



ELETRÓLISE E LEI DE FARADAY

Quando estamos recarregando o smartphone, pilhas ou até mesmo nos deparamos com imagens de carros elétricos ligados na tomada, todos são fenômenos químicos do campo da eletroquímica que envolvem a conversão de energia elétrica em energia química, por meio de reações químicas não espontâneas. Pode ser definido em linhas gerais como:

Processo não espontâneo de descarga de íons, ou seja, a energia elétrica força o cátion a receber elétrons e o ânion a perder elétrons para que ambos acumulem energia química.

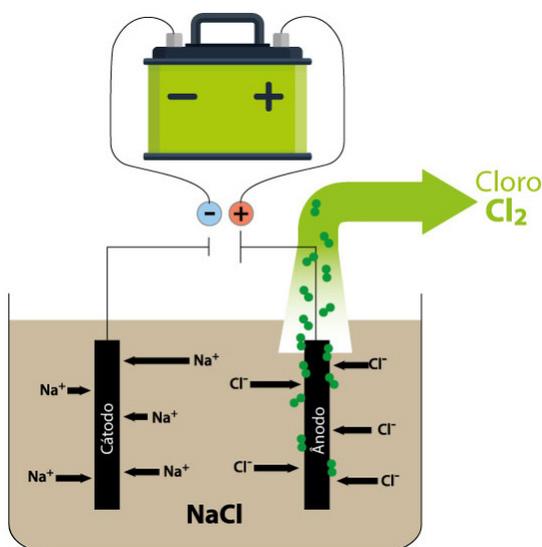
Para que o processo ocorra, é necessário que no meio reacional tenha a presença de íons livres. O mesmo pode ocorrer de dois modos:

1. Pela fusão de substâncias iônicas.
2. Pela dissociação ou ionização de substâncias em meio aquoso.



Os eletrodos que participam do sistema eletroquímico na eletrólise podem ser classificados em **eletrodos inertes** (que não participam das reações químicas envolvidas) ou **eletrodos ativos** (aqueles que participam efetivamente das reações químicas).

Eletrólise ígnea



Para sistemas eletroquímicos que envolvem a eletrólise ígnea, é importante destacar que o processo todo é na ausência de água. Do latim igneus, 'ardente, inflamado' é feita com substâncias iônicas fundidas (na fase sólida). O recipiente em que ocorre as reações químicas é chamado de cuba ou célula eletrolítica, sendo sua construção com o objetivo suportar temperaturas elevadas (pois, os sais apresentam temperatura de fusão elevadas). Na cuba são adaptados eletrodos inertes de material capaz de conduzir corrente elétrica (geralmente, é grafita ou platina). Veja a imagem ao lado:



Para a imagem anterior observe que:

1. Ânodo – polo positivo – ocorre a oxidação: ligado diretamente no polo positivo da fonte de corrente contínua, no eletrodo temos a semirreação de oxidação ocorrendo. Como o exemplo citado, o sal no estado líquido é o cloreto de sódio, os íons $\text{Cl}^-_{(l)}$ perdem elétrons que serão conduzidos pela placa condutora para a fonte de corrente:

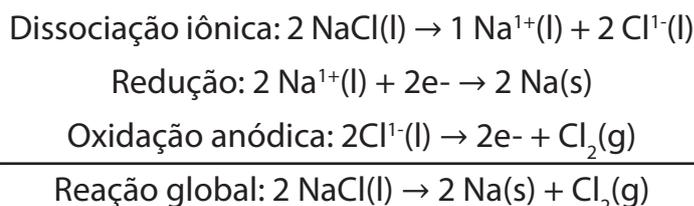


Por esse motivo, no eletrodo do ânodo é possível coletar gás cloro ($\text{Cl}_{2(g)}$) devido as bolhas serem formadas.

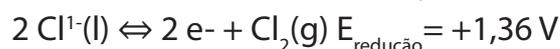
2. Cátodo – polo negativo – ocorre a redução: ligado diretamente no polo negativo da fonte de corrente contínua, no eletrodo temos a semirreação de redução ocorrendo. De acordo com o exemplo, os íons $\text{Na}^+_{(l)}$ recebem os elétrons provenientes da fonte de corrente contínua e forma o metal sódio no fundo da cuba:



A reação global é escrita como sendo:



Tomando os potenciais-padrão de redução das semirreações em um tabela, podemos calcular a força eletromotriz para o sistema eletroquímico:



$$\Delta E = E_{\text{redução do cátodo}} - E_{\text{redução do ânodo}}$$

$$\Delta E = -2,71 - (+1,36) \Rightarrow \Delta E = -4,07 \text{ volts}$$



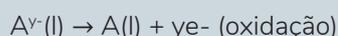
Obtenção de sódio metálico, a partir da eletrólise ígnea do cloreto de sódio líquido.

Quando se trata de eletrólise, a força eletromotriz para a célula eletrolítica apresenta um valor numérico negativo, pois é necessário fonte externa para aplicar uma corrente elétrica para que as reações químicas reversíveis possam transformar em energia química e recarregar o dispositivo eletrônico, por exemplo.



Em linhas gerais temos que:

Ânodo: onde ocorre oxidação. É o eletrodo ligado ao polo positivo do gerador. É do ânodo que saem os elétrons, portanto é onde os ânions se descarregam.



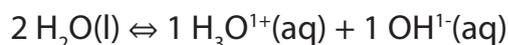
Cátodo: onde ocorre redução. É o eletrodo ligado ao polo negativo do gerador. É ao cátodo que chegam os elétrons, portanto é onde os cátions se descarregam



A eletrólise ígnea é um método eletrolítico muito utilizado para obter substâncias simples, como no caso anterior obtemos sódio metálico ($Na_{(s)}$) e também gás cloro ($Cl_{2(g)}$). Outros metais, como aqueles pertencentes da família dos metais alcalinos, metais alcalinos terrosos e também da família dos halogênios são obtidos através da eletrólise.

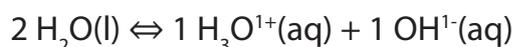
Eletrólise em ambiente químico aquoso

Quando a eletrólise se processa em meio aquoso, é preciso considerar o equilíbrio químico descrito pela água, veja a seguir:



Dissolvendo-se um sal em água, existem duas possibilidades de cátion para receber elétrons e duas possibilidades de ânions para perder elétrons. Para iniciar um exemplo, vamos considerar o cloreto de magnésio $MgCl_{2(s)}$ dissolvido em água. Por primeiro vamos escrever os equilíbrios químicos existentes no ambiente químico:

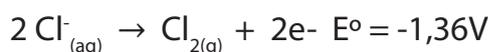
Inicialmente o equilíbrio químico em relação a autoionização da água:



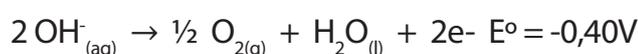
Em seguida, o equilíbrio estabelecido pela dissociação iônica do sal:



1. Ânodo – polo positivo – ocorre a oxidação: As espécies químicas que podem perder elétrons são:

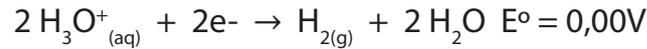


Ou

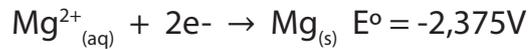




2. Cátodo – polo negativo – ocorre a redução: As espécies químicas que podem receber elétrons são:



Ou



Quais semirreações serão escolhidas? O parâmetro para tomar como referência chama-se, **ordem de descarga de cátions e ânions**. Para o ânodo, a ordem de descarga decrescente em termos de facilidade é:

Ânions não oxigenados e o
 $\text{HSO}_4^- > \text{OH}^- >$ ânions oxigenados e o F^-

Essa ordem é explicada pelo conceito de eletronegatividade, pois quando as espécies químicas envolvidas apresentam uma capacidade elevada em atrair elétrons para si (acentuando a carga negativa do respectivo ânion) torna-se bem mais difícil perder elétrons para formar uma outra espécie química neutra, assim sendo ânions com oxigênio descarregam-se com menor facilidade.

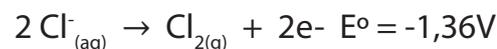
Para o cátion, a **ordem de descarga** precisa considerar a ordem de reatividade dos metais. Quanto maior a reatividade do metal, menor será sua capacidade em aceitar elétrons no processo da eletrólise. A ordem decrescente de descarga é:

Au ³⁺	Pt ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	H ₃ O ⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	K ⁺	Li ⁺	Cs ⁺
------------------	------------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------------------	------------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	----------------	-----------------	-----------------

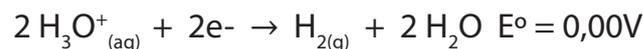


Retornando para o exemplo anterior, teremos que:

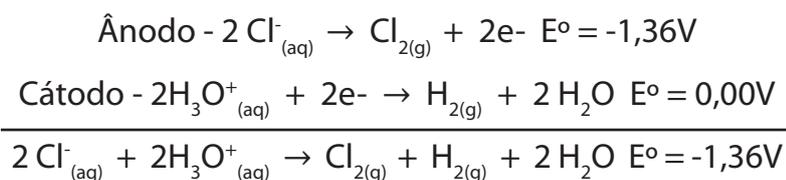
Ânodo: os íons cloretos dissolvidos em água, perdem seus elétrons para formar a substância simples e gasosa, $\text{Cl}_{2(\text{g})}$. Está de acordo com a ordem de descarga para os ânions, pois o cloreto é menos eletronegativo que o oxigênio presente na hidroxila.



Cátodo: os íons hidrônios, de acordo com a ordem de reatividade dos cátions, apresentam maior facilidade de descarregar em relação aos íon $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$. Temos que:



Descrevendo a reação global, temos que:





De acordo com os conceitos de eletrólise, a força eletromotriz é negativa exatamente pelo fato de não apresentar reações químicas espontâneas.

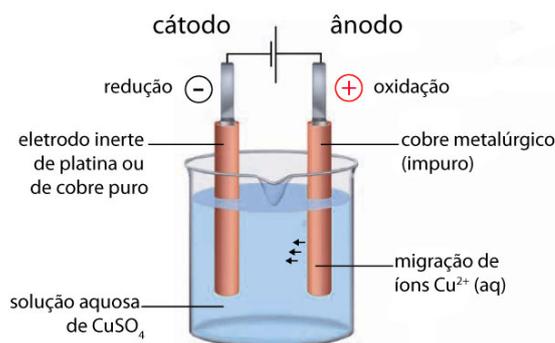
Eletrodos ativos

Até agora, todos os eletrodos que foi apresentado é classificado como inerte, pois não participam das reações químicas presentes no processo eletroquímico. É importante compreender também, que existem aqueles que participam, denominados por **eletrodo ativos** e exemplificado pelos casos da **eletrólise de purificação e da galvanoplastia**.

1. Eletrólise de purificação:

A principal função, é sempre determinar uma maior purificação para a espécie química em questão. Um dos principais exemplos é a purificação dos metais partindo como matéria prima os minerais, a obtenção de cobre metalúrgico pode ser classificado nesse processo eletroquímico.

De acordo com a imagem, observa a purificação do cobre no cátodo (polo negativo) e o desgaste do eletrodo no ânodo (polo positivo) depositando no fundo as impurezas presentes no mineral.



↓ Após certo tempo ↓

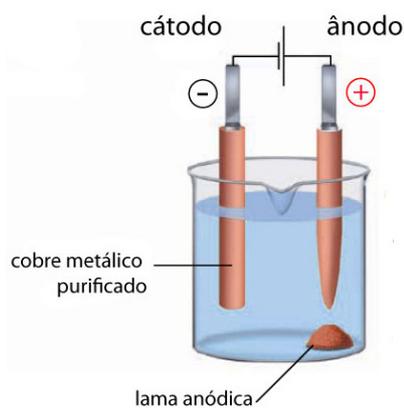


Ilustração esquemática de eletrólise de purificação

2. Galvanoplastia

Com toda certeza você já ouviu falar sobre objetos que foram cromados, mas por qual finalidade os objetos são cromados? A principal função é formar uma fina e transparente camada na superfície do metal, de modo que o cromo seja oxidado pelo oxigênio originando o óxido de cromo, Cr_2O_3 responsável pelo brilho característico que conhecemos para esses objetos. Tal fenômeno é denominado de **passivação**. Os processos eletroquímicos que utilizam a eletrólise com a função de proteger material condutor, através de revestimento metálico e também torná-las mais bonitas é chamado de **Galvanoplastia**.



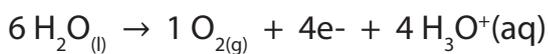
Outra pergunta relacionada a cromação é sobre o processo para obtenção de materiais tão belos, certo? Vamos considerar que temos uma peça de ferro, a qual queremos aplicar a técnica de galvanoplastia. Primeiramente, utiliza-se um solvente para retirar toda gordura, o segundo passo é eliminar pontos que



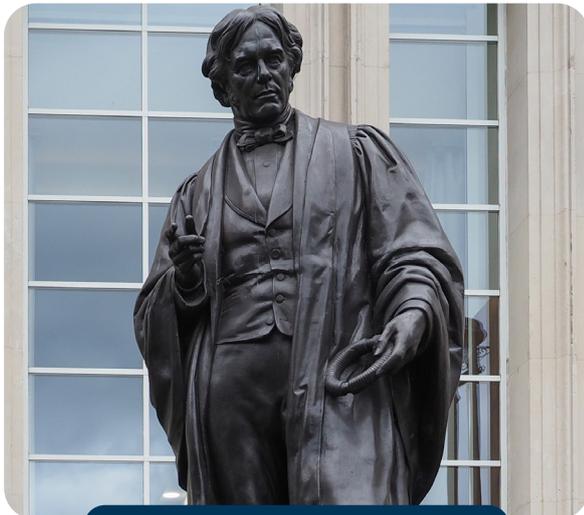
apresentam ferrugem, pois podem diminuir o período de duração da peça em questão. Em seguida a peça recebe um tratamento inicial para ser revestida por cobre para por fim ser cromado. Os passos para da cromação são:

1. Inicialmente utiliza-se um recipiente grande no qual, a peça que será cromada possa ser mergulhada em uma solução contendo ácido crômico H_2CrO_4 (responsável por oxidar o cromo de $NOX +6 \rightarrow 0$), H_2SO_4 (atua como catalisador) e água.

2. Aplica-se uma corrente elétrica de uma fonte externa, sendo ânodo constituído de material inerte, sendo a água a espécie química responsável for fornecer elétrons (oxidar):



LEIS DE FARADAY



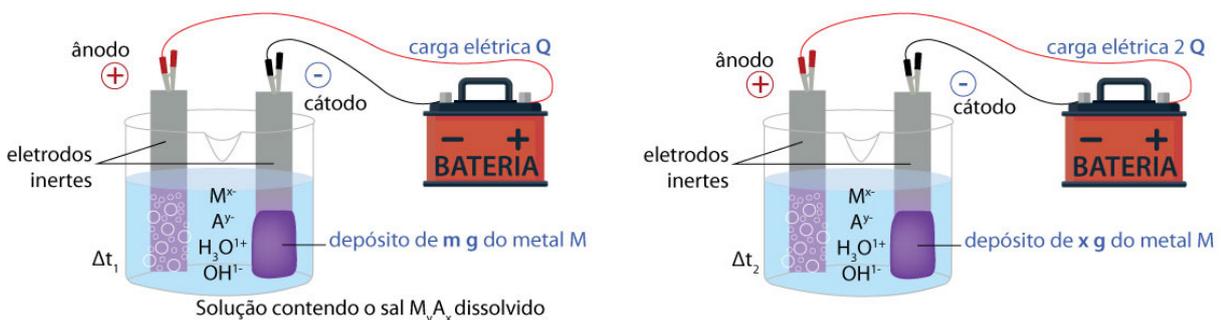
Estátua de Michael Faraday na capital Londres -Inglaterra.

O cientista da imagem anterior, chama-se Michael Faraday. Químico inglês que contribuiu e muito na área referente aos fenômenos elétricos. Foi graças aos seus estudos que é possível responder questões como:

1. Existe relação entre a massa da substância formada ou transformada com a carga e a corrente elétrica aplicada?
2. Será possível determinar a massa de uma substância formada ou transformada por eletrólise, conhecendo a carga e a corrente elétrica?

A primeira pergunta está relacionada com a **primeira lei de Faraday**, a qual diz que em um processo de eletrólise:

A massa, m , formada ou transformada pela eletrólise é **diretamente** proporcional a quantidade de carga elétrica aplicada, Q , que atravessa o sistema em estudo.





Caso a quantidade de carga seja dobrada, a massa formada ou transformada também será o dobro. Para calcular é utilizado as seguintes expressões matemáticas:

$$Q = n \cdot e$$

- ▶ Quantidade de carga (Q) – Medida em Coulomb;
Número de mol (n°) – Medido em Mol;
Constante da carga elétrica do elétron = 96.486 C/mol (equivale para 1 mol de elétrons).

$$Q = i \cdot t$$

- ▶ Quantidade de carga (Q) – Medida em Coulomb;
Corrente elétrica (i) – Medida em amperes;
Tempo (t) – Medido em segundos.

Partindo da relação direta e proporcional entre carga elétrica, corrente elétrica e a massa, basta utilizar as expressões matemáticas anteriores para determinar a massa da substância formada ou transformada.



EXERCÍCIO RESOLVIDO

(UDESC 2009) O hidrogênio tem sido proposto como o combustível “ecológico”, já que a sua reação de combustão com oxigênio gera apenas água como produto. No entanto, a concentração do gás hidrogênio na atmosfera é muito pequena e ele precisa ser gerado a partir de outras fontes. Uma das maneiras propostas é a eletrólise da água, que em princípio é uma fonte de hidrogênio praticamente inesgotável.

Dado: 1 mol de elétrons correspondem a 96.500 Coulombs.

Formulário: $Q = it$

- Escreva a equação que representa a combustão do hidrogênio e a que representa a eletrólise da água.
- Na eletrólise da água, qual é o tempo necessário para gerar 2,24 m³ de hidrogênio, nas CNTP, utilizando uma corrente elétrica de 1.000 A?

Respostas:

- Representação da reação de combustão do hidrogênio:



Representação da reação de eletrólise da água:



 contato@biologiatotal.com.br

 /biologiajubulut

 Biologia Total com Prof. Jubilut

 @biologiatotaloficial

 @Prof_jubilut

 biologijubilut

