

AC 05 80

Esta noche en química nos acompaña la profesora María José Morcillo, buenas noches María José. Hola, buenas noches. Vamos a dedicar esta noche a hablar de la electrolisis.

¿Nos podrías decir en qué consiste este proceso? Sí, mira, en primer lugar quiero decir que la electrolisis forma parte de una importante rama de la química que se conoce con el nombre de electroquímica y cuya base son las reacciones químicas de oxidación-reducción o reacciones R2. La electroquímica está dedicada al estudio de los llamados procesos electroquímicos que pueden agruparse en dos tipos principales. El primero consiste en la producción de una corriente eléctrica mediante el uso de una reacción química R2, lo que constituyen las llamadas pilas galvánicas o más normalmente llamados pilas, bien conocidas por todos por su gran utilidad, como sabemos, para alimentar de corriente eléctrica a aparatos de radio, a manetófonos, calculadoras y últimamente a muchísimos juguetes.

Pero además, recientemente, las pilas tienen una aplicación insustituible en los proyectiles dirigidos, vehículos y satélites espaciales como fuente de energía de todo el sistema de aparatos eléctricos y electrónicos de a bordo. El segundo tipo de procesos electroquímicos es inverso del anterior y consiste en producir una reacción química de oxidación-reducción mediante una corriente eléctrica, lo que recibe el nombre de electrolisis. Los procesos electrolíticos o electrolisis han tenido una gran importancia histórica en el desarrollo de las ideas actuales sobre la naturaleza eléctrica de la materia y la estructura atómico-molecular, pero además hoy en día tienen un gran interés industrial para la obtención de importantes productos químicos entre los que podríamos citar, por ejemplo, el hidrógeno, el oxígeno, cloro, flúor, agua oxigenada, hidróxido sódico, etc.

Así como también muchos metales, sodio, magnesio, calcio, aluminio, níquel. Otras importantes aplicaciones técnicas de la electrolisis son el refinado o purificación de muchos metales, en particular el cobre y aluminio, y los depósitos electrolíticos de metales no corrosivos como níquel, cromo, plata, oro, etc. para proteger de la intemperie o embellecer otros metales o aleaciones de fácil corrosión, como son, por ejemplo, el hierro, el acero, el cobre, el latón.

Por lo que acabas de decir, parece que la industria electroquímica debe tener una gran importancia económica. Efectivamente, así es. Basta tener en cuenta la producción electroquímica de algunos productos básicos, como aluminio, cloro, isosa cáustica o hidróxido sódico, que suponen muchos miles de millones de pesetas.

¿Nos podrías explicar de forma elemental cómo se realiza la electrolisis? Sí, mira, como sabemos, la corriente eléctrica consiste en un movimiento o transferencia de cargas eléctricas. En un circuito eléctrico ordinario formado por un alambre metálico, la corriente eléctrica es sencillamente un flujo de electrones que no produce ninguna alteración apreciable en los cables conductores. Así, por ejemplo, cuando una corriente eléctrica circula por un cable de

cobre, éste permanece inalterado y, al cesar el paso de la corriente, el cobre continúa siendo igual que al principio.

La única diferencia que a veces se nota es que puede estar algo más caliente, pero no se ha producido ninguna alteración química. Todos los metales permiten el flujo de electrones a su través sin experimentar cambio químico alguno. Como ya hemos visto durante el curso, un metal se puede considerar elementalmente como si estuviese formado por una especie de esponja de iones positivos empapada por un líquido o mar de electrones, variando el grado de libertad de estos electrones según el metal de que se trate.

A esta libertad de desplazamiento de los electrones en el interior de los metales se debe el que éstos conduzcan la corriente eléctrica. Un metal se puede utilizar indefinidamente para conducir la corriente eléctrica sin que experimente ninguna modificación, pues lo único que sucede al conectarlo a los polos de una batería es que el exceso de electrones que existe en el polo negativo de la batería pase con facilidad a través del metal hasta el polo positivo donde hay un defecto de electrones. Este tipo de conducción de la electricidad recibe el nombre de conducción metálica o electrónica.

Por el contrario, el paso de electricidad a través de disoluciones electrolíticas o de sales fundidas va acompañado de cambios químicos que tienen lugar en las barras conductoras de un metal o de grafito introducidas en la disolución y llamadas electrodos que van conectadas a los polos de una batería. Algunas veces el electrodo negativo o cátodo aumenta de peso a medida que circula la corriente eléctrica, mientras que el electrodo positivo o ánodo disminuye de peso. Otras veces se desprenden burbujas gaseosas en los electrodos como sucede cuando se pasa una corriente eléctrica a través de agua acidulada con un ácido desprendiéndose hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo, es decir, produciéndose la descomposición del agua en sus elementos.

En las disoluciones de electrolitos y en las sales iónicas fundidas, la conducción de la corriente eléctrica se realiza mediante los iones en lugar de por los electrones y se llama conducción iónica o conducción electrolítica. Este tipo de conducción va acompañada siempre de una transformación química, bien sea del electrolito disuelto o de los electrodos, es decir, que se produce una electrolisis. Si no he entendido mal, la conducción de la corriente eléctrica en los metales es completamente distinta que en las disoluciones de electrolitos.

Esto ocasionará muchas diferencias prácticas, ¿no es así? Sí, en efecto, así es. En primer lugar, los electrones son partículas muchísimo más pequeñas que los iones y se mueven con mucha más facilidad, por lo que la conductividad de los metales es del orden de aproximadamente un millón de veces mayor que la de los electrolitos. Por otra parte, el movimiento de los electrones se frena por los choques con los iones positivos del retículo cristalino del metal, que están vibrando constantemente y cuyas vibraciones aumentan con la temperatura.

Por ello, al disminuir la temperatura, aumenta la conductividad metálica. Incluso a temperaturas muy bajas, cerca del cero absoluto, se pueden hacer superconductores, es decir,

que no ofrecen ninguna resistencia al paso de la corriente eléctrica. En cambio, la velocidad de los iones de un electrolito aumenta con la temperatura, por lo que en este caso la conductividad aumenta al aumentar la temperatura, al contrario que en los metales.

Volviendo otra vez a la electrolisis, ¿nos podrías poner un ejemplo sencillo para entenderla mejor? Sí, mira, vamos a ver en primer lugar un ejemplo muy sencillo como es el de la electrolisis del cloruro sódico fundido. Como ya sabemos, el cloruro sódico es un compuesto iónico típico, por lo que a la temperatura ordinaria es un sólido en el que los iones negativos, cloruro, y los iones positivos de sodio están fijos en los nudos de la red cristalina, manteniendo firmemente unidos a los electrones. Por ello, el cloruro sódico en estado sólido no puede conducir la corriente eléctrica.

Para esto es necesario que los iones puedan moverse más o menos libremente, lo que se consigue si la sal está fundida o disuelta en un disolvente adecuado, por ejemplo, en agua. Si en una vasija apropiada, llamada cuba electrolítica, calentamos el cloruro sódico por encima de su temperatura de fusión, por ejemplo, aproximadamente a unos 800 y pico grados centígrados, e introducimos dos electrodos inertes de grafito conectados a los respectivos polos de un generador de corriente continua, los iones negativos, cloruro, llamados por ello aniones, serán atraídos y emigrarán hacia el electrodo positivo o ánodo, mientras que los iones positivos de sodio, llamados cationes, emigrarán hacia el electrodo negativo o cátodo. Si el voltaje entre ambos electrodos es suficiente, los iones positivos de sodio toman electrones del cátodo, con lo que se neutralizan y se depositan en forma de sodio metálico.

Al mismo tiempo, los iones negativos, cloruro, ceden electrones al ánodo, con lo que se quedan neutros y se unen por parejas, desprendiéndose en forma de cloruro gaseoso. Según esto, la reacción global que ocurre en la cuba electrolítica es que los iones cloruro y los iones sodio del cloruro sódico fundido se transforman en los elementos cloro y sodio. ¿No es esto la descomposición del cloruro sódico en sus elementos? Justamente la reacción que se produce en la electrolisis es la inversa de la reacción que tiene lugar espontáneamente en la naturaleza.

Esto es que el cloruro gaseoso reacciona de forma espontánea y enérgica con el sodio metálico para formar cloruro sódico. En esta reacción, la energía libre que se libera es nada menos que 384 kilojulios por mol. Por ello, para hacer que la reacción ocurra en el sentido contrario, como sucede en la electrolisis, hay que gastar una energía eléctrica algo superior a la cifra anterior para vencer a la energía química que se opone a este proceso.

Y volviendo a la electrolisis del cloruro sódico fundido, ¿podríamos sacar de este ejemplo algunas conclusiones generales para que nos quedara bien claro este proceso? Sí, como puede verse en este ejemplo y ocurre siempre, en todo proceso electrolítico, en el ánodo se arrancan electrones a los iones, es decir, se produce una reacción de oxidación, mientras que en el cátodo se ceden electrones a los iones, esto es, se realiza una reacción de reducción. Como es lógico, en ambos procesos interviene el mismo número de electrones que se ceden o se toman del correspondiente electrodo. El generador que produce la corriente eléctrica actúa como una

especie de bomba que fuerza a circular a los electrones, arrancándoselos en el ánodo a los iones negativos para pasárselos a los iones positivos en el cátodo.

La electrolisis de sales fundidas tiene una gran importancia industrial, ya que es el método utilizado para la obtención de numerosos metales. Si, por ejemplo, el sodio, potasio, magnesio, calcio, etcétera, se obtienen industrialmente por electrolisis de sus cloruros fundidos y el aluminio se obtiene también por electrolisis de una mezcla fundida de óxido de aluminio con cloruros de aluminio de sodio y de calcio. Me imagino que la electrolisis de sales fundidas debe ser un proceso muy costoso por el consumo de energía para mantener las cubas electrolíticas a temperaturas elevadas.

¿Por qué no se obtienen los metales por electrolisis de sus sales disueltas en agua? Efectivamente, mantener las sales fundidas a temperaturas que varían entre los 500 y 1000 grados centígrados supone no sólo un gran consumo de energía, sino que además muchas complicaciones de manejo de las cubas electrolíticas a estas elevadas temperaturas. Pero, como veremos ahora, los metales mucho más activos que el hidrógeno no se pueden obtener por electrolisis de sus sales en disolución acuosa. La electrolisis en disolución acuosa es más complicada que la de sales fundidas, pues además de los iones de la sal disuelta están presentes los iones positivos de hidrógeno y los iones negativos hidróxidos procedentes de la disociación del agua y que pueden descargarse en lugar de los iones propios de la sal.

El que ocurra uno u otro caso depende de los potenciales normales de las correspondientes iones y de sus respectivas concentraciones. Así, por ejemplo, en la electrolisis de una disolución acuosa de cloruro sódico, en el ánodo se desprenden principalmente cloro, como ocurriría en el caso de la sal fundida, pero en el cátodo no se deposita sodio, para lo cual se requeriría un potencial elevado de 2,7 voltios, sino que se desprende hidrógeno, puesto que los iones hidrógeno positivos procedentes del agua requieren un potencial mucho menor para su neutralización. De esta forma, al electrolizar una disolución acuosa de cloruro sódico se desprenden hidrógeno y cloro, con lo que la disolución se va enriqueciendo en iones hidróxido, o H^- , y sodio, es decir, en hidróxido sódico, siendo por ello esta electrolisis un importante proceso industrial para la fabricación de estos tres productos, hidrógeno, cloro y, sobre todo, hidróxido sódico.

Cuando se electroliza una disolución acuosa de ácido sulfúrico o de sulfato o nitrato sódicos, se desprende hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo, puesto que se requiere un potencial muy elevado para arrancar electrones a los iones sulfato o nitrato, por lo que se descargan los iones hidrógeno y los iones hidróxido procedentes de la disociación del agua. En este caso, lo que ocurre, por lo tanto, es simplemente la electrolisis del agua. Por último, en las disoluciones acuosas de sales de metales menos activos que el hidrógeno, como por ejemplo el cobre, la plata, el oro, etc., en el polo negativo o cátodo de la cuba electrolítica se deposita el correspondiente metal, puesto que para ello se requiere menor potencial electrolítico que para que se desprenda hidrógeno.

Hasta ahora nos has hablado de las sustancias que se depositan o se desprenden en los electrodos de una cuba electrolítica, pero ¿qué pasa con las cantidades de sustancia que se depositan? Por ejemplo, si circula una misma corriente eléctrica por dos cubas, una con disolución de cloruro de cobre y otra con disolución de nitrato de plata, ¿y se depositará en el cátodo la misma cantidad de cobre que de plata? Esta pregunta es muy interesante. Precisamente es la misma que se hizo Michael Faraday, uno de los grandes científicos del siglo XIX, y a la que dedicó muchas horas de experimentación hasta que llegó a establecer las relaciones entre la cantidad de electricidad que pasa por una cuba electrolítica y la cantidad de productos liberados en los electrodos, que en su honor se conocen como las dos leyes de Faraday. Faraday, como sabemos, es uno de los grandes hombres autodidactas de la historia de la ciencia.

Nació en el año 1791 en un pueblecito inglés y recibió muy poca educación básica. Su padre era herrero y ya a los 11 años, el pequeño Faraday estaba ya aprendiendo el oficio de encuadernador. Sin embargo, este oficio le permitió la lectura de muchos libros que tenía que encuadernar, lo que le creó una gran inquietud por los conocimientos científicos, hasta llevarle a escuchar las conferencias del famoso científico inglés Sir Humphrey Davy, con el que entró a su servicio.

Primero como simple criado y después ya como secretario. El interés de Faraday por la física y por la química fue aumentando con el contacto con el científico Davy, hasta llegar a presentar en 1822 sus primeros trabajos propios en el Royal Institute de Londres, donde trabajaba Davy. Tres años después fue designado director del laboratorio de dicha institución y posteriormente, en el año 1833, profesor de química, puesto que conservó ya hasta su muerte.

La gran inquietud de Faraday por los temas científicos le llevó a trabajar en diversos campos. Así fue el primero que consiguió licuar el cloro, el dióxido de carbono y otros gases. Asimismo, descubrió la inducción electromagnética, desarrolló el concepto de líneas de fuerza alrededor de un imán y creó el primer generador de corriente eléctrica alterna.

Otro de sus interesantes descubrimientos fue la desviación del plano de vibración de la luz por un electroimán, base de la teoría electromagnética de la luz. Pero sus trabajos más importantes fueron los estudios cuantitativos sobre la electrolisis, que le llevaron a enunciar sus dos famosas leyes. La primera dice que el peso o, mejor dicho, la masa de una sustancia depositada por electrolisis es proporcional a la intensidad de la corriente y, al mismo tiempo que esta circula, es decir, a la cantidad de electricidad que pasa por la cuba electrolítica.

La segunda ley dice que la masa de una sustancia depositada o desprendida por electrolisis es proporcional al peso equivalente de dicha sustancia o bien a su equivalente gramo. La primera ley de Faraday es completamente lógica y racional. Cuanto mayor sea la intensidad de la corriente o el tiempo que circula, esto es, cuanto mayor sea la cantidad de electricidad, es natural que se electrolice mayor cantidad de sustancia.

En cambio, la segunda ley no era fácil de comprender, sobre todo cuando Faraday enunció sus

leyes en el año 1832, mucho antes de que se conociese la naturaleza electrolítica de la electricidad y ni siquiera la disociación iónica de los electrolitos. La cantidad de electricidad necesaria para liberar un equivalente gramo de cualquier sustancia la determinó primero Faraday y después se ha confirmado con numerosos experimentos, resultando ser 96.500 coulombios, lo que recibe el nombre de Faraday o más correctamente constante de Faraday y su valor preciso es 96.485 coulombios por equivalente. Sí, ahora ya veo claro que al pasar una misma corriente eléctrica por dos cubas con disoluciones de sales cúpricas y de plata no se depositará la misma cantidad de cobre que de plata.

Efectivamente así es, puesto que los equivalentes gramos de los iones cúpricos Cu^{2+} positivo y de los iones de plata Ag^{+} positivo son muy diferentes. En el primero será el equivalente es igual a mol de Cu^{2+} positivo partido por dos, es decir, 63,54 gramos partido por dos, que es igual a 31,77 gramos. Mientras que en el segundo el equivalente será igual a mol de Ag^{+} positivo partido por uno, o sea, 107,87 gramos partido por uno, lo que es igual a 107,87 gramos.

Por lo tanto, al pasar un Faraday de electricidad, esto es 96.500 coulombios, en la primera cuba se depositarán 31,77 gramos de cobre, mientras que en la segunda se depositarán 107,87 gramos de plata, esto es, se depositarán aproximadamente unas 3,4 veces más plata que cobre. Y ya para terminar la charla de esta noche, ¿nos podrías comentar algunas de las aplicaciones industriales de la electrolisis? Bueno, además de las aplicaciones industriales de la electrolisis para obtener muchos metales, así como una variada gama de productos químicos mediante la oxidación anódica o la reducción catódica, su utilización industrial es también muy importante para realizar depósitos electrolíticos de muchos metales. Estos depósitos se realizan con dos fines principales, o bien para la purificación o refinado electrolítico de metales, o bien para recubrir objetos o piezas metálicas con una fina capa de un metal más noble como níquel, cromo, plata, oro, etcétera, que lo protege de la corrosión a la vez que le da un aspecto mucho más atractivo.

Son varios los metales que se refinan electrolíticamente, como el cobre, el aluminio, hierro, etcétera, para lo cual el metal impuro se utiliza como electrodo positivo o ánodo de una cuba electrolítica, que contiene una disolución de iones del metal que se va a purificar. Como electrodo negativo o cátodo, se utiliza una pequeña barra del metal muy puro y sobre ella se va depositando metal altamente purificado gracias a un cuidadoso ajuste del voltaje, que evita el depósito de impurezas de otros metales. Para la realización de depósitos electrolíticos como niquelado, cromado, plateado, etcétera, el objeto a recubrir se coloca como cátodo, electrodo negativo, en una cuba electrolítica, en la que el ánodo es del metal que se quiere depositar y el electrolito una disolución de una de sus sales.

Controlando bien el proceso electrolítico, se pueden conseguir depósitos de espesor uniforme, adherente, brillantes y duraderos, que tienen una extensa aplicación comercial. Pues hoy ya no tenemos tiempo para más, volveremos a encontrarnos de nuevo para hablar del examen final. Muchas gracias María José Morcillo y buenas noches.

Buenas noches. Y hasta aquí la programación de la UNED, les esperamos de nuevo el próximo sábado a partir de las 7 de la tarde, 6 en la Comunidad Canaria. Como siempre les agradecemos su compañía, que pasen una feliz semana.

Subtítulos realizados por la comunidad de Amara.org