

# Semana 32

*Processos eletroquímicos não espontâneos:  
eletrólise*



À medida que a carga de determinado dispositivo eletrônico movido a bateria recarregável é consumida, os produtos formados pela reação espontânea dessas células eletroquímicas se depositam nos eletrodos. Para que a bateria possa ser reutilizada, é necessário ligá-la a um carregador que forneça corrente elétrica suficiente para provocar uma reação de oxirredução. Tal reação promove a regeneração dos reagentes da bateria, permitindo, com isso, sua reutilização. Esse processo **não espontâneo**, em que a energia elétrica é convertida em energia química, é conhecido como **eletrólise**.

A eletrólise possibilita a produção de metais puros, como alumínio, metais alcalinos e alcalinoterrosos, de não metais, por exemplo, cloro e flúor, de hidrogênio, além de muitas outras substâncias de grande utilização na indústria, como soda cáustica e água oxigenada.

Há muitas aplicações práticas para esse processo, sendo amplamente utilizado em clínicas de estética como técnica que favorece a eliminação definitiva de pelos.



Os processos produzidos por uma fonte externa de energia elétrica são chamados de reações de eletrólise e ocorrem em células ou em cubas eletrolíticas.

↳ são adaptados dois eletrodos inertes, normalmente de platina ou grafite, que não reagem com os íons livres presentes na solução.

## O que é preciso para ocorrer uma eletrólise?

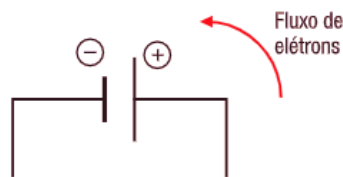
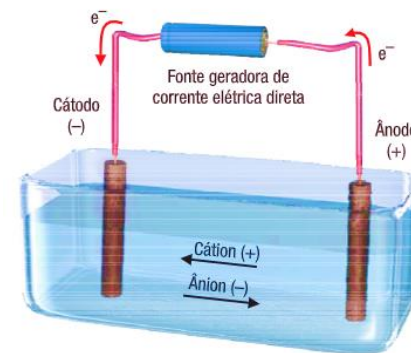


É necessária a presença de uma corrente elétrica contínua e voltagem suficiente.



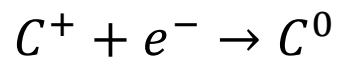
Uma bateria ou qualquer outra fonte geradora de corrente elétrica direta age retirando elétrons de um eletrodo e injetando, como uma bomba, em outro eletrodo.

Ao comparar a fonte geradora (também conhecida como gerador) com a pilha, conclui-se que os polos positivo e negativo se invertem, já que, na eletrólise, o ânodo é positivo e o cátodo é negativo. Nesse caso, os elétrons se movem do terminal positivo para o negativo.

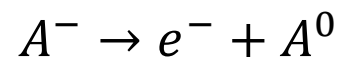


Apesar da inversão dos sinais (negativo e positivo), nas células eletrolíticas, como nas células voltaicas, o cátodo continua sendo o eletrodo em que ocorre a **redução**, e o ânodo, a **oxidação**.

Cátodo (eletrodo negativo - **redução**)



Ânodo (eletrodo positivo - **oxidação**)



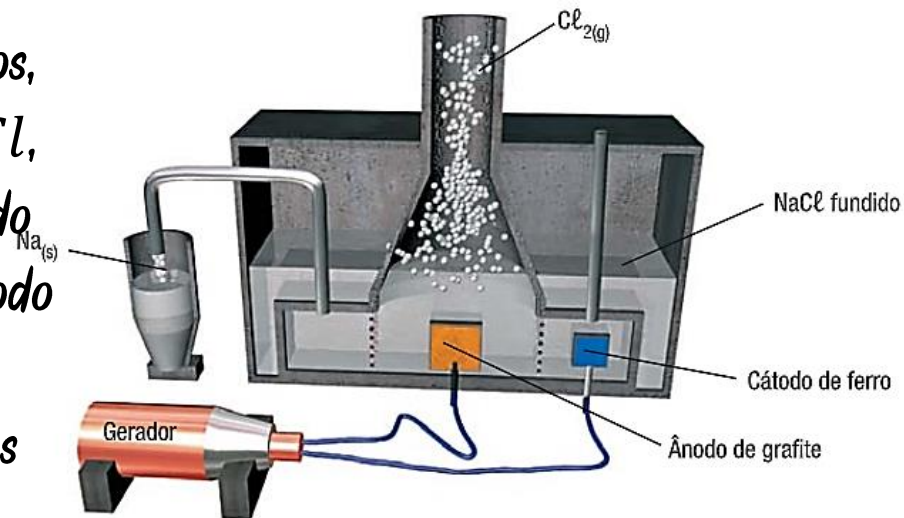
A princípio, os íons livres podem ser obtidos de duas maneiras: pela fusão de uma substância iônica (**eletrólise ígnea**) ou pela adição de um eletrólito na água (**eletrólise aquosa**).

### ○ **Eletrólise ígnea**

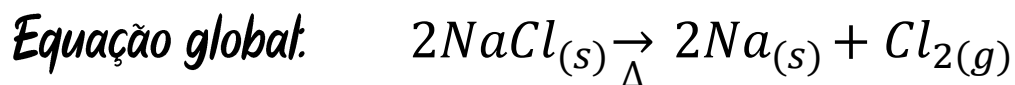
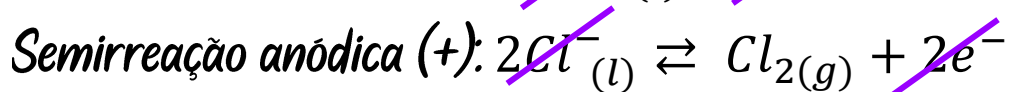
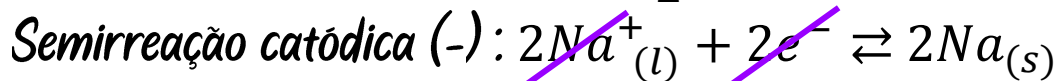
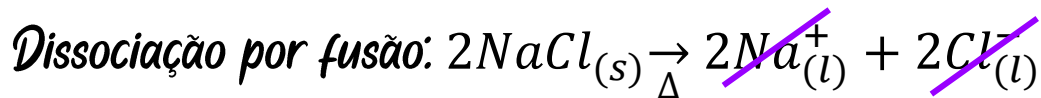
- A obtenção de íons ocorre na ausência de água;
- A substância iônica é fundida e a passagem de corrente elétrica é mantida pelo gerador.

**OBS.:** Nesse tipo de eletrólise, é necessária a presença de eletrodos inertes que suportem o elevado ponto de fusão do composto. Além disso, as cubas eletrolíticas também devem ser constituídas de materiais que resistam a elevadas temperaturas.

A eletrólise de sais fundidos é um importante processo industrial para a produção de metais ativos, como sódio e alumínio. Na eletrólise ígnea do  $\text{NaCl}$ , por exemplo, os íons  $\text{Na}^+$  são atraídos pelo eletrodo negativo (cátodo), enquanto os íons  $\text{Cl}^-$ , pelo eletrodo positivo (ânodo). Assim, os íons  $\text{Na}^+$  livres, ao receberem elétrons, formam o sódio metálico, já os íons  $\text{Cl}^-$  perdem elétrons, produzindo gás cloro.

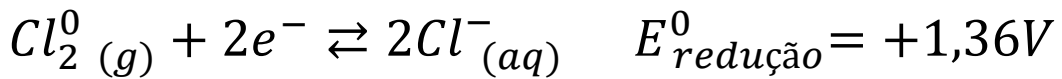
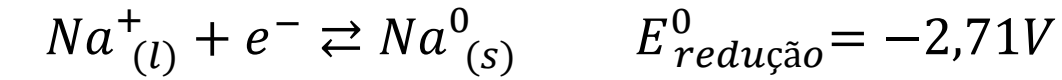


A descarga pode ser representada pelas equações:



A equação global da eletrólise, da mesma maneira que na pilha, é obtida pela soma das semirreações. A diferença entre os processos eletroquímicos é que, na pilha,  $\Delta E > 0$  (reação espontânea) e, na eletrólise,  $\Delta E < 0$  (reação não espontânea).

Com as informações dos potenciais de redução das espécies químicas envolvidas na eletrólise ígnea do NaCl, é possível comprovar a não espontaneidade do processo.



$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} \\ \Delta E &= (-2,71) - (+1,36) \\ \Delta E &= -4,07\text{V} \end{aligned}$$



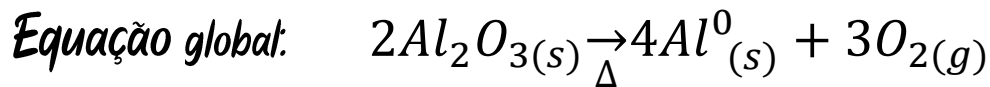
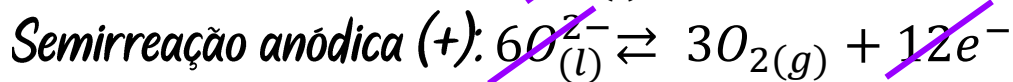
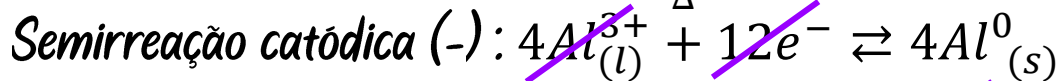
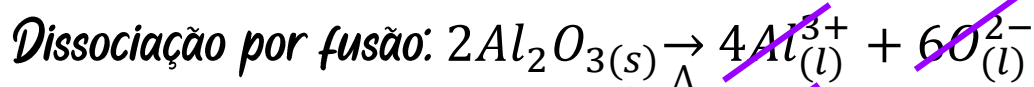
A eletrólise só ocorre com o fornecimento de energia externa. Isto é, o gerador deve fornecer, ao meio reacional, uma corrente elétrica contínua e a diferença de potencial deve ser numericamente maior que o valor obtido para o  $\Delta E$ .

$$E^0_{\text{célula}} < 0 \therefore \text{reação não espontânea}$$

**Ex.:**

Na eletrólise ígnea do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), os íons  $\text{Al}^{3+}$  são atraídos pelo eletrodo negativo (cátodo) e os íons  $\text{O}^{2-}$  são atraídos pelo eletrodo positivo (ânodo). Os íons  $\text{Al}^{3+}$  livres, ao receberem elétrons, são descarregados e formam alumínio metálico, já os íons  $\text{O}^{2-}$  perdem elétrons, produzindo gás oxigênio.

O processo de descarga dessa eletrólise pode ser representado pelas equações:





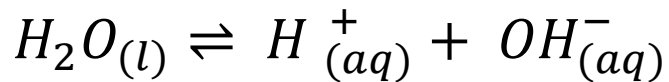
Nas condições ambientes (25 °C e 1 atm), algumas substâncias, geralmente formadas na eletrólise, apresentam os seguintes estados físicos:

- Metais (exceto o mercúrio) → sólidos;
- Não metais → sólido ( $I_2$ ), líquido ( $Br_2$ ) ou gases ( $Cl_2$ ,  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $Br_2$ ).

### ○ Eletrólise aquosa

- Existe a presença de água;
- Além dos íons livres provenientes da ionização ou da dissociação do eletrólito, existem ainda, apesar de ocorrerem em pequena escala, os íons provenientes da autoionização da água ( $H^+$  e  $OH^-$ ).

A água se ioniza, fracamente, segundo a equação:



### O que acontece nessa eletrólise



Os íons positivos são atraídos pelo **eletrodo negativo** (cátodo - **redução**) e os íons negativos são atraídos pelo eletrodo **positivo** (ânodo - **oxidação**). Porém, para que esse processo eletrolítico ocorra, é necessário verificar, para cada par de íons (positivo ou negativo), qual será preferencialmente descarregado em seu respectivo eletrodo.

*Para facilitar essa análise, as filas a seguir contêm a prioridade de descarga de cátions e de ânions:*



**Facilidade de descarga crescente** ←



**Facilidade de descarga crescente** →

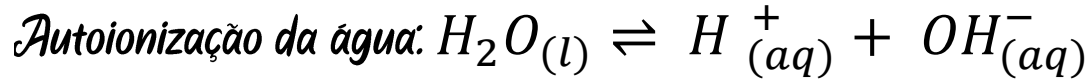
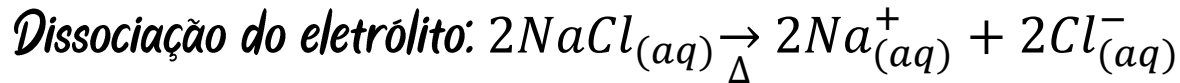
*Com a prioridade de descarga iônica, especificam-se os produtos formados durante a eletrólise aquosa de determinado composto.*

**Ex.:**

*Um processo eletrolítico industrialmente significativo é a eletrólise aquosa do cloreto de sódio. Com base na matéria-prima de baixo custo, são produzidas substâncias comerciais importantes – hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ).*



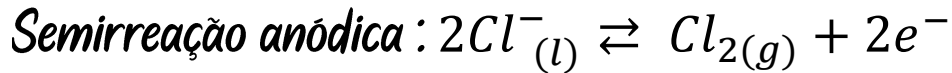
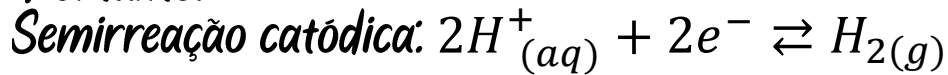
As equações para essa eletrólise podem ser representadas da seguinte forma:



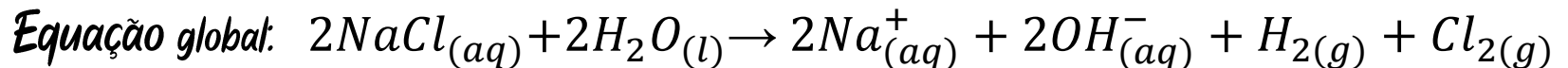
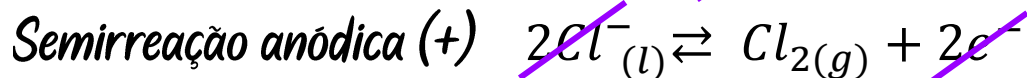
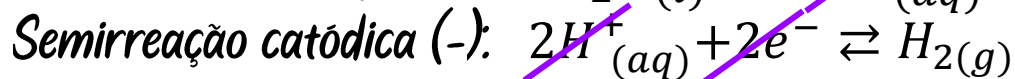
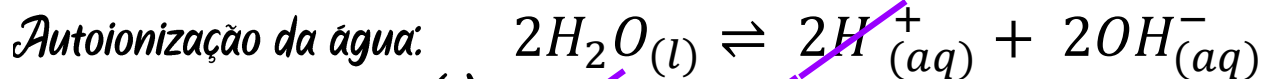
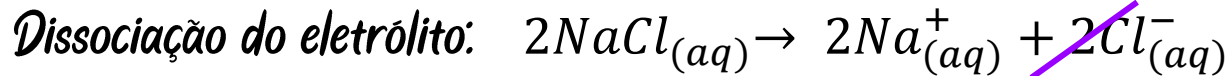
Com base na fila de facilidade de descarga dos íons nos eletrodos, conclui-se que:

	Cátodo (eletrodo negativo)	Ânodo (eletrodo positivo)
Íons presentes na solução	$H^+$ e $Na^+$	$OH^-$ e $Cl^-$
Prioridade de descarga	$H^+ > Na^+$	$OH^- < Cl^-$

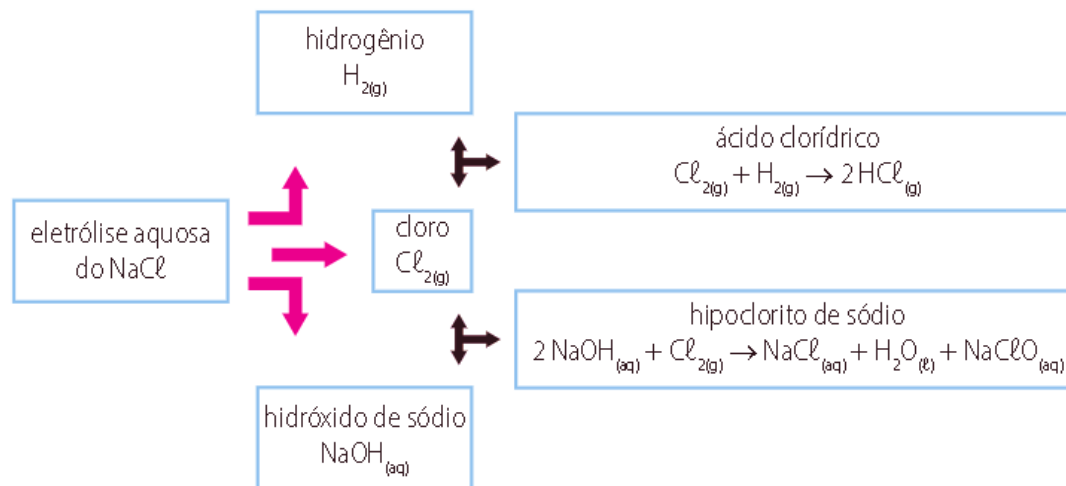
Portanto:



A soma de todas as equações fornece a equação global da eletrólise.

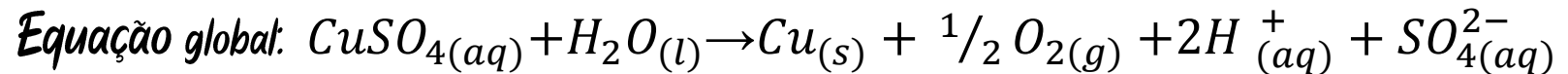
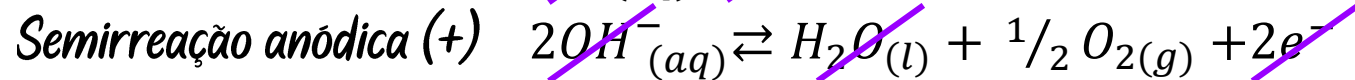
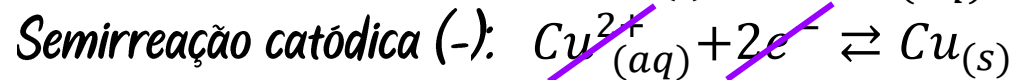
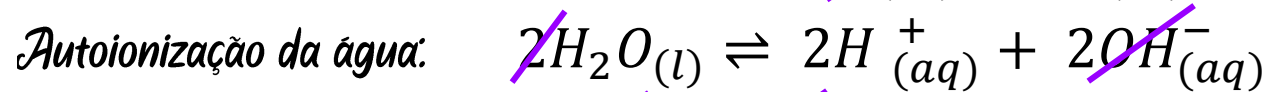


A presença do hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}_{(aq)}$ ) na solução final caracteriza a alcalinidade da solução, que pode ser visualizada pela presença de um indicador. Observe, no esquema, as substâncias produzidas em escala industrial pela eletrólise aquosa do cloreto de sódio.



Assim como o íon  $\text{H}^+$ , obtido da autoionização da água, o íon  $\text{OH}^-$  pode ser descarregado. Para essa situação, considere a eletrólise aquosa do sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ).

	Cátodo (eletrodo negativo)	Ânodo (eletrodo positivo)
Íons presentes na solução	$\text{H}^+$ e $\text{Cu}^{2+}$	$\text{OH}^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$
Facilidade de descarga	$\text{H}^+ < \text{Cu}^{2+}$	$\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-}$



Portanto, a eletrólise aquosa do sulfato de cobre produz cobre metálico ( $\text{Cu}_{(s)}$ ) no cátodo e gás oxigênio ( $\text{O}_{2(g)}$ ) no ânodo. A presença do ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$ ) na solução final caracteriza a acidez da solução.

### ○ **Eletrólise com eletrodos ativos**

Nem sempre as eletrólises são realizadas com eletrodos inertes – grafite e platina são os exemplos mais comuns. Há também os **eletrodos ativos**, que participam das reações durante a eletrólise.

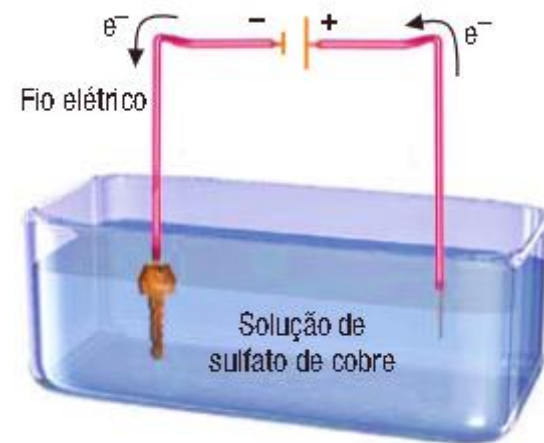
Normalmente, essa situação ocorre no ânodo, pois os metais, em geral, apresentam tendência natural ao processo de oxidação. Quando o eletrodo, constituído pelo metal, participa da reação de eletrólise, em vez de ocorrer o descarregamento do ânion livre presente na solução, o próprio metal colocado como ânodo (eletrodo positivo) perde elétrons e é corroído.

O uso de eletrodos que participam das reações de eletrólise tem várias aplicações, entre as mais utilizadas destaca-se a **eletrodeposição**.

Esse método, também conhecido como **galvanização**, é aplicado para a obtenção de películas protetoras, em que se obtém uma camada metálica de algum metal (em geral, prata, cobre e ouro) para o revestimento em utensílios domésticos, peças de automóveis, ferramentas, bijuterias, etc.

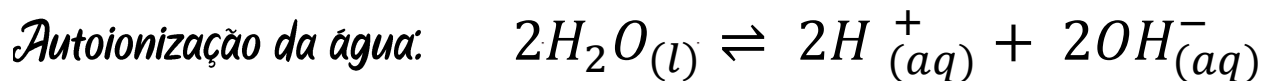
Outra aplicação de importância da eletrodeposição é a purificação de metais, em que processos bem controlados de eletrólise podem ser utilizados para a obtenção de metais puros.

O cobre usado para a fabricação de fios elétricos deve ter uma pureza muito elevada, pois a presença de impurezas pode diminuir significativamente sua capacidade para a condução de corrente elétrica. Dessa forma, para garantir a condutividade elétrica do metal, os fios de cobre são purificados, com auxílio da eletrólise, com eletrodos ativos.

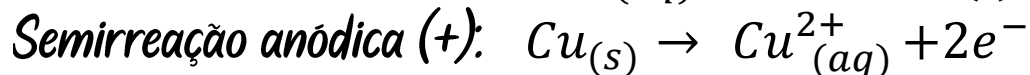
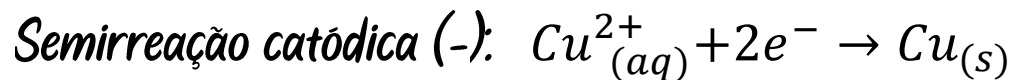


**Ex.:**

As equações da eletrólise de uma solução aquosa de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) com ânodo de cobre ativo.



	Cátodo (eletrodo negativo)	Ânodo (eletrodo positivo)
Espécies presentes	$\text{H}^+$ e $\text{Cu}^{2+}$	$\text{OH}^-$ e $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{Cu}^0$
Facilidade de descarga	$\text{H}^+ < \text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^0 > \text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-}$ * <b>eletrodo ativo</b> de cobre impuro



O cobre do ânodo (eletrodo positivo - **eletrodo ativo**), ao oxidar, produz íons cobre ( $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ ), que migram, por meio da solução, para o cátodo (eletrodo negativo).

No eletrodo negativo, os íons cobre ( $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ ), ao receberem elétrons, se reduzem, transformando-se em cobre metálico, na forma pura. Pelo fato de essa eletrólise não alterar os íons presentes na solução, sua concentração permanece a mesma.



# Aspectos quantitativos das reações eletroquímicas

*Essa parte nos permite calcular a quantidade de matéria das espécies oxidadas e reduzidas em uma célula eletrolítica a partir da quantidade de elétrons que são transferidos, e vice-versa. Permite-nos, também, calcular o tempo de funcionamento do processo, a quantidade de carga envolvida e a quantidade de corrente elétrica envolvida, tudo isso em relação à transferência de elétrons na reação redox.*

*Na Física, para determinar a carga elétrica ( $Q$ ) que atravessa um circuito durante certo tempo, multiplica-se a corrente elétrica ( $i$ ) pelo intervalo de tempo ( $\Delta t$ ).*

$$Q = i \cdot \Delta t$$



*$Q$  = quantidade de carga elétrica (coulomb)  
 $i$  = intensidade de corrente elétrica (ampere)  
 $\Delta t$  = tempo (segundos)*

*Determinada a quantidade de carga elétrica (Q) que atravessa a célula eletrolítica, é possível obter a quantidade de matéria correspondente aos elétrons recebidos ou perdidos nas reações de transferência eletrônica.*

$$\text{Carga do elétron} \cong -1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$$

$$1 \text{ mol de elétrons } (6,02 \cdot 10^{23} \text{ elétrons}) \quad \text{---} \quad 96\,500\text{C} \quad \text{---} \quad 1\mathcal{F}$$

*carga elétrica transportada pela passagem de 1 mol de elétrons para qualquer processo eletroquímico*

*Para qualquer semirreação, a quantidade da espécie química (reduzida ou oxidada) em uma célula eletroquímica é diretamente proporcional ao número de elétrons transmitidos a essa célula.*

*↳ Dessa forma, pode-se calcular a massa de metal depositada durante a eletrólise.*

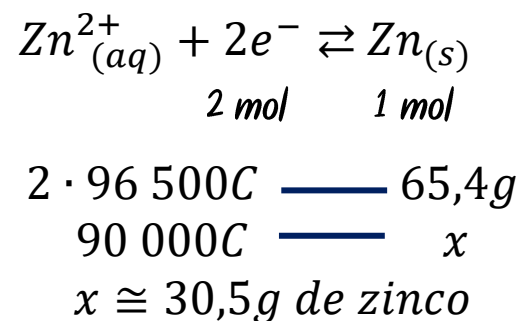


**Ex.:**

Na zincagem de uma peça de ferro, utilizou-se uma corrente de 50 A durante 30 minutos. Determine a massa de zinco depositada durante esse processo. Dado:  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$

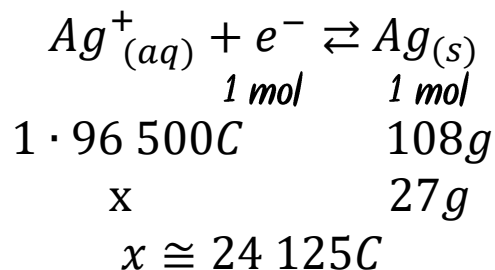
Com a intensidade de corrente elétrica ( $i = 50 \text{ A}$ ) e com o tempo necessário para a realização do processo eletrolítico ( $t = 30 \text{ min} = 1800 \text{ s}$ ), determina-se a carga elétrica envolvida na zincagem.

$$Q = i \cdot \Delta t$$
$$Q = 50 \cdot 1800$$
$$Q = 90\,000 \text{ C}$$



Determine quantos minutos são necessário para a eletrodeposição de 27 g de prata metálica, por eletrólise ígnea do nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), em uma célula eletrolítica com corrente de 120 A.

Dado:  $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g/mol}$



$$Q = i \cdot \Delta t$$
$$24\,125 = 120 \cdot \Delta t$$
$$Q = 201 \text{ s} \cong 3,35 \text{ min} = 3 \text{ min } 21 \text{ s}$$