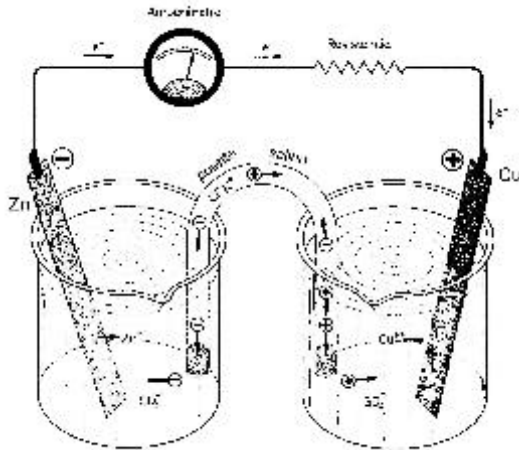


REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES (II): ELECTROQUÍMICA

PILAS GALVÁNICAS

Son dispositivos que producen corriente eléctrica a partir de energía química. Están formadas por los siguientes elementos:



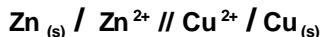
SEMIPILAS : formadas cada una de ellas por un electrodo introducido en una disolución iónica (generalmente el electrodo suele ser del mismo metal que los iones de la disolución). Los dos electrodos conducen la corriente desde o hacia el circuito exterior. Reciben el nombre de **ánodo** (aquel en el cual se produce la oxidación) y **cátodo** (aquel en el cual tiene lugar la reducción)

PUNTE SALINO: es un tubo que une ambas semipilas lleno de una sustancia porosa embebida de una disolución de un electrolito y su misión es permitir el paso de iones desde una semipila a la otra y evitar que se polarice ésta ya que al desplazarse los electrones del ánodo al cátodo, en este se irán acumulando cada vez más cargas negativas polarizándose la pila hasta el punto que se detendría en paso de electrones entre ambas semipilas. Puede sustituirse también por un tabique poroso.

La pila aquí representada es la PILA DANIELL. Está formada por un electrodo de Zn sumergido en una disolución de Zn^{2+} y otro electrodo de Cu sumergido en una disolución de Cu^{2+} . Las reacciones que tienen lugar en ella son:



El convenio de signos que debe adoptarse para representar la pila debe ser aquel que nos de un valor positivo para la FEM, de tal manera que los electrones vayan de izquierda a derecha. Para ello se representan mediante una notación abreviada, escribiendo primero el electrodo anódico y después el catódico, separados ambos por una doble barra. La representación de cada electrodo se hace escribiendo el reactivo separado del producto por una barra; así para esta pila será:



Pudiendo indicarse también otros datos tales como: puente salino, concentraciones, etc.:



POTENCIALES DE ELECTRODO Y POTENCIALES NORMALES

Es importante conocer la FEM (fuerza electromotriz) de la pila para lo cual tendríamos que conocer los potenciales de cada uno de los electrodos pero como no es posible medir directamente el potencial producido por uno solo se hace comparando todos ellos con uno de referencia al que se le asigna arbitrariamente un potencial CERO. Este electrodo de referencia es el electrodo de hidrógeno que consiste en un hilo de platino sumergido en una disolución ácida 1 Molar y alrededor del cual se hace burbujear hidrógeno gaseoso a la presión de 1 atm.

$H^+(1 \text{ M}) / H_{2(g)} (Pt, 1 \text{ atm})$. Para hallar el potencial de electrodo se forma una pila con éste y el electrodo de hidrógeno a $25^\circ C$ y con concentraciones de ambos 1 Molar. Estos potenciales se denominan potenciales normales o estándar y se representan por E^0 . Para determinar el signo del potencial, se coloca siempre el electrodo de hidrógeno a la izquierda (como ánodo), y si los electrones van efectivamente hacia la derecha, el potencial será positivo, pero si van hacia la izquierda, el potencial del electrodo será negativo.

Una vez determinados los potenciales de electrodo éstos se ordenan en una tabla a partir de la cual puede deducirse el sentido de una pila sin más que comparar los potenciales normales de electrodo: Dados dos electrodos cualesquiera, el de mayor potencial será siempre el que se reduzca (cátodo), mientras que el electrodo de menor potencial será el ánodo (se oxidará): y el potencial normal de la pila será la suma algebraica de los potenciales de ambos electrodos, aunque hemos de tener en cuenta que en aquel que hace de cátodo el proceso es inverso, por lo que

debe cambiarse su signo:

POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN DE ALGUNOS IONES

Semirreacción	Electrodo	E° Voltios
$\text{Li}^{1+} + 1\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Li}_{(s)}$	$\text{Li}^{+} / \text{Li}_{(s)}$	-3,05
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(s)}$	$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}_{(s)}$	-2,76
$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Na}_{(s)}$	$\text{Na}^{+} / \text{Na}_{(s)}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mg}_{(s)}$	$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}_{(s)}$	-2,38
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Al}_{(s)}$	$\text{Al}^{3+} / \text{Al}_{(s)}$	-1,67
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(s)}$	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(s)}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{(s)}$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cd}_{(s)}$	$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}_{(s)}$	-0,40
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(s)}$	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}_{(s)}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(s)}$	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}_{(s)}$	-0,13
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(s)}$	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}_{(s)}$	-0,04

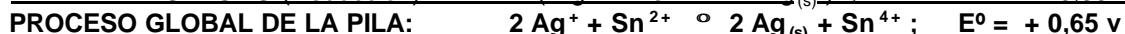
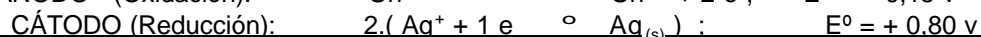
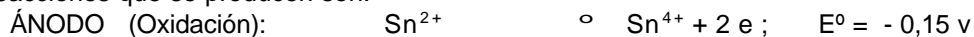
Semirreacción	Electrodo	E° Voltios
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)}$	$\text{H}^{+} / \text{H}_{2(g)}$	0
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$	+ 0,34
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 4\text{OH}^{-}$	$\text{O}_2(\text{Pt}) / \text{OH}^{-}$	+ 0,40
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{NO}_3^{-} + 2\text{H}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^{-} / \text{NO}_2$	+ 0,78
$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)}$	$\text{Ag}^{+} / \text{Ag}_{(s)}$	+ 0,80
$\text{NO}_3^{-} + 4\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^{-} / \text{NO}$	+ 0,96
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Br}^{-}$	$\text{Br}_2 / \text{Br}^{-}$	+ 1,06
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^{-}$	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^{-}$	+ 1,36
$\text{F}_2 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{F}^{-}$	$\text{F}_2 / \text{F}^{-}$	+ 2,87

EJEMPLOS DE PILAS RESUELTOS

Ejemplo 6) Calcular el potencial normal de una pila cuya reacción es: $\text{Ag}^{+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)} + \text{Sn}^{4+}$, utilizando los potenciales normales de la tabla anterior, escribiendo las semirreacciones del oxidante y del reductor.

SOLUCIÓN

Las semirreacciones que se producen son:

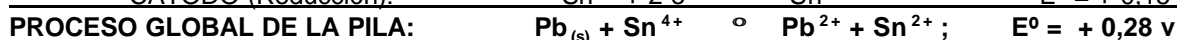
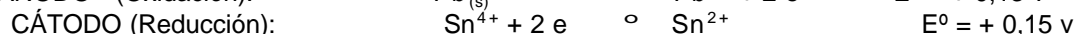
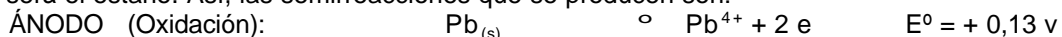


El signo del potencial en la semirreacción del estaño se ha cambiado ya que en la tabla se ofrecen potenciales de reducción ($\text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$) mientras que aquí tiene lugar una oxidación ($\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}$). Además podemos ver que en la semirreacción de la plata, que está multiplicada por 2 para ajustar el número de electrones intercambiados en ambas, NO SE MULTIPLICA EL POTENCIAL, por la propia definición de potencial eléctrico (trabajo que se realiza para trasladar la unidad de carga positiva)

Ejemplo 7) Dados los potenciales normales de reducción del $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$: $E^{\circ} = +0,15\text{ v}$ y del $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}_{(s)}$: $E^{\circ} = -0,13\text{ v}$, Indicar si se podrá formar una pila con ellos, y calcular el potencial normal de la misma. Escribir las reacciones que tendrán lugar en el ánodo y en el cátodo de la misma.

SOLUCIÓN

Para que se pueda formar una pila con dos electrodos, el potencial de éstos ha de ser diferente, actuando como ánodo el de menor potencial (en él se produce la oxidación y va a perder electrones); en este caso será el Plomo, mientras que el de mayor potencial actuará como cátodo (en él se va a producir la reducción y va a ganar electrones); en este caso será el estaño. Así, las semirreacciones que se producen son:



ECUACIÓN DE NERNST. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN SOBRE EL POTENCIAL DE UNA PILA

La FEM de una pila en la cual las concentraciones de los iones disueltos no sean 1 M, no puede calcularse sumando solamente los potenciales normales, sino que hemos de tener en cuenta esas concentraciones ya que una variación en alguna de ellas producirá un desplazamiento de la reacción de acuerdo con el principio de Le Chatelier.

En general, si la reacción de la pila es de la forma: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$, su potencial vendrá dado por la ECUACIÓN DE NERNST:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \cdot \cdot \cdot \quad E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \cdot \quad E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg K_c$$

en la cual: E: Potencial de la pila E⁰: Potencial Normal
R: Constante de los gases=8,314 J/mol⁰K T: Temperatura, en ⁰K
F: Faraday = 96496 culombios n: n^o de electrones intercambiados

y aquí, cuando se alcance el equilibrio (la pila se para) tendremos E=0 de lo cual deducimos:

$$\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln K_c = E^0 \quad ; \quad \frac{0,0592}{n} \cdot \lg K_c = E^0_C - E^0_D + E^0_A - E^0_B$$

siendo Kc la constante de equilibrio para este proceso.

LA DISMUTACIÓN

La dismutación o autooxidorreducción es un fenómeno que se da frecuentemente es las sustancias con átomos de número de oxidación intermedio e inestable los cuales evolucionan parte de ellos oxidándose y el resto reduciéndose.

Las condiciones para que se produzca la dismutación de un ion son dos:

- a) Su valencia ha de ser intermedia entre dos más estables
- b) La dismutación se produce cuando el potencial del sistema ion - (forma reducida) es superior al del sistema (forma oxidada) -ion.

- El ion Cu⁺ se dismuta en Cu⁰ y Cu²⁺ : $2 Cu^+ \rightleftharpoons Cu^0 + Cu^{2+}$ pues los potenciales son: E⁰ (Cu⁺ / Cu⁰) = + 0,52 v y E⁰ (Cu²⁺ / Cu⁺) = + 0,15 v ya que la tendencia a ganar electrones debe ser mayor que a perderlos

Otros casos frecuentes de dismutación son:

- El catión dimercurio(2+) en medio alcalino pasa a mercurio(0) y mercurio(2+) : $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^0 + Hg^{2+}$
- El ion sulfito puede dismutarse en iones sulfato y sulfuro: $4 SO_3^{2-} \rightleftharpoons 3 SO_4^{2-} + S^{2-}$

El efecto contrario, la homogeneización de valencias también ocurre en el caso de compuestos que contienen dos átomos del mismo elemento con números de oxidación extremos los cuales evolucionan hacia un número de oxidación intermedio, como sucede en el caso del nitrito de amonio en el cual los dos átomos de nitrógeno (N³⁺ y N³⁻) evolucionan hasta N⁰: $NH_4NO_2 \rightleftharpoons N_2 + H_2O$

EJEMPLOS DE PILAS RESUELTOS

Ejemplo 8) Se construye una pila con un electrodo de plata sumergido en una disolución 0,1 M de Ag⁺ y otro electrodo de Zn sumergido en una disolución 0,2 M de Zn²⁺. Calcular:

- a) Reacciones que tienen lugar en ambos electrodos y reacción total.
- b) F.E.M. de dicha pila.

DATOS Potenciales normales Ag⁺/Ag = +0,80 v ; Zn²⁺/Zn = -0,76 v

SOLUCIÓN

- a) Al tener mayor potencial normal, el electrodo de plata actuará como cátodo (en él se produce la reducción), mientras que el de Zn será el ánodo (se produce la oxidación), por lo que las semirreacciones respectivas serán:

ÁNODO (en él se produce la oxidación): $Zn^0 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^-$

CÁTODO (en él se produce la reducción): $2 \cdot (Ag^+ + 1 e^- \rightleftharpoons Ag^0)$

PROCESO GLOBAL EN LA PILA: $Zn^0 + 2 Ag^+ \rightleftharpoons 2 Ag^0 + Zn^{2+}$

- b) Al aplicarle la ecuación de Nernst al proceso:

$$E = 3E^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg K_c ; E = E^{\circ}_{Ag^+/Ag^{\circ}} + E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn^{\circ}} + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{[Zn^{\circ}]}{[Ag^+]^2}$$

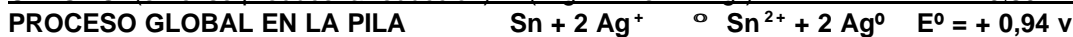
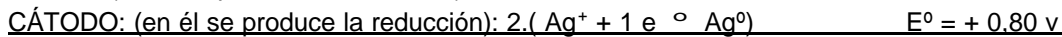
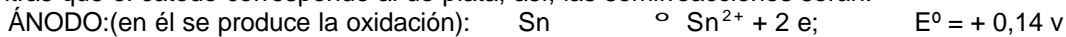
$$E = 0,80 + (-0,76) + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{0,2}{[0,1]^2} ; E = 1,56 + \frac{0,059}{2} \cdot 1,30$$

$$E = 1,52 \text{ v}$$

Ejemplo 9) - Calcular la FEM de la pila Sn / Sn²⁺ (0,01 M) // Ag⁺ (0,01 M) / Ag . Escribir las semirreacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo. DATOS E^o Sn²⁺ / Sn = - 0,14 v ; E^o Ag⁺ / Ag = + 0,80 v

SOLUCIÓN

El ánodo (en el cual se produce la oxidación) es el electrodo de estaño, (el primero que se escribe en la pila) mientras que el cátodo corresponde al de plata, así, las semirreacciones serán:



Aplicando la ecuación de Nernst a la reacción:

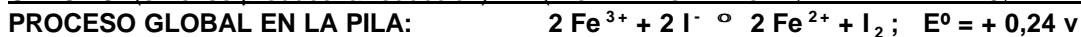
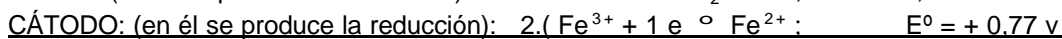
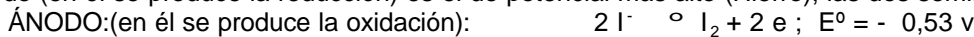
$$E = \sum E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \lg K_c \quad \dots \quad E = (E^{\circ}_{Ag^+/Ag} - E^{\circ}_{Sn^{2+}/Sn}) - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{[Sn^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

$$E = 0,94 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,01}{(0,01)^2} ; E = 0,94 - \frac{0,059}{2} \lg 0,01 ; E = 0,94 + 0,059 ; E = + 0,999 \text{ v}$$

Ejemplo 10) - Calcular el potencial y la constante de equilibrio de la reacción: 2 Fe³⁺ + 2 I⁻ ^o 2 Fe²⁺ + I₂, sabiendo que los potenciales normales son E^o (Fe³⁺/Fe²⁺) = + 0,77 v y E^o (I₂/I⁻) = + 0,53 v

SOLUCIÓN

Teniendo en cuenta que el ánodo (en él se produce la oxidación) es el electrodo de potencial más bajo (Yodo) y el cátodo (en él se produce la reducción) es el de potencial más alto (Hierro), las dos semirreacciones son:



luego el potencial normal de esta pila es + 0,24 voltios.

Para calcular la constante de equilibrio hemos de tener en cuenta que cuando se alcanza el equilibrio, el potencial de la pila se anula, por lo que en la ecuación de Nernst resulta:

$$E = 3E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln K_c ; 0 = 3E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg K_c ; 3E^{\circ} = - \frac{0,059}{n} \cdot \lg K_c ; 0,24 = - \frac{0,059}{2} \cdot \lg K_c$$

$$\text{de donde } \lg K_c = \frac{2 \cdot 0,24}{0,059} ; \lg K_c = 8,13 \quad K_c = 10^{8,13} = 1,36 \cdot 10^8$$

Ejemplo 11) - La FEM de la pila Ag/AgCl(s) // Fe³⁺/Fe²⁺ vale E^o = 0,548 v.

a) Describir el proceso anódico, catódico y total

b) Calcule el valor de ΔG^o para esta reacción.

c) Calcule el valor de la constante de equilibrio para este proceso

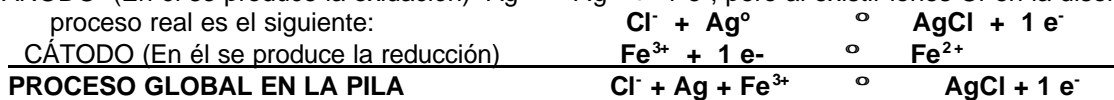
d) Calcule el valor de la FEM si [Cl⁻] = 0,5 M ; [Fe³⁺] = 0,1 M y [Fe²⁺] = 0,01 M

Datos : E^o Fe³⁺ / Fe²⁺ = + 0,77 v ; E^o Ag⁺ / Ag^o = + 0,80 v

SOLUCIÓN

En este caso, dado que nos dan la pila, el ánodo corresponde a la plata ya que a pesar de tener mayor potencial que el Hierro, la existencia de los iones cloruro hace que se forme cloruro de plata sólido, disminuyendo la concentración de los iones plata en la disolución, por lo que de acuerdo con el principio de Le Chatelier, este equilibrio se desplazará hacia los productos de reacción.

a). ÁNODO (En él se produce la oxidación) $\text{Ag}^{\circ} \rightarrow \text{Ag}^{+} + 1 e^{-}$, pero al existir iones Cl^{-} en la disolución, el proceso real es el siguiente:



b). El trabajo efectivo realizado por la pila (ΔG°) viene dado por la expresión: $\Delta G^{\circ} = -R.T.\ln K = -n.F.E^{\circ}$;
 $\Delta G^{\circ} = -1.96496.0,458 = \mathbf{52879 \text{ Julios}}$

c). La ecuación de Nernst para este proceso es: $\sum E^{\circ} = \frac{0,059}{n} \cdot \lg K_c$ en la cual al sustituir, nos queda

$$0,548 = \frac{0,059}{1} \cdot \lg K_c \quad , \text{ y de ahí : } \lg K_c = 9,29 ; \quad \mathbf{K_c = 10^{9,29} = 1,94 \cdot 10^9}$$

d). Si escribimos la ecuación de Nernst completa para este proceso, tendremos :

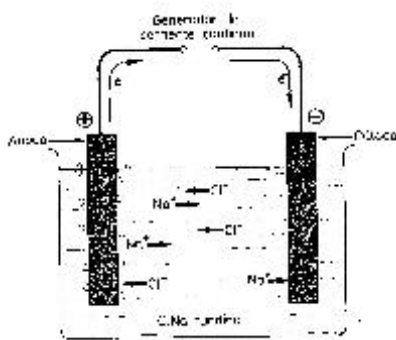
$$E = \sum E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \cdot \lg K_c \quad \text{y de ahí : } E = (E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}) - \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cl}^{-}][\text{Fe}^{3+}]}$$

siendo $\sum E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = 0,548 \text{ v}$ por lo que al sustituir nos queda:

$$E = 0,548 - \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{0,01}{0,5,0,1} = 0,548 - 0,059 \cdot \lg 0,2 \quad \text{de donde: } E_1 = 0,548 + 0,041 ; \quad \mathbf{E^{\circ} = 0,589 \text{ v}}$$

ELECTRÓLISIS

Es el proceso químico producido por la corriente eléctrica sobre los iones, oxidándolos o reduciéndolos al quitarles o cederles electrones. Realmente el dispositivo (célula o cuba electrolítica) es el opuesto a una pila (célula galvánica) ya que mientras que una pila es un dispositivo en el cual se obtiene una corriente eléctrica a partir de una reacción química, la célula electrolítica es un dispositivo en el cual por medio de la corriente eléctrica se produce una determinada reacción química.



Electrolisis del NaCl fundido

En una cuba electrolítica la reacción que tiene lugar no es espontánea sino que se provoca mediante la aplicación de la energía eléctrica procedente de una fuente exterior. Las electrolisis se efectúan aplicando un voltaje a unos electrodos inertes sumergidos en la disolución lo cual da lugar a la descomposición del compuesto presente en la disolución en sus elementos. Los dos electrodos de una cuba electrolítica, se identifican de la misma forma que en una pila electroquímica: en el ÁNODO se produce la oxidación, mientras que en el CÁTODO se produce la reducción

En realidad, el proceso consiste en la reacción de la corriente eléctrica con los iones en la disolución, quitándole electrones al ion que se oxida y proporcionándoselos al ion que se reduce, de tal manera que, como en cualquier otra reacción las cantidades que intervienen lo hacen siempre EQUIVALENTE A EQUIVALENTE, tanto si se trata de sólidos, líquidos o gases como de electrones:

Nº de equiv. depositados en el ánodo = Nº de equiv. depositados en el cátodo = Nº equiv. de electrones

Para que se deposite un equivalente de cualquier sustancia se necesita un equivalente de electrones, cuya carga es la que tiene un mol de electrones ($6,023 \cdot 10^{23}$ electrones) y que es de $6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 96.487$ Culombios, lo cual constituye un Faraday, que no es mas que la cantidad de carga eléctrica que contiene un mol de electrones, y que se suele redondear a 96500 culombios

Leyes de Faraday:

Son las leyes que rigen la electrolisis, las cuales se basan en considerar que el número de equivalentes de corriente eléctrica son los mismos que los de cualquier sustancia que se obtenga en la electrolisis:

$$\left. \begin{aligned} \text{N}^\circ \text{ equiv electrones} &= \frac{\text{Carga total}}{96500} = \frac{I \cdot t}{96500} \\ \text{N}^\circ \text{ equiv reactivo} &= \frac{\text{Masa}}{\text{Peso equiv}} = \frac{g}{\frac{Pm}{v}} \end{aligned} \right\} \frac{I \cdot t}{96500} = \frac{g}{\frac{Pm}{v}} \quad \mathbf{g = \frac{Pm \cdot I \cdot t}{96500}}$$

fórmula en la cual **g**: es la cantidad separada, en gramos; **E** = $\frac{Pm}{v}$ es el equivalente gramo de la sustancia que se deposita en el ánodo o en el cátodo, **I**: Intensidad de la corriente eléctrica que circula por la cuba electrolítica, en amperios y **t**: es el tiempo que ha estado circulando la corriente eléctrica, en segundos

De esta expresión se deducen las dos leyes de Faraday:

1ª - La cantidad de una sustancia separada por una corriente eléctrica es proporcional a la cantidad de corriente que pasa por el sistema:

2ª - Las cantidades de diferentes sustancias liberadas por una misma cantidad de electricidad son proporcionales a sus equivalentes químicos.

En el caso de la celda electrolítica anterior (con NaCl fundido) en el ánodo (que aquí es el polo positivo ya que es al que se acercan los aniones de la disolución) se produce la oxidación de los iones cloruro, convirtiéndolos en Cloro (Cl₂), que se desprende, mientras que en el cátodo (que es el polo negativo) se produce la reducción de los iones sodio a sodio metálico.

Si se realizara la electrolisis del NaCl disuelto en agua, en la disolución estarían tanto los iones procedentes de la disociación del NaCl como del agua:



En el ánodo competirían los iones cloruro (Cl⁻) y los iones hidróxido (OH⁻) oxidándose aquel que menos retenga a sus electrones, que es el de menor potencial, y como sus potenciales normales son E° (Cl₂/Cl⁻) = + 1,36 v y E° (O₂/OH⁻) = + 0,40 v, resulta que se oxidará el ion OH⁻ por lo que en el ánodo se desprenderá OXÍGENO (O₂).

En el cátodo competirán para reducirse los dos cationes presentes en la disolución: los iones sodio (Na⁺) procedentes del cloruro de sodio y los protones (H⁺) procedentes del agua. De ambos sufrirá la reducción aquel que tenga mayor tendencia a ganar electrones, es decir, el de potencial más alto, y dado que sus potenciales normales son: E° (H⁺/H₂) = 0 v y E° (Na⁺/Na⁰) = -2,71 v resulta que en el cátodo se producirá la reducción del H⁺ desprendiéndose HIDRÓGENO GASEOSO (H₂).

EJEMPLOS DE ELECTROLISIS RESUELTOS

Ejemplo 12) Determinar la cantidad de bromo que se libera por electrólisis de KBr fundido si se hace circular una corriente de 2,0 A durante 30 min ¿Qué se libera en cada electrodo y en qué cantidad? ¿Qué sucedería si el KBr estuviera disuelto en agua?

SOLUCIÓN

El KBr fundido se disocia según en proceso $\text{KBr} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Br}^-$
En el ÁNODO (se produce la oxidación) $2 \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2 e^-$

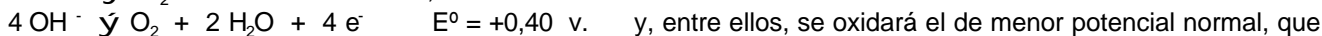
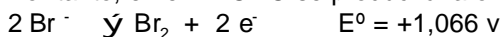
En el CÁTODO (se produce la reducción) $\text{K}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{K}^0$ Según la ley de Faraday: $g = \frac{Pm \cdot I \cdot t}{96500}$

$$\text{En el ánodo: } g = \frac{Pm_{\text{Br}_2} \cdot I \cdot t}{96500} ; g = \frac{80.2}{2} \cdot \frac{2 \cdot 30 \cdot 60}{96500} ; \text{ Se obtienen 2,98 g. de Bromo}$$

En el cátodo: $g = \frac{Pm_K \cdot I \cdot t}{v \cdot 96500}$; $g = \frac{39}{1} \cdot 2 \cdot 30.60}{96500}$; **Se obtienen 1,45 g de potasio**

Si la electrólisis se realizara en disolución acuosa, coexisten el equilibrio de disociación del KBr con el de disociación del agua: $KBr \rightleftharpoons K^+ + Br^-$ y también: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

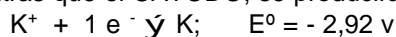
Por tanto, en el ÁNODO se producirá la oxidación de uno de los aniones:



es el OH-, por lo que en él se obtendrá oxígeno : En el ánodo: $g = \frac{4Pm_{OH} \cdot I \cdot t}{4 \cdot 96500}$; $g = \frac{17.4}{4} \cdot 2 \cdot 30.60}{96500}$;

Se obtienen 0,63 g de O₂

mientras que el CÁTODO, se producirá la reducción de uno de cationes existentes en la disolución:



y aquí se reducirá el catión cuyo potencial normal sea mayor, es decir el

H⁺, por lo que se obtendrá Hidrógeno : En el ánodo: $g = \frac{Pm_{H^+} \cdot I \cdot t}{v \cdot 96500}$; $g = \frac{2.1}{2} \cdot 2 \cdot 30.60}{96500}$;

Se obtienen 0,037 g de H₂