

**TEMA 7: ELECTROQUÍMICA.****ÍNDICE:**

TEMA 7: ELECTROQUÍMICA.....	1
1.- CONCEPTO DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.....	2
1.1.- REGLAS DE ASIGNACIÓN DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN.....	3
2.- AJUSTE DE REACCIONES REDOX. CONCEPTO DE SEMIRREACCIÓN.....	3
2.1.- MÉTODO DE VARIACIÓN DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN.....	4
2.2.- MÉTODO DEL IÓN-ELECTRÓN.....	4
2.2.a.- En medio ácido.....	5
2.2.b.- En medio básico.....	5
3.- VALORACIONES REDOX.....	6
4.- ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.....	7
5.- CELDAS GALVÁNICAS.....	8
6.- REPRESENTACIÓN DE PILAS. ....	9
7.- TIPOS DE ELECTRODOS.....	10
7.1. Electrodo metal-ión metálico.....	10
7.2. Electrodo redox.....	10
7.3. Electrodo de gas.....	11
8.- POTENCIALES NORMALES DE ELECTRODO.....	11
9.- CÁLCULO DE LA F.E.M. NORMAL, $E_0$ , DE UNA PILA.....	13
10.- RELACIÓN ENTRE LA F.E.M. Y $\Delta G$ DE LA REACCIÓN.....	14
11.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN EN LA F.E.M. DE LA PILA.....	15
12.- CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE UNA ECUACIÓN REDOX.....	15
13.- PREDICCIÓN DE LA ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO REDOX EMPLEANDO LOS VALORES TABULADOS DE LOS POTENCIALES NORMALES.....	16
14.- CELDAS ELECTROLÍTICAS.....	17
14.1.- NATURALEZA DE LOS PRODUCTOS DE LA ELECTRÓLISIS.....	18
a) Sales fundidas.....	18
b) Disoluciones acuosas de ácidos, bases y sales.....	19
15.- ASPECTOS CUANTITATIVOS DE LA ELECTRÓLISIS.....	21
16.- APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA ELECTRÓLISIS.....	22
16.1.- RECUBRIMIENTOS METÁLICOS.....	22
16.2.- PURIFICACIÓN ELECTROLÍTICA DEL COBRE.....	22

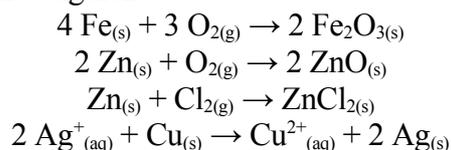
Vistas ya, en el Tema 6, las reacciones de transferencia de protones, vamos a estudiar ahora reacciones que implican una transferencia de electrones. No será tan sencillo averiguar cuál es la sustancia que cede o gana electrones, como averiguar en las reacciones ácido-base cuál es el ácido y cuál es la base.

La transferencia de electrones puede llevarse a cabo de manera directa e indirecta. En este segundo caso veremos como se puede transformar energía química en eléctrica, mediante dispositivos denominados pilas, en reacciones en las que  $\Delta G < 0$ . O proceso inverso, la utilización de energía eléctrica para llevar a cabo reacciones químicas en las que  $\Delta G > 0$ , nos llevará al estudio de la electrolisis.

## 1.- CONCEPTO DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.

Antiguamente la unión de una sustancia con el oxígeno se denominó oxidación, y la merma de oxígeno en un compuesto se denominó reducción. Actualmente el conocimiento de la naturaleza electrónica del átomo permite extender el concepto de oxidación-reducción a uno amplio conjunto de reacciones en las que no participa el oxígeno.

Consideremos las reacciones siguientes:



Todas ellas tienen en común que algunos átomos ceden electrones y que otros los ganan. Es decir, tiene lugar una transferencia de electrones de unos átomos a otros.

El concepto de oxidación va unido al concepto de reducción, ya que un átomo no puede perder electrones si no hay quien los gane, y viceversa. De este modo podemos definir **oxidación** como el **proceso en el que un átomo cede electrones** y **reducción** como el **proceso en el que un átomo gana electrones**.

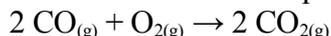
**EJERCICIO 1:** Distingue en las reacciones anteriores los átomos que se oxidan y los que se reducen.

Llamaremos agente **oxidante**, u oxidante, a la sustancia que provoca la oxidación de otra. Esto supone que le extrae electrones, y por lo tanto gana electrones y se reduce. El oxidante se reduce.

Llamaremos agente **reductor**, o reductor, a la sustancia que provoca la reducción de otra. Para esto tendrá que proporcionarle o cederle electrones, por lo que perderá dichos electrones y se oxidará. El reductor se oxida.

OXIDANTES	REDUCTORES
Halógenos: F <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> Oxígeno: O <sub>2</sub> Oxoaniones: NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> ,...	Metales alcalinos y alcalinotérreos: Li, Na,... Mg, Ca,... Metales: Zn, Fe, Sn, Al Oxoaniones: C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ,... No metales: H <sub>2</sub> , C...

Hay reacciones en las que no hay una transferencia real de electrones y sin embargo pueden considerarse como reacciones de oxidación-reducción. Como por ejemplo en la reacción



no se ve la transferencia de electrones ya que los compuestos que intervienen son covalentes. Sin embargo en el enlace covalente puede haber transferencia parcial de electrones del enlace hacia el átomo más electronegativo dando un carácter polar a dicho enlace. Por lo tanto cada átomo de un compuesto se puede caracterizar por un estado de carga, real en los compuestos iónicos y ficticia en los compuestos covalentes. El número que indica dicho estado de carga se denomina número de oxidación del elemento en dicho compuesto. El concepto de número de oxidación se deduce únicamente a partir de la fórmula empírica del compuesto y no depende de la estructura y tipo de enlace del mismo.

El **número de oxidación** nos da idea de los electrones que se ponen en juego en una reacción, es por lo tanto un concepto que nos facilita la comprensión de las reacciones redox; es simplemente un concepto útil aunque no se ajuste a la distribución real de carga de los compuestos.

El número de oxidación será positivo cuando un elemento pierda electrones o los comparta con un elemento más electronegativo, y será negativo cuando capte electrones o los comparta con un elemento más electropositivo. Para asignar el número de oxidación a cada elemento en los compuestos que participan en una reacción redox se deben seguir una serie de reglas como las siguientes:

### 1.1.- REGLAS DE ASIGNACIÓN DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN.

1.- El número de oxidación de todo elemento, en cualquiera estado alotrópico, en estado libre es cero. Fe, Cl<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>, P<sub>4</sub>(rojo), P<sub>4</sub>(blanco), C(diamante), C(grafito), etc.

2.- En los iones monoatómicos el número de oxidación coincide con la carga real. Los números de oxidación de los iones S<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, son -2, -1, +1, y +2, respectivamente.

3.- El número de oxidación del hidrógeno en sus compuestos con los metales es -1, y en sus combinaciones con no metales es +1.

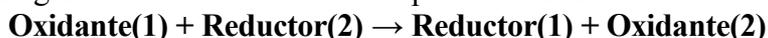
4.- El número de oxidación del oxígeno es -2 en todos sus compuestos, excepto en los peróxidos donde es -1, y con el flúor que es +2.

5.- La suma algebraica de los número de oxidación de todos los átomos de una especie química poliatómica debe ser igual a la carga neta de la misma. En el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el hierro debe ser +3, en el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> el azufre debe ser +6, en el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> el nitrógeno debe ser -3.

6.- En los compuestos entre no metales, en los que no intervengan ni el hidrógeno ni el oxígeno, al elemento más electronegativo se le asigna el número de oxidación que presenta más frecuentemente. En el CCl<sub>4</sub> si el Cl es -1 el C será +4; en el As<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> si el Se es -2 el As será +5.

En base al concepto de número de oxidación se puede definir una **reacción de oxidación-reducción o reacción redox** como aquella en la que tiene lugar un cambio en los números de oxidación de algunos átomos de las sustancias que intervienen en la reacción.

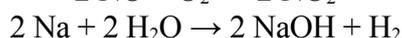
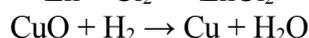
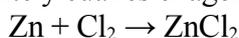
De una manera general una reacción redox se puede escribir:



Esto pone de manifiesto, de manera análoga a las reacciones ácido-base, el hecho de que dichas reacciones sólo ocurren cuando se ponen en contacto pares oxidante/reductor. Posteriormente estudiaremos la manera de medir la tendencia a que la reacción se produzca en un sentido o en otro, es decir, la tendencia de una sustancia a perder o ganar electrones frente a otra.

**EJERCICIO 2:** Determina el número de oxidación de los elementos que forman las siguientes sustancias: H<sub>2</sub>O, HCl, NaCl, ZnCl<sub>2</sub>, ZnO, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S, S<sup>2-</sup>, KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, VO<sup>3+</sup>, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, LiH, ICl<sub>5</sub>, NF<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.

**EJERCICIO 3:** ¿Cuál es el agente oxidante y cuál es el agente reductor en las siguientes reacciones?



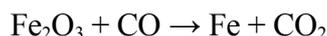
## 2.- AJUSTE DE REACCIONES REDOX. CONCEPTO DE SEMIRREACCIÓN.

Las ecuaciones redox más sencillas pueden ajustarse por simple tanteo. Sin embargo, muchas reacciones redox son demasiado complejas para ajustarlas de este modo. Conviene emplear algún método que permita el acoplamiento con relativa facilidad. Estudiaremos el método de variación del número de oxidación y el método del ión-electrón.

El hecho de que en una reacción redox el número de electrones cedidos por el agente reductor debe ser igual al número de electrones ganados por el agente oxidante puede emplearse como un método útil para ajustar este tipo de reacciones.

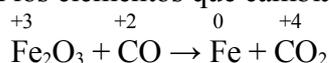
### 2.1.- MÉTODO DE VARIACIÓN DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN.

En este método el acoplamiento de una reacción se realiza comparando el aumento del número de oxidación experimentado por el átomo que se oxida con la merma sufrida por el átomo que se reduce. Ajustemos la ecuación:

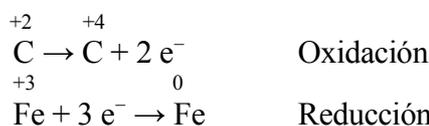


seguiremos los siguientes pasos:

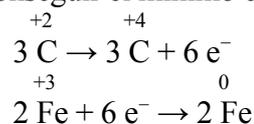
Observamos en la ecuación los elementos que cambian su número de oxidación:



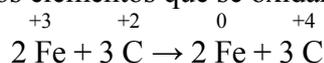
1) Se escriben las semirreacciones de oxidación y reducción con los átomos o iones monoatómicos que cambian de N.O.



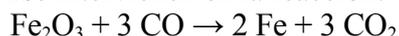
2) Se igualan los electrones que intervienen en ambas semirreacciones. Se multiplica cada una de ellas por el número que permita conseguir el mínimo común múltiplo de los  $\text{e}^-$  intercambiados.



3) Se suman ambas semirreacciones, eliminándose los electrones y obteniéndose una reacción global en la que intervienen los elementos que se oxidan y reducen con los coeficientes ya ajustados:



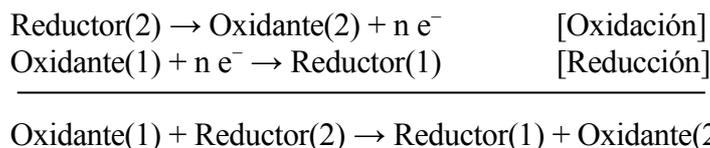
4) Se pasan los coeficientes a la reacción inicial y se terminan de ajustar por tanteo las sustancias que sin oxidarse ni reducirse intervienen en la reacción:



### 2.2.- MÉTODO DEL IÓN-ELECTRÓN.

Es el método que más se adapta a los procesos que transcurren en disolución acuosa, donde es frecuente encontrar especies en forma iónica.

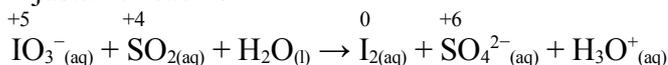
Las etapas de este método dependen de que la reacción tenga lugar en medio ácido o en medio básico. En cualquiera caso es útil desglosar el proceso global en dos semirreacciones, una correspondiente a la oxidación y otra a la reducción, es decir:



Después veremos que estas semirreacciones pueden tener lugar realmente en las pilas galvánicas y en las cubas electrolíticas.

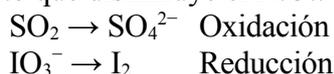
**2.2.a.- En medio ácido.**

Ajustar la reacción

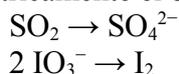


De la observación de los números de oxidación se deduce que el  $\text{IO}_3^-$  es el oxidante y el  $\text{SO}_2$  es el reductor. La presencia de  $\text{H}_3\text{O}^+$  indica que la reacción tiene lugar en medio ácido. Para proceder al ajuste seguiremos las siguientes reglas:

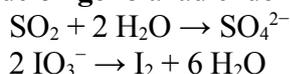
1) Escribir las **semirreacciones**, sin ajustar, de oxidación para el elemento que aumenta el N.O. y de reducción para el elemento que disminuye el N.O.:



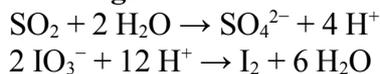
2) Ajustar estequiometricamente el **elemento** reducido u oxidado en cada semirreacción:



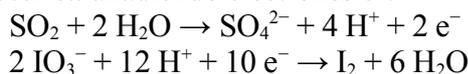
3) Ajustar los átomos de **oxígeno** añadiendo moléculas de agua:



4) Ajustar los átomos de **hidrógeno** añadiendo iones  $\text{H}^+$  (procedentes del medio ácido):

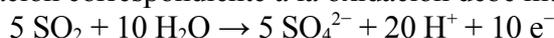


5) Ajustar la **carga eléctrica** añadiendo electrones  $\text{e}^-$ :

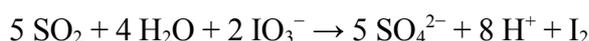
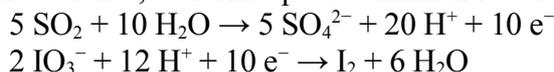


6) **Se igualan los electrones** intercambiados en ambas semirreacciones.

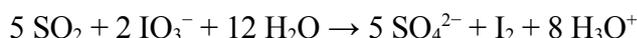
Ya que se ceden dos electrones en la reacción de oxidación y se requieren diez electrones en la reacción de reducción, la ecuación correspondiente a la oxidación debe multiplicarse por cinco:



7) Se **suman** las semirreacciones, de forma que se eliminen los electrones.



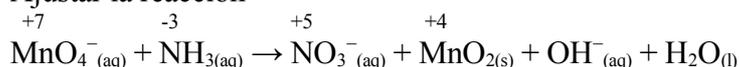
Puesto que es más adecuado escribir  $\text{H}_3\text{O}^+$  que  $\text{H}^+$ , basta añadir 8  $\text{H}_2\text{O}$  a ambos lados de la ecuación:



La ecuación anterior corresponde a la reacción iónica ajustada; para obtener la ecuación completa basta añadir las especies inertes y tener en cuenta que se debe conservar la neutralidad eléctrica.

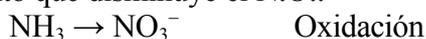
**2.2.b.- En medio básico.**

Ajustar la reacción



De la observación de los números de oxidación se deduce que el  $\text{MnO}_4^-$  es el oxidante y el  $\text{NH}_3$  el reductor. La presencia de  $\text{OH}^-$  indica que la reacción tiene lugar en medio básico. Para ajustarla seguiremos las siguientes reglas:

1) Escribir las **semirreacciones**, sin ajustar, de oxidación para el elemento que aumenta el N.O. y de reducción para el elemento que disminuye el N.O.:



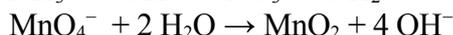
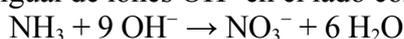


2) Ajustar estequiometricamente el **elemento** reducido u oxidado en cada semirreacción. (En este caso no hace falta)

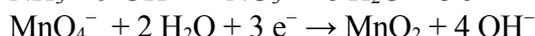
3) Ajustar los átomos de **oxígeno** añadiendo iones  $\text{OH}^-$  (procedentes del medio básico):



4) Ajustar los átomos de **hidrógeno** añadiendo una molécula de agua  $\text{H}_2\text{O}$  por cada hidrógeno necesario. Añadir un número igual de iones  $\text{OH}^-$  en el lado contrario.



5) Ajustar las **cargas eléctricas** añadiendo electrones  $e^-$ :

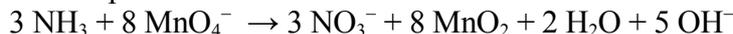


6) **Se igualan los electrones** intercambiados en ambas semirreacciones.

Para ello hace falta multiplicar por tres la primera semirreacción y por ocho la segunda:



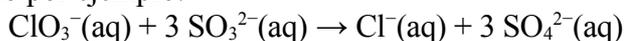
7) **Sumar** las semirreacciones para eliminar los electrones:



La ecuación anterior corresponde a la ecuación iónica; para obtener la ecuación completa basta añadir las especies inertes y tener en cuenta que se debe conservar la neutralidad eléctrica.

En cuanto a las semirreacciones redox hay dos puntos importantes que deben tener en cuenta:

1º) El hecho de que toda reacción redox pueda escribirse como un par de semirreacciones no implica que estas representen necesariamente el mecanismo por el cual tiene lugar la reacción. Hay reacciones redox que tienen lugar por transferencia de átomos de oxígeno en lugar de transferencia de electrones libres. Como por ejemplo:



2º) El estado del electrón en la semirreacción no está bien definido. Se conocen electrones hidratados en estado libre, pero son altamente reactivos y de corta vida, y no es este estado lo que está implicado en el símbolo  $e^-$ . Esta incertidumbre sobre el estado del electrón hace poco significativo todo cálculo energético en una semirreacción.

**EJERCICIO 4:** Ajusta las siguientes reacciones redox:



### 3.- VALORACIONES REDOX.

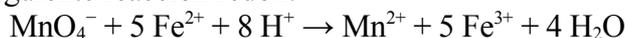
Una aplicación muy útil de las reacciones redox es la valoración o determinación de la concentración de una disolución a partir de otra disolución de un oxidante o reductor de concentración conocida.

El punto de equivalencia se pone de manifiesto generalmente por el cambio de color que presenta la forma oxidada y reducida de uno de los reactivos.

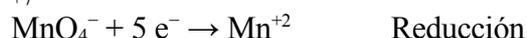
Para llevar a cabo una valoración de este tipo es conveniente ajustar primero la reacción y proceder como en cualquier valoración ácido-base.

En una valoración redox el número de electrones que cede el reductor es igual al número de electrones que gana el oxidante.

Consideremos la siguiente reacción redox:



Para determinar la concentración desconocida de  $\text{Fe}^{2+}$ , mediante una valoración con una disolución de  $\text{MnO}_4^-$  de concentración conocida, se toma un volumen determinado  $V(\text{Fe}^{2+})$  de la disolución que contiene el  $\text{Fe}^{2+}$  que se introduce en un matraz Erlenmeyer y se va añadiendo la disolución de  $\text{MnO}_4^-$  desde la bureta hasta alcanzar el punto final. Este se visualiza fácilmente debido a la gran diferencia de color entre los iones  $\text{Mn}^{2+}$  (incoloro) y  $\text{MnO}_4^-$  (violeta). Una gota en exceso de disolución valorante comunica un color violáceo. Supongamos que el punto final se alcanza cuando se consume un volumen  $V(\text{MnO}_4^-)$ .



En el punto final debe verificarse que:

nº de electrones x nº moles de oxidante = nº de electrones x nº moles de reductor

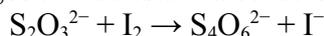
$$n \cdot M_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} = m \cdot M_{\text{red}} \cdot V_{\text{red}}$$

$$5 \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot V(\text{MnO}_4^-) = 1 \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot V(\text{Fe}^{2+})$$

$$\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot V(\text{MnO}_4^-)}{1} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot V(\text{Fe}^{2+})}{5}$$

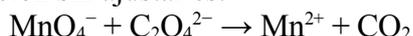
Tomando como referencia la ecuación ajustada el número de moles de oxidante entre su coeficiente es igual al número de moles de reductor entre su coeficiente.

**EJERCICIO 5:** Cuando  $25,00\text{cm}^3$  de una disolución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  se valoran con una disolución  $0,051\text{M}$  de  $\text{I}_2$ , se necesitan  $22,63\text{cm}^3$  de esta. La ecuación sin ajustar para esta reacción es:



Ajusta la reacción y calcula la concentración de la disolución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

**EJERCICIO 6:** Calcula la concentración de una disolución de oxalato de potasio,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , si se necesitan  $35,16\text{cm}^3$  de la misma para alcanzar el punto final con  $46,72\text{cm}^3$  de una disolución ácida  $0,0617\text{M}$  de  $\text{KMnO}_4$ . La reacción sin ajustar es:



#### 4.- ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.

Según lo considerado en el Tema 4, las reacciones químicas son espontáneas cuando la variación de energía libre de Gibbs es menor que cero, y a medida que la reacción transcurre su  $\Delta G$  se va aproximando a cero, que alcanza en el momento del equilibrio.

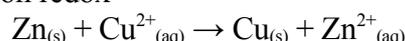
Esta consideración se aplica a los procesos de oxidación-reducción de forma que algunos de ellos se producen espontáneamente y otros no se producen:

$\Delta G < 0$  proceso redox espontáneo: Tiene aplicación en las celdas galvánicas o pilas que permiten obtener corriente eléctrica a partir de una reacción. En este caso  $\Delta G = W$  eléctrico.

$\Delta G > 0$  proceso redox no espontáneo: Estas reacciones tienen lugar en las celdas electrolíticas, donde el paso de la corriente permite producir dichas reacciones.

### 5.- CELDAS GALVÁNICAS.

Si sumergimos una lámina de Zn en una disolución que contenga iones  $\text{Cu}^{2+}$ , tal como indica la fig.1, tiene lugar la siguiente reacción redox



en la que la transferencia de electrones transcurre de manera directa desde el Zn a los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . Como no hay flujo neto de carga en una determinada dirección de la reacción anterior no se puede obtener una corriente eléctrica.

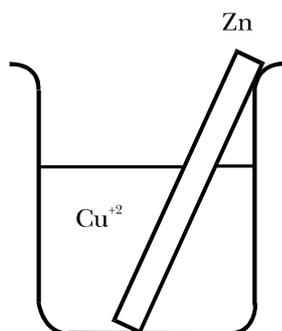


fig.1

Sin embargo existe un camino para llevar a cabo la misma reacción convirtiendo la transferencia de electrones en una corriente eléctrica aprovechable. Esto puede llevarse a cabo mediante la utilización de los dispositivos de las figuras 2 y 3.

Analicemos primero el dispositivo de la fig. 2. A la izquierda hay una disolución de  $\text{ZnSO}_4$  1M en la que se sumerge una lámina de Zn. Esta combinación metal-disolución se denomina electrodo. A la derecha hay otro electrodo formado por una disolución de  $\text{CuSO}_4$  1M y una lámina de Cu.

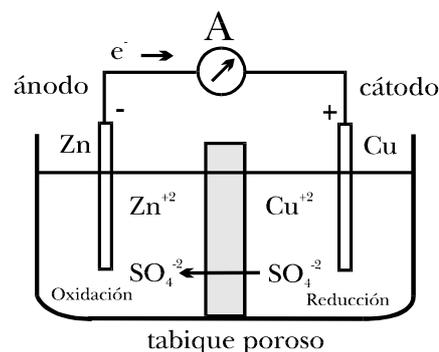
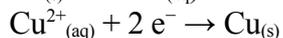
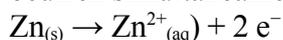
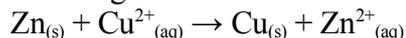


fig. 2 Pila Daniell con tabique poroso

de Cu. Ambas disoluciones están separadas por un tabique poroso. Si se unen las láminas de Zn y Cu mediante un hilo conductor, el amperímetro A señala el paso de electrones de la lámina de Zn a la lámina de Cu, es decir, hay una circulación de corriente eléctrica a través del conductor exterior. Esto puede explicarse fácilmente si se admite que en los dos electrodos ocurren simultáneamente las semirreacciones:



Siendo la reacción global la suma de ambas:



En el electrodo de Zn tiene lugar una oxidación y en el electrodo de Cu una reducción. Los electrones puestos en juego no se transfieren directamente del Zn al  $\text{Cu}^{2+}$ , sino que lo hacen a través del hilo conductor dando lugar a una corriente eléctrica.

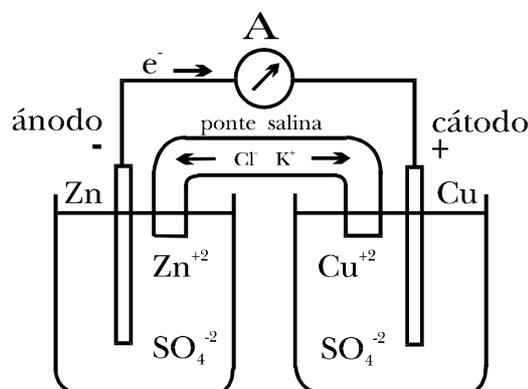


fig. 3 Pila Daniell con puente salino

¿Qué papel desempeña el tabique poroso? La función del mismo es doble. Por una parte impide la mezcla de ambas disoluciones, evitando así que la transferencia de electrones tenga lugar de manera directa. Por otra parte mantiene la neutralidad eléctrica. La oxidación del electrodo de Zn produce un aumento de la concentración de iones  $\text{Zn}^{2+}$ , con el cual la disolución de la izquierda queda cargada positivamente y se crea un campo eléctrico, el sentido del mismo va de la disolución a la lámina de Zn, frenando la tendencia a que pasen nuevos iones  $\text{Zn}^{2+}$  a la disolución. Por el contrario, en el electrodo de Cu ocurre lo contrario, ya que al disminuir la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$  la disolución queda cargada negativamente y se crea un campo eléctrico, de sentido de la lámina de Cu a la disolución, lo cual se opone a que nuevos iones  $\text{Cu}^{2+}$  se depositen sobre la lámina de Cu. Los efectos anteriores se anulan si el anión de las sales (en este caso el sulfato) puede circular a través del tabique poroso desde la disolución de  $\text{Cu}^{2+}$  a la disolución de  $\text{Zn}^{2+}$ , de forma que ambas permanezcan eléctricamente neutras.

En el dispositivo de la fig. 3 las dos disoluciones están unidas por un puente salino, que contiene una disolución de un electrolito muy conductor, como por ejemplo, KCl o  $\text{NaNO}_3$ . En este caso son los iones de la sal del puente salino los que preservan la neutralidad eléctrica de ambas disoluciones. El catión de la sal se dirige hacia la disolución de iones  $\text{Cu}^{2+}$  y el anión hacia la disolución de iones  $\text{Zn}^{2+}$ , tal como se ve en la fig. 3.

Los dispositivos anteriores, que permiten la conversión de energía química en energía eléctrica, reciben el nombre de **pilas o celdas galvánicas**. La explicada en este apartado es la **pila Daniell**.

**El electrodo donde tiene lugar a semirreacción de oxidación recibe el nombre de ánodo** (del griego *ánodos*, camino ascendente) y se le asigna polaridad negativa. **El electrodo donde tiene lugar a semirreacción de reducción se denomina cátodo** (del griego *káthodos*, camino descendente) y se le asigna polaridad positiva. La polaridad de los electrodos se determina experimentalmente mediante un galvanómetro, que indica la dirección de flujo de los electrones. En una pila los electrones circulan del ánodo al cátodo (o del polo negativo al polo positivo) a través del hilo conductor del circuito externo.

Dicho flujo de electrones tiene lugar debido a que entre los electrodos de la pila se establece una diferencia de potencial eléctrico.

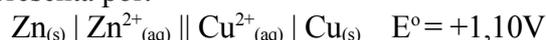
Se denomina **fuerza electromotriz** (f.e.m.) de la pila al valor máximo de esta diferencia de potencial cuando la intensidad de corriente es cero; se simboliza por  $E_{\text{pila}}$ .

Hay dos métodos para determinar el valor máximo de  $E_{\text{pila}}$ :

1. Utilizar un voltímetro de transistores. Este instrumento es un dispositivo que mide diferencias de potencial tomando una cantidad muy pequeña de corriente.
2. Utilizar un dispositivo potenciométrico.

## 6.- REPRESENTACIÓN DE PILAS.

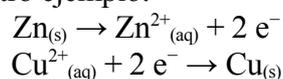
A efectos prácticos, en lugar de dibujar un diagrama completo de una pila es conveniente utilizar una notación simplificada, para especificar los procesos que tienen lugar en dicha pila. Por ejemplo, la pila Daniell se representa por:



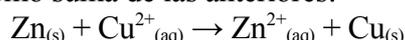
Veamos que convenios empleamos en esta notación:

1) Las líneas verticales simples indican una separación de fases. La doble línea vertical representa un tabique poroso o un puente salino.

2) El electrodo de la izquierda es el ánodo y por lo tanto la semirreacción asociada con él se escribe como una oxidación. El electrodo de la derecha es el cátodo y la semirreacción asociada con él se escribe como una reducción. En nuestro ejemplo:

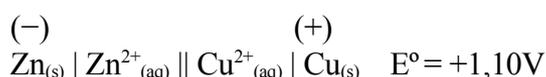


La reacción de la pila se obtiene como suma de las anteriores:

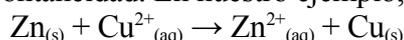


3) A la f.e.m. medida se le asigna el signo correspondiente a la polaridad real del electrodo situado a la derecha. El flujo de electrones a través del circuito externo va de izquierda a la derecha, por lo tanto, el electrodo de cobre es el positivo.

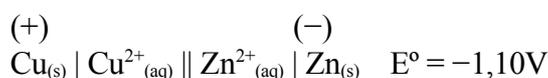
4) Si las concentraciones de  $\text{Zn}^{2+}$  y de  $\text{Cu}^{2+}$  corresponden a los estados normales (1M) se pone un superíndice a la  $E_{\text{pila}}$ , así  $E^{\circ}_{\text{pila}}$ . La polaridad del electrodo de Cu es (+) y por lo tanto la f.e.m. es +1,10V



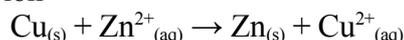
5) Si la f.e.m. de la pila es positiva significa que la reacción tiene lugar espontáneamente tal como está escrita. Veremos que este criterio de signos está íntimamente relacionado con el criterio termodinámico de espontaneidad. En nuestro ejemplo,  $E^{\circ}$  es positivo, luego la reacción espontánea es:



La notación



corresponde a la reacción



que no es espontánea.

El signo menos (-) de la f.e.m. indica que el flujo de electrones tiene lugar de forma espontánea de derecha a izquierda, es decir, del Zn al Cu contrariamente a como está escrita la reacción anterior.

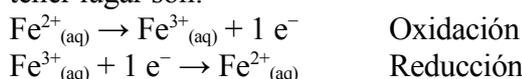
## 7.- TIPOS DE ELECTRODOS.

### 7.1. Electrodo metal-ión metálico.

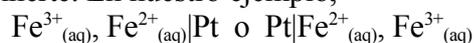
Son los electrodos formados por un metal sumergido en una disolución de sus iones. Los electrodos de la pila Daniell constituyen un ejemplo de este tipo.

### 7.2. Electrodo redox.

Están formados por un metal inerte, usualmente platino, el cual no sufre ningún cambio durante el proceso, ya que únicamente hace de transportador de electrones. Este metal se sumerge en una disolución en la que se encuentran iones del mismo elemento en diferentes estados de oxidación. Un ejemplo de este tipo de electrodos lo constituye el Pt sumergido en una disolución que contenga iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Las reacciones que pueden tener lugar son:



Cuando en una pila hay electrodo redox, las especies más reducidas se escriben junto al metal inerte. En nuestro ejemplo,



Si intervienen varias especies químicas, como por ejemplo en la semirreacción,

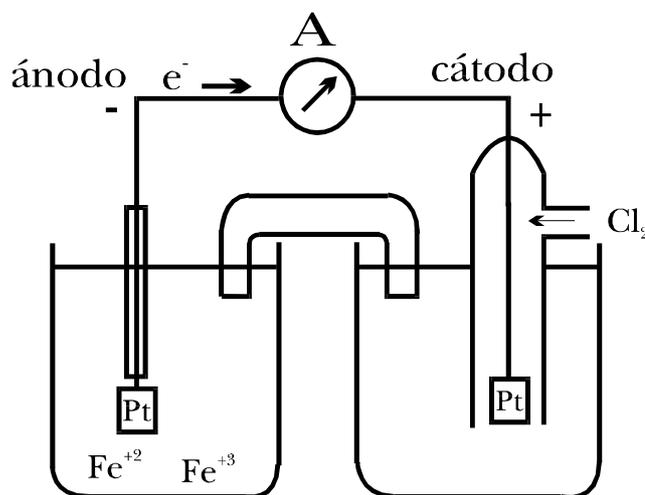


fig.4 Pila formada por un electrodo redox y un electrodo de gas.

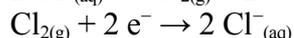
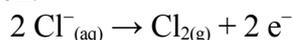


la notación correspondiente es:



### 7.3. Electrodos de gas.

Están formados por un metal inerte tal como Pt, en contacto con el gas y la disolución del anión correspondiente. El electrodo de cloro es un ejemplo de este tipo. Las reacciones que pueden tener lugar son:



la notación correspondiente es:



## 8.- POTENCIALES NORMALES DE ELECTRODO.

La f.e.m. medida en una pila puede considerarse formada por la diferencia de dos diferencias de potencial, correspondiente cada una de ellas a la diferencia de potencial entre el metal y la disolución (potencial de electrodo).

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

por estar el cátodo cargado positivamente y el ánodo negativamente.

El potencial del cátodo y el potencial del ánodo se denominan potenciales absolutos de electrodo. El potencial de electrodo depende de la naturaleza del metal, de la concentración de la disolución y de la temperatura, por tratarse el proceso de un equilibrio químico.

Es imposible medir el potencial absoluto de un electrodo; ello se debe al proceso mismo de medida, ya que el intento de llevarla a cabo a través de una interfase (metal-disolución) conlleva introducir una nueva interfase, como es el hilo terminal del voltímetro para cerrar el circuito, de suerte que lo que realmente se determina es la diferencia de las diferencias de potencial a través de por lo menos dos interfaces. Por lo tanto sólo podemos medir diferencias entre los potenciales de dos electrodos.

Para evitar esta dificultad se acuerda elegir un **electrodo de referencia** al que, de manera arbitraria, se le asigna el valor cero a su potencial de electrodo. De esta forma la f.e.m. de una pila, formada por un electrodo cualquiera y el de referencia, da el valor del potencial de aquel electrodo relativo al de referencia.

Se define el **potencial normal de electrodo, E°**, como el potencial que se obtiene en una pila construida con dicho electrodo y un electrodo de hidrógeno cuando las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción es 1M y la presión es 1atm (para las sustancias gaseosas).

Por acuerdo internacional se escoge el electrodo de hidrógeno como electrodo de referencia. Está formado por Pt que actúa de metal inerte, sobre lo que se depositó, electrolíticamente, platino finamente dividido, que actúa como catalizador. El platino está en contacto con hidrógeno a la presión de una atmósfera y con una disolución 1M de iones  $\text{H}^+$  (aq).

En este electrodo son posibles las dos semirreacciones siguientes:

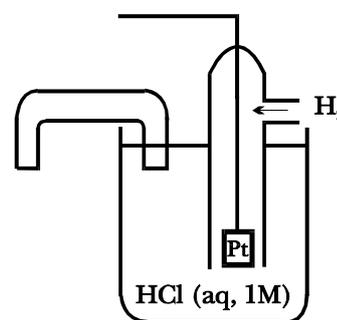
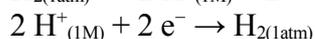


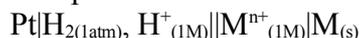
fig.5 Electrodo normal de hidrógeno

Que se produzca una u otra depende de que la semirreacción que tenga lugar en el otro electrodo sea de reducción o de oxidación.

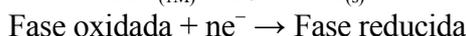
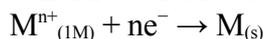
Al potencial de electrodo de hidrógeno en las condiciones anteriores ( $P(H_2)=1\text{atm}$ ,  $[H^+]=1M$ ) se le asigna el valor cero, a cualquier temperatura.

$$E_{(H^+/H_2)}^{\circ} = 0$$

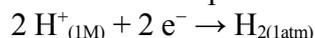
Para asignar los potenciales normales de electrodo de otras semirreacciones se determina la f.e.m., con su signo correspondiente, de la pila.



Esto significa que el que se tabula es el potencial de electrodo correspondiente al proceso de reducción,



que mide la mayor o menor tendencia del ión  $M^{n+}$  a aceptar electrones frente a la reacción



Por esta razón al potencial normal de electrodo se le denomina también potencial normal de reducción del electrodo y se designa con el símbolo

$$E_{M^{n+}/M}^{\circ}$$

Así, si  $E^{\circ}_{pila}$  es positivo quiere decir que la reacción transcurre espontáneamente según el convenio asignado a la pila. Si  $E^{\circ}_{pila}$  es negativo quiere decir que la reacción transcurre en el sentido contrario, teniendo lugar la oxidación de  $M$  y la reducción de  $H^+$ .

Potenciales normales de reducción a 298K	
Semirreacción	$E^{\circ}$ (V)
$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2 F^-_{(aq)}$	+2,87
$O_{3(g)} + 2 H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O_{(l)}$	+2,07
$H_2O_{2(aq)} + 2 H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$	+1,77
$Ce^{4+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Ce^{3+}_{(aq)}$	+1,61
$MnO_4^-_{(aq)} + 8 H^+_{(aq)} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4 H_2O_{(l)}$	+1,51
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Au_{(s)}$	+1,50
$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2 Cl^-_{(aq)}$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14 H^+_{(aq)} + 6e^- \rightarrow 2 Cr^{3+}_{(aq)} + 7 H_2O_{(l)}$	+1,33
$O_{2(g)} + 4 H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$	+1,23
$MnO_{2(s)} + 4 H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 2 H_2O_{(l)}$	+1,21
$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2 Br^-_{(aq)}$	+1,07
$NO_3^-_{(aq)} + 4 H^+_{(aq)} + 3e^- \rightarrow NO_{(g)} + 2 H_2O_{(l)}$	+0,96
$2 Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Hg_{2}^{2+}_{(aq)}$	+0,92
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	+0,80
$Hg_2^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2 Hg_{(l)}$	+0,79
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$	+0,77
$O_{2(g)} + 2 H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2O_{2(aq)}$	+0,68
$MnO_4^-_{(aq)} + 2 H_2O_{(l)} + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 4 OH^-_{(aq)}$	+0,59
$I_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2 I^-_{(aq)}$	+0,53
$Cu^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,52
$O_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4 OH^-_{(aq)}$	+0,40
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,34
$SO_4^{2-}_{(aq)} + 4 H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow SO_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)}$	+0,20
$Cu^{2+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Cu^+_{(aq)}$	+0,15
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)}$	+0,13
<b><math>2 H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}</math></b>	<b>0,00</b>

$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}_{(\text{s})}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}_{(\text{s})}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$	-0,25
$\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cd}_{(\text{s})}$	-0,40
$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}$	-0,41
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}_{(\text{s})}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,76
$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	-0,83
$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}_{(\text{s})}$	-1,18
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$	-1,66
$\text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}^{-}_{(\text{aq})}$	-2,23
$\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$	-2,37
$\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ca}_{(\text{s})}$	-2,87
$\text{Ba}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ba}_{(\text{s})}$	-2,90
$\text{K}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{K}_{(\text{s})}$	-2,93
$\text{Li}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Li}_{(\text{s})}$	-3,05

Observa la tabla de potenciales normales, tabulados para 25°C, sin olvidar que van acoplados con la semirreacción



En la tabla aparece el valor del potencial normal de reducción para algunas semirreacciones típicas. Las especies situadas a la izquierda en las semirreacciones son **agentes oxidantes**, ya que pueden reducirse ganando electrones. Las situadas a la derecha son **agentes reductores**, pues son capaces de oxidarse perdiendo electrones.

El valor del potencial de un electrodo mide la tendencia a que en él se produzca la reducción. Por lo tanto, dada una semirreacción cualquiera:



cuanto mayor sea su potencial,  $E^{\circ}$ , mayor es la tendencia de la especie (Oxidante) a reducirse ganando  $n$  electrones y, consecuentemente, menor es la tendencia de la especie (Reductor) a oxidarse cediendo  $n$  electrones. En otras palabras:

**El valor de  $E^{\circ}_{\text{ox/red}}$  indica en que extensión la semirreacción**



**está desplazada cara a la derecha.**

Las especies Oxidante y Reductor, que se diferencian en  $n$  electrones, se denominan par oxidante-reductor conjugados. Cuanto más fuerte sea un oxidante más débil es su reductor conjugado. Según lo dicho el mejor oxidante de la tabla es el  $\text{F}_2$ , y el peor el  $\text{Li}^{+}$ . El  $\text{F}^{-}$  será el reductor más débil, y el Li metálico el más fuerte.

## 9.- CÁLCULO DE LA F.E.M. NORMAL, $E^{\circ}$ , DE UNA PILA.

Para calcular la f.e.m. normal de una pila se procede de la siguiente manera:

1. Se desdobra la reacción global en las correspondientes semirreacciones de reducción y de oxidación.

2. A la semirreacción de oxidación se le asigna un potencial de oxidación, igual al potencial de reducción, pero de signo opuesto.

3. Se suman las semirreacciones anteriores, así como los potenciales de reducción y de oxidación:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{red, cátodo}}^{\circ} + E_{\text{ox, ánodo}}^{\circ}$$

O lo que es lo mismo, se restan los correspondientes potenciales de reducción:

$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_{\text{red, cátodo}}^{\circ} - E_{\text{red, ánodo}}^{\circ}$$

4. Si la suma (o resta) de los potenciales anteriores es positiva la reacción tiene lugar de forma espontánea tal como está escrita. Si la suma (o resta) es negativa la reacción espontánea es la inversa.

## 10.- RELACIÓN ENTRE LA F.E.M. Y $\Delta G$ DE LA REACCIÓN.

Como sabemos en toda reacción química se debe cumplir que

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

El término  $\Delta H$  representa el calor intercambiado en el proceso a presión constante, y el término  $T\Delta S$  el calor intercambiado en el proceso cuando se realiza a través de infinitos estados de equilibrio, en un proceso que llamamos reversible. La diferencia de estos dos calores nos permite calcular cuál es el valor máximo del trabajo que puede realizar este sistema (en nuestro caso la reacción química), que también denominaremos como trabajo útil. Por lo tanto

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = Q_p - Q_{\text{rev}} = - W_{\text{útil}}$$

El trabajo máximo que puede obtenerse a presión y temperatura constantes viene dado por la ecuación

$$(W_{\text{útil}})_{\text{rev}} = - \Delta G_{p,T}$$

En una reacción química que puede llevarse a cabo en una pila, el trabajo útil es de tipo eléctrico. El trabajo eléctrico viene dado por

$$(W_{\text{elec}})_{\text{rev}} = q E_{\text{pila}}$$

donde “ $E_{\text{pila}}$ ” es la f.e.m. de la pila y “ $q$ ” es la carga que circula a través de dicha diferencia de potencial.

En la reacción de la pila Daniell, por ejemplo, por cada mol de Zn que se disuelve o por cada mol de iones  $\text{Cu}^{2+}$  que se depositan circulan dos moles de electrones. La carga de un mol de electrones es

$$1,602 \cdot 10^{-19} \text{C} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1} = 96.472 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = F$$

Esta magnitud recibe el nombre de **constante de Faraday** y se designa con el símbolo **F**. El trabajo eléctrico máximo que se puede obtener en la pila Daniell viene dado por la ecuación

$$(W_{\text{elec}})_{\text{rev}} = 2 F E_{\text{pila}}$$

En general, para un proceso en el que se intercambian  $n$  electrones, el trabajo eléctrico es

$$(W_{\text{elec}})_{\text{rev}} = n F E_{\text{pila}}$$

Evidentemente si el trabajo eléctrico máximo se obtiene cuando la intensidad de corriente es prácticamente nula (condición para que el proceso sea reversible), el proceso transcurrirá con una lentitud tal que el trabajo no sería aprovechable, dicho de otro modo, la potencia sería nula. En la práctica cuando circula corriente a través de una pila el trabajo obtenido es menor que el calculado anteriormente.

Combinando las ecuaciones anteriores tenemos que

$$\Delta G_{p,T} = - n F E_{\text{pila}}$$

En condiciones normales:

$$\Delta G_{p,T}^{\circ} = - n F E_{\text{pila}}^{\circ}$$

Esta ecuación es de gran importancia químico-física, ya que proporciona uno de los mejores métodos para determinar las variaciones de entalpía libre de aquellas reacciones que pueden llevarse a cabo mediante una pila.

## 11.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN EN LA F.E.M. DE LA PILA

A medida que la pila se descarga la f.e.m. De la misma disminuye hasta que se hace nula. La f.e.m. Depende de las concentraciones de reactivos y productos. Cuando la concentración de los reactivos aumenta la f.e.m también lo hace pero cuando la concentración de los productos aumenta la f.e.m. disminuye.

La dependencia de la f.e.m. de la pila respecto a la concentración se obtiene de la relación de la  $\Delta G$  respecto a la concentración.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

donde Q es el cociente de reacción. Como  $\Delta G = -nFE$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

despejando E obtenemos una expresión que se conoce como **ecuación de Nernst**, debida al químico alemán Walther Hermann Nernst (1864-1941).

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Utilizando logaritmos decimales:

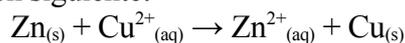
$$E = E^\circ - \frac{2,303RT}{nF} \log Q$$

a 298K,  $2,303RT/F$  es igual a 0,0592 con lo que podemos simplificar la expresión:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q \quad (T = 298K)$$

Con esta expresión podemos encontrar la f.e.m. de una pila no estándar, o calcular la concentración de un reactivo o producto midiendo la f.e.m. de la pila.

Por ejemplo para la ecuación siguiente:



Calcula la f.e.m. Cuando  $[\text{Cu}^{2+}] = 3,0\text{M}$  y  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,030\text{M}$  sabiendo que  $E^\circ = 1,10\text{V}$

$$E = 1,10\text{V} - \frac{0,0592\text{V}}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1,10\text{V} - \frac{0,0592\text{V}}{2} \log \frac{0,030}{3,0} = 1,159\text{V}$$

## 12.- CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE UNA ECUACIÓN REDOX

Para que un sistema esté en equilibrio  $\Delta G = 0$ , como  $\Delta G = -nFE$  una f.e.m nula significa que la reacción está en equilibrio, entonces  $Q = K$ , sustituyendo estos valores en la ecuación de Nernst a 298K

$$0 = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log K$$

$$\log K = \frac{nE^\circ}{0,0592}$$

$$K = 10^{\frac{nE^{\circ}}{0,0592}}$$

Podemos calcular la constante de equilibrio de una reacción redox a partir del valor de la f.e.m. estándar de la reacción.

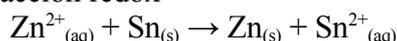
### 13.- PREDICCIÓN DE LA ESPONTANEIDAD DE UN PROCESO REDOX EMPLEANDO LOS VALORES TABULADOS DE LOS POTENCIALES NORMALES.

Los valores de los potenciales normales de reducción permiten predecir si una reacción redox es o no espontánea en un sentido determinado.

Toda reacción redox espontánea puede, en principio, aprovecharse para construir una pila galvánica que suministre una f.e.m. positiva. Luego si calculamos la f.e.m. de la pila que funcione aprovechando dicha reacción sabremos si esta es o no espontánea. El cálculo de  $E^{\circ}_{\text{pila}}$  puede hacerse a partir de los potenciales normales de reducción correspondientes, empleando la ecuación

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{red, cátodo}} - E^{\circ}_{\text{red, ánodo}}$$

Consideremos, como ejemplo, la reacción redox



Esta reacción es la suma de las semirreacciones



Para una pila que emplee esta reacción

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cat}} - E^{\circ}_{\text{án}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,76 - (-0,14) = -0,62\text{V}$$

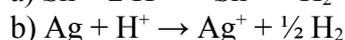
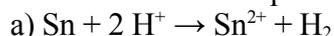
Este valor negativo indica que la reacción no es espontánea. La reacción en sentido contrario si será espontánea.

**Un OXIDANTE oxidará a los REDUCTORES que estén por debajo de él en la tabla de potenciales de reducción. Y un REDUCTOR reducirá los OXIDANTES que estén por encima de él en la tabla de potenciales de reducción.**

Así el  $\text{H}^{+}$  oxida a todos los metales que están por debajo de él en la tabla, desprendiendo  $\text{H}_2$ . Pero no oxidará a los metales que están por encima de él en la tabla.

Los valores de  $E^{\circ}$  sólo nos permiten hacer predicciones en condiciones normales.

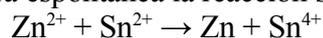
**EJERCICIO 7:** Calcula  $E^{\circ}$  para las reacciones siguientes:



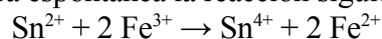
¿Se disuelve algún de los metales anteriores, Sn o Ag, en disolución ácida?

**EJERCICIO 8:** Empleando los valores tabulados de  $E^{\circ}$  responde a las siguientes preguntas:

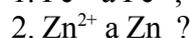
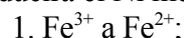
a) ¿Será espontánea la reacción siguiente?



b) ¿Será espontánea la reacción siguiente?



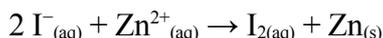
c) ¿Reducirá el Ni metálico al



**EJERCICIO 9:** Se construye una pila con los elementos  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}$  y  $\text{Al}^{+3}/\text{Al}$  de los que los potenciales estándar de reducción son  $E^\circ = +0,34\text{V}$  y  $-1,66\text{V}$ , respectivamente. a) Escribe las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos y la reacción global de la pila. b) Haz un esquema de dicha pila, indicando todos los elementos necesarios para su funcionamiento. ¿En qué sentido circulan los electrones? c) ¿Cuál será la fuerza electromotriz de la pila?

**14.- CELDAS ELECTROLÍTICAS.**

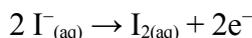
La reacción



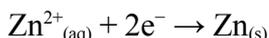
tiene una variación de energía libre positiva, por lo que no tiene lugar espontáneamente. Una manera de llevar a cabo dicha reacción consiste en introducir en una disolución acuosa de yoduro de zinc unos electrodos inertes de carbón o platino y conectarlos a una fuente de voltaje externo, tal como se indica en la fig 6.

Si el voltaje aplicado es adecuado hay una circulación de corriente eléctrica y simultáneamente tiene lugar la reacción anterior. Este fenómeno se denomina **electrólisis**. Es el fenómeno opuesto al que se produce en las pilas galvánicas, en la electrólisis se transforma energía eléctrica en energía química.

En una cuba electrolítica el electrodo conectado al polo **positivo** de la fuente externa se denomina **ánodo** y en él tiene lugar la semirreacción de **oxidación**:



El electrodo conectado al polo **negativo** de la fuente externa se denomina **cátodo** y en él tiene lugar la semirreacción de **reducción**:



Fijaos que la polaridad de los electrodos en una cuba electrolítica es la contraria a la de una pila galvánica. En cambio, los procesos de oxidación y reducción, en ambos casos, tienen lugar en el ánodo y en el cátodo respectivamente.

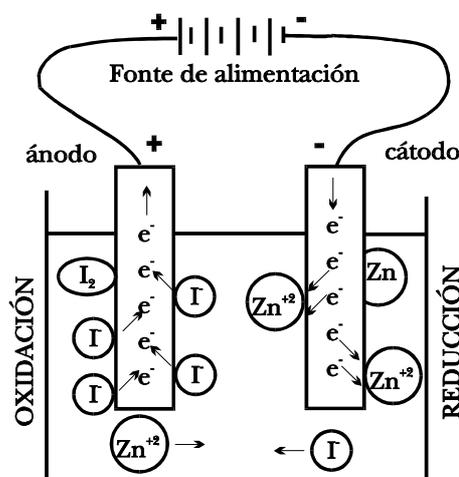


fig. 6 Electrólisis del  $\text{ZnI}_2$  en agua

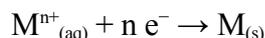
**Analogías y diferencias entre una pila galvánica y una cuba electrolítica:**

	Los $\text{e}^-$ entran al sistema por el	La reducción tiene lugar en el	La polaridad del cátodo es	La reacción es
Pila galvánica	Cátodo	Cátodo	Positiva	Espontánea
Cuba electrolítica	Cátodo	Cátodo	Negativa (impuesta por la fuente externa)	No espontánea

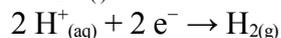
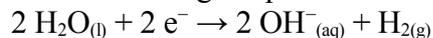
En toda electrólisis de una sal fundida o disoluciones acuosas de ácidos, bases o sales tiene lugar una conducción iónica. Los iones positivos (cationes) se mueven hacia el cátodo y los iones negativos (aniones) lo hacen hacia el ánodo. Este movimiento de iones constituye la corriente eléctrica en el seno del electrolito. Esta conducción eléctrica va acompañada de reacciones químicas en los electrodos.

1. En el cátodo los electrones salen del electrodo y toman parte en la semirreacción de reducción, que puede consistir en:

a) Descarga de un ión metálico dando un depósito metálico:



b) Reducción del agua o del ión hidrógeno para dar hidrógeno, H<sub>2</sub>:



c) Cambio en el número de oxidación de una especie química:

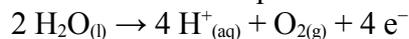


2. En el ánodo los electrones entran en el electrodo. En dicho electrodo tiene lugar la semirreacción de oxidación, que puede consistir en:

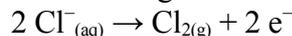
a) Disolución del electrodo metálico dando lugar a iones positivos:



b) Oxidación del agua o del ión hidróxido para dar oxígeno:



c) Descarga de aniones de los halógenos:



d) Cambio en el número de oxidación de una especie química:



3. La suma de las dos semirreacciones es la reacción química global, que no tendría lugar sin el aporte de energía eléctrica.

#### 14.1.- NATURALEZA DE LOS PRODUCTOS DE LA ELECTRÓLISIS.

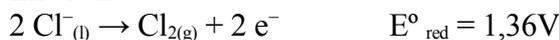
La naturaleza de los productos depende de las condiciones en que se lleve a cabo la electrólisis. Esta puede tener lugar en sales fundidas o en disoluciones acuosas de ácidos, bases y sales.

##### a) Sales fundidas.

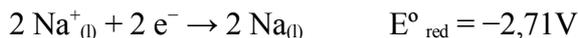
En este caso los resultados pueden interpretarse sin ambigüedad, ya que los productos de la electrólisis son los derivados de los iones que forman la sal. Si tomamos como ejemplo la electrólisis del cloruro de sodio fundido (al que se le añade cloruro de calcio para rebajar su punto de fusión), las semirreacciones que tienen lugar son:



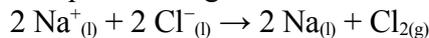
En el ánodo:



En el cátodo:

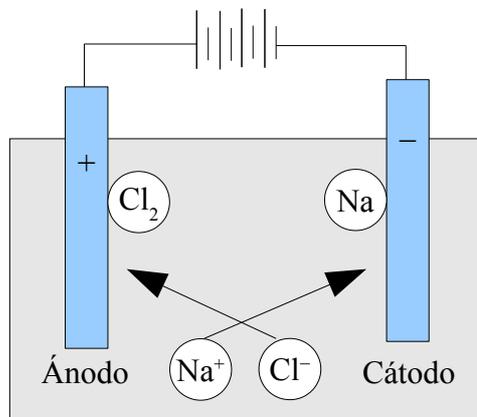


El proceso global que tiene lugar es:



$$E^{\circ}_{celda} = E^{\circ}_{red}(\text{cátodo}) - E^{\circ}_{red}(\text{ánodo}) = -2,71V - 1,36V = -4,07V$$

La f.e.m. calculada es negativa, lo que nos recuerda que el proceso no es espontáneo, sino que debe ser impulsado por una fuente externa de energía.



**b) Disoluciones acuosas de ácidos, bases y sales.**

En este caso los productos no pueden predecirse con la misma facilidad que en el caso anterior, ya que en la disolución se encuentran presentes los iones  $H^+$  y  $OH^-$  correspondientes a la disociación del agua, los cuales junto con la misma agua pueden participar en las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos. Además, la naturaleza de los productos depende también de la concentración del electrólito.

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:

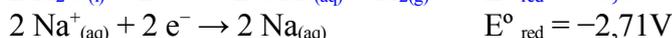
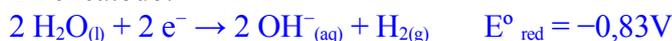


En el ánodo:



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:



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:



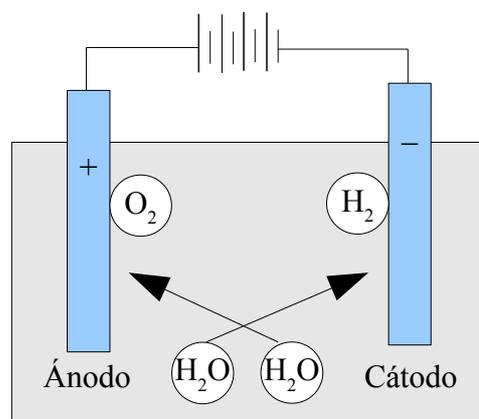
$$E^{\circ}_{celda} = E^{\circ}_{red}(\text{cátodo}) - E^{\circ}_{red}(\text{ánodo}) = -0,83V - 1,23V = -2,06V$$

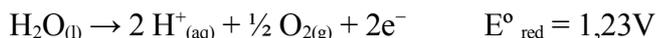
En este caso, ni el ion  $Na^+$  ni el ion  $Cl^-$  intervienen en las semirreacciones. Únicamente favorecen la conducción eléctrica de la disolución. La disolución sigue neutra, ya que en el proceso global no hay formación de iones  $H^+$  o  $OH^-$ .

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

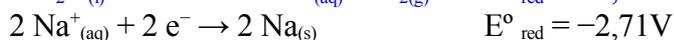
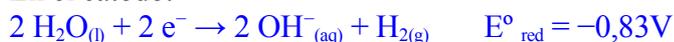


En el ánodo:





En el cátodo:

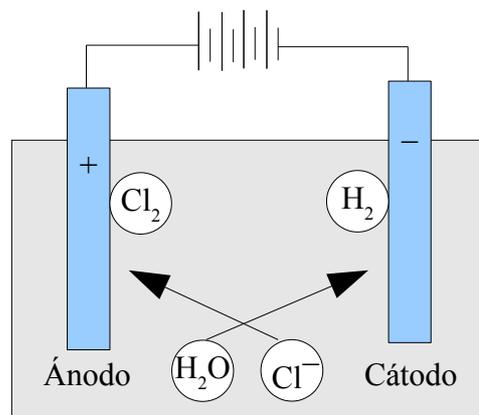


En el ánodo debería producirse  $\text{O}_2$  y no  $\text{Cl}_2$ , pero como los potenciales son muy parecidos y como se necesita un sobrepotencial para realizar la electrólisis, al ser alta la concentración de  $\text{Cl}^-$  se produce  $\text{Cl}_2$  y no  $\text{O}_2$ .

El proceso global es:



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



Podemos deducir dos cosas:

1. El ion  $\text{Na}^+$  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  $\text{OH}^-$ .

Condiciones y productos obtenidos en la electrólisis del  $\text{NaCl}$

Electrólito	Producto en el:		Potencial mínimo de descomposición
	ánodo	cátodo	
$\text{NaCl}$ (fundido)	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{Na}_{(l)}$	4,07V
$\text{NaCl}$ (concentrado)	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	2,19V
$\text{NaCl}$ (diluido)	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	2,06V

El voltaje mínimo que debe aplicarse para que tenga lugar a electrólisis se denomina **potencial mínimo de descomposición** y depende fundamentalmente de los siguientes factores:

1. De la f.e.m. (E) de la reacción que tiene lugar.
2. De la polarización debida a los cambios de concentración en los electrodos.
3. Del sobrepotencial de activación.

El primero depende de los potenciales de reducción de las semirreacciones que intervienen. El segundo se debe a la acumulación de productos o merma de reactivos alrededor de los electrodos, dando lugar a unas concentraciones reales superiores o inferiores a las empleadas para calcular el potencial E. El tercer factor es más difícil de determinar y depende de la misma transferencia electrónica a través de la interfase del electrodo. Se cree que la necesidad de un sobrepotencial se debe a velocidades de reacción lentas en los electrodos (un efecto cinético, no termodinámico).

**EJERCICIO 10:** a) Explica por qué la electrólisis de una disolución acuosa de  $\text{CuCl}_2$  produce  $\text{Cu}_{(s)}$  y  $\text{Cl}_{2(g)}$  b) ¿cuál es la f.e.m. externa mínima que se requiere para que este proceso se lleve a cabo en condiciones estándar?

**EJERCICIO 11:** a) ¿Cuáles son los productos esperados de la electrólisis de una disolución acuosa 1M de  $\text{HBr}$ ? b) ¿cuál es la f.e.m. externa mínima que se requiere para formar estos productos?

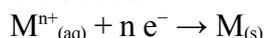
## 15.- ASPECTOS CUANTITATIVOS DE LA ELECTRÓLISIS.

Existe una relación entre la cantidad de electricidad que pasa a través de una disolución y la masa de sustancia depositada o desprendida en un electrodo. Esta relación fue obtenida por Michael Faraday (1791-1867) experimentalmente. Sus conclusiones se conocen como **Leyes de Faraday** y pueden expresarse actualmente de la siguiente manera:

**1. La masa de sustancia depositada o desprendida en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad empleada.**

**2. Para una determinada cantidad de electricidad la masa depositada o desprendida es proporcional al cociente de la masa molar del ion y el número de electrones intercambiados.**

Supongamos que el proceso del electrodo es:



¿Qué masa de metal M se deposita cuando circula una carga Q?

La relación entre el nº de moles de  $e^{-}$  que circulan y el nº de moles de metal que se depositan es

$$\frac{\text{nº moles } e^{-}}{\text{nº moles M}} = \frac{n}{1}$$

El nº de moles de  $e^{-}$  que circulan será la carga Q entre el Faraday (que equivale a la carga de un mol de electrones, 96500C)

$$\text{nº moles } e^{-} = \frac{Q}{F}$$

El nº de moles de metal depositados será la masa de metal entre la masa molar

$$\text{nº moles M} = \frac{m}{M_m}$$

La relación entre el nº de moles de  $e^{-}$  que circulan y el nº de moles de metal la podemos escribir como

$$\frac{\frac{Q}{F}}{\frac{m}{M_m}} = \frac{n}{1}$$

La masa de metal depositada en el electrodo será

$$m = \frac{M_m Q}{n F} = \frac{M_m I t}{n \cdot 96500}$$

Esta relación fue encontrada experimentalmente en 1833 por Faraday, primer químico que estudió cuantitativamente el fenómeno de la electrólisis. En sus estudios introdujo la hipótesis de que la electricidad estaba formada por pequeños paquetes discretos de carga. Esta hipótesis se vio confirmada en 1895 por Thomson al estudiar la naturaleza de los rayos catódicos y descubrir la partícula que conocemos como electrón.

**EJERCICIO 12:** ¿Qué cantidad de  $Br_2$  se libera por electrólisis de KBr fundido si se hace circular una corriente de 2,0A durante 30min? Res.: 2,98g  $Br_2$

**EJERCICIO 13:** ¿Cuánto tiempo deberá circular una corriente de 20,0A a través de  $CaCl_2$  fundido para producir 15,0g de calcio? Res.: 1h12s

## 16.- APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA ELECTRÓLISIS.

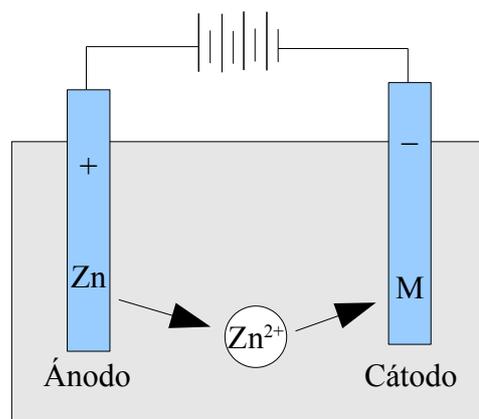
La electrolisis tiene importantes aplicaciones industriales, como:

- Obtención de metales muy reductores, como alcalinos y alcalinoterreos, así como elementos no metálicos como cloro e hidrógeno.
- Recubrimientos metálicos.
- Purificación de metales.

### 16.1.- RECUBRIMIENTOS METÁLICOS.

A través de la electrolisis podemos depositar una fina capa de un metal sobre otro. Este proceso se denomina galvanoplastia y tiene como aplicaciones entre otras:

- El dorado y plateado, recubrimiento de oro y plata conocido como chapado en oro o en plata para embellecimiento de diferentes objetos.
- Recubrimientos con cinc, níquel, cromo, cobre, etc para protección de objetos metálicos contra la corrosión. Estos procedimientos se denominan cincado, niquelado, cromado y cobreado, respectivamente.



En el recubrimiento electrolítico con cinc el electrolito es una sal de cinc, el ánodo está formado por una barra de cinc puro y el cátodo es la pieza que se desea recubrir. Sobre él se deposita el cinc como consecuencia de la semirreacción de reducción:

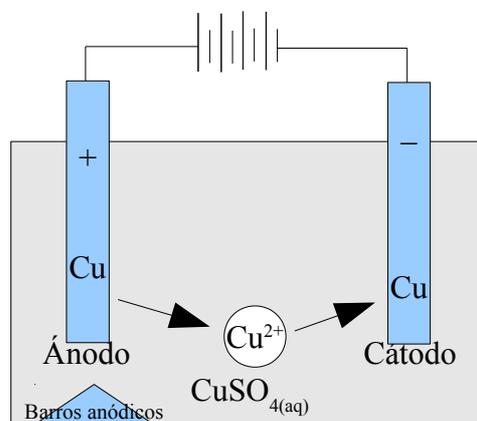


### 16.2.- PURIFICACIÓN ELECTROLÍTICA DEL COBRE.

Después de la obtención de metales por diversos procesos metalúrgicos es conveniente someterlos a un proceso de purificación o refinado posterior.

En el caso del cobre su utilidad como conductor depende en gran medida de su grado de pureza. La purificación de este metal se lleva a cabo electrolíticamente. El electrolito es una sal de cobre como  $\text{CuSO}_4$ , el ánodo es una barra de cobre impuro y el cátodo es una lámina de cobre muy puro, sobre la que se depositará el cobre.

Manteniendo un potencial adecuado el cobre del ánodo se oxida, pasa a la disolución y posteriormente se deposita en el cátodo.



Oxidación en el ánodo:  $\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-}$

Reducción en el cátodo:  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$

Las impurezas del metal, metales que acompañan al cobre en sus minerales, no se descargan sobre el cátodo como  $\text{Fe}^{2+}$ , o  $\text{Zn}^{2+}$ , permaneciendo en disolución, mientras que metales nobles como Ag, Au o Pt caen al fondo del recipiente en lo que se conoce como barras anódicas, recogiendo para su posterior tratamiento.