

Lista de Eletrólise (Gabarito)

1. Um mistura contendo cobre e prata 0,1 mol/L foi preparada para a eletrólise a corrente constante. Levando em conta somente os potenciais termodinâmicos verifique se é possível realizar esse experimento depositando totalmente (0,1 %) um dos metais enquanto o outro permanece em solução? $E^{\circ}_{Ag/Ag^+} = 0,80 \text{ V}$; $E^{\circ}_{Cu^{2+}} = 0,34 \text{ V}$.

DEPOSITO QUANTITATIVO 0,01 % (concentração/10.000)

Substituindo os valores de concentração na Eq temos.

Prata (0,1 mol/L) começa a depositar em 0,741 V – quando toda prata tiver depositado atingirá um $E_c = 0,56 \text{ V}$ (veja cálculos abaixo)

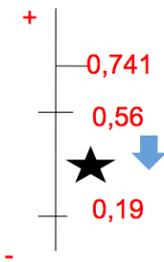


Ag(t=0)	Ag (t- final)	Cu (inicial)	Cu (final)
0,741	0,56	0,307 V	0,189 V

Mistura cobre e prata

$[Ag^+] [Cu^{++}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

$E_0 \text{ prata} = 0,80$



- Deposição de cobre

- $E_f = 0,189 \text{ V}$

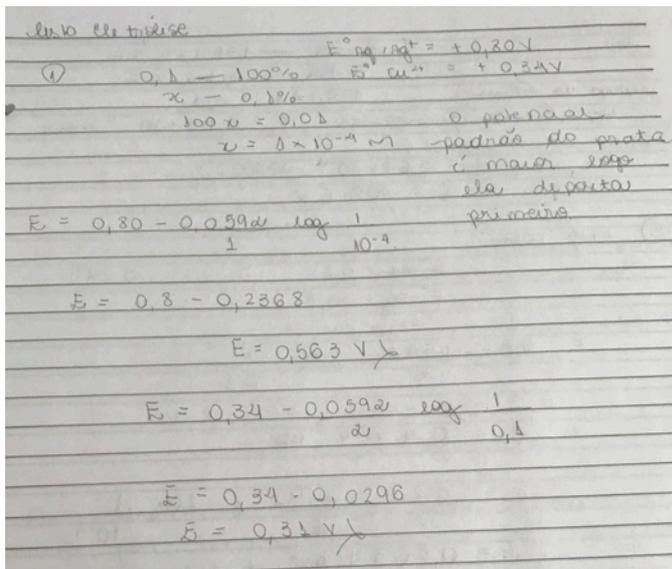
- Deposição da prata

- $E = 0,80 - 0,059 \log (1/0,1)$

- $E_{dep} = 0,741 \text{ V}$

O potencial de redução da prata é mais positivo que o cobre portanto irá depositar primeiro a prata para depois começar depositar o cobre - ocorrerá mistura

2



***** Atenção – deposição quantitativa) 0,01 % $\underline{\quad}$ [] para este experimento = 10^{-5} mol/L**

Quem tem o E mais positivo (menos negativo) deposita primeiro

Prata deposita antes de cobre

Portanto depósito de prata puro sem traços de cobre.

O cobre não terá um depósito puro! (mistura prata e cobre)

2. Calcule a carga (em Coulombs) necessária para oxidar 0,1 g de ácido ascórbico, sabendo que o processo envolve 2 elétrons e que a massa molar do AA é 176,12 g. $F = 96500 \text{ C}$

$m = 0,1 \text{ g}$
 $Mm = 176,12 \text{ g/mol}$
 $F = 96500 \text{ C}$
 $Q = ? \text{ C}$
 $n = 2$

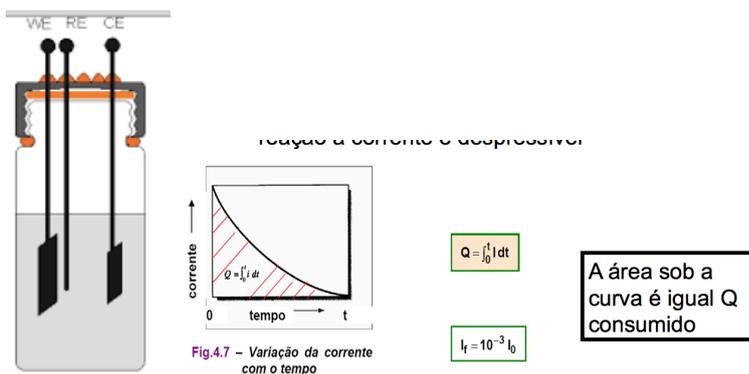
$m = \frac{Q \cdot Mm}{n \cdot F}$
 $Q = \frac{m \cdot n \cdot F}{Mm} = \frac{0,1 \cdot 2 \cdot 96500}{176,12}$
 $Q = 109,6 \text{ C}$

3. Esquematize pode ser realizado este experimento da questão 2 sabendo-se que ácido ascórbico oxida em 0,5 V vs ECS. Discuta a célula eletroquímica e procedimento para a eletrólise total do ácido em solução.

Dado o potencial de 0,5 V vs RCS pode-se pensar em fazer uma eletrólise a potencial controlado.

Para isso adota-se o seguinte procedimento:

- 1- adiciona-se um Eletrólito de suporte
- 2- uma massa conhecida de AA e procede a eletrólise
- 3- para eletrólise é necessário usar uma célula contendo 3 eletrodos (fio de Pt como trabalho- fio de Pt como auxiliar e um referência de ECS)
- 4- quando a célula estiver montada inicia-se o procedimento com um potenciostato aplicando um potencial controlado de +0,5 V vs ECS.
- 5- como AA é solúvel deve-se usar a coulometria para determinar a carga- Para isso registra a curva de corrente versus tempo e calcula a carga sob a curva.



4. Em processos eletroquímicos, há três formas de transporte do analito para a superfície do eletrodo de trabalho. Indique quais são estes processos.

5. Uma rede de Platina foi pesada, obtendo-se a Massa de 1,0000 g. Esta foi transferida para uma célula eletrolítica contendo uma solução de Cu^{2+} . Durante 30 minutos aplicou-se uma corrente constante de 50,0 mA na célula. Todo o cobre foi reduzido para cobre metálico. Ao final do experimento a rede de platina foi lavada, seca e pesada novamente obtendo-se uma massa de 1,5900 g. Sabendo que esta técnica tem um erro menor que 0,1 % podemos dizer que o procedimento foi realizado de forma correta? (Massa molar do cobre = 63,456 g).

$t = 30 \text{ min} (1800)$ $Q = i \cdot t$
 $m_{in} = 1 \text{ g}$ $Q = 50 \times 10^{-3} \times 1800$
 $i = 50 \times 10^{-3} \text{ A}$ $Q = 90 \text{ C}$
 $m_{final} = 1,59 \text{ g}$

$n^{\circ} \text{ mols} = \frac{90}{2 \times 96487} = 4,66 \times 10^{-4} \text{ mol de Cu}^{2+}$

$\text{massa Cu}^{2+} = 4,66 \times 10^{-4} \times 63,456$
 $\text{massa Cu}^{2+} = 0,029 \text{ g}$

$\Delta m = 1,59 \text{ g} - 1 \text{ g}$
 $\Delta m = 0,59 \text{ g de Cu}^{2+}$

O experimento não faz furo na massa
 porque há mais massa de Cu^{2+} do que
 existe na realidade.

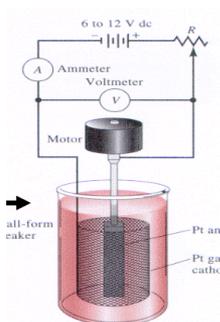
6. Se o experimento acima fosse realizado determinando-se o número de coulombs qual deveria ser o valor esperado para esta análise?

6) $m = \frac{Q \cdot M}{nF} = \frac{90 \times 63,456}{2 \times 96487}$

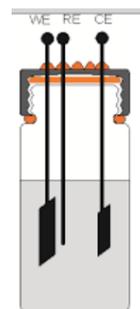
$m = 5711,04$
 2×96487

$m = 0,029 \text{ g de Cu}^{2+} \text{ de pos-}$
 tados

7. Faça um esquema da célula eletroquímica utilizada para eletrólise a corrente constante e potencial constante?



corrente constante = 2 eletrodos



potencial constante = 3 eletrodos (ref)

7b- Qual a diferença entre eletrogravimetria e coulometria e qual delas é a mais abrangente?

Eletrogravimetria a massa é determinada por pesagem

Coulômetria – determina-se a carga (integral da corrente $i \times t$ ou coulômetro digital) é mais abrangente pois pode ser usada para mais tipo de reações não se limita a depósitos sólidos no eletrodo de trabalho.

8. Explique os termos da equação:

$$E_{ap} = E_c - E_a + (\eta_{ca} + \eta_{cc}) + (\eta_a + \eta_c) + IR$$

$E_c - E_a$ = potencial padrão do cátodo e do ânodo – potenciais teóricos que dependem das espécies reagentes no cátodo e no ânodo

$(\eta_{ca} + \eta_{cc})$ sobrepotencial de concentração do ânodo e do cátodo – desvio do potencial teórico devido a falta de substrato na superfície do eletrodo em função de transporte de massa até a superfície do eletrodo.

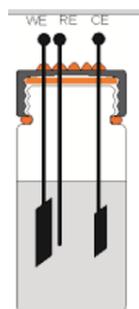
$(\eta_a + \eta_c)$ sobrepotencial cinético do ânodo e cátodo- desvio do potencial teórico devido a velocidade lenta das reações na superfície do eletrodo.

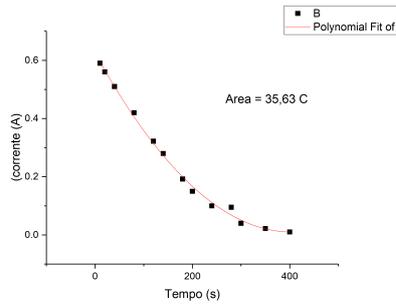
IR = queda ôhmica – descreve o desvio do potencial devido ao produto de corrente pela resistência da solução contida entre a superfície do eletrodo de trabalho e a do eletrodo de referência (ER).

9. Foi realizada uma eletrólise a potencial controlado ($E = -0.05$ V vs ECS) de sulfato de prata em meio amoniacal. Registrou-se a corrente em função do tempo. Os dados são colocados na tabela 1. Calcule o erro experimental entre a análise gravimétrica e coulométrica, sabendo que a massa de prata depositada na rede foi de 0,075 g. Faça um esquema da célula empregada. Qual a explicação para esse possível erro.

Tempo (s)	Corrente (mA)
10	590
20	560
40	510
80	420
120	322
140	280
180	192
200	150
240	100
280	55
300	40
350	22
400	10

Esquema da célula empregada





Integrar a curva $Q = 35,63 \text{ C}$

Massa e prata = $Q \cdot M / nF$

$$M = 35,63 \cdot 107,87 / 1 \cdot 96500$$

Massa de Ag = 0,040 g (coulometria)

Massa da eletrogravimetria = 0,075 g

Diferença observada = $0,075 - 0,040 = 0,035 \text{ ???}$

Calculo do erro 75%

Fontes de erro na eletrogravimetria: Erros na pesagem- formação de óxido de prata- depósito molhado - depósito mal lavado (sais aderidos ao depósito)

Fontes de erro na coulometria- erro na medida de corrente e tempo – erro na integração da carga – erro no coulômetro digital (coulômetro não calibrado) –

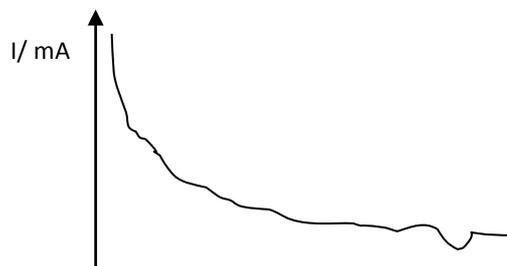
9- Quanto tempo levará para depositar 1 litro de solução de cobre 1 Mol L^{-1} aplicando –se uma corrente de 0,1 A? $\text{eff} = 50 \%$

$$t = \frac{(g) (96500) (2 e)}{(\text{eff}) (i) (FW)}$$

$$t = \frac{(63.54 \text{ g}) (96500) (2 e)}{(.5) (0.1 \text{ A}) (63.54 \text{ g/mol})}$$

$$t = 3.86 \times 10^6 \text{ sec} = 44.68 \text{ days}$$

10- Na figura abaixo é mostrada a curva de corrente versus tempo obtido para uma determinação de uma amostra desconhecida de cobre. Nesta curva a integração apresentou um valor de 500 C. A massa de cobre depositada no cátodo foi de 0,100 g de cobre. Determine a concentração da solução desconhecida sabendo-se que foram eletrolisados 10,00 mL de amostra. Qual o erro apresentado entre os dois procedimentos adotados.





$$10) m = \frac{Q M}{nF}$$

$$m = \frac{500 \times 63,546}{2 \times 96487}$$

$$m = 0,16 \text{ g de Cu}$$

$$\frac{0,16 \text{ g}}{x} = \frac{100 \text{ mg}}{x}$$

$$x = 16,46 \text{ g/L}$$

$$[Cu^{2+}] = 0,23 \text{ mol/L}$$

$$0,16 \text{ g} - x \text{ mol Cu}^{2+}$$

$$63,546 - 1 \text{ mol}$$

$$x = 1,57 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$E_{\text{red}} = 63\%$$

$$0,23 - 100\%$$

$$1,07 \times 10^{-3} - x$$

$$0,23x = 0,167$$

$$x = 63\%$$

11- Quanto tempo em horas, seria requerido para eletroplatinizar 78 g de Platina de um solução de $[PtCl_6]^{2-}$, usando uma corrente média de 10 amperes com uma eficiência de 80% da eletrólise?

- (a) 8.4
- (b) 5.4**
- (c) 16.8
- (d) 11.2
- (e) 12.4