LEIS DE FARADAY

Neste capítulo vamos trabalhar os aspectos quantitativos dos processos eletroquímicos. Tanto as reações catódicas quanto as reações anódicas nada mais são do que reações químicas comuns, portanto deverão seguir aspectos estequiométricos como todas as outras reações estudadas.

Entretanto, por tratar-se de processos de oxirredução, estes processos estarão diretamente ligados à quantidade de corrente que passa pelo sistema reacional, uma vez que tanto os processos de oxidação quanto os de redução estão associados a um fluxo de elétrons.

A quantidade de eletricidade que atravessa um determinado sistema pode ser equacionada da seguinte forma:

$$Q = i \cdot t$$

Quantidade de eletricidade em coulombs (C)
Intensidade de corrente elétrica em ampères (A)
tempo em segundos (s)

Partindo-se da carga do elétrons: $1{,}6023 \cdot 10^{-19}$ coulomb

podemos determinar que:

1 elétron $\rightarrow 1{,}6023 \cdot 10^{-19}$ C

$6{,}023 \cdot 10^{23}$ elétrons (1 mol de e^-) $\rightarrow$ x

x ≅ 96500 coulomb/mol

ou seja, para eletrolisar um mol de elétrons serão necessários 96500A.s, ou 96500 C.

esse valor é conhecido como a constante de Faraday, ou seja 1 F = 96500 C, que corresponde a energia necessária para eletrolisar 1 mol de elétrons.

Exemplo: Em um determinado experimento executou-se a eletrólise aquosa do cloreto de Níquel II.

Determine a massa de níquel depositada sobre o catodo deste sistema, mediante aplicação de uma corrente de 10 A durante um período de 4h.

Dados:

1F = 96500 C, Massa molar do Ni = 59g

Inicialmente é necessário determinarmos a quantidade de eletricidade que percorreu o sistema, considerando o tempo em segundos:

Q = i x t

Q = 10 x 4 x 60 x 60

Q = 144000 C

Agora será necessário equacionarmos o processo catódico do sistema:

$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\,Ni^0$

Desta forma podemos perceber que serão necessários dois mols de elétrons para cada mol de níquel depositado. Portanto:

2 mols de elétrons - 1 mol de Ni

2 F - 1 mol de Ni

2 x 96500 C - 59 g de Ni

144000 C - X

X = 44,02 g

EXERCÍCIO RESOLVIDO

01. (IME) O minério de bauxita é uma mistura de óxido de alumínio e outros compostos. Para obtenção do alumínio puro, inicialmente a bauxita é aquecida em um reator, juntamente com uma solução de hidróxido de sódio, formando hidróxido de alumínio. Após purificação e calcinação, o hidróxido gera óxido de alumínio, que é então dissolvido em um eletrólito inerte e eletrolisado com anodos de carbono. Esses anodos reagem com o óxido, eliminando gás não tóxico.

Uma indústria tem a capacidade de processar até 9 mil toneladas de bauxita por dia e, a cada 6 kg desse minério são obtidos 3,6 kg de óxido de alumínio. Atualmente, a indústria aplica à cuba eletrolítica uma corrente de 130 MA durante 24 horas. Supondo 100% de eficiência da corrente, calcule o percentual da capacidade máxima que é atualmente utilizado pela indústria.

Resolução:

De acordo com o texto, a cada 6kg de bauxita (mistura) são obtidos 3,6 kg de óxido de alumínio $(A\ell_2O_3)$. A indústria tem a capacidade de processar até 9 mil toneladas de bauxita por dia. Então:

$9\,\text{mil toneladas} = 9.000 \times 1000\,\text{kg}$

$6\,\text{kg de bauxita} \longrightarrow 3{,}6\,\text{kg de } A\ell_2O_3$

$9.000 \times 1000\,\text{kg de bauxita} \longrightarrow m_{A\ell_2O_3}$

$$m_{A\ell_2O_3} = \frac{9.000 \times 1000\,\text{kg} \times 3{,}6\,\text{kg}}{6\,\text{kg}}$$

$$m_{A\ell_2O_3} = 5{,}4 \times 10^6 \underbrace{\text{k}}_{10^3}\text{g} = 5{,}4 \times 10^9\,\text{g} \Rightarrow m_{A\ell_2O_3} = 5400 \times 10^6\,\text{g}$$

$m_{A\ell_2O_3} = 5400\,\text{t}$ (100% de eficiência de corrente)

$2\,A\ell_2O_3(s) \xrightarrow{\Delta} 4\,A\ell^{3+}(\ell) + 6\,O^{2-}(\ell)$

$6O^{2-}(\ell) \xrightarrow{\text{Oxidação}} 3\,O_2(g) + 12\,e^-$ (Ânodo) (+)

$4A\ell^{3+}(\ell) + 12\,e^- \xrightarrow{\text{Redução}} 4A\ell(\ell)$ (Cátodo) (–)

$2A\ell_2O_3(s) \xrightarrow{\text{Global}} 3O_2(g) + 4A\ell(\ell)$

Dados do cabeçalho:

$1\,F = 96500\,C \cdot mol^{-1}$; $A\ell_2O_3 = 102$ $(M_{A\ell_2O_3} = 102\,g \cdot mol^{-1})$.

$i = 130\,MA = 130 \times 10^6\ A$

$t = 24\,h = 24 \times 60 \times 60\ s$

$Q = i \times t$

$Q = 130 \times 10^6 \times 24 \times 60 \times 60\ A \cdot s = 130 \times 10^6 \times 24 \times 60 \times 60\ C$

$4\ A\ell^{3+} + 12e^- \xrightarrow{\text{Redução}} 4\ A\ell \quad (\div 4)$

$1A\ell^{3+}(\ell) + 3e^- \xrightarrow{\text{Redução}} 1A\ell$

$3 \times 96500\ C \text{ ——— } 1mol$

$130 \times 10^6 \times 24 \times 60 \times 60\ C \text{ ——— } n_{A\ell}$

$$n_{A\ell} = \frac{130 \times 10^6 \times 24 \times 60 \times 60\ C \times 1mol}{3 \times 96500\ C}$$

$n_{A\ell} = 38{,}8 \times 10^6\ mol$

$2A\ell_2O_3(s) \xrightarrow{\text{Global}} 3O_2(g) + 4A\ell(\ell)$

$2 \times 102\ g \text{ ——— } 4\ mol$

$m_{A\ell_2O_3} \text{ ——— } 38{,}8 \times 10^6\ mol$

$$m_{A\ell_2O_3} = \frac{2 \times 102\ g \times 38{,}8 \times 10^6\ mol}{4\ mol}$$

$m_{A\ell_2O_3} = 1978{,}8 \times \underbrace{10^6\ g}_{1t}$

$m_{A\ell_2O_3} = 1978{,}8\ t$

$5400\ t \text{ ——— } 100\%$ de eficiência

$1978{,}8\ t \text{ ——— } p_{(utilizado)}$

$$p_{(utilizado)} = \frac{1978{,}8\ t \times 100\%}{5400\ t}$$

$p_{(utilizado)} = 36{,}64\%$

02. (FAMEMA) Para verificar a presença de íons chumbo (II) em uma solução, pode-se mergulhar um fio de aço galvanizado (revestido com zinco) na solução em questão. O metal do revestimento reage com os íons chumbo (II), evidenciando, assim, sua presença. A tabela apresenta os potenciais de redução dos íons chumbo (II) e zinco.

Semirreação	Potencial-padrão de redução (V)
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,13
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76

Considere que, para a realização do teste, utilizou-se uma solução contendo $5x10^{-3}$ mol/L de íons chumbo (II) e que, para a remoção dos íons chumbo (II) dissolvidos, foi realizada uma eletrólise aquosa com eletrodos inertes.

a) Explique, com base nos potenciais de redução apresentados, por que ocorre a reação entre o íon chumbo (II) e o zinco. Escreva a equação que representa a reação que ocorreu durante o teste.

b) Considerando a constante de Faraday igual a 96.500 C/mol e que tenha sido utilizada uma fonte de corrente contínua que forneceu uma corrente elétrica de intensidade 0,2 A, calcule o tempo necessário para a remoção de todo o chumbo dissolvido em 200 mL da solução utilizada para o teste.

Dado: Pb = 2007.

Resolução:

a) Ocorre a reação, pois o íon chumbo (II) apresenta maior potencial de redução (- 0,13 V), comparativamente ao íon zinco (- 0,76 V).

$-0{,}13\ V > -0{,}76\ V$

$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb \quad E^o_{Redução} = -0{,}13\ V$ (manter)

$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn \quad E^o_{Redução} = -0{,}76\ V$ (inverter)

$Pb^{2+} + \cancel{2e^-} \xrightarrow{\text{Redução}} Pb$

$Zn \xrightarrow{\text{Oxidação}} Zn^{2+} + \cancel{2e^-}$

$Pb^{2+} + Zn \xrightarrow{\text{Global}} Pb + Zn^{2+}$

b) $\left[Pb^{2+}\right] = 5 \times 10^{-3}\ mol/L.$

$5 \times 10^{-3}\ mol \text{ ——— } 1000\ mL\ (1L)$

$n_{Pb^{2+}} \text{ ——— } 200\ mL$

$$n_{Pb^{2+}} = \frac{5 \times 10^{-3}\ mol \times 200\ mL}{1000\ mL} = 1 \times 10^{-3}\ mol$$

$1Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow 1Pb$

$1mol \text{ —— } 2 \times 96500\ C$

$1 \times 10^{-3}\ mol \text{ —— } Q$

$$Q = \frac{1 \times 10^{-3}\ mol \times 2 \times 96500\ C}{1mol} = 193\ C$$

$i = 0{,}2\ A$

$Q = 193\ A \cdot s$

$Q = i \times t$

$$t = \frac{Q}{i}$$

$$t = \frac{193\ A \cdot s}{0{,}2\ A} = 965\ s$$

03. (ITA) Uma barra de zinco foi soldada a um tubo de ferro fundido para protegê-lo contra a corrosão, estando ambos enterrados no solo. Sabendo que uma corrente constante de 0,02A escoa entre os dois, responda:

a) Qual é a semirreação que ocorre na superfície da barra de zinco?

b) Como a reação descrita em (a) atua para proteger o ferro contra corrosão?

c) Como se chama este sistema de proteção contra a corrosão?

d) Qual deve ser a massa do metal consumida em 10 anos?

Resolução:

a) Semirreação de oxidação que ocorre na superfície da barra de zinco: $Zn^0 \rightarrow 2\ e^- + Zn^{2+}$

b) A reação descrita em (a) atua para proteger o ferro contra corrosão disponibilizando elétrons para o ferro oxidado, ou seja, o zinco atua como um eletrodo ou anodo de sacrifício.

c) Nome do sistema de proteção contra a corrosão: proteção catódica passiva ou proteção catódica ou proteção galvânica. O tubo de ferro fundido se torna um catodo e a barra de zinco soldada nele se torna um anodo.

d) Cálculo da massa do metal consumida em 10 anos:

$Zn = 65{,}38$; $M_{Zn} = 65{,}38\ g \cdot mol^{-1}$

Constante de Faraday $(F) = 9{,}65 \times 10^4\ C \cdot mol^{-1} = 9{,}65 \times 10^4\ A \cdot s \cdot mol^{-1}$

$i = 0{,}02\ A$

$t = 10\ anos = 10 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60\ s$

$Q = i \times t$

$Q = 0{,}02\ A \times 10 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60\ s = 0{,}02 \times 10 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60\ C$

$Zn^0 \longrightarrow 2\ e^- + Zn^{2+}$

$65{,}38\ g \text{ —— } 2 \times 9{,}65 \times 10^4\ C$

$m_{Zn} \text{ —— } 0{,}02 \times 10 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60\ C$

$$m_{Zn} = \frac{65{,}38\ g \times 0{,}02 \times 10 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60\ C}{2 \times 9{,}65 \times 10^4\ C} = \frac{65{,}38\ g \times 0{,}01 \times 1 \times 365 \times 2{,}4 \times 6 \times 6\ C}{9{,}65\ C}$$

$m_{Zn} = 2136{,}6047\ g$

$m_{Zn} = 2136{,}60\ g$

ANOTAÇÕES