas a partir de outras. Vejamos suas principais características:

- Ocorre em sistemas líquidos: eletrólitos fundidos, quando for eletrólise ígnea, ou em solução aquosa, quando for eletrólise aquosa.
- Ao contrário da pilha novamente, ocorre de maneira não espontânea, ou seja, é necessário um gerador (pilha) para forçar a reação redox a ocorrer, forçar as espécies envolvidas a reduzirem ou oxidarem. Isso já nos diz algo muito importante: se a espécie que se reduz não o faz naturalmente, é porque seu potencial de redução não é superior ao da outra; da mesma maneira, se a espécie que se oxida não o faz naturalmente, é porque seu potencial de oxidação não é superior ao da outra. Logo, na eletrólise:

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{red} + E^{\circ}_{oxi}$$
 Resulta $\Delta E^{\circ} < 0 \rightarrow ddp$ sempre é negativa. $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{red \ menor} - E^{\circ}_{red \ maior}$ em

Onde:

E°_{red} = potencial de redução de quem reduziu;

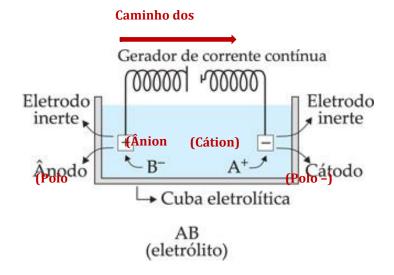
E°oxi = potencial de oxidação de quem oxidou;

E°_{red menor} = potencial de redução de quem reduziu, pois, na eletrólise, quem reduz é quem tem menor potencial de redução;

E° red maior = potencial de redução de quem oxidou, pois, na eletrólise, quem oxida é quem tem maior potencial de redução.



- Sendo assim, o fluxo de elétrons é inverso na eletrólise, isto é, vai do polo positivo para o polo negativo, também ao contrário do que ocorre na pilha.
- Os eletrodos são inertes, isto é, não reagem, não fazem parte da reação redox, não oxidam nem reduzem.
 Estão ali apenas para fazerem a transferência de elétrons do agente redutor para o agente oxidante.
 Geralmente as substâncias usadas como eletrodos são platina e grafita (tipo de carvão).
- O cátodo é onde ocorre a redução dos cátions, ou seja, os cátions recebem elétrons e ficam neutros (NOX = 0); o ânodo é onde ocorre a oxidação dos ânions, ou seja, os ânions perdem elétrons e ficam neutros (NOX = 0). Sendo assim, vemos que o fluxo de elétrons, também na eletrólise, vai do que oxida para o que reduz, do ânodo para o cátodo. Então, como vimos que também ocorre do polo positivo para o negativo, concluímos que o ânodo será o polo positivo (de onde os elétrons partem) e o cátodo será o polo negativo (para onde os elétrons vão), o que é oposto à pilha. Olha só:



Disponível em: http://www.profpc.com.br/eletroquímica.htm

Eletrólise ígnea

O esquema exposto acima representa com perfeição uma eletrólise ígnea, em que sempre o **ânion <u>do</u>** <u>eletrólito</u> (B⁻) sofre <u>oxidação</u> e o <u>cátion <u>do eletrólito</u> (A⁺) sofre <u>redução</u>. Mas por quê? Porque nesse tipo de eletrólise o eletrólito se encontra fundido e <u>não dissolvido em água</u>; o sistema é um líquido puro. Assim, os únicos íons possíveis nesse tipo de sistema são os que compõem a molécula do eletrólito.</u>

Exemplo: eletrólise ígnea do cloreto de sódio (NaCl).

Ao fundir-se o eletrólito, os íons se dissociam, segundo a reação:

NaCl (I)
$$\xrightarrow{\Delta}$$
 Na⁺ (I) + Cl⁻ (I)

Ao ligarmos um gerador associado ao fio externo que conecta os eletrodos inertes, o fluxo de elétrons se inicia, do polo positivo ao polo negativo, **oxidando o ânion CI**⁻ e **reduzindo o cátion Na**⁺, o que produz as formas neutras de cada um desses íons (CI₂° (g) e Na° (s)), seguindo as equações:



Fusão: 2 NaCl (I)
$$\rightarrow$$
 2 Na⁺ (I) + 2 Cl⁻ (I)

Semirreação de oxidação: 2 Cl⁻ (I) \rightarrow 2 e⁻ + Cl₂° (g) (Anodo: +)

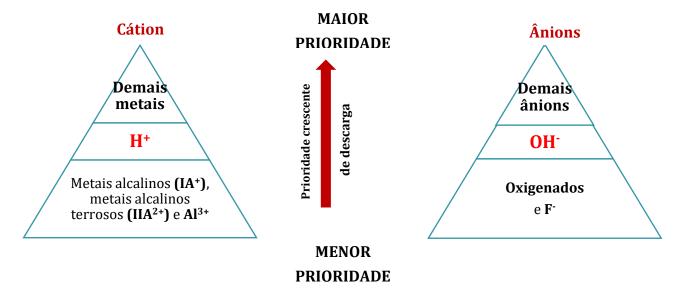
Semirreação de redução: 2 Na⁺ (I) + 2 e⁻ \rightarrow 2 Na° (s) (Cátodo: -)

Global: 2 NaCl (I) \rightarrow Cl₂ (g) + 2 Na (s)

Com isso, vê-se a **borbulhação** desse sistema nas proximidades do **ânodo** inerte, porquanto há gás cloro sendo formado, ao mesmo tempo em que o **sódio metálico** vai ficando aderido ao **cátodo** inerte.

Eletrólise aquosa

Aqui, nem sempre os íons do eletrólito sofrem a reação redox, uma vez que ele está dissolvido em água – solução aquosa –, a qual sofre autoionização, gerando cátions H⁺ e ânions OH⁻, lembra? Dessa forma, a solução conterá os cátions H⁺ e os do soluto (A⁺) e os ânions OH⁻ e os do soluto (B⁻). Então, quem sofre oxidação e redução?Experimentos mostraram aos químicos que, na concorrência entre os cátions pela redução, há uma prioridade de descarga entre eles. Mostraram também que o mesmo ocorre com os ânions, na concorrência pela oxidação, e mostraram, ainda, que as prioridades são de acordo com a seta:



Exemplo: eletrólise aquosa do cloreto de sódio (NaCl).

Ao dissolvermos o NaCl em água, ocorrem a dissociação do eletrólito e a autoionização da água, segundo as reações:

NaCl (aq)
$$\rightarrow$$
 Na⁺ (aq) + Cl⁻ (aq)
H₂O (l) \rightarrow H⁺ (aq) + OH⁻ (aq)



Ao ligarmos o gerador, o fluxo de elétrons se inicia, mais uma vez do polo positivo ao polo negativo, induzindo a reação redox.

Entre os cátions dissolvidos, é o H⁺ que ganha a competição pela redução, já que tem prioridade de descarga sobre o Na⁺, que pertence à família IA da tabela periódica e, portanto, está "abaixo" na pirâmide. Sua semirreação de redução ocorre assim:

$$2 H^{+}_{(aq)} + 2 e^{-} \rightarrow H_{2}^{\circ}_{(g)}$$

Entre os ânions dissolvidos, é o Cl⁻ que ganha a competição pela oxidação, já que tem prioridade de descarga sobre o OH⁻, pois, por ser não oxigenado, está "acima" na pirâmide. Sua reação de oxidação já conhecemos, pelos exemplos anteriores. Assim, somamos todas as equações químicas para chegarmos à global:

Dissolução: 2 NaCl
$$_{(ag)} \rightarrow$$
 2 Na $^+$ $_{(ag)} +$ 2 Cl $^+$ $_{(ag)}$ Autoionização: 2 H₂O $_{(l)} \rightarrow$ 2 H $^+$ $_{(ag)} +$ 2 OH $^ _{(ag)}$ Semirreação de redução: 2 H $^+$ $_{(ag)} +$ 2 e $^- \rightarrow$ H₂° $_{(g)}$ (Cátodo: –) Semirreação de oxidação: 2 Cl $^ _{(ag)} \rightarrow$ Cl₂° $_{(g)} +$ 2 e $^-$ (Ânodo: +)

Global: 2 NaCl $_{(ag)} +$ 2 H₂O $_{(l)} \rightarrow$ H₂ $_{(g)} +$ Cl₂ $_{(g)} +$ 2 Na $^+$ $_{(ag)} +$ 2 OH $^ _{(ag)}$ Produção de soda cáustica, que, por ser base forte, fica dissociada na solução, alcalinizando-a

Com isso, vê-se o **borbulhamento** desse sistema nas proximidades do **ânodo** inerte, porquanto há gás cloro sendo formado, e também nas proximidades do cátodo **inerte**, porquanto há gás oxigênio sendo formado. **Exemplo 2:** eletrólise aquosa do sulfato de cobre (CuSO₄).

Ao dissolvermos o NaCl em água, ocorrem a dissociação do eletrólito e a autoionização da água, segundo as reações:

CuSO_{4 (aq)}
$$\rightarrow$$
 Cu²⁺ (aq) + SO₄²⁻ (aq)
H₂O (l) \rightarrow H⁺ (aq) + OH⁻ (aq)

Ao ligarmos o gerador, o fluxo de elétrons se inicia, mais uma vez do polo positivo ao polo negativo, induzindo a reação redox.

Entre os cátions dissolvidos, é o Cu⁺ que ganha a competição pela redução, já que tem prioridade de descarga sobre o H⁺, pois, por não pertencer às famílias IA e IIA está "acima" na pirâmide. Sua semirreação de redução ocorre assim:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-} \rightarrow Cu^{\circ}_{(s)}$$



Entre os ânions dissolvidos, é o OH^- que ganha a competição pela oxidação, já que tem prioridade de descarga sobre o SO_4^{2-} , que, por ser oxigenado, está "abaixo" na pirâmide. Sua semirreação de oxidação ocorre assim:

$$2 \text{ OH}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2 (g)} + 2 \text{ e}^{-}$$

Assim, somamos todas as equações químicas para chegarmos à global:

Dissolução: $CuSO_{4 (aq)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + SO_{4}^{2-}_{(aq)}$ Autoionização: $2 H_{2}O_{(1)} \rightarrow 2 H_{(aq)}^{+} + 2 OH_{(aq)}^{-}$

Semirreação de redução: $Cu^{2+}_{(ag)} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{\circ}_{(s)}$

Semirreação de oxidação: $2 \text{ OH}^-_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \frac{1}{2} \text{ O}_{2 (g)} + 2 \text{ e}^-$

Global: $CuSO_{4 (a,q)} + H_{2}O_{(1)} \rightarrow 2 H^{+}_{(a,q)} + SO_{4}^{2-}_{(a,q)} + Cu^{\circ}_{(s)} + 1/2 O_{2 (g)}$

Produção de ácido sulfúrico, que, por ser ácido forte, fica ionizado na solução, acidificando-a

Com isso, vê-se o borbulhamento desse sistema nas proximidades do **ânodo** inerte, porquanto há gás oxigênio sendo formado, ao mesmo tempo em que o **cobre metálico** vai ficando aderido ao **cátodo** inerte.



Exercícios

- 1. Um dos métodos de obtenção de sódio metálico é a eletrólise ígnea de cloreto de sódio. Nesse processo, com a fusão do sal, os íons:
 - a) Cl cedem elétrons aos íons Na+, neutralizando as cargas elétricas.
 - b) Cl ganham prótons e se liberam como gás cloro.
 - c) Cℓ são atraídos para o cátodo e nele ganham elétrons.
 - d) Na⁺ são atraídos para o ânodo e nele perdem elétrons.
 - e) Na⁺ ganham elétrons e transformam-se em Na°.
- 2. Metais como sódio e magnésio possuem baixos potenciais de redução. O meio mais econômico de obtê- los é fundir seus sais e, a seguir, provocar a reação de oxirredução do sal fundido. Nesse processo, há grande consumo de energia:
 - a) mecânica e elétrica.
 - b) térmica e elétrica.
 - c) solar e mecânica.
 - d) nuclear e solar.
 - e) nuclear e térmica
- 3. Durante grande parte do século passado, o alumínio, devido ao alto custo dos métodos de obtenção, era considerado um metal precioso. Com a descoberta, em 1886, do método eletrolítico para a obtenção do alumínio a partir da alumina fundida (Aℓ₂O₃), a produção mundial de alumínio aumentou, com consequente redução do preço, popularizando o uso desse material. Sobre a produção de alumínio, pode-se afirmar que:
 - a) ocorre oxidação do alumínio no cátodo.
 - **b)** ocorre desprendimento de hidrogênio.
 - c) a formação de alumínio ocorre no ânodo.
 - d) ocorre redução de alumínio no cátodo.
 - e) ocorre liberação de O₂ no ânodo e H₂ no cátodo.



4. 3 R's

A produção industrial e a própria sobrevivência humana na Terra estão baseados no desenvolvimento da forma academicamente conhecida como os três erres: Redução, Reaproveitamento e Reciclagem. Redução é a introdução de novas tecnologias na exploração, no transporte e no armazenamento das matérias primas para reduzir ou, se possível, eliminar o desperdício dos recursos retirados do planeta. Reaproveitamento é a reintrodução, no processo produtivo, de produtos não mais aproveitáveis para o consumo, visando a sua recuperação e recolocação no mercado, evitando assim o seu encaminhamento para o lixo. Reciclagem consiste na reintrodução dos resíduos sólidos, líquidos ou gasosos já usados para que possam ser reelaborados, gerando um novo produto.

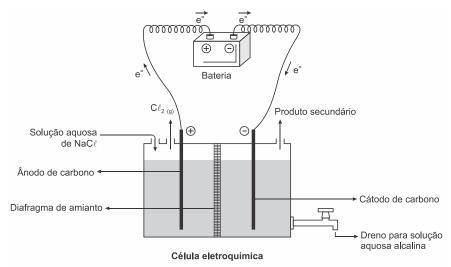
(Banas Ambiental, dezembro de 1999, p.32.)

A produção de alumínio consome uma quantidade enorme de energia elétrica - para produzir 1 kg de alumínio, consome-se 15 vezes mais energia do que para 1 kg de aço. A solução está na reciclagem do alumínio. O alumínio é refundido e reaproveitado, com uma economia de cerca de 90% de energia. Dentre as proposições abaixo, assinale a FALSA:

- a) Na eletrólise ígnea do Al₂O₃, obtemos alumínio no anodo, e oxigênio no catodo.
- b) O principal minério de alumínio é a bauxita.
- c) O alumínio reage com o ácido sulfúrico produzindo sulfato de alumínio e gás hidrogênio segundo a reação: 2 Aℓ + 3 H₂SO₄ → Aℓ2(SO₄)₃ + 3H₂
- **d)** Fios de alumínio são bons condutores de corrente elétrica, e papel alumínio é usado em embalagens e isolamento térmico.
- e) Na prática, o alumínio é menos reativo que o previsto e este fato se deve ao fenômeno denominado apassivação, isto é, formação de uma película que o isola do ataque de muitos agentes agressivos.



5. A eletrólise é um processo não espontâneo de grande importância para a indústria química. Uma de suas aplicações é a obtenção do gás cloro e do hidróxido de sódio, a partir de uma solução aquosa de cloreto de sódio. Nesse procedimento, utiliza-se uma célula eletroquímica, como ilustrado.



SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A. Indústrias de processos químicos, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997 (adaptado).

No processo eletrolítico ilustrado, o produto secundário obtido é o

- a) vapor de água.
- b) oxigênio molecular.
- c) hipoclorito de sódio.
- d) hidrogênio molecular.
- e) cloreto de hidrogênio.
- 6. A galvanoplastia é uma técnica que permite dar um revestimento metálico a uma peça, colocando tal metal como polo negativo de um circuito de eletrólise. Esse processo tem como principal objetivo proteger a peça metálica contra a corrosão. Vários metais são usados nesse processo, como, por exemplo, o níquel, o cromo, a prata e o ouro. O ouro, por ser o metal menos reativo, permanece intacto por muito tempo.

Deseja-se dourar um anel de alumínio e, portanto, os polos são mergulhados em uma solução de nitrato de ouro III $[Au(NO_3)_3]$.

Ao final do processo da eletrólise, as substâncias formadas no cátodo e no ânodo são, respectivamente,

- a) $H_2 e^{NO_3^-}$
- **b)** N₂ e Au
- **c)** Au e O₂
- d) $Au e NO_2$
- e) O_{2 e} H₂



- 7. Na eletrólise ígnea do CaCl₂, obtiveram-se cloro no ânodo e cálcio no cátodo. Para representar apenas o processo de oxidação que ocorreu nessa eletrólise, escreve-se:
 - a) Ca²⁺ + 2e⁻ → Ca
 - b) Ca²⁺ → Ca + 2e⁻
 - c) $C\ell^{1-} + e^{-} \rightarrow \frac{1}{2} C\ell$
 - d) $C\ell^{1-} \rightarrow \frac{1}{2}C\ell_2 + e^{-}$
 - e) $C\ell_2^{1-} + e^- \rightarrow C\ell_2$
- 8. No cátodo de uma célula de eletrólise sempre ocorre:
 - a) Deposição de metais.
 - b) Uma semirreação de redução.
 - c) Produção de corrente elétrica.
 - d) Desprendimento de gás hidrogênio.
 - e) Corrosão química.
- 9. Um dos modos de se produzirem gás hidrogênio e gás oxigênio em laboratório é promover a eletrólise (decomposição pela ação da corrente elétrica) da água, na presença de sulfato de sódio ou ácido sulfúrico. Nesse processo, usando para tal um recipiente fechado, migram para o cátodo (polo negativo) e ânodo (polo positivo), respectivamente, H₂ e O₂. Considerando-se que as quantidades de ambos os gases são totalmente recolhidas em recipientes adequados, sob mesmas condições de temperatura e pressão, é correto afirmar que

Dados: massas molares $(g \cdot mol^{-1})$ H = 1 e O = 16.

- a) o volume de $H_{2(g)}$ formado, nesse processo, é maior do que o volume de $O_{2(g)}$.
- b) serão formados 2 mols de gases para cada mol de água decomposto.
- c) as massas de ambos os gases formados são iguais no final do processo.
- d) o volume de $H_{2(g)}$ formado é o quádruplo do volume de $O_{2(g)}$ formado.
- e) a massa de $O_{2(g)}$ formado é o quádruplo da massa de $H_{2(g)}$ formado.
- 10. Os principais fenômenos estudados pela eletroquímica são a produção de corrente elétrica, através de uma reação química (pilha), e a ocorrência de uma reação química, pela passagem de corrente elétrica (eletrólise). Com relação a esses fenômenos, analise as proposições abaixo.
 - As pilhas comuns são dispositivos que aproveitam a transferência de elétrons em uma reação de oxirredução, produzindo uma corrente elétrica, através de um condutor.
 - b) Em uma pilha a energia elétrica é convertida em energia química.
 - c) O fenômeno da eletrólise é basicamente contrário ao da pilha, pois enquanto na pilha o processo químico é não espontâneo (ΔΕ°>0), o da eletrólise é espontâneo (ΔΕ°<0).</p>
 - d) Na utilização de baterias ocorre um processo não espontâneo.
 - e) Em uma eletrólise a energia elétrica é convertida em energia térmica.



Gabarito

1. E

NaC
$$\ell$$
(s) \rightarrow Na⁺(ℓ) + C ℓ ⁻(ℓ)
 Δ
Polo negativo (cátodo): Na⁺(ℓ) + e⁻ \rightarrow Na(s)
Polo positivo (ânodo): C ℓ ⁻(ℓ) \rightarrow ½ C ℓ ₂(g) + e⁻
Reação global: Na⁺(ℓ) + C ℓ ⁻(ℓ) \rightarrow Na(s) + ½ C ℓ ₂(g)

2. B

Na eletrólise ígnea há consumo de energia térmica para fundir o sal e depois há consumo de energia elétrica para provocar a reação de oxirredução

3. D

2 A
$$\ell_2O_3(s) \to 4$$
 A $\ell^{3+}(\ell) + 6$ O $^{2-}(\ell)$
 Δ
Polo negativo (cátodo): 4 A $\ell^{3+}(\ell) + 12e^- \to 4$ A $\ell(s)$
Polo positivo (ânodo): 6 O $^{2-}(\ell) \to 3$ O $_2(g) + 12e^-$
Reação global: 4 A $\ell^{3+}(\ell) + 6$ O $^{2-}(\ell) \to 4$ A $\ell(s) + 3$ O $_2(g)$

4. A

2 A
$$\ell_2O_3(s) \to 4$$
 A $\ell^{3+}(\ell) + 6$ O $^{2-}(\ell)$
 Δ
Polo negativo (cátodo): 4 A $\ell^{3+}(\ell) + 12e^- \to 4$ A $\ell(s)$
Polo positivo (ânodo): 6 O $^{2-}(\ell) \to 3$ O $_2(g) + 12e^-$
Reação global: 4 A $\ell^{3+}(\ell) + 6$ O $^{2-}(\ell) \to 4$ A $\ell(s) + 3$ O $_2(g)$

5. D

Eletrólise de uma solução aquosa de NaCl:

$$\begin{split} &\hat{\text{A}}\text{nodo} \; (+) \colon \; 2C\ell^- \to C\ell_2(g) + 2e^- \\ &\underline{\text{C\'{a}}\text{todo} \; (-) \colon \; 2\text{H}_2\text{O}(\ell) + 2e^- \to \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(\text{aq})} \\ &\underline{2\text{H}_2\text{O}(\ell) + 2C\ell^- \xrightarrow{\text{Global}} \text{H}_2(g) + C\ell_2(g) + 2\text{OH}^-(\text{aq})} \end{split}$$

Produto secundário: $H_2(g)$.

6. C

Cátodo (polo negativo): Au^{+3} e H^+ na competição desses cátions o Au^{+3} irá descarregar 1^0 , formando o $Au_{(s)}$.

Ânodo (polo positivo): NO_3^- e OH^- na competição desses ânions o OH^- irá descarregar $\mathbf{1}^0$, formando o gás O_2 .



7. D

$$CaC\ell_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(\ell) + 2 C\ell^{-}(\ell)$$

 Δ

Polo negativo (cátodo): $Ca^{2+}(\ell) + 2e \rightarrow Ca(s)$ Polo positivo (ânodo): $2 C\ell (\ell) \rightarrow C\ell_2(g) + 2e$

Reação global: $Ca^{2+}(\ell) + 2 C\ell^{-}(\ell) \rightarrow Ca(s) + C\ell_{2}(g)$

8. B

No cátodo de uma célula de eletrólise sempre ocorre uma reação de redução do cátion.

9. A

$$\begin{split} \cancel{Z}H_2O(\ell) &\to \cancel{Z}H^+(aq) + \cancel{Z}OH^-(aq) \\ & \cancel{Z}OH^-(aq) \to 1 \\ \cancel{H_2O(\ell)} + \frac{1}{2}O_2(g) + \cancel{Z}e^- & (\hat{A}nodo\ (+);\ oxidação) \\ \\ \cancel{Z}H^+(aq) + \cancel{Z}e^- \to 1 \\ \cancel{H_2O(\ell)} & \xrightarrow{Global} 1 \\ \cancel{H_2O(\ell)} & \xrightarrow{H_2(g)} + \underbrace{\frac{1}{2}O_2(g)}_{0,5\ Volume} \end{split}$$

10. A

- a) As pilhas comuns são dispositivos que aproveitam a transferência de elétrons em uma reação de oxirredução, produzindo uma corrente elétrica, através de um condutor. Verdadeiro.
- **b)** Em uma pilha a energia elétrica é convertida em energia química. Falso. Em uma pilha a energia química é convertida em energia elétrica.
- c) O fenômeno da eletrólise é basicamente contrário ao da pilha, pois enquanto na pilha o processo químico é espontâneo (ΔE°>0), o da eletrólise é não-espontâneo (ΔE°<0) Verdadeiro.
- d) Na utilização de baterias ocorre um processo spontâneo.
- e) Em uma eletrólise a energia elétrica é convertida em energia química.