

P3. Electrolisis

Para que circule una corriente eléctrica por un medio cualquiera, tiene que contener partículas cargadas libres para desplazarse. En concreto, si el medio es un líquido, dichas partículas pueden ser:

- Electrones, como es el caso del mercurio (elemento metálico)
- Iones, cuando se trata de una sustancia con enlace iónico. En este caso se pueden dar dos situaciones: que la sustancia esté fundida, o que esté disuelta en agua. En ambos casos, los iones que la constituyen pueden desplazarse libremente. Hay que notar que en la conducción iónica participan iones de distinto signo: aniones (-) y cationes (+).

La figura 1 muestra un esquema de una vasija en la que se produce una corriente eléctrica en un líquido. Las barritas son los electrodos, que reciben el nombre de *cátodo* (-) y *ánodo* (+). Cuando están conectadas a una batería de diferencia de potencial ΔV , crean un campo eléctrico que es el responsable del movimiento de las partículas cargadas en el interior del líquido. Mediante un amperímetro A puede medirse la intensidad I de la corriente eléctrica que circula.

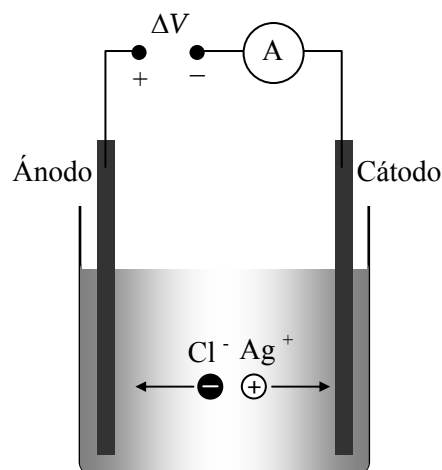


Fig. 1

La conducción eléctrica en líquidos iónicos provoca efectos químicos, ya que cada ión, al alcanzar su electrodo, cede o toma de éste los electrones de más o de menos que tiene, y se convierte en átomo o molécula, que se desprende (si es gas), se deposita (si es sólido) o reacciona con el propio medio conductor. En definitiva, la sustancia compuesta original ha quedado separada en sus componentes, cada uno junto a un electrodo. A este proceso de conducción, se le conoce como *electrolisis*.

Sirva de ejemplo la electrolisis de una disolución de cloruro de plata, AgCl . Los cationes Ag^+ toman un electrón en el cátodo y se forma plata metálica que se deposita sobre este electrodo. Los aniones Cl^- ceden un electrón en el ánodo y se forma cloro gaseoso, que se desprende.

La *constante de Faraday*¹, F , es la carga que libera, junto a un electrodo, un mol de sustancia monovalente en una disolución electrolítica. Teniendo en cuenta que la carga elemental es $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ y que el número de Avogadro es $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}$,

- a) Calcule el valor de la constante F , en culombios.

Por una disolución iónica de AgCl se hace pasar una corriente $I_1 = 10 \text{ A}$. Sabiendo que las masas molares del Cl y de la Ag son respectivamente, $M_{\text{Cl}} = 35,453 \text{ g/mol}$ y $M_{\text{Ag}} = 107,87 \text{ g/mol}$,

- b) Calcule la masa de cloro desprendida m_{Cl} y la de plata depositada, m_{Ag} , en un tiempo $T_1 = 1 \text{ h}$.

La galvanoplastia es la técnica que utiliza el depósito electrolítico para recubrir de metal un cuerpo sólido colocado como cátodo. Se desea platear una esfera de cobre de radio $r = 10,0 \text{ mm}$ con una capa de plata de espesor $d = 0,10 \text{ mm}$, para lo cual la esfera se introduce como cátodo en una disolución de AgCl .

- c) Si la corriente es $I_2 = 1,00 \text{ A}$, y la densidad de la plata $\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ¿Cuánto tiempo T_2 durará el proceso?

Cuando, a partir de cero, se aumenta progresivamente el voltaje entre los electrodos, la corriente que circula es muy débil hasta un cierto valor ΔV_0 . Después aumenta de forma prácticamente lineal, como se muestra en la gráfica de la figura 2, que corresponde a una disolución de AgCl . El valor ΔV_0 , que marca el principio de la electrolisis propiamente dicha, tiene que ver con el estado superficial de los electrodos (polarización). En consecuencia, depende de la naturaleza del cátodo y del ánodo e incluso de la del electrolito.

¹ El Faraday es una unidad de carga eléctrica muy útil en los fenómenos electrolíticos y jugó un importante papel en el desarrollo de la teoría de la electricidad. Por ej., el Culombio se definió inicialmente como una fracción del Faraday.

- d₁) ¿Cuál es, en este caso, la diferencia de potencial ΔV_0 ?²
- d₂) Calcule a partir de la gráfica, la resistencia eléctrica de la disolución, R , para $\Delta V > \Delta V_0$.
- d₃) En esas condiciones, determine y calcule la energía consumida, w , en el proceso por cada mol de sustancia liberada en los electrodos.
- d₄) Si se aplica entre los electrodos una diferencia de potencial $\Delta V' = 4,5 \text{ V}$, determine y calcule la potencia invertida en la disociación del cloruro de plata, P_{disoc} , y la disipada por efecto Joule, P_{disip} .

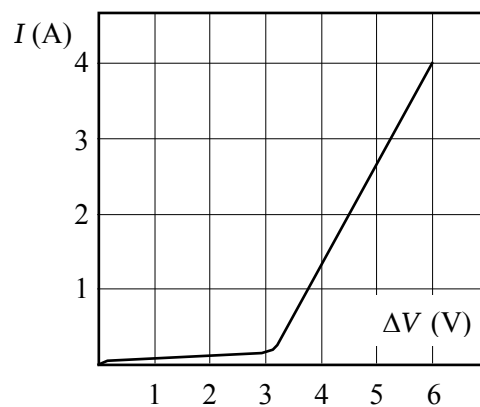


Fig. 2

² Si se invirtiera el proceso, es decir, si cloro y plata se ionizaran en los electrodos, pasando a la disolución, se tendría una pila cuya fuerza electromotriz sería precisamente igual a la diferencia de potencial ΔV_0 .

Solución

- a) En el enunciado de este apartado se dice lo que es la constante F , por tanto,

$$\boxed{F = e N_A} \Rightarrow \boxed{F = 9,647 \times 10^4 \text{ C}}$$

- b) Durante un intervalo de tiempo Δt se depositan en cada electrodo Δn moles de Cl^- o de Ag^+ con su correspondiente carga $\Delta q = I_1 \Delta t$.

Por una parte, $\Delta q = F \Delta n$ y, por otra, $\Delta n = \Delta m / M$, siendo Δm la masa depositada por uno de los iones y M su masa molecular. Resulta entonces que

$$I_1 \Delta t = F \frac{\Delta m}{M} \Rightarrow \Delta m = \frac{M}{F} I_1 \Delta t$$

Cuando $\Delta t = T_1$ la masa m depositada de cada ion será

$$\boxed{m = \frac{M}{F} I_1 T_1} \Rightarrow \boxed{m_{\text{Cl}} = 13,32 \text{ g} \quad m_{\text{Ag}} = 40,25 \text{ g}}$$

- c) La masa m' de plata con la que hay que recubrir la esfera será

$$m' = 4\pi r^2 d \rho_{\text{Ag}}$$

Ahora bien, esta masa depositada vendrá dada por

$$m' = \frac{M_{\text{Ag}}}{F} I_2 T_2$$

Luego

$$\boxed{T_2 = 4\pi r^2 d \rho_{\text{Ag}} \frac{F}{I_2 M_{\text{Ag}}}} \Rightarrow \boxed{T_2 = 1,18 \times 10^3 \text{ s}}$$

- d₁) Extrapolando la parte lineal de la gráfica de la figura 2, se encuentra que

$$\boxed{\Delta V_0 = 3 \text{ V}}$$

- d₂) En la región correspondiente a la electrólisis la disolución se comporta como un medio óhmico, por lo que

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I}$$

De la parte lineal de la gráfica de la figura 2,

$$\boxed{R = \frac{3}{4} = 0,75 \Omega}$$

- d₃) La energía por mol será

$$\boxed{w = F \Delta V_0} \Rightarrow \boxed{w = 2,89 \times 10^5 \text{ J/mol}}$$

- d₄) La disociación de Δn moles da lugar a $\Delta q = F \Delta n$ cargas de cada signo. Como la intensidad es $I = \Delta q / \Delta t$, se tiene que

$$I = F \frac{\Delta n}{\Delta t} \tag{1}$$

Para disociar 1 mol ha sido precisa una energía $w = F \Delta V_0$. La disociación de Δn requerirá una energía

$$\Delta w = w \Delta n = F \Delta V_0 \Delta n$$

Teniendo en cuenta (1)

$$\Delta w = I \Delta V_0 \Delta t$$

En este caso, la intensidad es la que corresponde al potencial aplicado a los electrodos $\Delta V' = 4,5 \text{ V}$ que, de la gráfica, es $I' = 2 \text{ A}$. Por tanto, la potencia invertida en la disociación será

$$P_{disoc} = I' \Delta V_0 \Rightarrow P_{disoc} = 6 \text{ W}$$

En cuanto a la potencia disipada por efecto Joule, tendremos

$$P_{disip} = I'(\Delta V' - \Delta V_0) \Rightarrow P_{disip} = 3 \text{ W}$$