

# CB041 Química y Electroquímica

---

Departamento de Química

## Electroquímica IV: Electrólisis

Autora: María Andrea Ureña



# Contenido de esta presentación:

**Historia de la electrólisis**

**Generalidades del proceso de electrólisis**

Celda electrolítica

**Electrolisis de sales fundidas o compuestos iónicos**

Electrólisis de NaCl fundido

Electrólisis de alúmina fundida (obtención de Al)

**Electrólisis de soluciones acuosas de electrolitos**

Electrólisis de NaCl (ac)

Electrólisis de agua acidulada

**Electrodeposición de metales**

**Electrorefinamiento de metales**

**Cálculos estequiométricos, carga y corriente.**

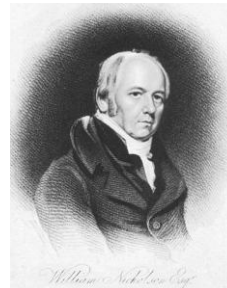
**Eficiencia de una electrólisis**



**Electrólisis:** proceso que consiste en la descomposición mediante una corriente eléctrica de sustancias ionizadas denominadas electrolitos

## Historia:

**1800: William Nicholson y Anthony Carlisle** mediante una corriente eléctrica lograron descomponer agua en hidrógeno y oxígeno. Este experimento marca el nacimiento de la electrólisis como técnica.



**1810-1830: Humphry Davy** utilizó la electrólisis para aislar varios elementos químicos por primera vez, como el potasio, el sodio, el calcio y el magnesio. Esto demostró que la electricidad podía descomponer sales fundidas en sus elementos constituyentes.

**1834: Michael Faraday**, discípulo de Davy, formuló las leyes cuantitativas de la electrólisis, conocidas como las **leyes de Faraday**, que establecen la relación entre la cantidad de electricidad aplicada y la cantidad de sustancia liberada en los electrodos.



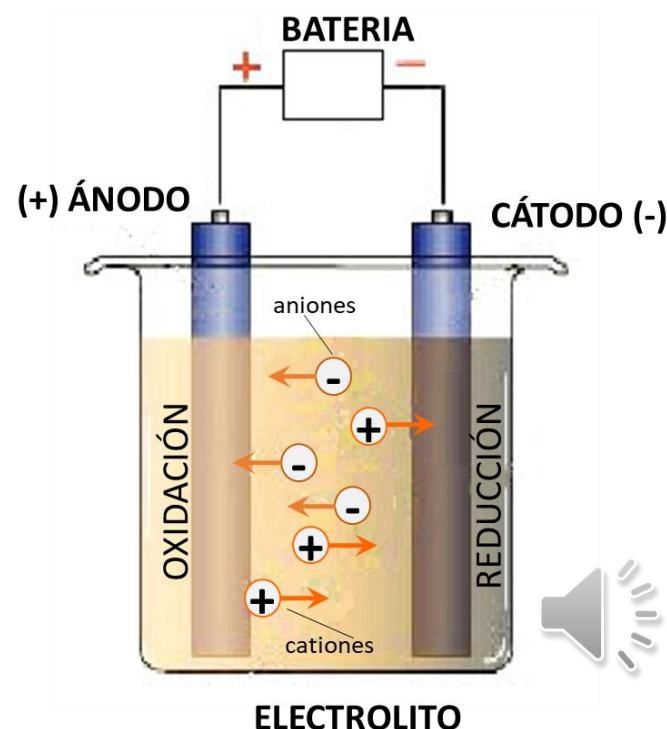
## Electrólisis

La **electrólisis** es el proceso de **forzar** una reacción química redox **en el sentido no espontáneo** utilizando una **corriente eléctrica**.

Las reacciones químicas redox que tienen energía libre de reacción positiva ( $\Delta G_r > 0$ ) no son espontáneas, pero se puede usar una corriente eléctrica para forzarlas a ocurrir.

Una **celda electrolítica** se compone de **dos electrodos** sumergidos en un **electrolito**, ya sea un compuesto iónico fundido (sal, óxido metálico) o una solución de electrolitos conectados a una **batería o fuente de corriente continua**

### celda electrolítica



# Electrólisis generalidades

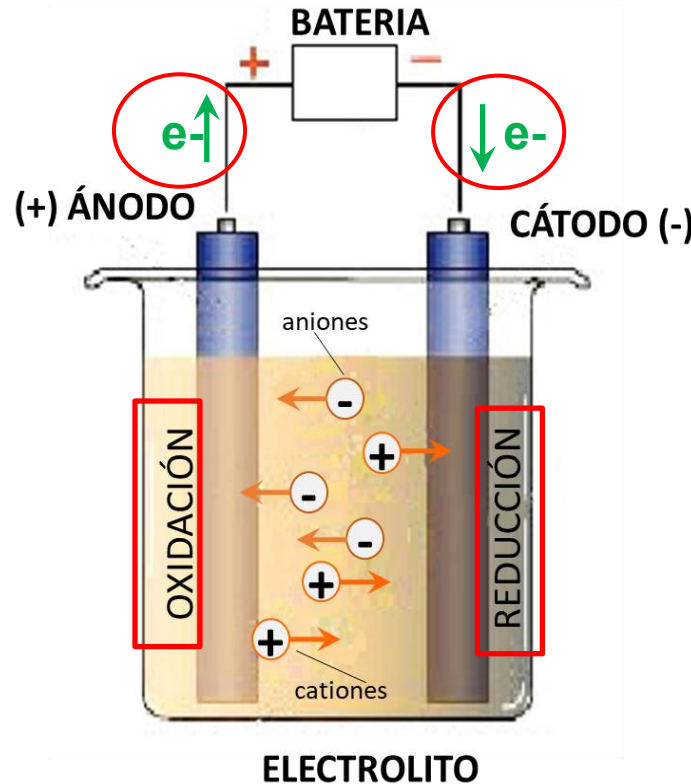
Cuando se conecta una batería o fuente de corriente continua a los electrodos sumergidos en un electrolito, **se genera una diferencia de potencial** a través del electrolito y los **aniones migrarán hacia el electrodo de polaridad positiva** y **cationes migran hacia el electrodo cargado negativamente**.

El electrodo conectado al borne positivo de la batería (cátodo de la batería), quedará polarizado positivamente y atraerá a los aniones del electrolito.

Los electrones son forzados a dejar el electrodo produciendo la **oxidación** de alguna especie del electrolito (**aniones o agua**) o el mismo **electrodo** si es atacable



**ÁNODO**



El electrodo sumergido conectado al borne negativo de la batería (ánodo de la batería), quedará polarizado negativamente y atraerá a los cationes del electrolito.

Los electrones ingresan al electrodo produciendo la **reducción** de alguna especie del electrolito (**cationes o agua**)

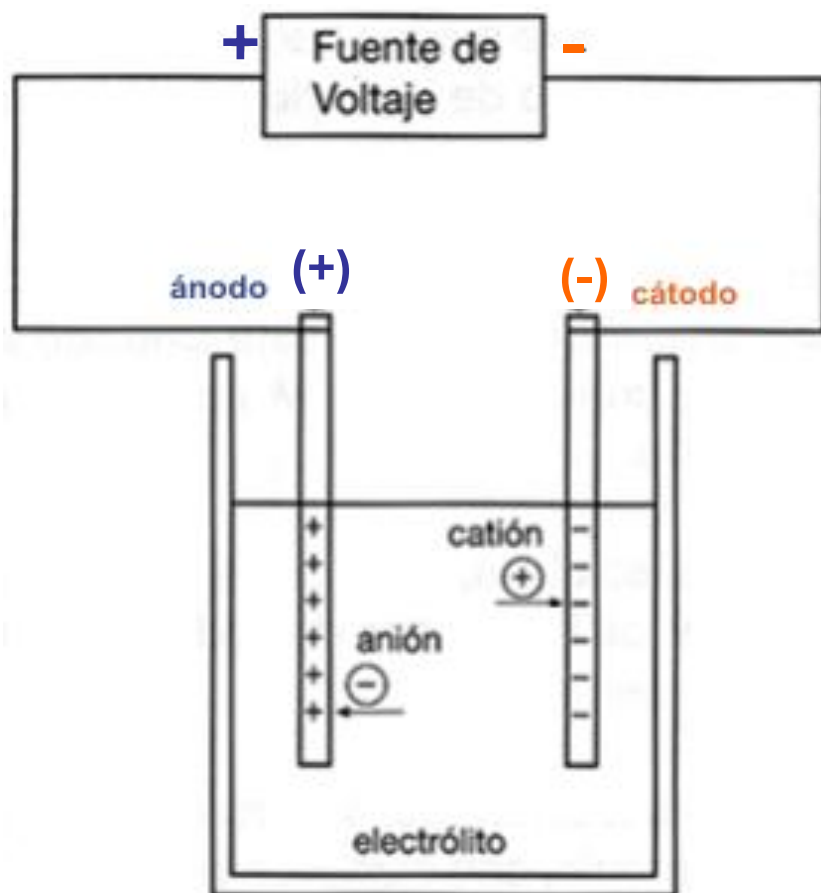


**CÁTODO**



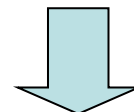
La **reacción de oxidación** siempre tiene lugar en el **ánodo (+)**.

La **reacción de reducción** siempre tiene lugar en el **cátodo (-)**.



$$\Delta G_r > 0, E_{\text{celda}} < 0 \text{ no espontanea}$$

La diferencia de potencial suministrado a una celda electrolítica debe ser como mínimo igual a la fem de la reacción de pila que debe invertirse ( $E_{\text{celda}}$ ).



**SOBREPOTENCIAL**



### ¿Qué hemirreacción ocurren en cada electrodo?

Si en la solución hay más de una especie susceptible a ser reducida, en el **cátodo se reduce preferentemente la especie con mayor potencial de reducción.**

El mismo principio puede aplicarse a la oxidación, por lo que en el **ánodo, se oxidará preferentemente la especie de menor potencial de reducción**



# Aplicaciones de la electrólisis

- Obtención de metales a partir de sus sales fundidas o compuestos iónicos (Na, Mg, Al)
- Obtención gases como de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$
- Obtención NaOH
- Refinación electrolítica de metales: Cu, Ni, Al, etc
- Electrodeposición (Zinc, Ni, Ag, etc.)
- Evitar la corrosión





# Electrólisis según el tipo de electrolito

**1. Electrólisis de sales o compuestos iónicos fundidos**

**2. Electrólisis de soluciones acuosas**

2.1 Con electrodos inertes

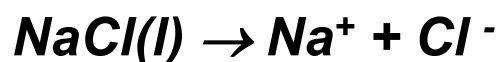
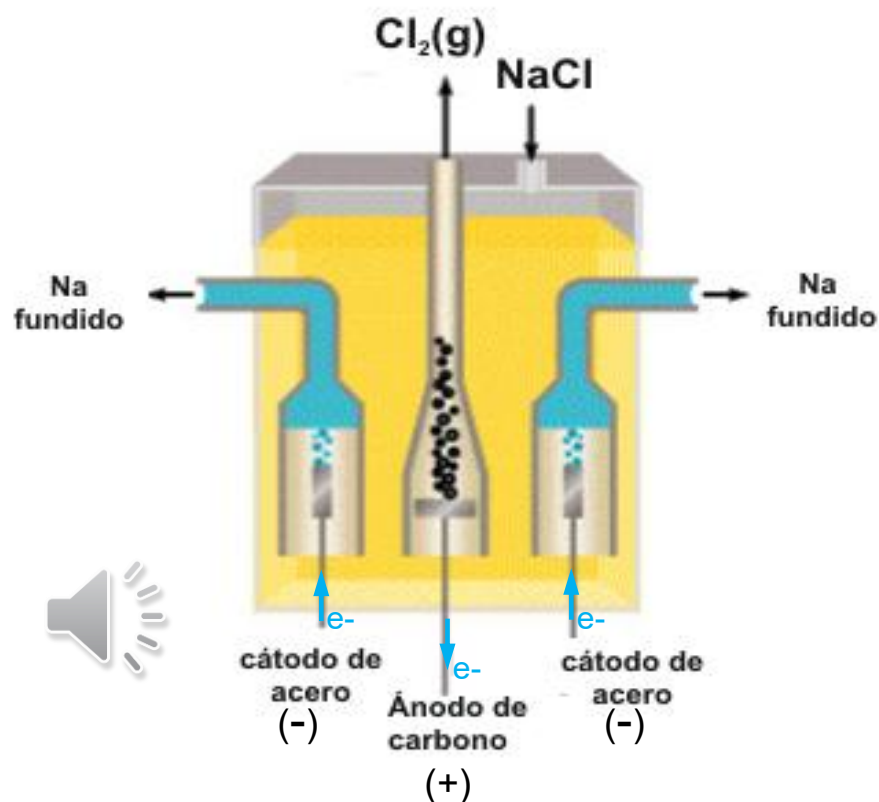
2.2 Con electrodos activos



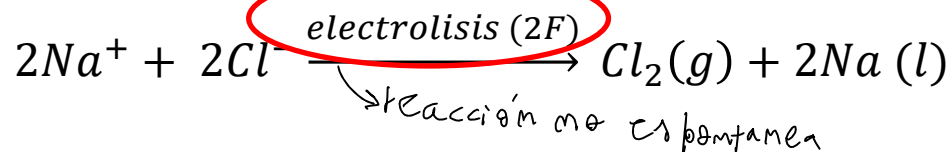
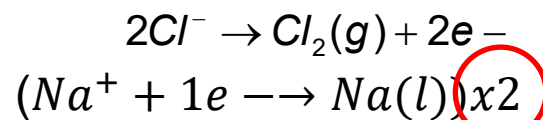
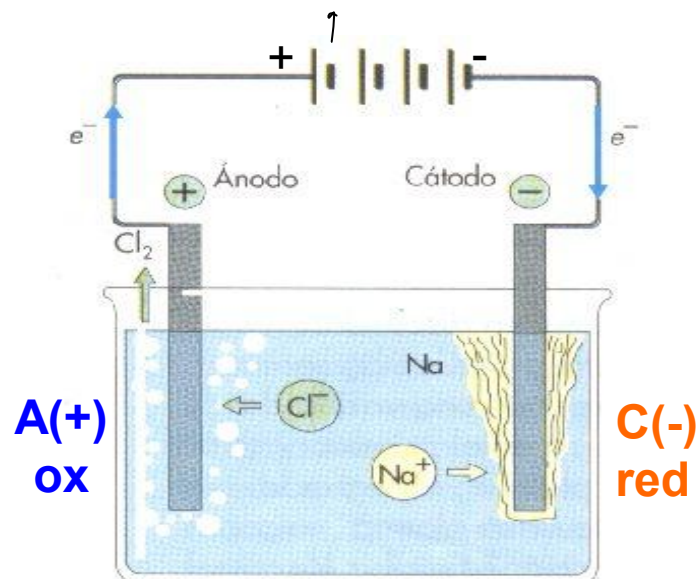
# Electrólisis de NaCl fundido

Obtención de Na, y de Cl<sub>2</sub>(g)

## Celda de Down



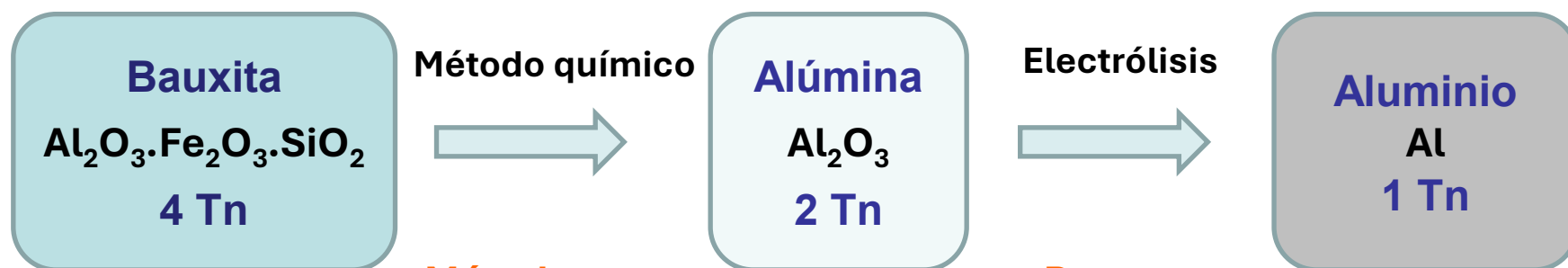
¿Cuántas baterías querés?



T<sub>f</sub> NaCl: 801°C, se mezcla con CaCl<sub>2</sub> para bajar el punto de fusión del baño a 580°C aprox.

# Electrólisis de alúmina fundida

## Obtención de Aluminio



### Método

#### Bayer (1889)

(se trata la bauxita con NaOH caliente, se disuelve el óxido de aluminio pero no el de hierro y luego al enfriar precipita la alúmina)

### Proceso

#### Hall (USA) – Herault (Francia) (1886)

(electrólisis de la alúmina fundida en criolita)



$\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alúmina) PF: 2050°C

$\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (Criolita, fundente) PF: 980°C

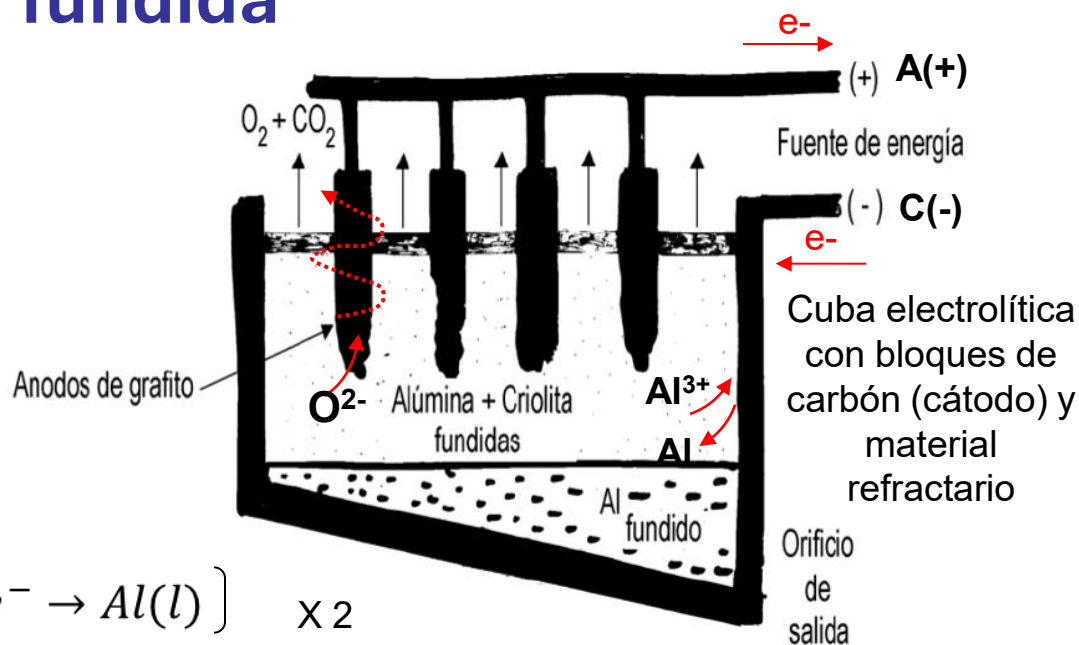
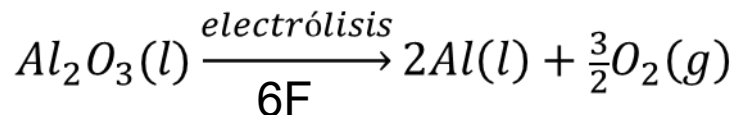
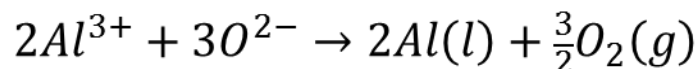
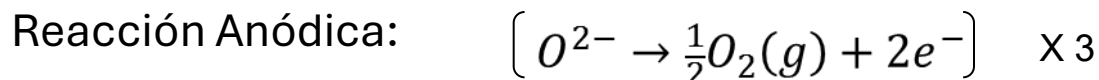
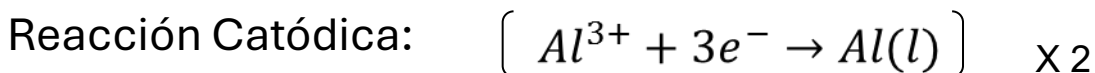
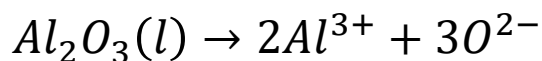
**Cuba electrolítica:** baño a 960°C

Al (Aluminio) PF: 660°C

# Electrólisis de alúmina fundida

## Obtención de Aluminio

Alúmina fundida en criolita



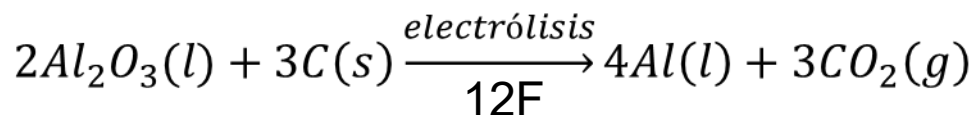
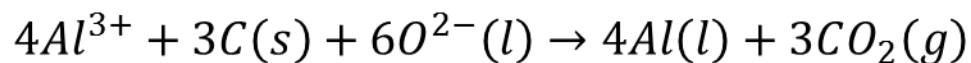
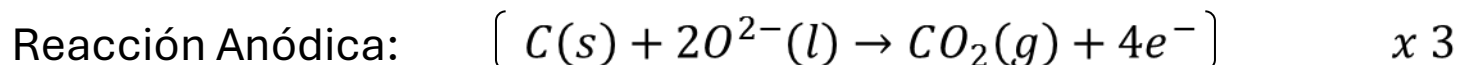
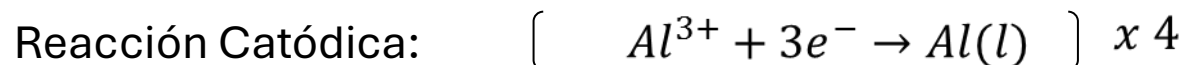
**Cuba electrolítica:**  
baño a 960°C



# Electrólisis de alúmina fundida

## Obtención de Aluminio

Otros proponen las siguientes reacciones en los electrodos:



La reacción global resulta igual que en caso anterior después de la reacción secundaria:

(Brown-LeMay-Bursten - Química La ciencia Central - Prentice Hall)

### Productos secundarios contaminantes:

- Fluoruro de hidrógeno (reacción criolita con humedad)
- Fluoruro de sodio (reacción criolita, fondos de cuba)
- Fluorcarbonos (reacción criolita con ánodos de carbono)
- Oxidos de carbono (g)





## Electrólisis de alúmina fundida



<https://www.aluar.com.ar/>

<https://www.youtube.com/watch?v=kN8C09Z3UgU>

<https://www.aluar.com.ar/seccion/aplicaciones/43/61>



Puerto Madryn



Alúmina

A. Ureña (FIUBA)

## Obtención de Aluminio

### Cubas electrolíticas



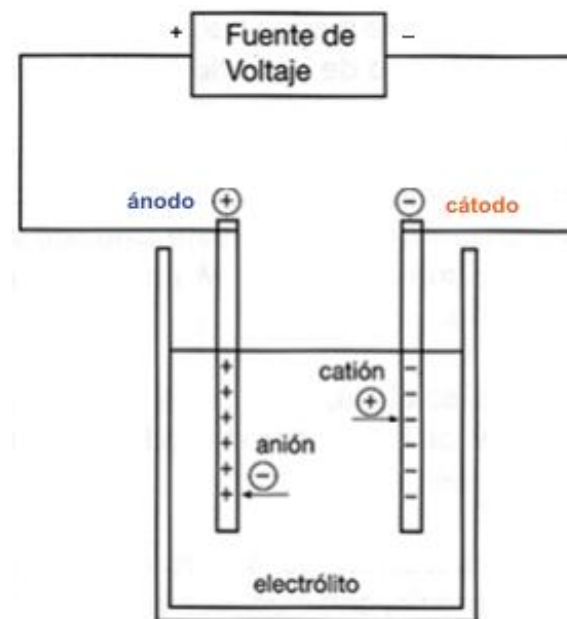
Central eléctrica Futaleufú (Esquel)

# Electrólisis de soluciones acuosas

Cuando se lleva a cabo una electrolisis en **solución acuosa** se debe tener en cuenta que además del electrolito (aniones y cationes) existe la posibilidad de que **el  $\text{H}_2\text{O}$  pueda oxidarse o reducirse** con el paso de la corriente eléctrica

Cuando se conectan los electrodos de una celda electrolítica a una fuente de corriente, al igual que en el caso de los electrolitos fundidos, los iones se orientan según el signo de su carga (los cationes migrarán hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo)

La hemirreacción que ocurra en cada electrodo dependerá de la **naturaleza de los aniones, cationes y del electrodo.**



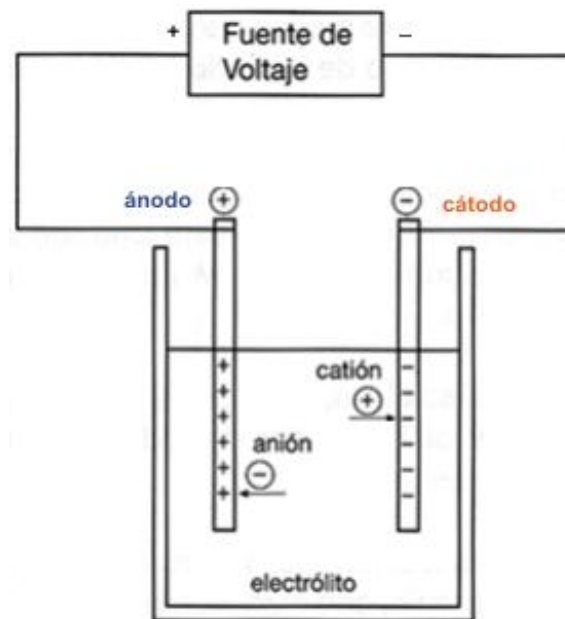
# Electrólisis de soluciones acuosas



### RECORDAR!!!!

**REACCION CATÓDICA:** Si en la solución hay más de una especie susceptible a ser reducida, se **reducen preferentemente las especies con mayor potencial de reducción**.

**REACCION ANÓDICA:** El mismo principio puede aplicarse a la oxidación, por lo que se **oxidarán las de menor potencial de reducción (ACÁ HAY UNA EXCEPCIÓN)**



COMPARO LOS POTENCIALES DE REDUCCIÓN



## Reacciones catódicas:

En el cátodo se reduce el de mayor potencial de reducción

**Cátodo (-)** (no atacable por la sc. electrolítica en si misma) Pt, C (grafito), Cu  
Los productos dependen de las características de los **cationes**:

**1)** Si el catión proviene de un metal del grupo I, o II, o del Al, se reduce el agua liberando  $H_2(g)$  y aumenta la basicidad de la zona catódica.



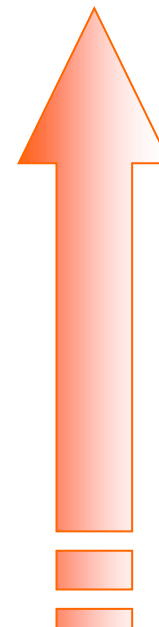
Los  $OH^-$  y los cationes ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Al^{3+}$ ) forman los hidróxidos correspondientes y se mantienen disociados o precipitan de acuerdo a su solubilidad.

**2)** Si el catión proviene de otro metal este se reduce en el cátodo:



# Electrólisis de soluciones acuosas

$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2,80
$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1,70
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1,69
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	1,50
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
$Br_2(l) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,07
$AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1,00
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0,96
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,80
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,54
$NiO_2 + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2OH^-$	0,49
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	0,40
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0,34
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O$	0,17
$HgO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Hg + 2HO^-$	0,098
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,00
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,14
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	-0,24
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,25
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,28
$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0,36
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,40
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,48
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$Cd(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Cd + 2OH^-$	-0,81
$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,83
$ZnO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 2OH^-$	-1,25
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,66
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,37
$Mg(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Mg + 2OH^-$	-2,69
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,71
$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,93
$Cu(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Cu + 2OH^-$	-3,03
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3,05



Se reduce el de mayor potencial de reducción



A. Ureña (FIUBA)

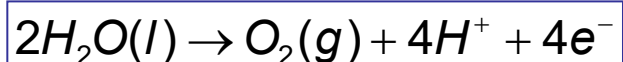
## Reacciones anódicas:

En el ánodo se oxida el de menor potencial de reducción

**Ánodo (+):** los productos dependen del material del ánodo y de las características de los aniones.

**Ánodo inerte o inatacable:** (Pt, C (grafito)): los productos dependen de los aniones:

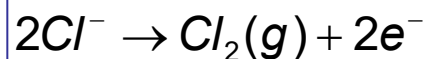
1) Si los aniones son oxigenados formados por un elemento en su máximo n° de oxidación ( $\text{SO}_4^{4-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), se oxida el agua liberando  $\text{O}_2(\text{g})$  y aumenta la acidez de la zona anódica:



$$E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{V}$$

2) Si el anión es más fácilmente oxidable que el agua, como el  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$  se forma la sustancia simple.

**Excepción debido al sobrepotencial**  
**Frente al agua se oxida el cloruro**



$$E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,36\text{V}$$



**Ánodo atacable:** Fe, Al, Cu (metales mas fácilmente oxidables que el agua). El metal pasa a la solución como catión:



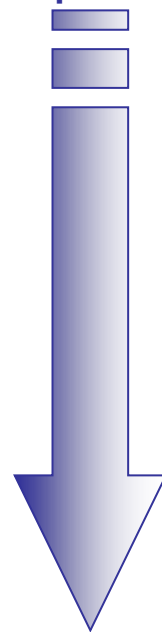
# Electrólisis de soluciones acuosas

$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2,80
$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1,70
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1,69
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	1,50
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
<del><math>O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O</math></del>	<del>1,23</del>
$Br_2(l) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,07
$AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1,00
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0,96
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,80
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,54
$NiO_2 + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2OH^-$	0,49
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	0,40
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0,34
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O$	0,17
$HgO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Hg + 2HO^-$	0,098
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,00
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,14
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	-0,24
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,25
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,28
$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0,36
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,40
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,48
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$Cd(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Cd + 2OH^-$	-0,81
$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,83
$ZnO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 2OH^-$	-1,25
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,66
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,37
$Mg(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Mg + 2OH^-$	-2,69
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,71
$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,93
$Cu(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Cu + 2OH^-$	-3,03
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3,05

**Excepción debido  
al sobrepotencial**

## E° soluciones acuosas

Se oxida el de menor potencial de reducción



A. Ureña (FIUBA)

# Electrólisis del sol. de NaCl

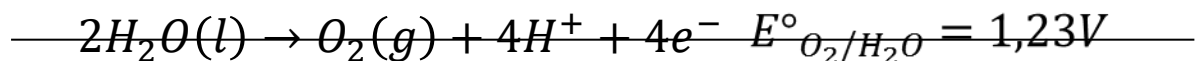
## Obtención de NaOH, y de $Cl_2(g)$

Con electrodos inertes

**Especies presentes:**  $H_2O$ ,  $Na^+(ac)$ ,  $Cl^-(ac)$

### Posibles reacciones anódicas, A(+):

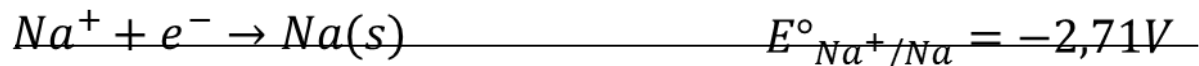
Al ánodo se pueden acercar los aniones y el  $H_2O$



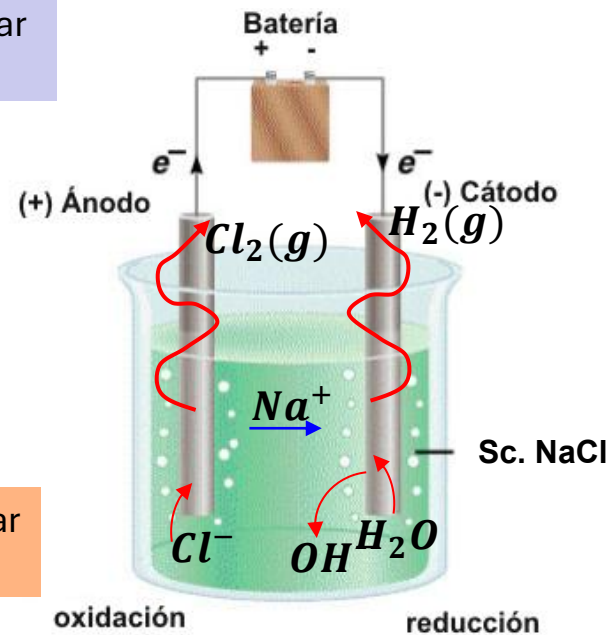
- Excepción No se oxida el  $H_2O$  porque necesita un sobrepotencial

### Posibles reacciones catódicas, C(-):

Al cátodo se pueden acercar los cationes y el  $H_2O$

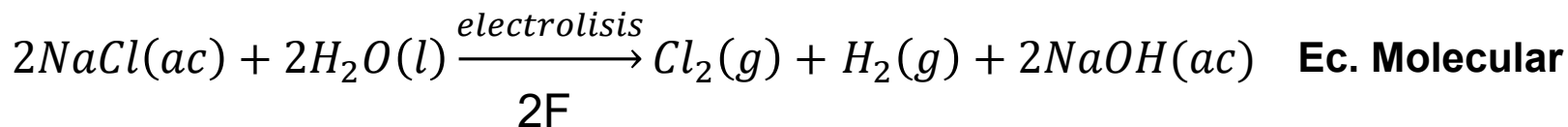
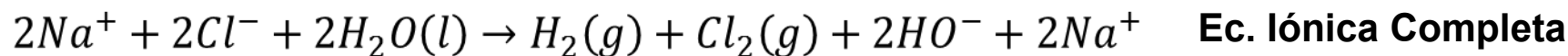
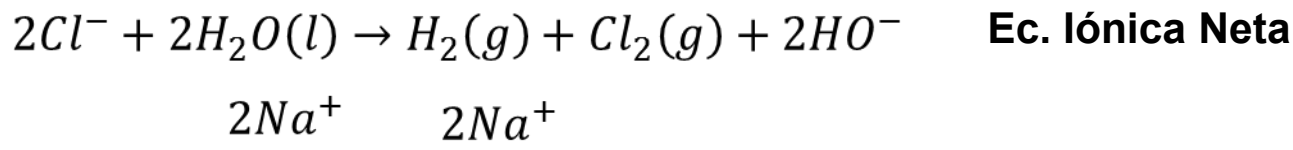
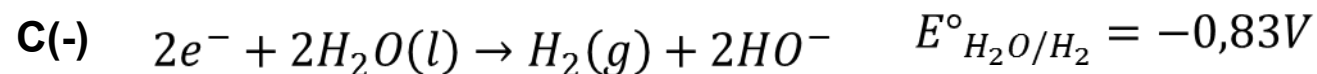
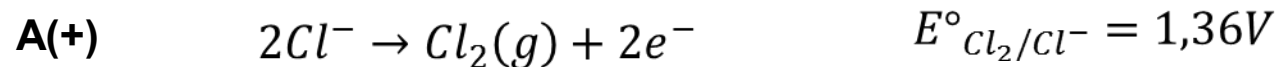


- Se reduce el de mayor potencial de reducción



Los  $Na^+$  migran hacia el cátodo pero no lo tocan (flecha azul)



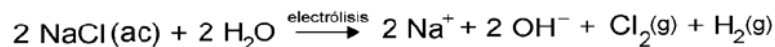
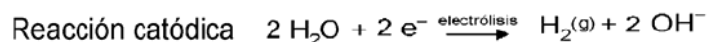
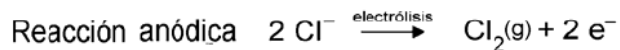
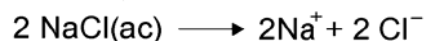
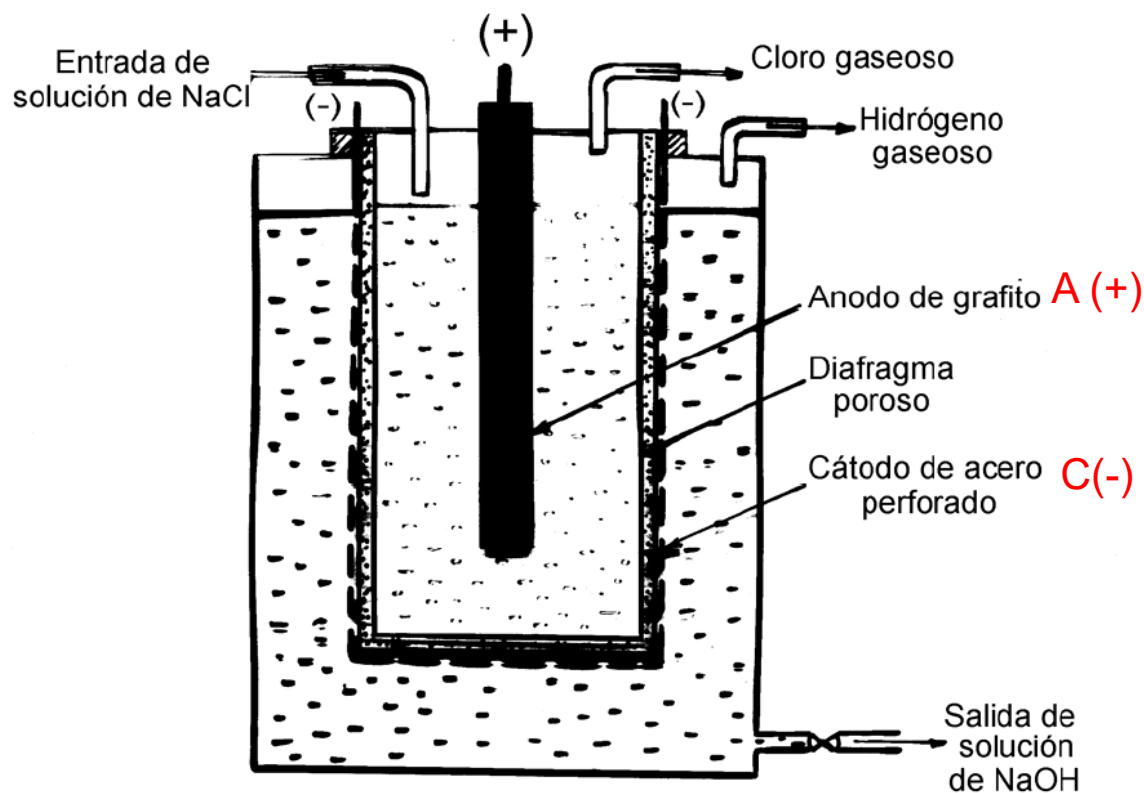


$E = -0,83\text{V} - (1,36\text{V}) = -2,19\text{V}$  Tengo que aplicar un potencial superior a **2,19V** para que ocurra la reacción

# Electrólisis del sol. de NaCl

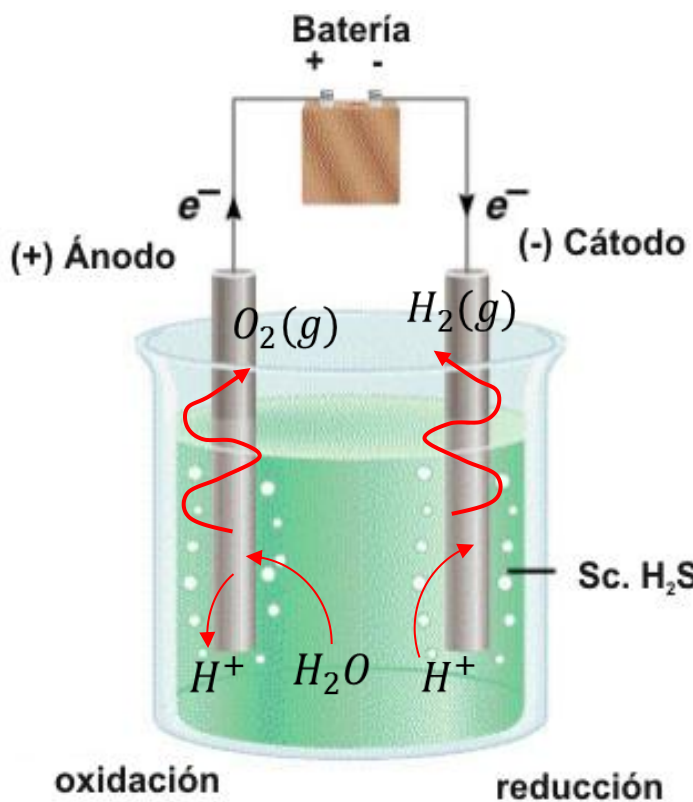
## Obtención de NaOH, y de Cl<sub>2</sub>(g)

CELDA GIBBS: Obtención de Cloro - Soda Cáustica



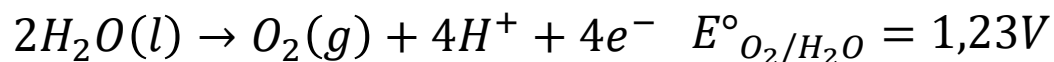
## Electrólisis del agua acidulada

- Si se sumergen dos electrodos de platino en agua pura a temperatura ambiente y se conectan a una fuente de corriente continua (c.c), no ocurre nada porque el agua pura no tiene la cantidad suficiente de iones para conducir la corriente. (resistividad  $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ )
- Si se agrega  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.1M), se observa que la reacción ocurre rápidamente.

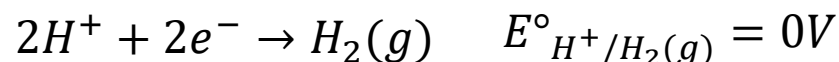
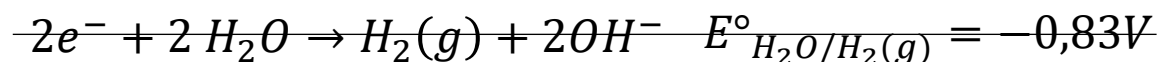


Especies presentes:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+(\text{ac})$ ,  $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$

Posibles reacciones anódicas, A(+):  $\text{H}_2\text{O}$ ,  ~~$\text{SO}_4^{2-}$~~



Posibles reacciones catódicas, C(-):  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+(\text{ac})$

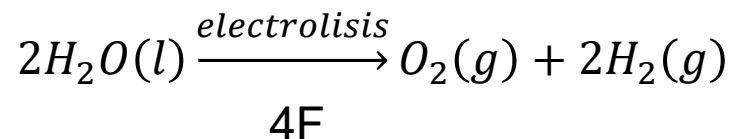
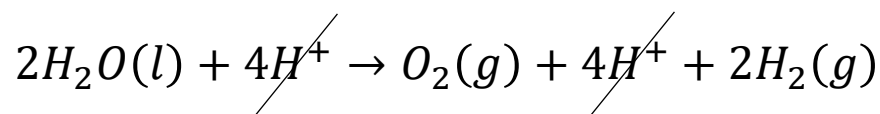
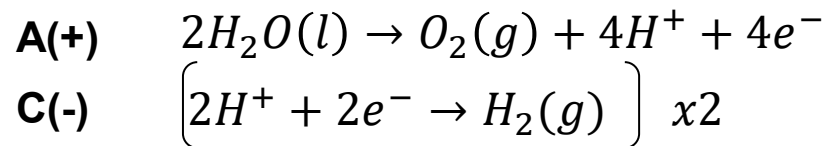
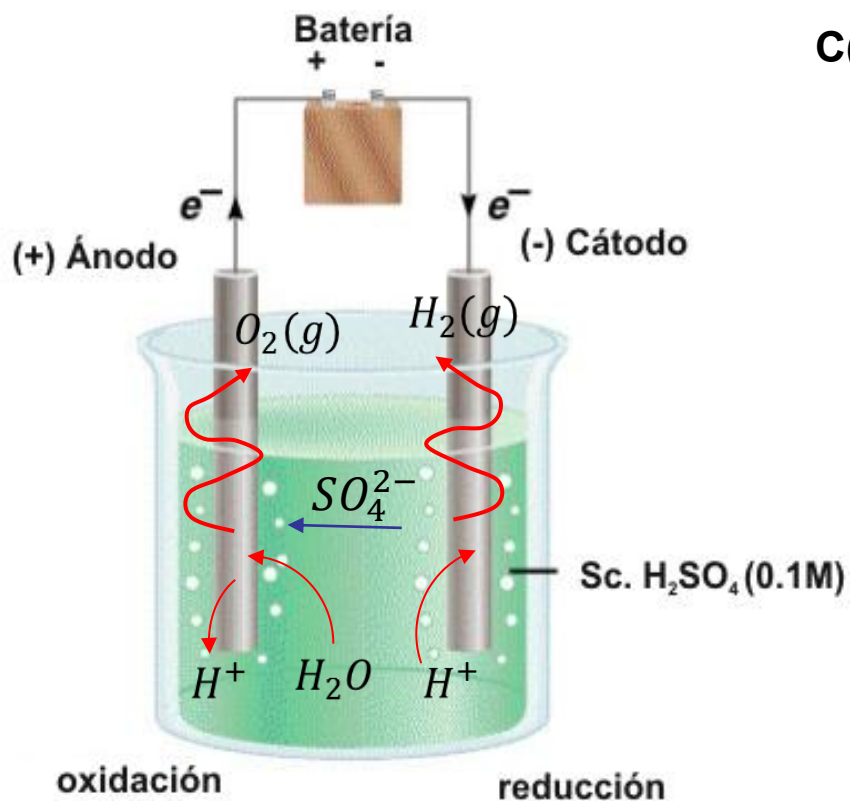


➤ Se reduce el de mayor potencial de reducción





# Electrólisis del agua acidulada



La fem de la reacción será negativo porque no es espontanea:

$$E = 0V - (1,23V) = -1,23V$$

Debo aplicar una diferencia de potencial mayor a **1,23V**

•No hay consumo neto de  $H_2SO_4$

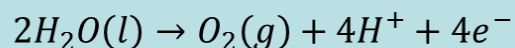


# Electrólisis del agua acidulada

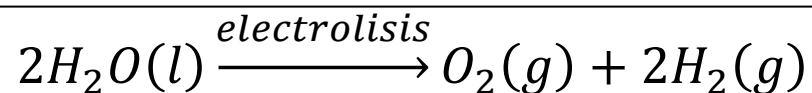
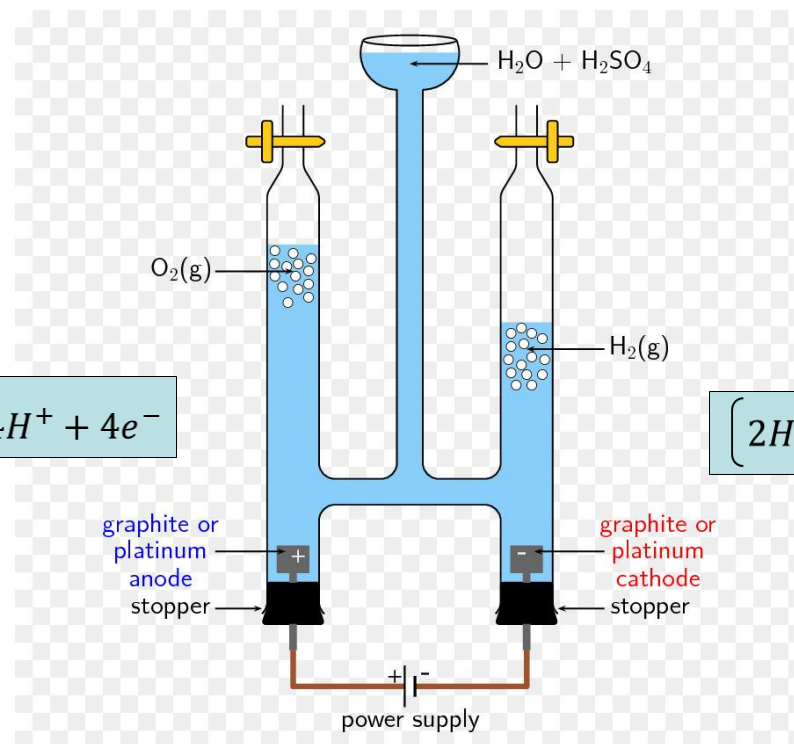
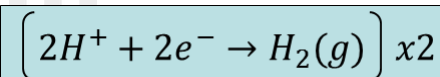
## Aparato de Hoffman

Permite recoger los gases que se producen en la electrólisis

A(+)



C(-)



Se produce el doble de  $H_2(g)$  que de  $O_2(g)$

A. Ureña (FIUBA)

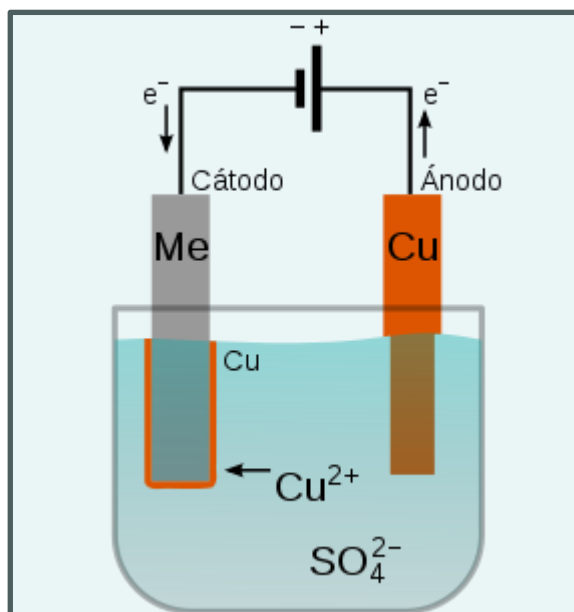


## Electrodeposición de metales



Deposición de una capa fina de metal mediante electricidad para proteger una pieza metálica de la oxidación o darle un acabado determinado.

### **GALVANOPLASTÍA**



Galvanoplastia de un metal con cobre en un baño de sulfato de cobre.



El proceso se basa en el traslado de iones metálicos desde un ánodo a un cátodo, donde se depositan, en un medio líquido acuoso, compuesto principalmente por sales metálicas y ligeramente acidulado (electrolito).

A. Ureña (FIUBA)



## Electrodeposición de metales

El **galvanizado** más común consiste en depositar una capa de **zinc** (Zn) sobre **hierro** (Fe); ya que, al ser el zinc más oxidable, menos noble que el hierro y generar un óxido estable, protege al hierro de la oxidación al exponerse al oxígeno y humedad del aire.

### Cromado:



### Zincado



### Cobreado



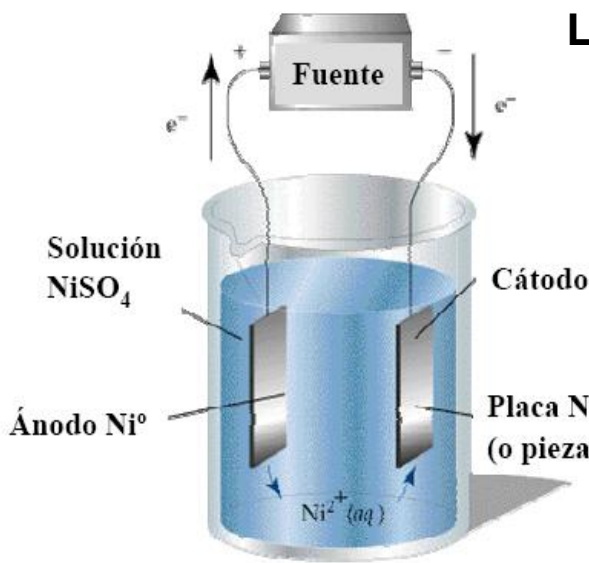
### Niquelado



A. Ureña (FIUBA)

## Electrodeposición de metales

**Ejemplo:** Niquelado, ánodo de Ni(s), en solución acuosa de NiSO<sub>4</sub>



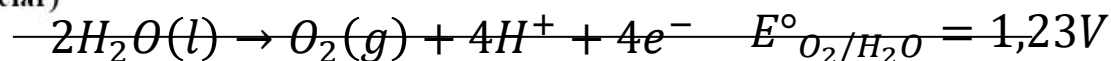
**La pieza que se quiere niquelar se coloca como cátodo**

*Especies presentes: Anodo de Ni(s), Ni<sup>2+</sup>(ac), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(ac)*

**Posibles reacciones anódicas, A(+):** Ni(s) (anodo), H<sub>2</sub>O, ~~SO<sub>4</sub><sup>-</sup>~~

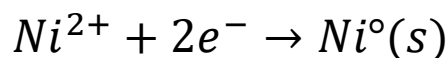


$$E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni^{\circ}} = -0,25V$$

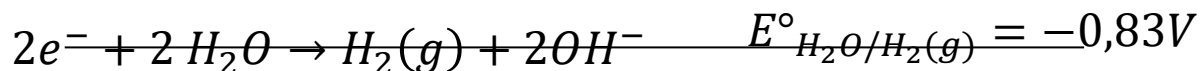


➤ Se oxida el de menor potencial de reducción

**Posibles reacciones Catódicas, C(-):** H<sub>2</sub>O y Ni<sup>2+</sup>(ac)



$$E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni^{\circ}} = -0,25V$$

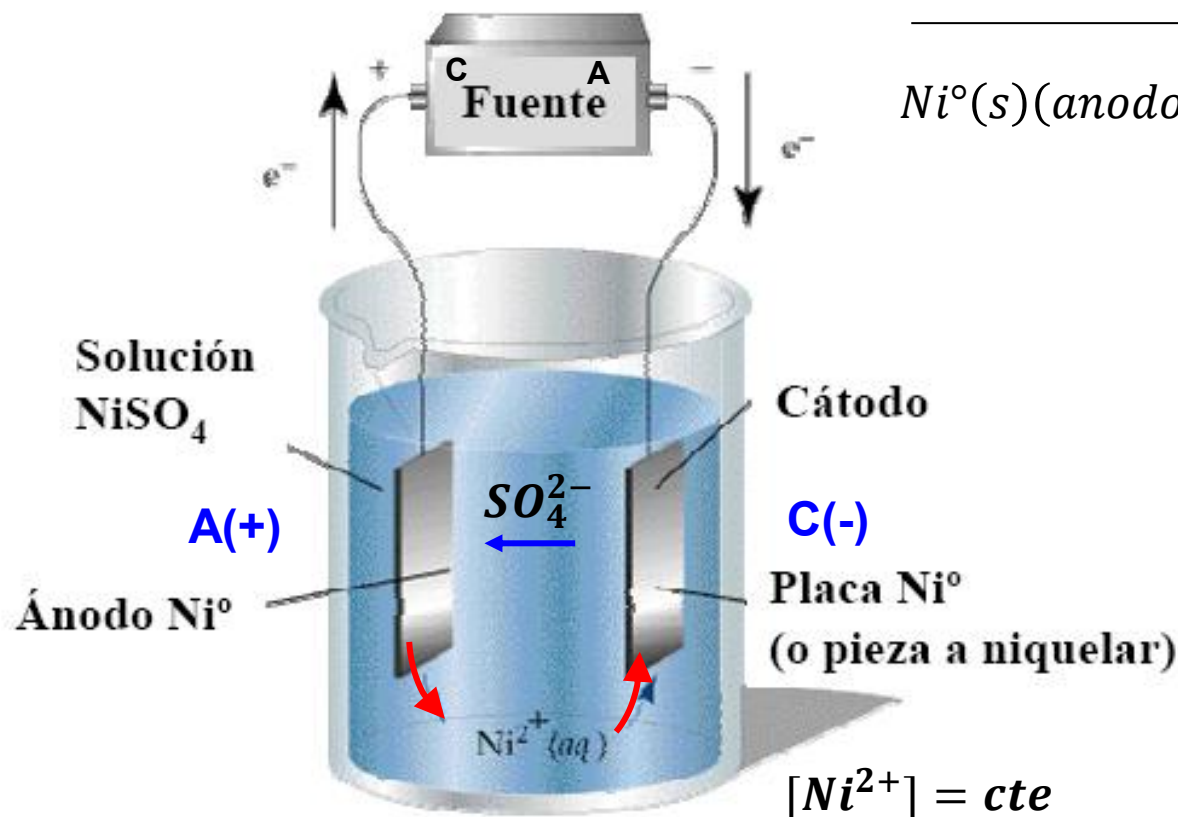
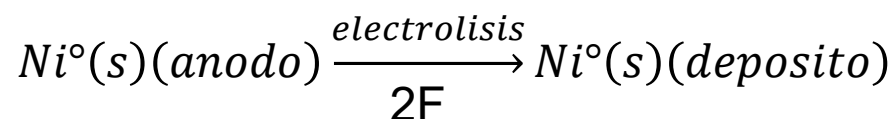
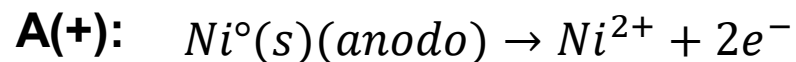


➤ Se reduce el de mayor potencial de reducción



## Electrodeposición de metales

**Ejemplo:** Niquelado, ánodo de Ni(s), en solución acuosa de NiSO<sub>4</sub>

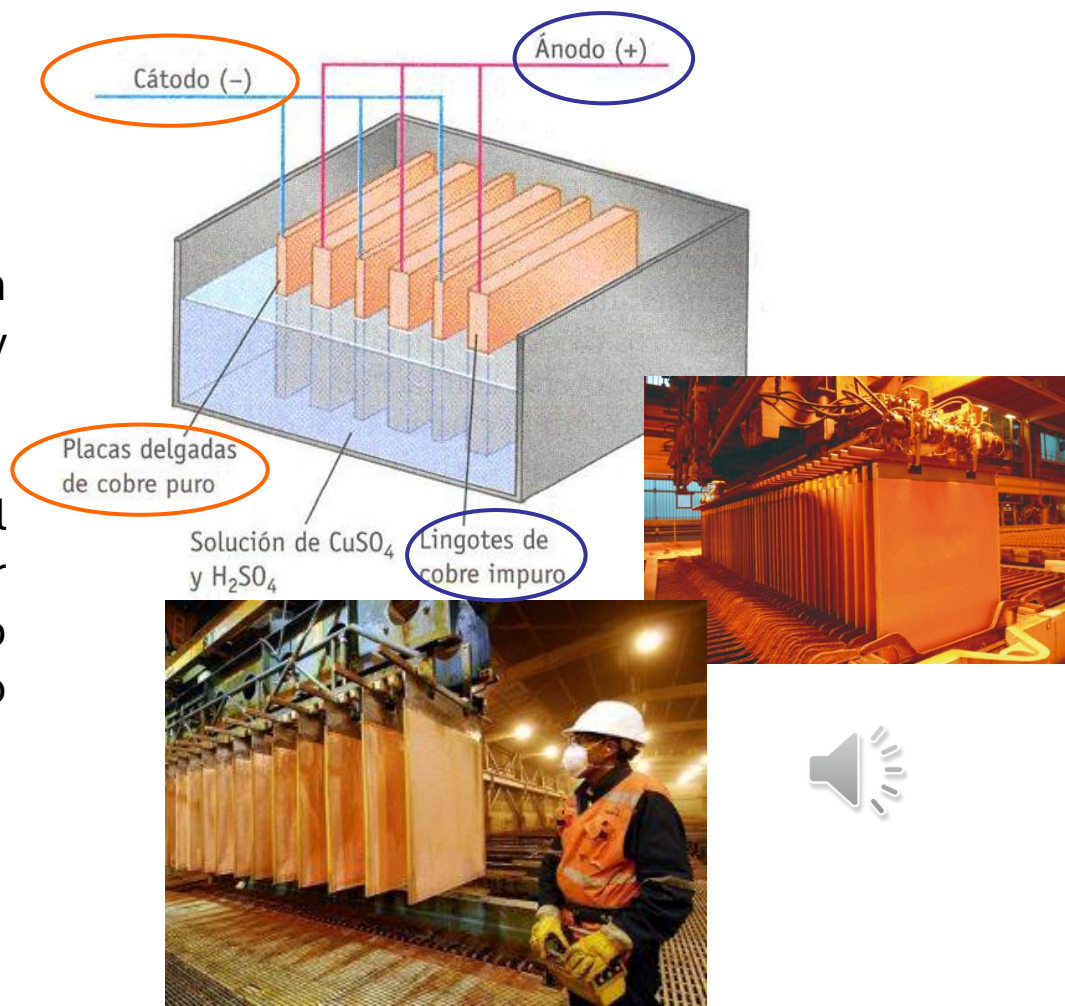


## Electrorrefinación de metales

**Electrorrefinación de Cobre:** Es la disolución electroquímica de los ánodos impuros de cobre (99,7 %), para permitir que el metal se deposite en forma selectiva y con máxima pureza sobre cátodos de cobre (99,99%).

**La electrorrefinación tiene dos objetivos:**

- 1) Eliminar las impurezas que dañan las propiedades eléctricas y mecánicas del cobre.
- 2) Separar las impurezas valiosas del cobre. Éstas pueden ser recuperadas después como subproductos metálicos (barro anódico).

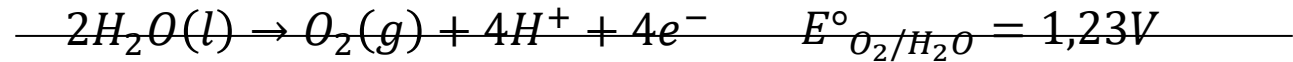


# Electrólisis de sc acuosa de $\text{CuSO}_4$

## Ánodo Atacable de Cu (impuro) (s):

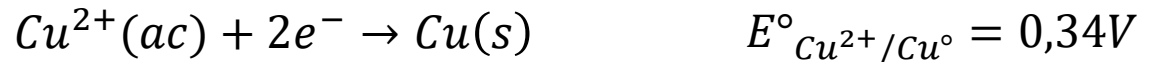
Especies presentes: ánodo de Cu, cátodo inertes,  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ ,  $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

Posibles reacciones anódicas, A(+):  $\text{Cu}(\text{s})$  ánodo,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

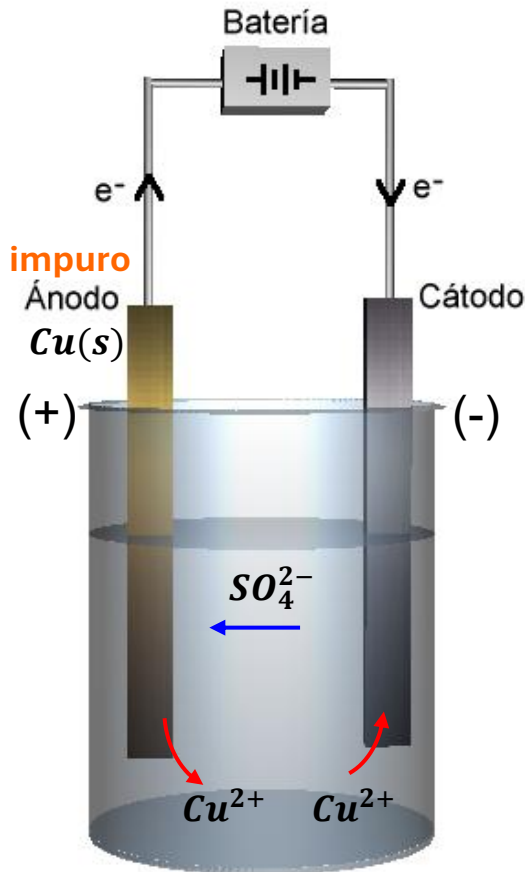


➤ Se oxida el de menor potencial de reducción

Posibles reacciones catódicas, C(-):  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$



➤ Se reduce el de mayor potencial de reducción



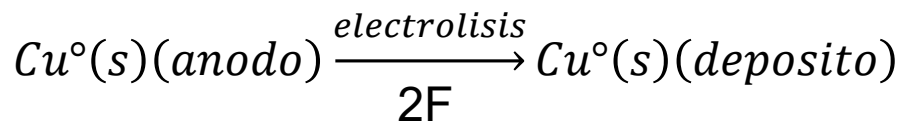
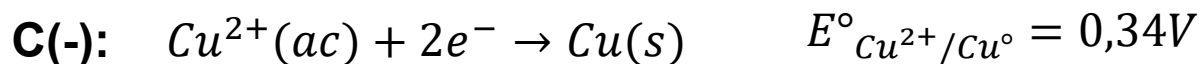
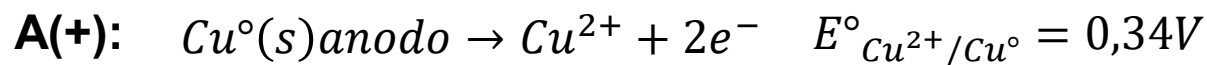
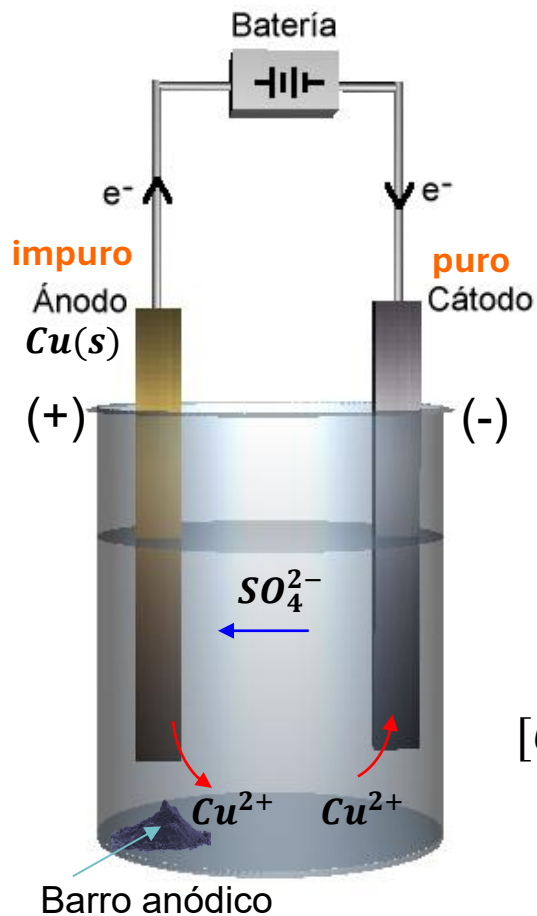
$\text{CuSO}_4(\text{ac})$  en medio ácido



## Electrólisis de sc acuosa de $\text{CuSO}_4$

### Ánodo Atacable de Cu (impuro) (s):

Especies presentes: ánodo de Cu, cátodo inertes  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ ,  $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

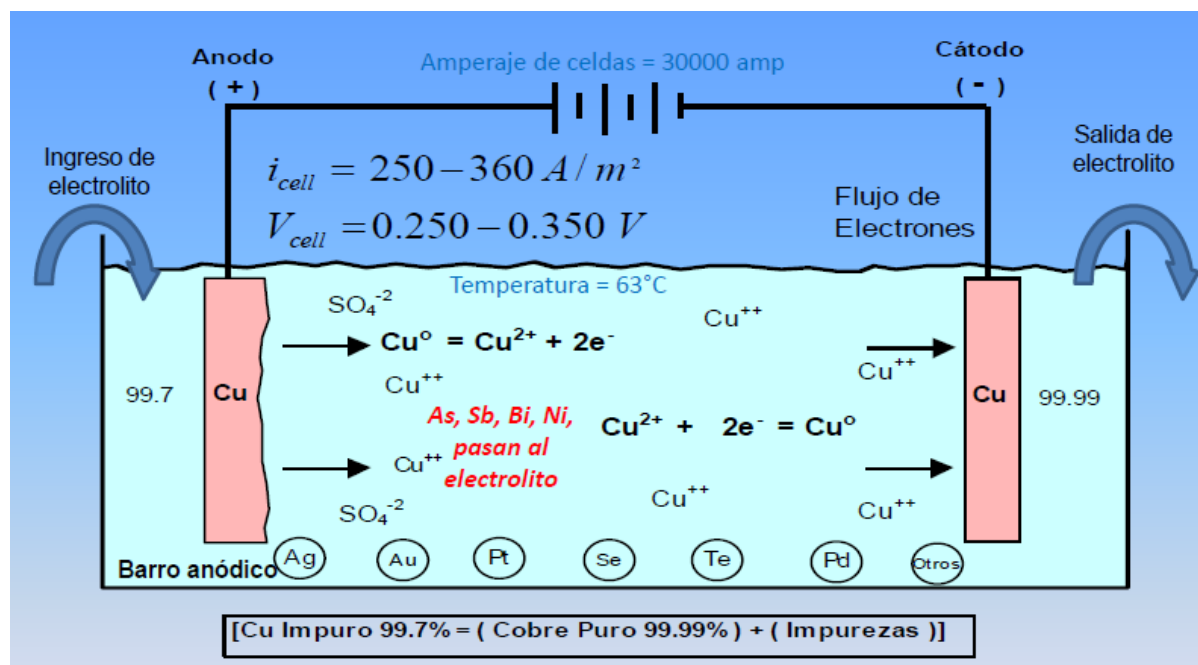


$$[\text{Cu}^{2+}] = \text{cte}$$

• No hay consumo neto de  $\text{CuSO}_4$



## Electrorrefinación de metales



El ánodo de cobre impuro se oxida y pasa a catión  $\text{Cu}^{2+}$  a la solución.

El  $\text{Cu}^{2+}$  viaja a través del electrolito y se deposita en el cátodo o lámina de arranque como cobre metálico (se reduce).

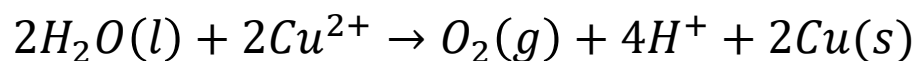
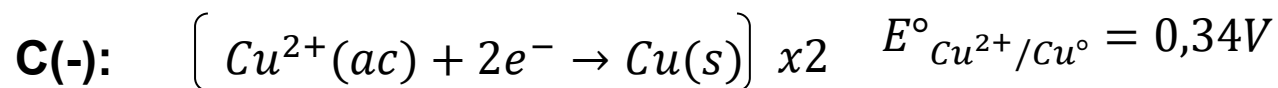
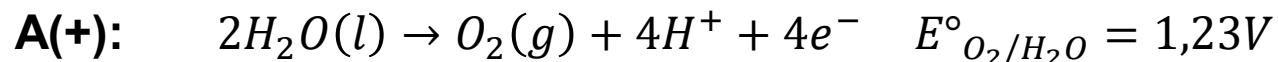
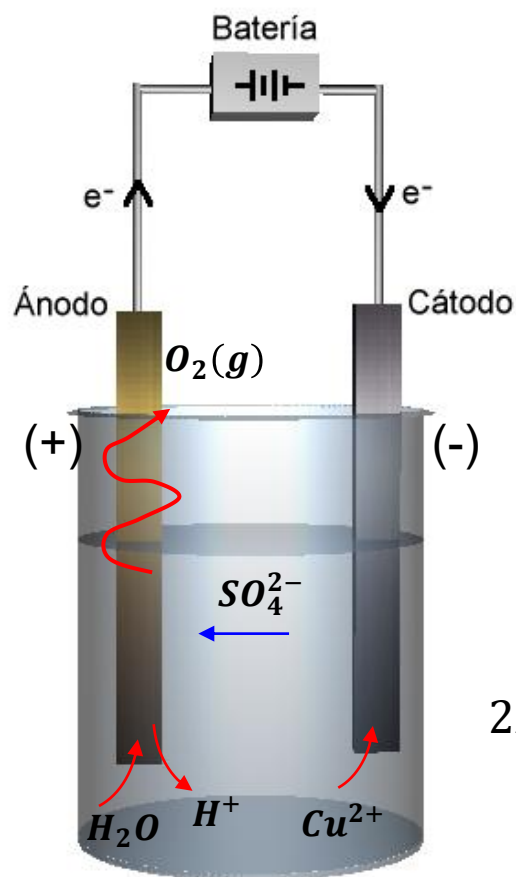
Las impurezas “buenas” del ánodo como el oro, plata, selenio, platino y paladio, **no pueden oxidarse** y se van al fondo de las celdas como **barro anódico**.

Las impurezas “malas” del ánodo como el arsénico, bismuto, antimonio, níquel, etc, **se oxidan** pero no pueden depositarse en el cátodo quedando estas en el electrolito, el cual luego es purificado.

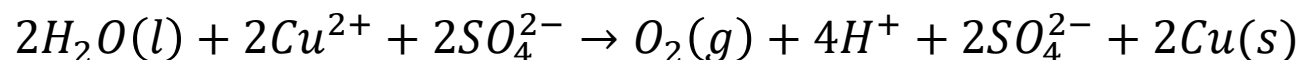
# Electrólisis de sc acuosa de $\text{CuSO}_4$

## Ánodo Inerte:

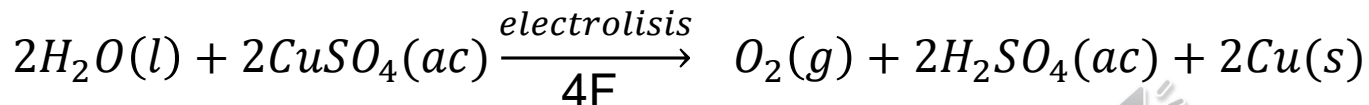
Especies presentes: Electrodos inertes,  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ ,  $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$ ,  $\text{H}_2\text{O}$



**Ec. Iónica Neta**



**Ec. Iónica Completa**



La fem de la reacción será negativo porque no es espontanea:

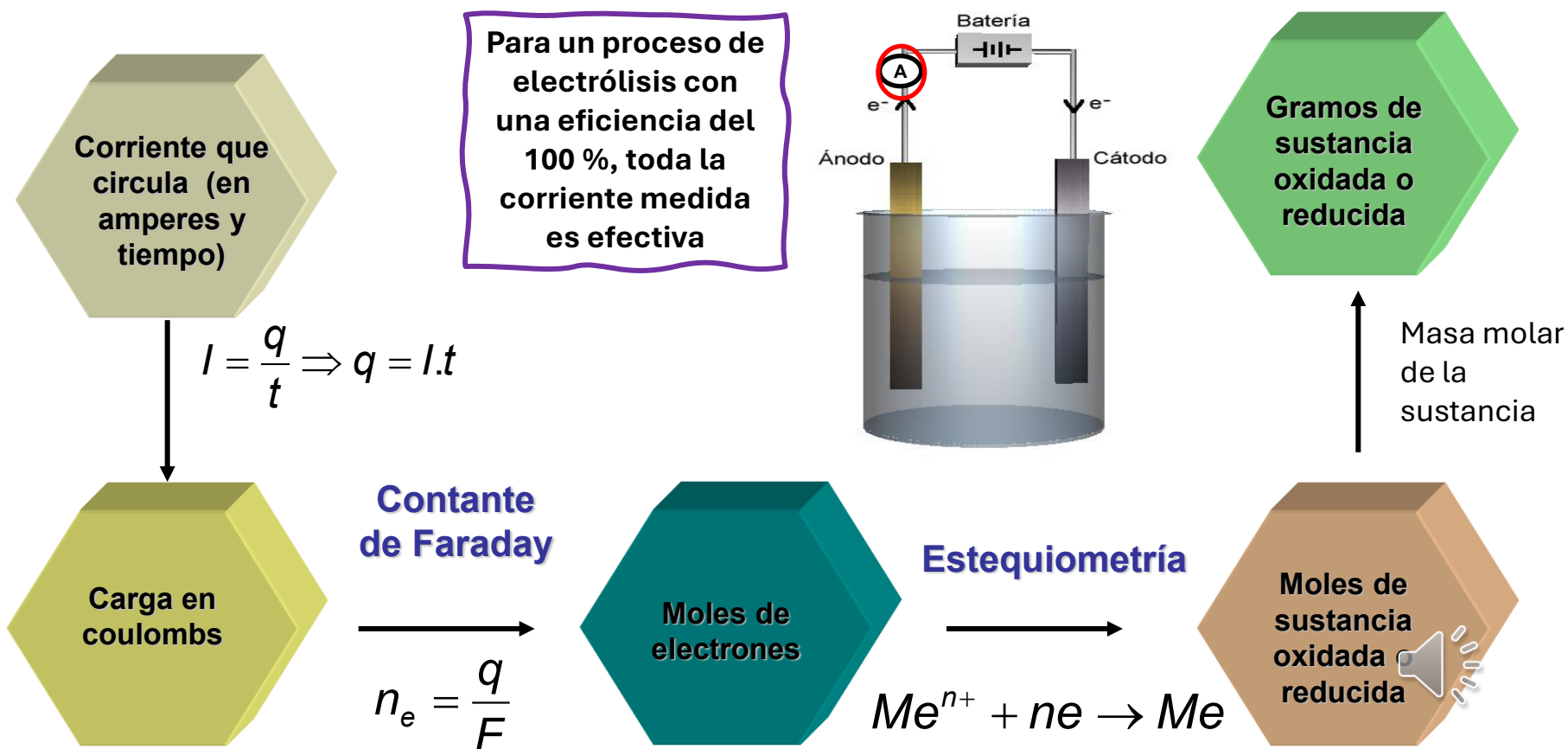
**Ec. Molecular**

$[\text{Cu}^{2+}]$  disminuye

$$E = 0,34\text{V} - (1,23\text{V}) = -0,89\text{V}$$

Debo aplicar una diferencia de potencial mayor a **0,89V**

# Etapas implicadas en el cálculo de la cantidad de sustancia que se oxidan o se reducen durante la electrolisis



## Eficiencia o rendimiento de una electrolisis

Durante un proceso de electrólisis, no toda la energía eléctrica que se entrega resulta efectiva para la reacción que ocurre en los electrodos. Parte de esa corriente se pierde en corrientes parásitas o producir calentamiento por efecto Joule.

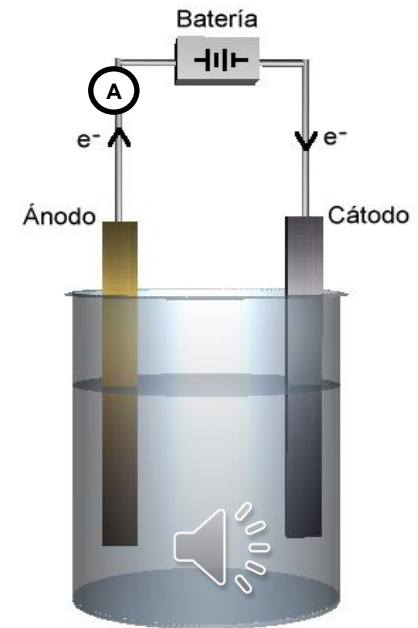
**La intensidad de corriente media, que medimos un amperímetro  $\bar{I}$ , es mayor a la corriente efectiva  $I_{efectiva}$  que interviene en la reacción de electrólisis produciendo una determinada cantidad de productos.**

Durante un proceso de electrólisis, circula por el circuito, una determinada intensidad de corriente media  $\bar{I}$ , (que es la que podemos medir con un amperímetro) durante un determinado tiempo y se producen en los electrodos una determinada cantidad de producto.

El rendimiento o eficiencia de la electrólisis podemos calcularla como el cociente entre la carga efectiva en el proceso de electrólisis dividido carga media que circuló

$$\eta = \frac{\text{carga efectiva}}{\text{carga media}} = \frac{I_{efectiva}}{\bar{I}}$$

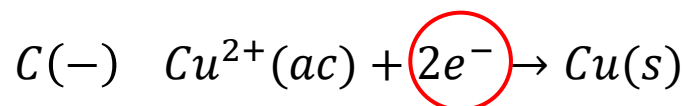
A. Ureña (FIUBA)



# Eficiencia de una electrolisis

## Ejemplo:

Supongamos que en un proceso de electrólisis de solución acuosa de  $\text{CuSO}_4$  circula una corriente media  $\bar{I} = 2 \text{ A}$  (medida con el Amperímetro) durante un tiempo  $t = 2 \text{ hs}$  y que en el cátodo se deposita una masa de Cobre (s) de 4 gr.



A partir de la masa de Cu depositada podemos calcular los moles de Cu y los moles de electrones efectivos. Por cada mol de Cu depositado, circularon efectivamente 2 moles de electrones.

$$n_e = 2 \cdot n_{\text{Cu}} = 2 \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}$$

La carga efectiva intercambiada la calculamos con la carga de un mol de electrones (F)

$$q_{\text{efectiva}} = n_e \cdot F$$

La corriente efectiva (o teórica o estequiométrica) resulta:

$$I_{\text{efectiva}} = \frac{q_{\text{ef}}}{t} = \frac{n_e \cdot F}{t} = \frac{2 \cdot n_{\text{Cu}} \cdot F}{t} = \frac{2 \cdot \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot F}{t} = \frac{2 \cdot \frac{4 \text{ g}}{63,55 \text{ g/mol}} \cdot 96500 \text{ C/mol}}{2 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s/h}} = 1,69 \text{ A}$$



$$\eta\% = \frac{I_{\text{efectiva}}}{\bar{I}} * 100\% = \frac{1,69 \text{ A}}{2 \text{ A}} * 100\% = 85\%$$

## Bibliografía:

- ❑ **Principios de la Química. Los caminos del descubrimiento.**  
Atkins. Jones. 3era Edición.
- ❑ **Química: la ciencia central**  
Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E., & Burdge, J. R. (2004).  
Pearson educación.
- ❑ **Química**  
Chang R. Química. 6<sup>ta</sup> edición. Ed Mc. Graw Hill. 1999.



