

10. ELETRÓLISE

I. INTRODUÇÃO

Como já mencionado na aula prática de reações de oxirredução, a eletricidade também pode ser usada para realizarmos reações de transferência de elétrons não espontâneas. Por exemplo, eletricidade pode ser usada para decompor cloreto de sódio fundido em seus componentes:



Tais processos, produzidos por uma fonte externa de energia elétrica, são chamados reações de eletrólise e ocorrem em células eletrolíticas.

Uma célula eletrolítica consiste em dois eletrodos imersos em um sal fundido ou uma solução. Uma bateria ou qualquer fonte de corrente elétrica age como bomba de elétrons dentro de um eletrodo e puxando-os do outro eletrodo. Analogamente à célula voltaica, no anodo ocorre a reação de oxidação e no catodo a redução. O eletrodo da célula eletrolítica, conectado ao terminal negativo da fonte de voltagem é o catodo da célula; ele recebe elétrons usados para reduzir a espécie. Os elétrons removidos durante o processo de oxidação no anodo migram para o terminal positivo da fonte de tensão, assim completando o circuito da célula.

A eletrólise de sais fundidos é um importante processo industrial para a produção de metais ativos, como sódio e alumínio. No entanto, devido aos altos pontos de fusão das substâncias iônicas, a eletrólise de sais fundidos necessita de altas temperaturas. Também é possível realizar a eletrólise em solução aquosa do sal, porém a água é parte importante a ser considerada. Devemos considerar se a água é oxidada (formando O_2) ou reduzida (formando H_2) no lugar dos íons do sal. Quando eletrolisamos uma solução aquosa de NaCl , pelos valores da tabela de potenciais de redução, esperamos que a água se oxide. Porém os experimentos mostram que o íon Cl^- se oxida no lugar da água. Este resultado ocorre por causa da cinética do processo do eletrodo; mesmo que a oxidação da água seja termodinamicamente favorecida, a energia de ativação para a oxidação do cloreto é mais baixa, logo ela é cineticamente favorecida. Este efeito cinético é também identificado de outra

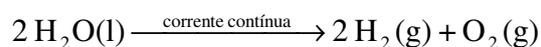
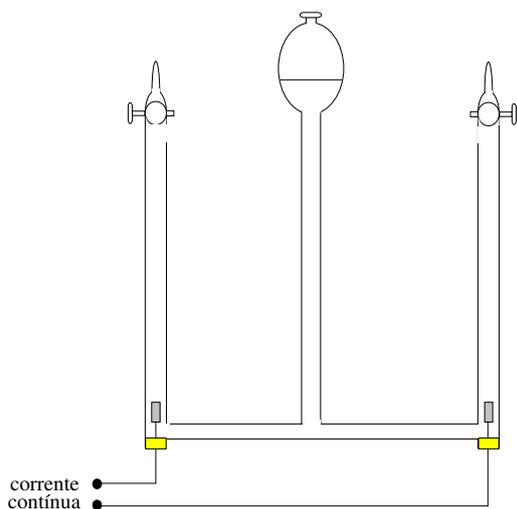
forma. É comum encontrarmos que o potencial necessário para que uma reação ocorra é consideravelmente maior que o potencial do eletrodo indica. O potencial adicional necessário para provocar a eletrólise é chamado *sobrepotencial* (ou *sobretensão*). No caso da eletrólise da solução aquosa de NaCl, o sobrepotencial para a oxidação da água é extremamente elevado e Cl₂ é então formado.

II. OBJETIVOS

Nesta aula iremos realizar a eletrólise de diferentes soluções aquosas comparando os resultados obtidos com a tabela de potenciais, identificando os efeitos da sobretensão nas células eletrolíticas e a influência do material que compõe os eletrodos.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Eletrólise da água – aparelho de Hoffman. (Demonstração)



Apresente as semi-reações de oxidação e redução da água.

Com o funcionamento do Aparelho de *Hoffman* como determinar em qual eletrodo ocorre formação de H_2 ou de O_2 ?

Como identificar estes gases?

III.2. Eletrólise de soluções aquosas.

Aparelhagem necessária: Tubo em U, 2 pares de eletrodos, um de grafita, outro de cobre e fonte de corrente contínua.

Procedimento: Encher o tubo em U com a solução a ser eletrolisada, colocar os eletrodos e conectá-los com a fonte de corrente contínua. Deixar o sistema ligado por algum tempo e anotar todos os fenômenos observados. Explicar para cada solução eletrolisada as reações que ocorrem no ânodo e no cátodo, usando a tabela de potenciais padrão em anexo.

1. Quando a mesma solução for eletrolisada duas vezes, primeiro usar os eletrodos de grafita e depois os de cobre.
2. Lavar bem o tubo em U antes de colocar nova solução.
3. Limpar bem os eletrodos com palha de aço.
4. Em caso de dúvidas use o *handbook* para consultas.
5. Só passe para a eletrólise seguinte após explicar a anterior.
6. Trabalhe com a tabela de potenciais de redução, em anexo!

2.1. Eletrólise de solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com :

- a) eletrodos de grafita;
- b) eletrodos de cobre.

2.2. Eletrólise de solução de $NaOH$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com :

- a) eletrodos de grafita;
- b) eletrodos de cobre.

2.3. Eletrólise de solução de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com :

- a) eletrodos de grafita;
- b) eletrodos de cobre.

2.4. Eletrólise de solução de CuSO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com :

- a) eletrodos de grafita;
- b) eletrodos de cobre, usar um catodo bem fino.

2.5. Eletrólise de solução de NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (junte uma gota de fenolftaleína)

com :

- a) eletrodos de grafita;
- b) eletrodos de cobre.

2.6. Eletrólise de solução saturada de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ com :

- a) eletrodos de cobre.

ATENÇÃO: a solução de acetato de chumbo deve ser recolhida em frasco apropriado.

2.7. Eletrólise de uma solução de SnCl_2 com :

- a) eletrodos de grafita.

ATENÇÃO: a solução de cloreto de estanho deve ser recolhida em frasco apropriado.

IV. CÁLCULOS E QUESTÕES

ANEXO 1: Tabela de Potenciais-Padrão de Redução

Meia-reação	E ⁰ /V
$\text{Li}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li} (\text{s})$	-3,05
$\text{K}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K} (\text{s})$	-2,93
$\text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba} (\text{s})$	-2,90
$\text{Sr}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr} (\text{s})$	-2,89
$\text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca} (\text{s})$	-2,87
$\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na} (\text{s})$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg} (\text{s})$	-2,37
$\text{Be}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be} (\text{s})$	-1,85
$\text{Al}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al} (\text{s})$	-1,66
$\text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} (\text{s})$	-1,18
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{OH}^- (\text{aq})$	-0,83
$\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} (\text{s})$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr} (\text{s})$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} (\text{s})$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} (\text{s})$	-0,40
$\text{PbSO}_4 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} (\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	-0,31
$\text{Co}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co} (\text{s})$	-0,28
$\text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} (\text{s})$	-0,25
$\text{Sn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn} (\text{s})$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} (\text{s})$	-0,13
$2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	0,00
$\text{Sn}^{4+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+} (\text{aq})$	+0,13
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+ (\text{aq})$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,20
$\text{AgCl} (\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$	+0,22
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$	+0,34
$\text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- (\text{aq})$	+0,40
$\text{I}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^- (\text{aq})$	+0,53
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + 4\text{OH}^- (\text{aq})$	+0,59
$\text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$	+0,68
$\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	+0,77
$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$	+0,80
$\text{Hg}_2^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} (\text{l})$	+0,85
$2\text{Hg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} (\text{aq})$	+0,92
$\text{NO}_3^- (\text{aq}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^- (\text{aq})$	+1,07
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2 (\text{s}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 14\text{H}^+ (\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	+1,36
$\text{Au}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} (\text{s})$	+1,50
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 8\text{H}^+ (\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ce}^{4+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+} (\text{aq})$	+1,61
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Co}^{3+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+} (\text{aq})$	+1,82
$\text{O}_3 (\text{g}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{F}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^- (\text{aq})$	+2,87

Nota: Esses valores foram obtidos para o estado padrão, isto é, concentração 1 mol/L para espécies em solução e

1 atm para espécies gasosas a 25°C. Existem tabelas especializadas para outras condições.