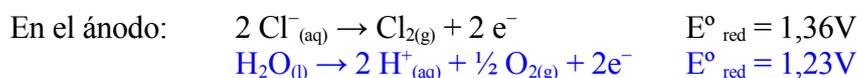


Problema730: Explica qué crees que sucederá en las electrólisis de los siguientes sistemas, en los que hay varios cationes y aniones que se pueden descargar:

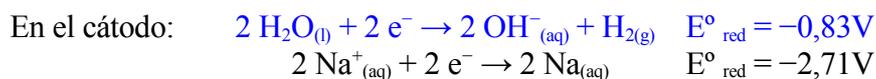
- una disolución de NaCl muy diluida
- una disolución de NaCl muy concentrada.

Si la disolución de cloruro de sodio NaCl es **diluida**, los productos de la electrólisis son dihidrógeno y dióxígeno. En el ánodo se puede oxidar el Cl^- a Cl_2 o el H_2O a O_2 . En el cátodo se reducirá el Na^+ a Na o el H_2O a H_2 . El producto que se obtenga depende de los potenciales de reducción de cada semirreacción.

Las semirreacciones son:



En el ánodo se producirá O_2 , el Cl_2 es más oxidante que el O_2 , lo vemos porque tiene un potencial de reducción mayor. Si se produjera Cl_2 oxidaría el agua a O_2 . Por tanto en el ánodo se producirá la semirreacción de menor potencial de reducción.



En el cátodo se producirá H_2 , el Na es más reductor que el H_2O , está por debajo del agua en la tabla de potenciales. Si se produjera Na reduciría el agua a H_2 . Por tanto en el cátodo se producirá la semirreacción de mayor potencial de reducción.

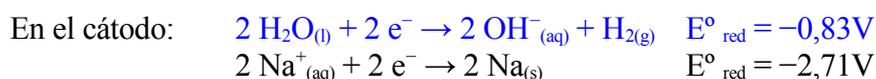
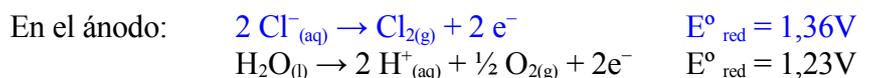
El proceso global es:



$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{red}} (\text{cátodo}) - E^\circ_{\text{red}} (\text{ánodo}) = -0,83\text{V} - 1,23\text{V} = -2,06\text{V}$$

En este caso, ni el ion Na^+ ni el ion Cl^- intervienen en las semirreacciones. únicamente favorecen la conducción eléctrica de la disolución. La disolución sigue neutra, ya que en el proceso global no hay formación de iones H^+ o OH^- .

Pero la electrólisis de una disolución **concentrada** de cloruro de sodio da dihidrógeno y dicloro. Las semirreacciones son:



En el ánodo debería producirse O_2 y no Cl_2 , pero como los potenciales son muy parecidos y como se necesita un sobrepotencial para realizar la electrólisis, al ser alta la concentración de Cl^- se produce Cl_2 y no O_2 .

El proceso global es:



$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{red}} (\text{cátodo}) - E^{\circ}_{\text{red}} (\text{ánodo}) = -0,83V - 1,36V = -2,19V$$

Podemos deducir dos cosas:

1. El ion Na^+ no experimenta ningún cambio, es decir, se comporta como un ion espectador.
2. La disolución queda básica como consecuencia de la formación de los iones OH^- .