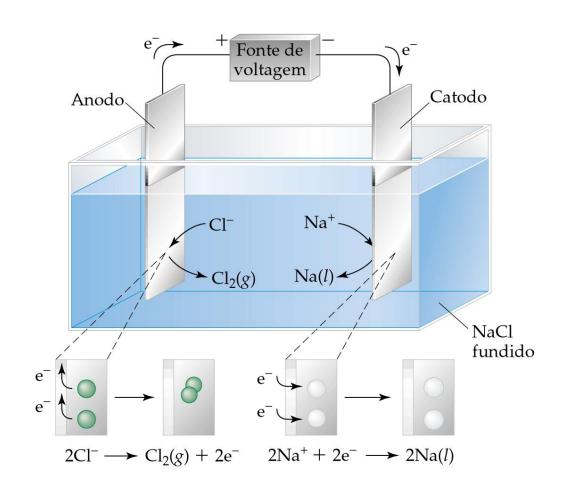
Eletrólise de soluções aquosas

- As reações não espontâneas necessitam de uma corrente externa para fazer com que a reação ocorra.
- As reações de eletrólise são não espontâneas.
- Nas células voltaicas e eletrolíticas:
 - a redução ocorre no catodo e
 - a oxidação ocorre no anodo.
 - No entanto, em células eletrolíticas, os elétrons são forçados a fluir do anodo para o catodo.

Eletrólise de soluções aquosas

 Nas células eletrolíticas, o anodo é positivo e o catodo é negativo. (Em células galvânicas, o anodo é negativo e o catodo é positivo.)



Eletrólise de soluções aquosas

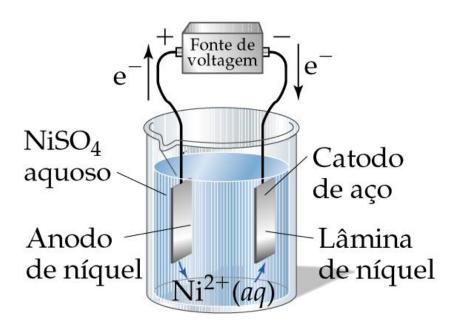
- Outra aplicação importante é a produção do sódio metálico (processo Downs – eletrólise de sal de rocha fundido).
- Catodo: $2Na^+(I) + 2e^- \rightarrow 2Na(I)$
- Anodo: $2Cl^{-}(I) \rightarrow Cl_{2}(g) + 2e^{-}$.
- Industrialmente, a eletrólise é usada para produzir metais como o Al.

Eletrólise com eletrodos ativos

- Eletrodos ativos: os eletrodos que fazem parte da eletrólise.
- Exemplo: a galvanização eletrolítica.



 Eletrodeposição ⇒ é a deposição eletrolítica de um filme fino de metal sobre um objeto. O objeto a ser recoberto (metal ou plástico coberto por grafite) constitui o cátodo, e o eletrólito é uma solução aquosa do sal da qual é retirado o metal a ser depositado. O metal é depositado no cátodo pela redução dos íons na solução de eletrólito. Esses cátions são fornecidos pelo sal adicionado, ou pela oxidação do ânodo, que é feito do metal de deposição.

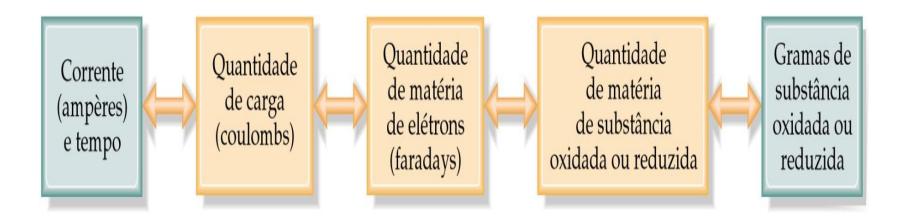


Eletrólise com eletrodos ativos

- Considere um eletrodo de Ni ativo e um outro eletrodo metálico colocado em uma solução aquosa de NiSO₄:
- Anodo: Ni(s) \rightarrow Ni²⁺(aq) + 2e⁻¹
- Catodo: $Ni^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Ni(s)$.
- O Ni se deposita no eletrodo inerte.
- A galvanoplastia é importante para a proteção de objetos contra a corrosão.

Aspectos quantitativos da eletrólise

- Queremos saber a quantidade de material que obtemos com a eletrólise.
- Considere a redução do Cu²⁺ a Cu.
 - $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s).$
 - 2 mol de elétrons se depositarão em 1 mol de Cu.
 - A carga de 1 mol de elétrons é 96.500 C (1 F).
 - Uma vez que Q = It, a quantidade de Cu pode ser calculada pela corrente (I) e tempo (t) levado para a deposição.



Lei de Faraday da eletrólise: o número de mols de produto formado por uma corrente elétrica é estequiometricamente equivalente ao número de mols de elétrons fornecidos.

Carga fornecida (C) = corrente (A) x tempo (s)

$$Q = Ixt$$
 [Columb]

•

Sendo a constante de Faraday, *F*, quantidade de carga por mol de elétrons; e *n* n° de mols de elétrons:

$$n\left(e^{-}\right) = \frac{I.t}{F}$$

 $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

Se $n(e^{-})$ é conhecido pela estequiometria, podemos relacionar então com a quantidade de produto formado.

Na produção de Magnésio (Mg- processo Downs) as reações são:

- -Reação anódica: $2Cl_{(fun)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2e_{(g)}$
- -Reação catódica: $Mg^{+2}_{(fun)}$ +2e $^{-}$ \rightarrow $Mg_{(I)}$

Uma bateria recarregável funciona como célula galvânica quando realiza trabalho; e como célula eletrolítica quando está sendo recarregada.

- O potencial necessário para eletrólise.

$$2H_{2 (g)} + 2O_{2 (g)} \rightarrow 2 H_{2} O_{(I)}$$
 $E^{\circ} = +1,23V$
a pH= 7 (espontânea)
 $2 H_{2 (g)} \rightarrow 2H_{2 (g)} + 2O_{2 (g)}$ $E^{\circ} = -1,23V$
a pH= 7 (não- espontânea)

Para que ocorra a segunda reação devemos aplicar um potencial no mínimo de 1,23V para superar o "poder de empurrar" a reação no sentido espontâneo.

Na prática aplicamos um sobrepotencial no caso em questão +1,8V (1,23V+0,6V).

 O potencial fornecido a uma célula eletrolítica deve ser no mínimo da dimensão do potencial da reação a ser revertida. Se há na solução mais de uma espécie que pode ser reduzida, as espécies com os maiores potenciais de redução são preferencialmente, as reduzidas.
O mesmo princípio é aplicado à oxidação."

"A eletrólise é usada industrialmente para produzir alumínio e magnésio; para extrair metais de seus sais; para preparar cloro, flúor e hidróxido de sódio; para refinar cobre; e em eletrodeposição."

Trabalho elétrico

- A fem pode ser pensada como uma medida da força motriz para um processo de oxirredução.
- Em uma célula eletrolítica, uma fonte externa de energia é necessária para fazer com que a reação ocorra.
- Para impelir a reação não-espontânea, a fem externa deve ser maior que a $E_{\rm cel}$.
- Da física: trabalho tem como unidades watts:

$$1 W = 1 J/s$$
.