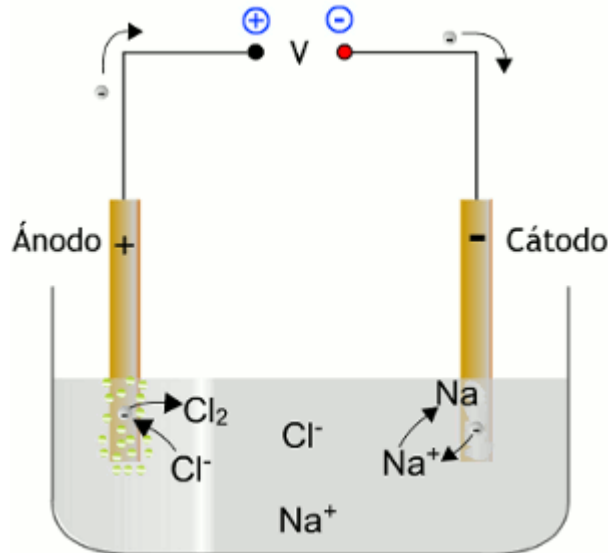




Electroquímica (III) Electrolisis

**IES La Magdalena.
Avilés. Asturias**

En las celdas electroquímicas, o pilas, se genera una corriente eléctrica mediante una reacción química (se transforma la energía química en energía eléctrica). **El proceso inverso: producir una reacción química a partir de una corriente eléctrica, también es posible.** Para ello (ver figura) sólo hay que lograr que una corriente eléctrica (continua) pase a través de una sal fundida o una disolución acuosa de un electrolito. **La corriente eléctrica produce entonces en ambos electrodos reacciones de oxidación y reducción y el proceso se conoce con el nombre de electrolisis.**



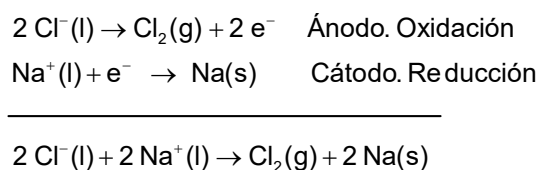
La electrolisis de las sales fundidas es la más sencilla de explicar teóricamente (aunque en la práctica tiene el inconveniente de que es preciso mantener altas temperaturas con el fin de mantener la sal fundida).

Si introducimos dos electrodos en la masa fundida, y los conectamos a una fuente de corriente continua, **los iones negativos se dirigen hacia el polo positivo. Una vez allí se oxidan**, perdiendo electrones. Como se puede ver, **al igual que en las pilas, en el ánodo se produce la oxidación, pero al contrario que en las pilas, en una cuba electrolítica el ánodo es el electrodo positivo.**

Los iones positivos, de forma análoga, se dirigirán hacia el electrodo negativo, allí captarán electrones y se reducirán. En el cátodo se verifica la reacción de reducción. En una cuba electrolítica el cátodo es el electrodo negativo.

Electrodos	Tipo reacción	Signo	
		Pilas	Electrolisis
Ánodo	Oxidación	Negativo	Positivo
Cátodo	Reducción	Positivo	Negativo

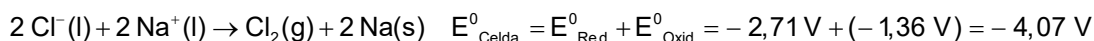
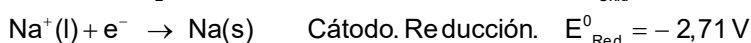
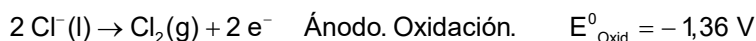
Electrolisis del cloruro de sodio fundido:



Como productos observaríamos la formación de **cloro gas** en el ánodo y de **sodio metálico** en el cátodo.

Si calculamos el potencial estándar para la reacción planteada obtenemos:

DATOS: $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^0(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$



Como se ve el potencial estándar para la celda es negativo. La reacción no será espontánea y habrá que comunicar, como mínimo, una diferencia de potencial de 4,07 V para llevarla a cabo. En la realidad la diferencia de potencial necesaria para la electrolisis puede ser bastante mayor, debido a la aparición **de sobretensiones**, especialmente importantes cuando se desprenden gases o cuando se depositan sustancias sobre el electrodo.

Cuando se realizan electrolisis de sustancias en disolución acuosa (mucho más sencillas de realizar en la práctica) es más difícil de prever el resultado de la electrolisis, ya que **existen reacciones en competencia en ambos electrodos**. El que suceda una u otra dependerá de varios factores, uno de ellos la concentración de la sustancia disuelta.

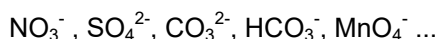
Básicamente los procesos que pueden producirse son:

► **Electrodo positivo (ánodo)**

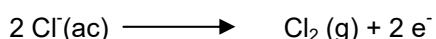
- ✓ Hacia el ánodo se dirigirán los iones negativos (aniones) que experimentarán una **reacción de oxidación**

El que esta reacción se produzca, o no, dependerá de la facilidad con que se oxide el anión (el elemento central, si el anión es poliatómico).

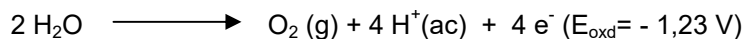
Hay aniones que no son oxidables. Esto ocurre cuando el átomo central está en su estado de oxidación más alto. Ocurre esto en los siguientes aniones:



Otros iones, como el Cl^- , pueden oxidarse en el ánodo, dando Cl_2 gas:



- ✓ **En el ánodo también existe una reacción de competencia debida a la presencia del agua. El agua trata de oxidarse para dar oxígeno (gas)** según la siguiente reacción:



► **Electrodo negativo (cátodo)**

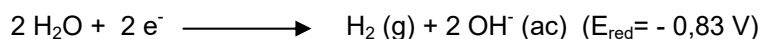
- ✓ Hacia el cátodo se dirigirán los iones positivos (cationes) que experimentarán una **reacción de reducción**

El que esta reacción se produzca, o no, dependerá de la facilidad con que se reduzca el catión.

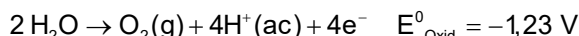
Hay cationes que son se reducen muy difícilmente. Esto ocurre con los cationes de los metales muy activos (alcalinos y alcalino-térreos).

Metales menos activos como el Cu, Cr, Pb, Ag, Ni, Zn ... se reducen más fácilmente, razón por la que en la electrolisis de sus sales se depositan en el cátodo en su forma metálica.

- ✓ **En el cátodo también existe una reacción de competencia debida a la presencia del agua. El agua trata de reducirse para dar hidrógeno (gas)** según:

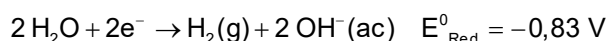


En la imagen se ha representado la **electrolisis de una disolución acuosa de NaHCO₃**. La sal estará disociada en iones HCO₃⁻ y Na⁺. Los primeros se desplazarán hacia el electrodo positivo, pero debido a que el carbono está en su estado de oxidación más alto, no se oxidará. Si se oxidará, sin embargo, el oxígeno del agua:

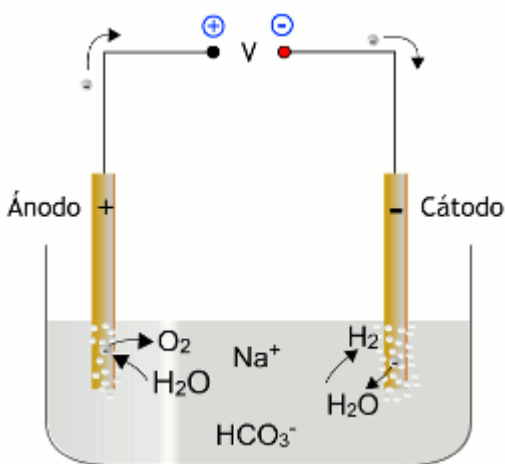


Observaremos, por tanto, el desprendimiento de oxígeno en el ánodo. Además, la disolución en esa zona disminuirá su pH debido a la aparición de iones H⁺ (H₃O⁺).

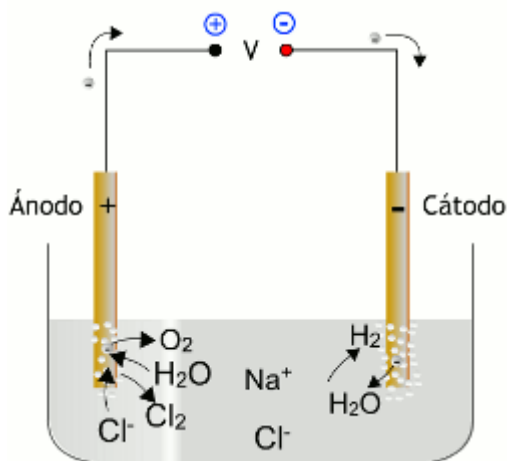
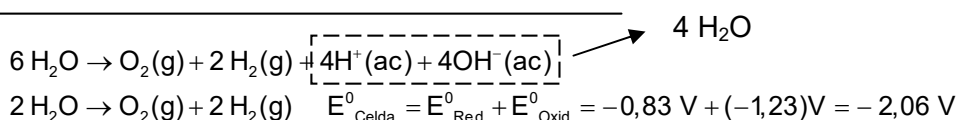
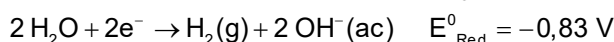
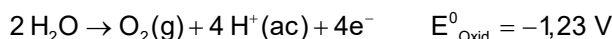
Los iones Na⁺ se dirigirán hacia el cátodo, pero no se reducirán, ya que la reacción correspondiente a la reducción del hidrógeno del agua tiene un potencial de reducción considerablemente más alto y, en consecuencia, se verifica con preferencia:



Observaremos, por tanto, el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo. Además, la disolución en esa zona aumentará su pH debido a la aparición de iones OH⁻.

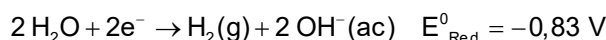


El potencial mínimo que habrá que comunicar para que la electrolisis tenga lugar será (aunque son previsibles sobretensiones considerables debido al desprendimiento de gases en ambos electrodos):



La electrolisis de una disolución acuosa de NaCl añade alguna dificultad a lo ya visto.

El proceso que se desarrolla en el cátodo es previsible y similar a lo visto anteriormente: los iones Na⁺ no se reducirán, ya que la reacción correspondiente a la reducción del hidrógeno del agua tiene un potencial de reducción considerablemente más alto y, en consecuencia, se verifica con preferencia:



Observaremos, por tanto, el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo. Además, la disolución en esa zona aumentará su pH debido a la aparición de iones OH⁻.

El proceso anódico, sin embargo, presenta mayor dificultad, ya que existen dos reacciones en competencia:

- Oxidación del oxígeno del agua para dar oxígeno gaseoso:

$$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{e}^-$$
- Oxidación del ión Cl⁻ para dar cloro gaseoso:

$$2 \text{Cl}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$$

El que se obtenga uno u otro no es fácil de prever ya que los potenciales (teóricos) para las semi-reacciones correspondientes son muy similares y pueden verse seriamente afectados por las sobretensiones. De manera general podemos decir que se desprenderá oxígeno en disoluciones diluidas, mientras que si la disolución es concentrada la tendencia es a que se desprenda cloro.

Ejemplo 1 (Oviedo. 2009-2010)

En el laboratorio se desea realizar la deposición electrolítica de cobre a partir de una disolución acuosa de sulfato de cobre(II). Dibuje un esquema completo de la cuba electrolítica, indicando el material de laboratorio utilizado

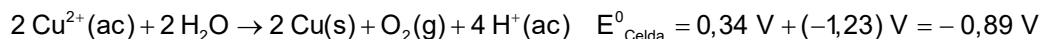
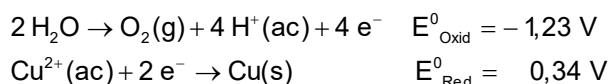
Solución:

El esquema de la cuba electrolítica y de las reacciones en ambos electrodos se puede ver a la derecha. Consiste en dos electrodos (pueden ser de cobre o de grafito) sumergidos en una disolución acuosa de CuSO₄ y conectados a una fuente de alimentación que suministra corriente continua.

Como se puede observar en el esquema el cobre se deposita en el electrodo negativo o cátodo en forma de una masa color marrón oscuro. Se deposita el cobre y no se desprende hidrógeno (que sería una reacción de competencia) debido a que el potencial de reducción del cobre es mucho mayor que en del hidrógeno (ver tabla de potenciales estándar de reducción)

En el ánodo se observa el desprendimiento de una gas: oxígeno, ya que el ión SO₄²⁻ no se descarga al estar el azufre en su estado de oxidación más elevado y, en consecuencia, se produce la oxidación del agua a oxígeno gas.

Las reacciones correspondientes para ambos electrodos son (como información adicional se dan los potenciales correspondientes leídos en la tabla, aunque no se dan en el enunciado):



Teóricamente habría que suministrar un voltaje de poco menos de un voltio para que la electrolisis tuviera lugar, pero en la práctica habrá que suministrar un voltaje mayor debido a las sobretensiones derivadas del desprendimiento de oxígeno en el ánodo, y de la deposición del cobre metálico en el ánodo.

NOTA: Si el ánodo es de cobre en lugar de desprenderse oxígeno se observa la oxidación del electrodo según: $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^-$. Este es un método usado en la purificación del cobre mediante electrolisis. Una lámina de cobre impuro actúa como ánodo y otra de cobre de elevada pureza como cátodo.

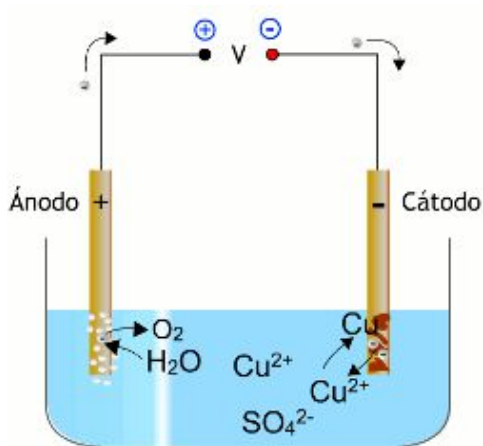
Las semirreacciones de oxidación y reducción permiten hacer cálculos cuantitativos sobre la cantidad de producto depositado como consecuencia del paso de una corriente de determinada intensidad ($I = q/t$), si se consideran a los electrones como una sustancia más que interviene en la reacción, y se conoce que **la carga de 1 mol de electrones es de 96 485 C (aproximadamente 96 500 C). Esta cantidad recibe el nombre de constante de Faraday (1 Faraday).**

Ejemplo 2 (Oviedo. 2012-2013)

El calcio metálico puede obtenerse por electrolisis del CaCl₂ fundido.

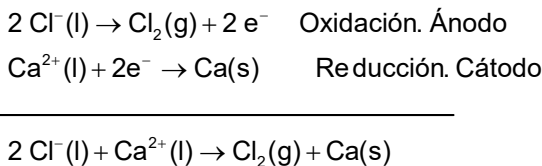
- a) Escriba las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo de la célula electrolítica.
- b) Si el rendimiento de la célula electrolítica es del 68 %, calcule la masa, en gramos, de Ca(s) y el volumen, en litros, de Cl₂(g), medido en condiciones normales, que se obtendrán en el proceso cuando se aplique una corriente de $7,5 \cdot 10^3 \text{ A}$ durante 48 h.

DATOS: Ca: 40,0 u; 1 Faraday= 96 485 C. R = 0,082 atmLmol⁻¹K⁻¹



Solución:

El CaCl_2 fundido da iones Cl^- y Ca^{2+} . Por tanto a la hora de electrolizar la masa fundida los iones Ca^{2+} irán hacia el polo negativo o cátodo y los iones Cl^- hacia el electrodo positivo o ánodo, y allí tendrán lugar las correspondientes reacciones de oxidación y reducción:



A la vista de la reacción de oxidación podemos concluir que para obtener un mol de cloro gas se necesitan 2 moles de electrones. Los mismos que para obtener un mol de calcio metálico. Como los electrones son transportados por la corriente eléctrica que circula a través de la cuba, conocida la intensidad y el tiempo podemos calcular la carga transportada, los moles de electrones que han circulado y a partir de ahí la cantidad de calcio y cloro producido:

- Cantidad de cloro obtenido:

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{q}{t}; q = I t = 7,5 \cdot 10^3 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot 1,728 \cdot 10^5 \text{ s} = 1,296 \cdot 10^9 \text{ C} \\
 1,296 \cdot 10^9 \text{ C} &\cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96\,485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{22,4 \text{ L Cl}_2}{1 \text{ mol Cl}_2} = 150\,440 \text{ L Cl}_2 \text{ (teóricos)} \\
 150\,440 \text{ L Cl}_2 \text{ (teóricos)} &\cdot \frac{68 \text{ L Cl}_2 \text{ reales}}{100 \text{ L Cl}_2 \text{ teóricos}} = 102\,299 \text{ L Cl}_2 \text{ reales}
 \end{aligned}$$

- Cantidad de calcio obtenido:

$$\begin{aligned}
 1,296 \cdot 10^9 \text{ C} &\cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96\,485 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{40,0 \text{ g Ca}}{1 \text{ mol Ca}} = 268\,643 \text{ g Ca (teóricos)} \\
 268\,643 \text{ g Ca (teóricos)} &\cdot \frac{68 \text{ g Ca reales}}{100 \text{ g Ca teóricos}} = 182\,677 \text{ g Ca reales}
 \end{aligned}$$

Ejemplo 3 (Oviedo. 2011-2012)

Se desea realizar una electrolisis de 255 mL de una disolución acuosa 0,196 M de AgNO_3 . Para ello se dispone de electrodos de Pt(s), así como del resto del material necesario para realizar la electrolisis.

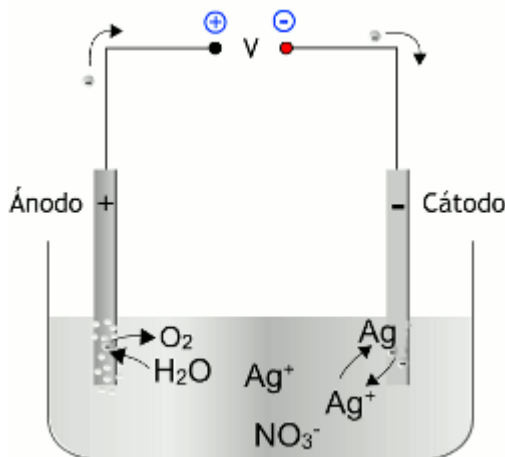
- Dibuje un esquema de la célula electrolítica utilizada en la electrolisis. Indique el signo del ánodo y del cátodo y el flujo de electrones durante la electrolisis. indicando el material de laboratorio utilizado
- Si la electrolisis se realiza utilizando una corriente eléctrica de 1,84 A durante 10 min, calcule la $[\text{Ag}^+]$ en la disolución final.

DATOS: Constante de Faraday= 96 485 C

Solución:

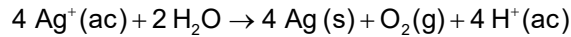
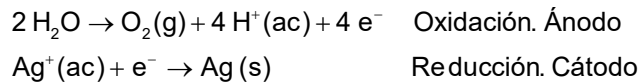
- En la figura se detalla la célula electrolítica utilizada. En el ánodo (electrodo positivo) el agua se oxida a oxígeno, ya que el ión nitrato (NO_3^-) no se oxida (el nitrógeno está en su estado de oxidación más alto).

En el cátodo (polo negativo) el ion Ag^+ se reduce a plata metálica. Los electrones van del polo positivo al negativo (sentido contrario al que de forma convencional se asigna a la corriente eléctrica).



La fuente de alimentación suministra el voltaje necesario para que se produzca la electrolisis.

Las semirreacciones que tienen lugar, y la reacción global, son las siguientes:



- b) Sabiendo la intensidad de corriente utilizada y el tiempo empleado podemos calcular la carga y, a partir de ahí los moles de Ag^+ consumidos:

$$I = \frac{q}{t}; q = I t = 1,84 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot 600 \text{s} = 1104 \text{ C}$$

$$1104 \cancel{\text{C}} \frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \cancel{\text{C}}} \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol e}^-} = 0,0114 \text{ moles Ag}^+$$

Como inicialmente teníamos:

$$255 \cancel{\text{ mL disol}} \frac{0,196 \text{ moles Ag}^+}{1000 \cancel{\text{ mL disol}}} = 0,050 \text{ moles Ag}^+$$

Quedarán en disolución tras la electrolisis:

$$\begin{array}{l} 0,0500 \text{ moles Ag}^+ - 0,0114 \text{ moles Ag}^+ = 0,0386 \text{ moles Ag}^+ \\ \frac{0,0386 \text{ moles Ag}^+}{255 \cancel{\text{ mL disol}}} \frac{1000 \cancel{\text{ mL disol}}}{1 \text{ L disol}} = 0,151 \frac{\text{ moles Ag}^+}{\text{ L disol}} \end{array}$$

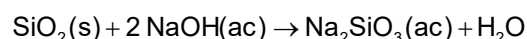
Producción electrolítica del aluminio

El aluminio es uno de los metales más ampliamente usados debido a sus propiedades: baja densidad, elevada conductividad térmica y eléctrica, buenas propiedades mecánicas (que pueden ser mejoradas si se añaden pequeñas cantidades de cobre, magnesio, manganeso o silicio), dúctil y maleable, bajo punto de fusión (fácil reciclado), resistencia a la corrosión (debido a que en contacto con el oxígeno del aire se forma en la superficie una fina película de Al_2O_3 que aísla al metal protegiéndolo).

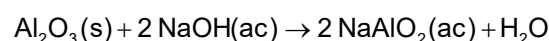
El elevado consumo de este metal (20 millones de toneladas/año) ha sido posible gracias a su producción industrial mediante el **proceso Hall-Héroult**, descubierto en 1886 por Héroult (Francia) y Hall (EE. UU), que permite obtener aluminio con un grado de pureza superior al 99%.

- El proceso de obtención del aluminio empieza con e
- ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que es necesario purificar (**proceso Bayer**), ya que se encuentra contaminada con sílice (SiO_2) y óxidos de otros metales (principalmente Fe, y Ti).

Primero se calienta con NaOH para transformar el dióxido de silicio en silicatos solubles:

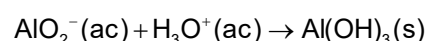


El óxido de aluminio se transforma en aluminatos solubles:



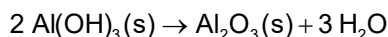
Los óxidos de hierro y titanio no reaccionan y permanecen en estado sólido pudiendo ser separados por filtración.

A continuación la disolución (que contiene silicatos y aluminatos) se trata con un ácido para precipitar el hidróxido de aluminio:

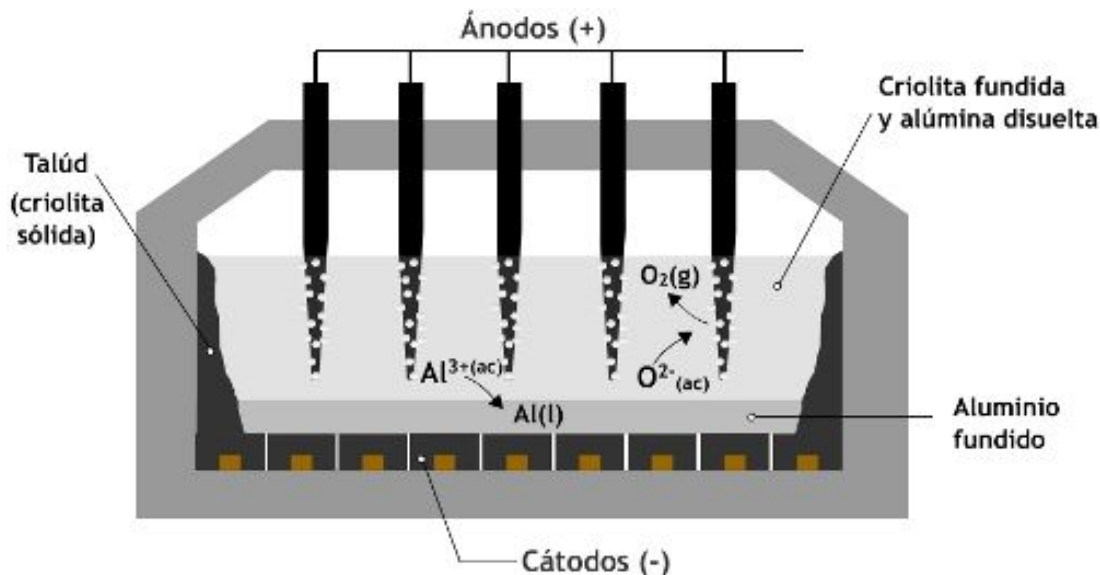


Ampliación

Un vez separado por filtración, el hidróxido se transforma en óxido calentándolo:



- El proceso electrolítico (**método Hall**) se lleva a cabo en cubas especiales (ver figura) en las que la alúmina se disuelve en criolita⁽¹⁾ fundida. La posibilidad de disolver la alúmina en criolita permite realizar el proceso a temperaturas de unos 1000 °C, temperatura considerablemente inferior al punto de fusión de la alúmina (2040 °C).



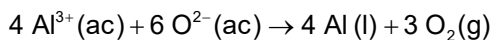
El cátodo está formado por varias barras de carbón que se sitúan en el fondo de la celda y sobre ellas se deposita el aluminio, que a la temperatura del proceso es líquido ($T_{\text{fusAl}} = 660^\circ\text{C}$).

El ánodo está formado por barras de carbón y aquí se desprende oxígeno que se combina con el carbón de los electrodos formándose $\text{CO}_2(\text{g})$. Debido a que los ánodos se consumen es necesario reemplazarlos periódicamente.

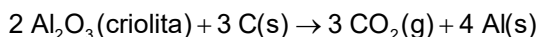
El proceso se puede esquematizar de la siguiente manera:



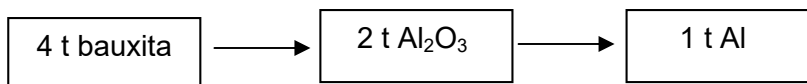
Procesos en los electrodos:



Reacción global del proceso Hall:



Como resumen final a partir de cuatro toneladas de bauxita se obtienen una tonelada de aluminio:



España produce el 2% del aluminio producido en el mundo, y la planta de Avilés el 25 % del total del aluminio producido en España.

Muy interesante es la producción del llamado **aluminio secundario**, obtenido a partir del reciclado de los productos fabricados con aluminio (latas de refrescos). Como dato, la energía necesaria para producir un kilogramo de aluminio primario (por electrolisis) es de 14 kWh, mientras que la que se

⁽¹⁾ La criolita es una mezcla de fluoruros de aluminio (AlF_3) al 40% y sodio (NaF) al 60%

precisa para producir idéntica masa de aluminio secundario (por fusión y purificación) es de 0,7 kWh, lo que **supone un ahorro del 95 % de energía**.

Ejemplo 3 (Oviedo. 2011-2012)

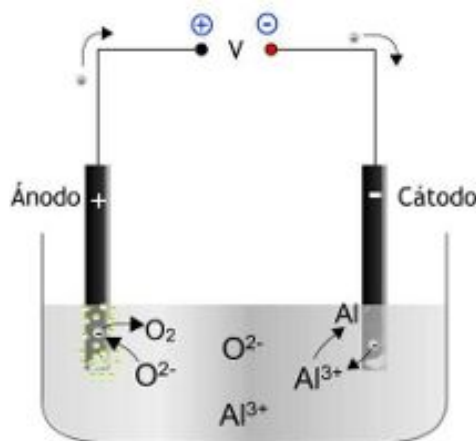
El aluminio metal se obtiene industrialmente por electrolisis del óxido de aluminio (Al_2O_3) fundido, utilizando electrodos de carbono.

- a) Dibuje un esquema de la célula electrolítica utilizada en la electrolisis del Al_2O_3 fundido. Indique el signo del ánodo, el signo del cátodo y el flujo de electrones durante la electrolisis.
- b) Si la célula electrolítica se carga con 2 kg de Al_2O_3 y se hace pasar una corriente eléctrica de $3,5 \cdot 10^2$ A durante 3 horas, calcule los gramos de aluminio que quedan en la célula después de la electrolisis.

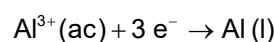
DATOS: Al: 27 u; O:16 u. 1 F= 96 485 C

Solución:

La cuba electrolítica usada en la producción industrial del aluminio (método Hall) puede verse más arriba, y en ella la alúmina (Al_2O_3) se disuelve en criolita fundida lo que permite trabajar a unos 1000°C . Una célula (de laboratorio) podría esquematizarse según se ve en la figura (el aluminio estaría líquido).



En el cátodo se produce la siguiente reacción de reducción del Al^{3+} :



Cantidad de carga que ha pasado durante las 3 h (10 800 s) de funcionamiento:

$$3,5 \cdot 10^2 \frac{\text{C}}{\text{s}} \cdot 10\,800 \text{ s} = 3,78 \cdot 10^6 \text{ C}$$

Masa de aluminio depositado:

$$3,78 \cdot 10^6 \cancel{\text{C}} \cdot \frac{1 \text{ mol e}^-}{96\,485 \cancel{\text{C}}} \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol e}^-} \cdot \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} = 352,6 \text{ g Al}$$

Masa de aluminio presente (al inicio) en la cuba:

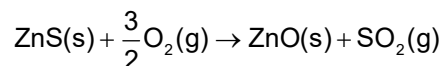
$$2000 \cancel{\text{ g Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{54 \text{ g Al}}{102 \cancel{\text{ g Al}_2\text{O}_3}} = 1058,8 \text{ g Al}$$

Luego tras la electrolisis quedarán:

$$(1058,8 - 352,6) \text{ g Al} = 706,2 \text{ g Al} \quad (\text{en forma de } \text{Al}^{3+})$$

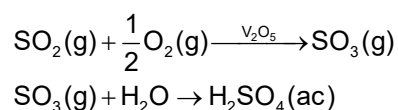
Producción electrolítica del cinc

La cinc se obtiene a partir de concentrados de ZnS que se tuestan en hornos (a unos 1000 °C) para convertirlos en óxido de cinc:



El sólido resultante de la tostación (llamado **calcine**) es una mezcla de óxido de cinc impurificado con óxidos de otros metales tales como Fe, Pb, Ca, Cu, Co, Cd...

El dióxido de azufre resultante, después de purificarlo de las impurezas (mercurio en estado gaseoso entre ellas), se utiliza para obtener ácido sulfúrico:

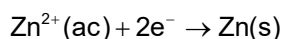


Ampliación

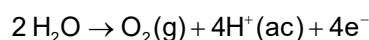
El calcine se somete a dos lixiviaciones⁽²⁾ sucesivas con una disolución de ácido sulfúrico obteniéndose una disolución de ZnSO₄ y residuos insolubles de otros metales, como el hierro (jarosita).

La disolución de ZnSO₄ se purifica tratándola con cinc en polvo para eliminar el Cu, Cd y Co que se recuperan como subproductos.

La disolución purificada se somete a electrolisis con cátodos de aluminio en los que se deposita el cinc:



En el ánodo de plomo y plata (1%) se desprende oxígeno:



La planta que Asturiana de ZINC (AZSA) tiene en San Juan de Nieva es la mayor planta de cinc electrolítico del mundo con una producción de 511 000 toneladas de cinc anuales. Su producción consiste principalmente en cinc del 99,995%, aleaciones para galvanización y fundición. Además también produce ácido sulfúrico, cementos de cobre y concentrados de plomo y plata.

⁽²⁾ La lixiviación es una extracción sólido-líquido en la que un disolvente líquido disuelve uno o más componentes de un sólido pulverizado.