

ELECTROLISIS

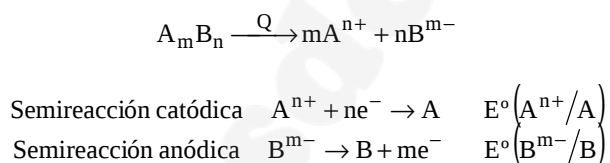
La electrolisis consiste en la realización, por medio del suministro de energía eléctrica, de una reacción imposible de verificar termodinámicamente de una forma espontánea.

El dispositivo experimental en el que se realiza la electrolisis se conoce como **cuba electrolítica**, y en ella se verifica la transformación de energía eléctrica en química. Se trata, por consiguiente, del fenómeno opuesto al que tiene lugar en las pilas. También en este caso los electrodos reciben los nombres de **ánodo y cátodo**, pero, al contrario que en las pilas, **el ánodo es el electrodo positivo y el cátodo el negativo**.

	Pilas	Cubas electrolíticas
Transformación energética	Energía química → Energía eléctrica	Energía eléctrica → Energía química
Electrodo positivo	Cátodo (reducción)	Ánodo (oxidación)
Electrodo negativo	Ánodo (oxidación)	Cátodo (reducción)

Electrolisis de una sal fundida.

Si en una cuba electrolítica, provista de electrodos inertes de grafito o de platino, conectados a un generador de corriente continua, introducimos, por ejemplo, una sal fundida, los aniones serán atraídos por el cátodo y los aniones por el ánodo, y al entrar en contacto con ambos electrodos, si la diferencia de potencial entre ellos es suficiente, neutralizarán sus cargas eléctricas, depositándose el catión en forma metálica sobre el cátodo, y desprendiéndose el anión en forma atómica o molecular en el ánodo, según las siguientes semireacciones:



El potencial global de proceso ($E_T < 0$) es la suma de los potenciales de las semireacciones, que como pone de manifiesto el signo el potencial, no tendría lugar espontáneamente en la naturaleza. Este potencial, es el mínimo teórico necesario para poder efectuar la electrólisis en condiciones de reversibilidad termodinámica, es decir, de una forma infinitamente lenta y sin que pase corriente a través de la cuba. En la práctica la electrolisis siempre se verifica de una forma irreversible, aplicando entre los electrodos una diferencia de potencial algo superior a la teórica. La diferencia entre ambas tensiones recibe el nombre de **sobretensión**.

Sobretensión es la diferencia entre el potencial necesario para realizar una electrólisis y el teórico deducido a partir de los potenciales de electrodo.

La sobretensión de un proceso electrolítico se compone, por lo general, de dos sumandos: la sobretensión catódica y la anódica, y se debe a fenómenos que dificultan los procesos que tienen lugar en los electrodos. Suele ser bastante elevado cuando en la electrólisis se desprenden gases.

Electrólisis de una disolución acuosa de una sal.

Las electrólisis de disoluciones acuosas son más complicadas debido a la presencia en la disolución de los iones H^+ y OH^- , procedentes de la ionización del agua, y que, en algunos casos, se pueden descargar en los electrodos preferentemente a los iones producidos en la disociación de la sal.

Con objeto de determinar el orden en que se descargan los distintos iones existentes en la disolución, conviene señalar que lo harán primero aquellos cuyos **potenciales de reducción** (en el caso de **cationes**) o de **oxidación** (si se trata de **aniones**) **sean inferiores**. Incluso puede suceder que si el potencial del ánodo es menor que el de los aniones presentes, el proceso de electrólisis se traduzca en una disolución del ánodo, puesto que al oxidarse pasará a la disolución en forma iónica. Algunos ánodos, sin embargo, apenas se oxidan en condiciones termodinámicamente favorables, ya que se recubren de una capa de óxido metálico que los protege de una posterior oxidación (**pasivación**).

En una disolución neutra el potencial de reducción del hidrógeno es:

$$E = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,41\text{V}$$

valor al que habrá que añadir la sobretensión correspondiente. De acuerdo con esto, podemos asegurar que en la electrólisis de disoluciones neutras de sales de metales situados por debajo del hidrógeno en la serie electromotriz (cobre, plata, oro, etc.), dichos metales se depositarán en el cátodo. Lo mismo sucederá con aquellos otros cuyo potencial de reducción esté comprendido entre 0,00 y $-0,41\text{ V}$ (cadmio, níquel, estaño, plomo, etc., en disoluciones 1 M de sus iones). Incluso se pueden depositar preferentemente al hidrógeno algunos metales, como, por ejemplo, hierro o cinc, de potenciales de reducción algo superiores, en valor absoluto, a $0,41\text{ V}$, viniendo condicionado este fenómeno por la sobretensión del hidrógeno.

En cuando al ánodo, si es de un material inerte, como grafito o platino, en él se pueden oxidar y posteriormente depositar los aniones de la sal disuelta, o bien el ion de la sobretensión. En disolución fuertemente básica ($[OH^-] = 1\text{ M}$), el potencial de oxidación del ion OH^- ($4 OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$) es $-0,40\text{ V}$, mientras que en disolución neutra, de acuerdo con la ecuación de Nernst, el potencial es de $-0,81\text{ V}$, siendo necesario en ambos casos añadir la sobretensión, que en muchos metales suele ser del orden de 1 V . Por consiguiente, si los aniones presentes e la disolución procedentes de la disociación de la sal tienen un potencial de oxidación bajo, serán ellos quienes se descarguen preferentemente; en caso contrario, serán los iones OH^- los que se oxiden, desprendiendo oxígeno. También sucederá esto último cuando el anión de la sal disuelta no sea oxidable (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc.).

Estudio cuantitativo de la electrólisis. Leyes de Faraday.

Primera ley:

“La masa de una sustancia liberada en una electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado a través del electrólito.”

$$M = EQ = EIt$$

Siendo:

- $m \equiv$ masa de sustancia liberada o de electrólito descompuesto
- $Q \equiv$ cantidad de electricidad
- $I \equiv$ la intensidad de corriente
- $t \equiv$ el tiempo transcurrido. La
- $E \equiv$ Constante de proporcionalidad, es característica de cada sustancia y se denomina **equivalente electroquímico**, y es la cantidad de electrólito descompuesto o de sustancia liberada por 1 culombio de electricidad.

Segunda ley:

“Las masas de distintas sustancias liberadas por la misma cantidad de electricidad son directamente proporcionales a sus pesos equivalentes.”

El paso de 1 mol de electrones a través de una disolución es capaz de liberar 1 equivalente-gramo de sustancia.

La carga correspondiente a 1 mol de electrones es:

$$6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{electrones}}{\text{mol}} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{electrón}} = 96500 \text{ C/mol}$$

y recibe el nombre de **constante de Faraday (F)**:

$$1 F = 96500 \text{ C}$$

Se define como faraday a la cantidad de electricidad necesaria para depositar por electrólisis 1 equivalente-gramo de cualquier sustancia, de donde se deduce:

$$E = \frac{P_{eq}}{96500}$$

siendo P_{eq} el peso equivalente de la sustancia depositada.

Combinando las expresiones matemáticas correspondientes a las dos leyes de Faraday, se obtiene:

$$m = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{96500}$$

APLICACIONES DE LA ELECTRÓLISIS

Descomposición del agua para obtener hidrógeno y oxígeno.

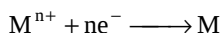
Como a pH = 7 los potenciales de reducción correspondientes a los pares O_2/OH^- y H^+/H_2 son, respectivamente, +0,81 V y -0,41 V, la tensión de descomposición teórica del agua sería de 1,22 V. Sin embargo, a causa de las sobretensiones que aparecen es necesario utilizar diferencias de potencial mayores, de 2 a 2,5 V, operando a 75 °C, con disoluciones acuosas de ácido sulfúrico, o bien de hidróxido de sodio ó de hidróxido de potasio. Las reacciones que tienen lugar en ambos electrodos son:

- En el ánodo (oxidación): $2\text{OH}^- \longrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- En el cátodo (reducción): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

La obtención electrolítica de hidrógeno y oxígeno a partir del agua presenta el inconveniente de su elevado consumo energético (6 kW-h/m³ de H₂); por ello, este método sólo se utiliza con fines prácticos en casos muy excepcionales.

Obtención electrolítica de metales.

Los metales más activos, los que encabezan la serie electromotriz de los elementos, debido a su alto potencial de reducción, se obtienen por métodos electroquímicos. La reducción en el cátodo de una cuba electroquímica hace que se deposite el metal descargado:



Ya que estos metales, debido a su alta reactividad, son capaces de descomponer el agua, no es posible, si se quiere obtenerlos, utilizar las disoluciones acuosas de sus sales, sino que, por regla general, se electrolizan sus halogenuros fundidos.

A las temperaturas relativamente elevadas a que se verifica la electrólisis, los metales se obtienen en estado fundido y se extraen periódicamente de las cubas, colándolos en barras o lingotes.

Afinación electrolítica de metales.

Consiste en la purificación de metales por métodos electroquímicos. Se emplea en especial para el cobre, el aluminio, la plata y el oro.

Depósito electrolítico de metales.

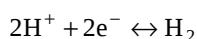
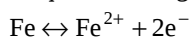
La galvanostegia consiste en recubrir un objeto de metal con una capa más o menos espesa de otro metal más precioso (níquel, cromo, plata, oro, etc.) mediante procedimientos electrolíticos.

El cromado de metales, el plateado y el dorado de otros menos nobles, etc. constituyen ejemplos importantes de la aplicación de esta técnica. El grosor de la capa de metal depositado depende de la intensidad de la corriente y del tiempo que dure la operación. La galvanostegia se lleva a cabo en cubas electrolíticas, en las que el objeto que se quiere recubrirse se coloca como cátodo, actuando de ánodo una lámina del metal que se va a depositar y de electrolito una disolución de iones.

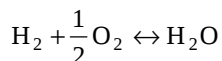
CORROSIÓN.

Se conoce con el nombre de corrosión el ataque de un metal, a causa de una reacción química o electroquímica del mismo con su medio ambiente.

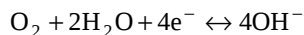
Estas reacciones son de oxidación-reducción, y como consecuencia de ellas el metal se va recubriendo de una capa de óxido, que en el caso de que presente poros o sea adherente, puede conducir a la destrucción de todo el metal. Como ni el aire totalmente seco ni el agua exenta de oxígeno disuelto son capaces de oxidar al hierro, cabe suponer que los granos diferentes que existen en la superficie metálica se comportan como minúsculas pilas locales, en las que tienen lugar los procesos:



seguido este último de la formación del agua con el oxígeno disuelto:



Los iones Fe^{2+} , al oxidarse con el oxígeno en presencia de agua, originan $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (orín o herrumbre). También puede ocurrir la reducción catódica del oxígeno disuelto en agua:



formando estos iones OH^- hidróxido de hierro (II), que por oxidación conducirían a la formación de óxido de hierro (III) hidratado. Así se explica la mayor rapidez con que se produce la corrosión del hierro en medio ácido, puesto que una disminución del pH favorece el desplazamiento de los equilibrios [1] y [2] hacia la derecha. La corrosión tiene lugar más fácilmente en hierro impuro o en piezas que han sido sometidas a tensiones, ya que en estos casos aparece partes diferenciadas que pueden comportarse como los dos polos de una pila.

Para evitar la corrosión se pueden utilizar tres procedimientos:

- Protección mediante recubrimientos**, que pueden ser pinturas anticorrosivas (minio, cromato de cinc, polvo de cinc, etc.), esmaltes o recubrimientos cerámicos, o bien otros metales que no se oxiden, o que, si lo hacen, la capa de óxido formada sea coherente y compacta e impida, por consiguiente, que prosiga la corrosión. Así, el hierro se puede proteger cubriéndolo con estaño (hojalata), níquel o cadmio.
- Modificación de la composición del metal**, con formación de aleaciones. Así, los aceros inoxidable contienen un 18% de cromo y un 8% de níquel; la presencia de cromo da lugar a la formación de una película superficial de cromato que pasiva la superficie metálica.
- Protección galvánica**. Consiste en colocar en contacto con el metal que se trata de proteger un bloque, chapa o barra de otro metal más activo. De este modo se origina una pila, en la que el metal menos activo actúa de cátodo y no experimentará corrosión alguna, hasta que no se oxide todo el metal anódico. Puede servir como ejemplo el hierro galvanizado, que está recubierto por una capa de cinc, metal más activo que el hierro; aunque la capa protectora de cinc se rompa y el hierro quede al descubierto, no se oxidará, ya que el cinc tiene un potencial de reducción superior al del hierro. Para proteger este metal también se puede utilizar el magnesio, en especial en el caso de cascos de barcos, depósitos de agua y tuberías; para ello no hay más que conectar al hierro bloques de magnesio, de manera que será este metal el que sufra la corrosión, protegiendo al hierro. En cambio, la corrosión del hierro se verificará más rápidamente si se le conectan metales menos activos que él (cobre, estaño, etc.). Así, por ejemplo, si se recubre de una lámina de estaño, el hierro resistirá bastante bien la corrosión, a causa de la protección que le proporciona el estaño, pero si dicha lámina deteriora, al quedar parte del hierro en contacto con la atmósfera, la corrosión prosigue, hasta que termina por adular toda la pieza metálica.