

TEMA 8: INTRODUCCIÓN A LA ELECTROQUÍMICA

1. Reacciones de oxidación-reducción

1.1. Concepto tradicional de oxidación y de reducción

Tradicionalmente, los términos oxidación y reducción designan:

Oxidación es cualquier proceso donde una sustancia gana oxígeno.

Reducción es cualquier proceso donde una sustancia pierde oxígeno.

Ejemplos:

$2 \text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CaO}$, sería la oxidación del calcio.

$2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 4 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$, sería la reducción del óxido de hierro.

A la vista de este segundo ejemplo, diríamos que:

El carbono se ha *oxidado*, ya que ha ganado oxígeno. El proceso que ha experimentado se llama *oxidación*, y el carbono es el agente reductor.

El óxido de hierro (III), al perder oxígeno, se ha *reducido* mediante el proceso de *reducción*. El Fe_2O_3 sería el agente *oxidante*.

El agente oxidante se reduce mediante el proceso denominada reducción, y el agente reductor se oxida mediante la oxidación.

Posteriormente, el concepto se amplió: la oxidación sería también un proceso donde una sustancia pierde hidrógeno; y la reducción sería la ganancia de hidrógeno. Este concepto es muy útil en reacciones donde intervienen compuestos orgánicos del carbono.

Oxidación: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{CrO}_3} \text{CH}_3\text{CHO}$

Reducción: $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2 / \text{Pt}} \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$

1.2. Concepto electrónico de oxidación y de reducción

De acuerdo con las definiciones anteriores, la reacción entre el azufre y el magnesio:



No corresponde ni a una oxidación ni a una reducción. Sin embargo, esta reacción tiene algo en común con la reacción de oxidación del calcio: en ambas se produce una *transferencia de electrones*:



Se considera que un proceso es de oxidación-reducción cuando en él se producen transferencias o intercambios de electrones de unas sustancias a otras: una sustancia cede electrones y la otra los capta.

➤ *Oxidación* es todo proceso en el cual una especie química *pierde electrones*.

➤ *Reducción* es todo proceso en el que alguna especie química *gana electrones*.

De acuerdo con estas definiciones, en la reacción anterior el magnesio se oxida y el azufre se reduce.

Se trata, pues, de una reacción de oxidación-reducción, (abreviadamente de una reacción redox).

Semirreacción de oxidación: $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (*pérdida* de electrones)

Semirreacción de reducción: $S + 2 e^{-} \rightarrow S^{2-}$ (*ganancia* de electrones)

- La especie que cede electrones (es decir, que se oxida) se denomina *agente reductor* (o *simplemente reductor*). En la reacción anterior, el agente reductor es el magnesio, pues cede electrones reduciendo al azufre.
- La especie que gana electrones (es decir, que se reduce) se denomina *agente oxidante* (o *simplemente oxidante*). En la reacción anterior, el agente oxidante es el azufre, pues acepta electrones oxidando al magnesio.

En las reacciones redox, el reductor se oxida y el oxidante se reduce.

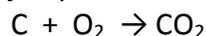
Lo mismo que en el caso de ácido-base, el concepto de oxidante o reductor es *relativo*: depende de con qué se enfrente. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno (agua oxigenada), H_2O_2 , que actúa habitualmente como oxidante, puede hacerlo como reductor frente a oxidantes más potentes que él, como el permanganato de potasio, $KMnO_4$.

Como veremos más adelante, es posible ordenar las sustancias según su fuerza oxidante relativa.

2. Número de oxidación

La transferencia de electrones que tiene lugar entre el oxidante y el reductor es fácil de identificar cuando la reacción se produce entre compuestos iónicos. ¿Pero qué ocurre si en la reacción aparecen moléculas neutras o iones complejos?

Cuando en una reacción intervienen compuestos covalentes, en muchas ocasiones resulta difícil distinguir si la reacción es redox o no. Por ejemplo en la reacción de formación del CO_2 :



No hay una pérdida o una ganancia real de electrones, ya que el CO_2 presenta enlaces covalentes. Existe un desplazamiento de los electrones compartidos hacia los átomos de oxígeno, al ser este elemento más electronegativo que el carbono.

En estos casos, para distinguir fácil y rápidamente cuándo una reacción química es un proceso redox, e identificar cuál es el oxidante y el reductor, recurrimos al concepto de número o estado de oxidación.

El número (o estado) de oxidación de un átomo es la carga eléctrica formal que tendría dicho átomo en un compuesto determinado, si los pares electrónicos de cada enlace en los que participa se asignan al miembro más electronegativo implicado en el correspondiente enlace.

2.1. Reglas para la asignación de números de oxidación

Las siguientes reglas nos ayudarán a asignar los números de oxidación de los átomos que intervienen en un determinado proceso:

1. El número de oxidación de todos los *elementos en estado libre*, en cualquiera de las formas que se presente, es *cero*. Por ejemplo, el número de oxidación del N_2 , del P_4 , del Cl_2 o del Na es igual a cero.
2. El número de oxidación del *hidrógeno* en todos sus compuestos es +1, excepto en los hidruros metálicos que es -1.
3. El número de oxidación del *oxígeno* en todos sus compuestos es -2, excepto en los peróxidos, que es -1, y en sus combinaciones con el flúor, donde es +2.
4. El estado de oxidación de un *ion monoatómico* es igual a su carga eléctrica. Así, el número de oxidación del Na^+ es +1, el del ion Mg^{2+} es +2 y el del ión Cl^- es igual a -1.
5. El número de oxidación de los *metales* es positivo; así el de los alcalinos es +1, y el de los alcalinotérreos es +2.

6. El número de oxidación de los *no metales* puede ser positivo o negativo. En los compuestos formados por no metales en los que no interviene el oxígeno, el elemento más electronegativo tiene un número de oxidación negativo, con un valor numérico igual al de la carga de su ion negativo más frecuente.
7. La suma algebraica de los números de oxidación de los átomos de un *compuesto neutro*, multiplicados por sus correspondientes subíndices, debe ser cero. En los iones poliatómicos, la suma de los números de oxidación debe coincidir con la carga efectiva del ion.

Así, por ejemplo, en el ácido sulfúrico, H_2SO_4 , asignamos al hidrógeno el número de oxidación +1 y al oxígeno el número de oxidación -2. Para que la molécula sea neutra, el número de oxidación del azufre debe ser +6.

En el ion permanganato, MnO_4^- , asignamos al oxígeno el número de oxidación -2. Al ser un ion poliatómico, la suma de los números de oxidación del Mn y del O debe ser igual a -1, por tanto, el número de oxidación del Mn será +7.

Tanto en el H_2SO_4 como en el MnO_4^- , el valor del número de oxidación coincide con la valencia que utilizan los elementos para formar dichos compuestos, pero, ¿siempre ocurre así?

La *valencia* de un elemento es la capacidad que tiene dicho elemento para combinarse con otro, mientras que el *número de oxidación* es una carga ficticia que se asigna a un elemento en un determinado compuesto.

Aunque en la mayoría de los casos, el valor del número de oxidación y la valencia de un elemento coinciden, *no siempre ocurre así*. Por ejemplo, en los compuestos orgánicos, el carbono siempre actúa con valencia +4, mientras que su número de oxidación varía de unos compuestos a otros. Así:

- En el metano, CH_4 , el número de oxidación del H es +1, y el del carbono es -4.
- En el yoduro de metilo, CH_3I , el número de oxidación del H es +1, el del I es -1 y el del C es -2.
- En el dicloruro de metano, CH_2Cl_2 , el número de oxidación del H es +1, el del Cl es -1 y el del C es 0.
- En el tetracloruro de carbono, CCl_4 , el número de oxidación del Cl es -1 y el del C es +4.

2.2. Aplicación de los números de oxidación

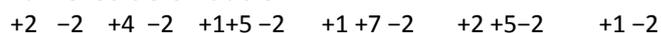
Los números de oxidación permiten reconocer de forma rápida si una reacción es de oxidación-reducción o no, e identificar las especies que se oxidan y se reducen.

- Una reacción química es redox si hay un *cambio en el número de oxidación de algunos elementos* implicados en ella; en caso contrario, la reacción no es redox.
- Un elemento es *reductor*, esto es, *se oxida*, cuando aumenta su número de oxidación, mientras que, por el contrario, un elemento actúa como *oxidante*, esto es, *se reduce*, si lo disminuye.

Si consideramos la reacción:



Para saber si es una reacción de oxidación-reducción asignamos a todos los átomos que intervienen sus correspondientes números de oxidación:



Reacción de oxidación: $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{7+}$, por tanto el MnO es el reductor.

Reacción de reducción: $\text{Pb}^{4+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$, por tanto el PbO_2 es el oxidante.

Actividad resuelta 1

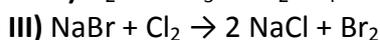
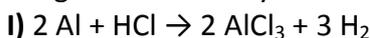
Indique los números de oxidación del nitrógeno y del cloro en las siguientes moléculas: N₂, NO, N₂O, N₂O₄, HClO₂, Cl₂, HCl

Teniendo en cuenta que el número de oxidación del oxígeno es - 2, el del hidrógeno +1 y que el número de oxidación de los elementos en su estado más estable es 0:

Molécula	N ₂	NO	N ₂ O	N ₂ O ₄	HClO ₂	Cl ₂	HCl
Nº Oxidación	0	+2	+1	+4	+3	0	-1

Actividad resuelta 2

Indique razonadamente, si cada una de las siguientes transformaciones es una reacción de oxidación-reducción, identificando, en su caso, el agente oxidante y el reductor:



Las reacciones redox son aquellos procesos en los que hay una transferencia de electrones entre dos especies químicas. Una forma de distinguirlos del resto de los procesos es que en ellos algunos elementos varían su número de oxidación (n.o.).

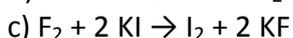
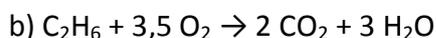
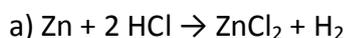
I) Si es de oxidación-reducción. El aluminio aumenta su n.o. de 0 en la sustancia aluminio a +3 en el cloruro de aluminio, mientras que el hidrógeno disminuye su n.o. de +1 en el cloruro de hidrógeno a 0 en la sustancia H₂. El agente oxidante es el ion hidrógeno, mientras que el reductor es la sustancia aluminio.

II) No es de oxidación-reducción. Ninguno de los elementos varía su número de oxidación. El hidrógeno, el azufre y el oxígeno mantienen sus números de oxidación +1, +6 y -2, respectivamente.

III) Si es de oxidación-reducción. El bromo aumenta su n.o. de -1 en el ion bromuro a 0 en la sustancia bromo, mientras que el cloro disminuye su n.o. de 0 en la sustancia cloro a -1 en ion cloruro. El agente oxidante es la sustancia cloro, mientras que el agente reductor es ion bromuro.

A.1. Indica el número de oxidación de los elementos que intervienen en las siguientes especies químicas: SO₂, H₂CO₃, K₂Cr₂O₇, Na₂SO₄, CH₂O, BO₃³⁻, NO₂⁻, CrO₄²⁻.

A.2. Indica el número de oxidación de cada uno de los elementos que intervienen en las siguientes reacciones químicas:



Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción, indicando a su vez la sustancia oxidante y la sustancia reductora.

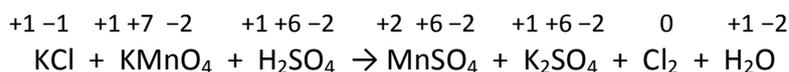
3. Ajuste de reacciones redox

Las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en disolución acuosa son difíciles de ajustar por procedimientos de tanteo o por métodos de coeficientes matemáticos. Sin embargo, el ajuste de una reacción redox iónica resulta sencillo si se sigue un procedimiento adecuado denominado *método del ion-electrón*. Se pueden presentar dos casos: reacciones redox iónicas que transcurren en *medio ácido* y reacciones redox iónicas que transcurren en *medio básico*.

Reacciones que transcurren en medio ácido.

Vamos a utilizar como ejemplo la reacción entre el cloruro de potasio y el permanganato de potasio para obtener cloro. En este caso, el medio ácido lo proporciona el ácido sulfúrico. Las etapas de las que consta el método son:

- Escribimos la *ecuación completa sin ajustar*, y asignamos a cada uno de los elementos que intervienen en la reacción su correspondiente número de oxidación:



- Identificamos las especies que experimentan *variación en su número de oxidación*, y escribimos *las semirreacciones* de oxidación y reducción, de manera que aparezcan las especies que realmente intervienen en el proceso, en forma molecular o iónica, y que contengan al elemento cuyo número de oxidación cambia.

En la reacción anterior observamos que es el átomo de Cl el que aumenta su número de oxidación; pasa de tener -1 , en el KCl, a tener 0 , en el Cl_2 (cada átomo de cloro cede un electrón). Por tanto, al incrementar su número de oxidación se ha oxidado.

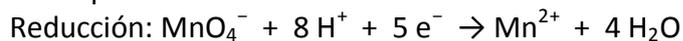
Por otro lado, el átomo de Mn disminuye su número de oxidación; pasa de ser $+7$, en el KMnO_4 , a valer $+2$, en el MnSO_4 , para lo cual debe tomar 5 electrones y reducirse.

Escribimos las semirreacciones de oxidación y de reducción, teniendo en cuenta que en el primer miembro de la ecuación química, el manganeso forma parte de una sal que en disolución acuosa está totalmente disociada en sus correspondientes iones, K^+ y MnO_4^- ; luego la especie química que interviene en la semiecuación de reducción es MnO_4^- .

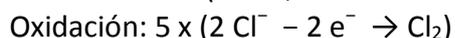
Razonando de igual forma para las demás especies obtenemos:



- Ajustamos en cada semirreacción el número de átomos y el número de cargas eléctricas. Para ello podemos actuar de la siguiente forma: 1) ajustar los O añadiendo moléculas de H_2O ; 2) ajustar los H añadiendo H^+ ; 3) igualar las cargas, sumando o restando electrones donde corresponda:



- Igualamos en ambas semirreacciones el *número de electrones*, multiplicando cada una de ellas por un número adecuado, de forma que los que cede el reductor y los que gana el oxidante coincidan, (en este caso multiplicamos la primera por 2, y la segunda, por 5). A continuación sumamos las dos semirreacciones para formar la *reacción iónica ajustada*:

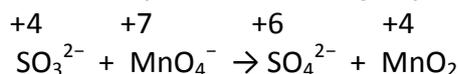


- Obtenemos la *reacción molecular ajustada*: para ello colocamos las moléculas de ácido necesarias para tener el número correcto de protones e incluimos los iones que no intervienen en la ecuación iónica (iones espectadores) y si es preciso ajustamos por tanteo:



Reacciones que transcurren en medio básico.

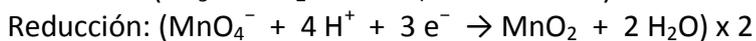
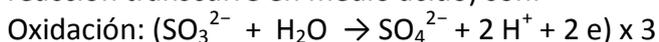
En las reacciones que transcurren en medio básico, una vez completados los pasos que conducen a la ecuación iónica neta, se deben realizar tres pasos más. Por ejemplo, se supone que la reacción:



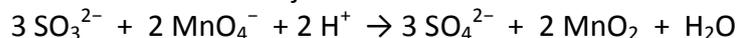
transcurre en medio básico.

Observamos que el azufre aumenta su n.o. de +4 en el sulfito a +6 en el ion sulfato, mientras que el manganeso disminuye su n.o. de +7 en el ion permanganato a +4 en el dióxido de manganeso. Por tanto, el sulfito (el reductor) se oxida a ion sulfato, mientras que el ion permanganato (el oxidante) se reduce a dióxido de manganeso.

Las semiecuaciones de oxidación y de reducción siguiendo los pasos dados anteriormente (cuando la reacción transcurre en medio ácido) son:

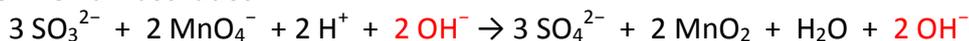


Simplificando se obtiene la ecuación iónica ajustada:

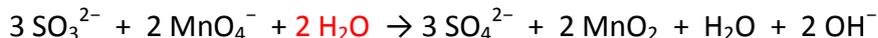


Los pasos adicionales que debemos completar son:

➤ *Sumar, en los dos lados, tantos OH⁻ como H⁺ haya.* Como aquí existen 2 H⁺ (en la izquierda), se suman 2 OH⁻ en ambos lados:



➤ *Combinar los OH⁻ con los H⁺ para formar H₂O.* En este ejemplo se producen 2 H₂O en el lado izquierdo:



➤ *Simplificar las moléculas de agua.*



Por último, se identifica cada ion con la molécula de la que procede, para dar forma molecular a la ecuación.

También podemos proceder para el ajuste en medio básico de la siguiente manera:

➤ Las semiecuaciones que contengan oxígeno se ajustan atómicamente siguiendo los pasos (y por este orden):

- Ajuste del oxígeno: en el miembro que menos oxígenos tenga, por cada oxígeno que falte, se añaden dos iones OH⁻, y una molécula de agua en el otro miembro. Si la semiecuación continúa sin estar ajustada, se procede al ajuste del hidrógeno.
- Ajuste del hidrógeno: en el miembro que menos hidrógenos tenga, por cada hidrógeno que falte, se añade una molécula de H₂O, y un ion OH⁻ en el otro miembro.

En nuestro caso:



➤ Para obtener la ecuación iónica global, debemos multiplicar la semiecuación de oxidación por 3 y la semiecuación de reducción por 2, para que el número de electrones cedidos en la oxidación sea igual al número de electrones ganados en la reducción:

Oxidación: $(\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-) \times 3$

Reducción: $(\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-) \times 2$

Ahora sumamos las dos semiecuaciones:



Simplificando: $3 \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{OH}^-$

4. Estequiometría de los procesos redox

La estequiometría de los procesos redox puede estudiarse a partir de las ecuaciones químicas ajustadas, lo que permite establecer relaciones entre los moles de reactivos y productos que intervienen en cada reacción. Por ejemplo, la siguiente reacción ajustada, nos informa de que:



- por cada mol de MnO_2 reaccionan 4 de HCl .

- por cada 4 moles de HCl que reaccionan se forma un mol de Cl_2 .

- un mol de MnO_2 da lugar a un mol de Cl_2 .

O expresado algebraicamente:

$$\frac{n^\circ \text{ moles HCl}}{4} = n^\circ \text{ moles MnO}_2 = n^\circ \text{ moles MnCl}_2 = n^\circ \text{ moles Cl}_2 = \frac{n^\circ \text{ moles H}_2\text{O}}{2}$$

Que nos permite establecer todas las relaciones estequiométricas necesarias.

Actividad resuelta 3

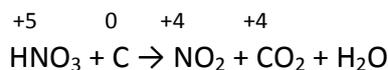
El ácido nítrico concentrado reacciona con carbono produciéndose dióxido de nitrógeno, dióxido de carbono y agua.

a) Ajuste, por el método del ión electrón, la reacción molecular.

b) Calcule el volumen de dióxido de nitrógeno, medido a 25º C y 740 mm de presión, que se desprenderá cuando reaccione 1 kg de un carbón mineral, que tiene una riqueza en carbono del 60 % con exceso de ácido nítrico.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Masa atómica: $C = 12$

a)



Semirreacción de reducción: $(\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}) \times 4$ (HNO_3 : Agente oxidante)

Semirreacción de oxidación: $(\text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}^+) \times 1$ (C: Agente reductor)

$4 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ + \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{NO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 4 \text{H}^+$ Simplificando términos semejantes:

Reacción iónica: $4 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + \text{C} \rightarrow 4 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Reacción molecular: $4 \text{HNO}_3 + \text{C} \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

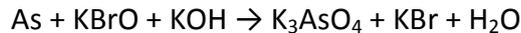
b)

$$1000 \text{ g mineral} \cdot \frac{60 \text{ g C}}{100 \text{ g mineral}} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g}} \cdot \frac{4 \text{ mol NO}_2}{1 \text{ mol C}} = 200 \text{ mol NO}_2$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{200 \cdot 0,082 \cdot 298}{740/760} = 5019 \text{ L NO}_2$$

Actividad resuelta 4

Dada la siguiente reacción:

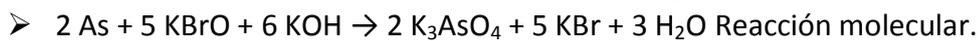
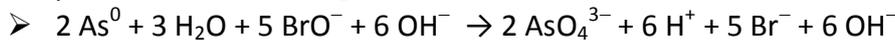
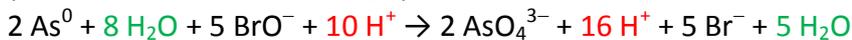
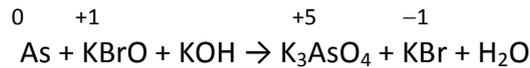


a) Ajuste, por el método del ión electrón, la reacción molecular.

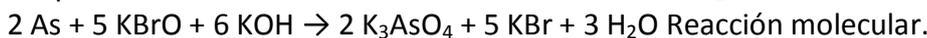
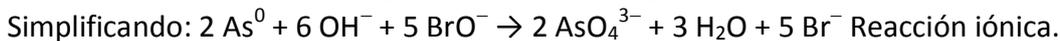
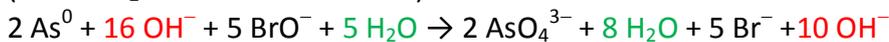
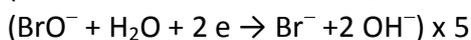
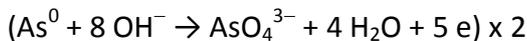
b) Calcule los gramos de arsénico que habrán reaccionado cuando se hayan consumido 60 mL de hidróxido de potasio 0,25 M

Masa atómica del arsénico = 75.

a) Por el primer procedimiento:



Por el segundo procedimiento:



b)

$$0,06 \text{ L} \cdot \frac{0,25 \text{ mol KOH}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{2 \text{ mol As}}{6 \text{ mol KOH}} \cdot \frac{75 \text{ g}}{1 \text{ mol As}} = 0,375 \text{ g As}$$

A.3. Una muestra que contiene sulfuro de calcio, CaS, se trata con ácido nítrico concentrado hasta reacción completa, según: $\text{CaS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.

b) Sabiendo que al tratar 35 g de la muestra con exceso de ácido se obtienen 20'3 L de NO, medidos a 30 °C y 780 mm de Hg, calcule la riqueza en CaS de la muestra.

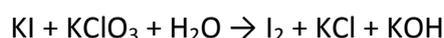
A.4. Dada la siguiente reacción:



a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción, en su forma iónica y molecular.

b) Calcule la molaridad de la disolución de HCl si cuando reaccionan 25 mL de la misma con exceso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ producen 0,3 L de Cl_2 , medidos en condiciones normales.

A.5. El yoduro de potasio reacciona en medio básico con el clorato de potasio de acuerdo con la ecuación:



a) Ajusta, por el método del ion-electrón, la reacción anterior; **b)** Calcula el volumen de yodo líquido (densidad 4,3 g/cm³) que se obtiene al tratar 83 g de KI con suficiente cantidad de KClO₃.

4.1. Valoraciones redox

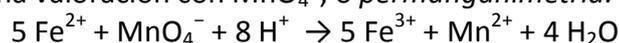
Al igual que ocurre en las reacciones ácido-base, la concentración de un agente oxidante en disolución acuosa se puede determinar fácilmente conociendo la concentración de un agente reductor y los volúmenes de ambas disoluciones. De igual modo, es posible determinar la concentración de éste conociendo la de oxidante.

El procedimiento usual, se denomina *valoración de oxidación-reducción* o *valoración redox* y es semejante a la valoración ácido-base. En este tipo de valoraciones, el *punto de equivalencia* se alcanza cuando el número de electrones ganados/cedidos por el oxidante/reductor, oxida/reduce completamente a la especie reductor/oxidante problema.

El punto final de la valoración se puede determinar mediante un indicador que presente distinto color en su forma oxidada y reducida.

Las valoraciones redox se realizan añadiendo una disolución patrón (de concentración conocida) desde una bureta sobre un matraz erlenmeyer, que contiene la disolución problema a valorar.

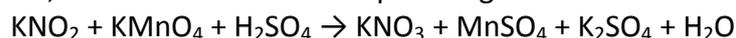
En algunas ocasiones, el indicador puede ser alguna de las sustancias que intervienen en la valoración; así ocurre en una valoración con MnO₄⁻, o *permanganimetría*:



donde el mismo permanganato actúa como indicador del punto final, ya que cuando añadimos Fe²⁺, la disolución pasa de un color violeta intenso, debido al MnO₄⁻, a incoloro, propio de las sales de Mn (II).

Actividad resuelta 5

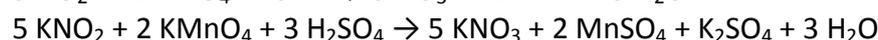
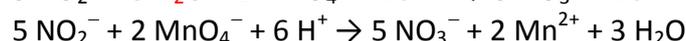
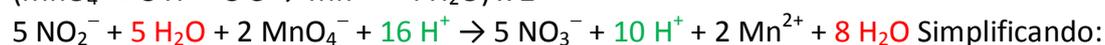
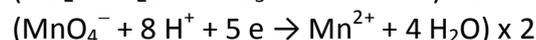
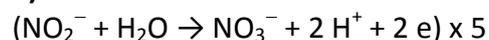
Para valorar una muestra de nitrito de potasio impuro, de impureza no reductora, con una disolución valorada de permanganato de potasio 0,05 M, se pesan 0,46 g de dicha muestra y se diluyen en un litro de agua destilada, y acidulada con sulfúrico, En la valoración se alcanza el punto de viraje cuando se han gastado 40,0 mL de la disolución de permanganato. La reacción que tiene lugar es:



a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción, en su forma iónica y molecular.

b) Calcule el porcentaje de nitrito puro en la mezcla y los gramos de ácido sulfúrico que se necesitan. Datos: Masas atómicas: N=14; O=16; K=39; S=32; H=1.

a)



b)

$$0,04 \text{ L} \cdot \frac{0,05 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ L}} \cdot \frac{5 \text{ mol KNO}_2}{2 \text{ mol KMnO}_4} \cdot \frac{85 \text{ g}}{1 \text{ mol KNO}_2} = 0,425 \text{ g KNO}_2$$

$$\frac{0,425 \text{ g KNO}_2}{0,46 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 92,4\%$$

A.6. Dada la reacción: $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$

a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción, en su forma iónica y molecular.

b) ¿Qué volumen de disolución 0'02 M de permanganato de potasio se necesita para oxidar 30 mL de disolución de sulfato de hierro (II) 0'05 M, en presencia de ácido sulfúrico?

A7. Dada la reacción: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.

b) Calcule la molaridad de una disolución de sulfito de sodio, si 15 mL de ésta reaccionan totalmente, en medio ácido, con 25'3 mL de disolución de dicromato de potasio 0'06 M.

5. Electroquímica

Hasta aquí se han estudiado aspectos generales de los procesos redox; en concreto, el ajuste de reacciones redox y su estequiometría. A continuación se van a estudiar dos aplicaciones tecnológicas concretas de dichos procesos: las celdas (o pilas) electroquímicas y las celdas (o cubas) electrolíticas.

- Las *pilas* son dispositivos que permiten obtener una corriente eléctrica a partir de un proceso redox que se da de forma espontánea.
- Las *cubas electrolíticas* son dispositivos en los que la corriente eléctrica es capaz de producir una reacción redox que, en ausencia de dicha corriente, no tiene lugar.

Desde un punto de vista energético, las pilas transforman energía química en energía eléctrica, mientras que las cubas electrolíticas transforman energía eléctrica en energía química.

Debido a la relación existente entre las reacciones químicas de oxidación-reducción y la electricidad, a esta parte se denomina *electroquímica*.

El litio es un metal muy reactivo. Tanto, que reacciona violentamente con el agua, produciendo una disolución de hidróxido de litio, en la que hay iones Li^+ .

El magnesio no reacciona con agua, pero si lo hace con ácido clorhídrico, dando lugar a una disolución de cloruro de magnesio, MgCl_2 , en la que hay iones Mg^{2+} , desprendiéndose gas hidrógeno.

El hierro se oxida por acción del aire y del agua, dando lugar a óxido e hidróxido de hierro, en los que hay iones Fe^{2+} o Fe^{3+} . Observa, por ejemplo, un puente oxidado por acción de los agentes atmosféricos.

¿Cómo puedes explicar que se produzcan estas reacciones redox? ¿Es posible predecir si una reacción redox se va a producir o no?

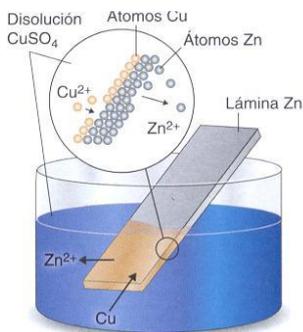
Y una vez que sabes que una reacción redox se produce, ¿cómo se puede aprovechar para obtener energía eléctrica? Es decir, ¿cómo se monta una pila? Y al revés, ¿cómo se pueden producir reacciones químicas no espontáneas utilizando corriente eléctrica?

5.1. Producción de corriente eléctrica por reacciones redox: pilas

Observa la reacción redox producida al sumergir una lámina de cinc en una disolución de sulfato de cobre (II), que se encuentra formando iones Cu^{2+} (aq) y SO_4^{2-} (aq). De esta forma la lámina metálica va perdiendo cinc, ya que de ella salen iones Zn^{2+} . Por otro lado, la disolución se va haciendo más diluida en iones Cu^{2+} , ya que se forman átomos de Cu que se van depositando sobre la lámina metálica, dándole un color cobrizo característico.

Se produce espontáneamente la reacción: $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+} \text{ (aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} + \text{Cu (s)}$.

Donde el Zn se ha oxidado a iones Zn^{2+} mientras que los iones Cu^{2+} se han reducido a cobre metálico. Para que este proceso haya tenido lugar, cada átomo de Zn debió transferir dos electrones a cada ion Cu^{2+} . La diferencia de energía entre las sustancias reaccionantes y productos de una reacción redox que se produce espontáneamente se desprende en forma de calor, como viste en el tema 4.



Este proceso de transferencia es directo, es decir, de especie química a especie química, pero, ¿podríamos conseguir mediante algún dispositivo que ese tránsito electrónico se hiciese a través de un *circuito externo*? Es decir, ¿se puede aprovechar esa diferencia de energía entre reactivos y productos convirtiéndola en energía eléctrica?

Si la respuesta fuese afirmativa dispondríamos de un método para generar una *corriente eléctrica*.

Para ello es necesario forzar a los electrones a pasar por un circuito eléctrico externo. Esto se consigue separando físicamente los dos procesos de la reacción de tal forma que tengan lugar en dos compartimentos distintos, en cada uno de los cuales se coloca una disolución que aporta la forma oxidada de una sustancia, y una barra metálica (u otro dispositivo), que aporta la forma reducida de esa misma sustancia. Cada uno de estos conjuntos se denomina *semicelda o semipila*. De esta forma se obliga a los electrones que se liberan en el **ánodo, donde se produce la oxidación**, a pasar a través de un hilo conductor u otro circuito eléctrico (lámpara, amperímetro, etc.) por el que circulara entonces una corriente eléctrica, antes de que se capten en el **cátodo, en el que se produce la reducción**.

Estos sistemas en los que se transforma energía química en energía eléctrica se llaman **pilas electroquímicas, pilas galvánicas** o sencillamente pilas es decir, es un dispositivo que permite obtener una corriente eléctrica a partir de una reacción redox espontánea.

En la figura se muestran las dosemiceldas para el proceso de oxidación y reducción entre el cinc y el cobre.

En la semicelda del cinc tiene lugar la oxidación, y en la del cobre, la reducción:

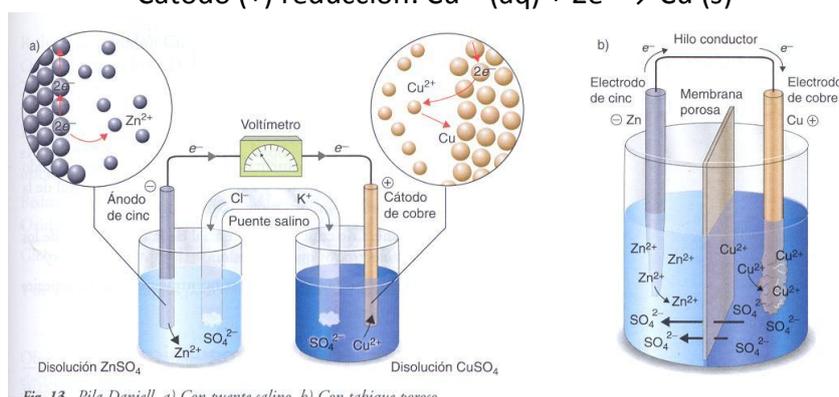


Fig. 13 Pila Daniell. a) Con puente salino. b) Con tabique poroso.

La imagen muestra la **pila Daniell**, en la que la reacción es: $Zn (s) + Cu^{2+} (aq) \rightarrow Zn^{2+} (aq) + Cu (s)$.

En la imagen de la derecha tienes el esquema de la misma pila, pero con tabique poroso. Los electrones que circulan (en definitiva, la corriente eléctrica) hacen que se encienda la bombilla.

Descripción de una pila

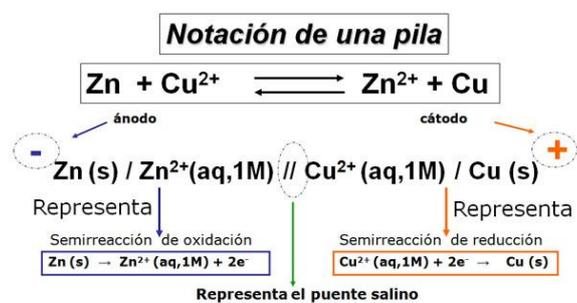
Las dos láminas metálicas se llaman **electrodos**. Aquel en el que se produce la oxidación, que por convenio se sitúa a la izquierda, recibe el nombre de **ánodo**, y **cátodo** el otro electrodo, en el que se produce la reducción.

La separación de los dos procesos puede efectuarse mediante:

- un **tabique poroso** (por ejemplo, de porcelana).
 - realizándolos en dos recipientes distintos, unidos por un **punto salino**, que es un tubo de vidrio que contiene una disolución concentrada de un electrolito inerte respecto al proceso redox.
- Por ambos métodos se impide que se mezclen las disoluciones anódica y catódica, pero se permite la conducción de los iones.

El puente salino o el tabique poroso tienen dos funciones:

Por un lado, *cierra el circuito* al permitir el paso de aniones y cationes de un compartimento a otro. Por otro, el flujo de los iones del electrolito en él contenido, por ejemplo KCl, evita *la acumulación de carga*. Observamos que en el ánodo se produce un *exceso* de cargas positivas debido a la formación de iones Zn^{2+} . El flujo de iones Cl^- mantiene la neutralidad eléctrica. Y a la inversa; en el cátodo habrá un *defecto* de cargas positivas debido a la reducción de iones Cu^{2+} , compensado por la migración de iones K^+ hacia este elemento de la celda.



Se empieza siempre escribiendo a la izquierda el proceso de oxidación (ánodo) y a continuación el de reducción (cátodo). La doble barra, ||, indica que los dos semielementos (los dos compartimentos) están separados, y cada línea vertical, |, una separación de fases.

6. Potenciales de electrodo

Una de las propiedades más importantes de las pilas es su voltaje, o diferencia de potencial entre sus electrodos, porque mide la energía eléctrica que suministra la pila a través de la reacción química que en ella se produce.

El voltaje o potencial de una pila, E , depende de las reacciones del electrodo, de las concentraciones de las sustancias que intervienen en la pila y de la temperatura.

Cuando las concentraciones son iguales a 1 M y la temperatura de $25^\circ C$ se habla de potencial estándar, E^0 .

Para calcular el potencial de una pila, resulta adecuado y simplifica el problema dividir la reacción total de la pila en las dos semirreacciones que la forman: el electrodo en el que se produce la oxidación, llamado ánodo, tiene un determinado potencial (o energía potencial eléctrica), debido a la carga negativa adquirida por los electrones producidos, mientras que en el cátodo, donde se produce la reducción, también existe un determinado potencial debido a la carga positiva adquirida. En general, estos potenciales se llaman potenciales de electrodo, y están originados por las reacciones redox producidas en la interfase electrodo-disolución.

6.1. El potencial de referencia

Como siempre que se habla de energías potenciales, el problema estriba en definir el nivel de energía potencial cero. Sin embargo, hay que recordar que no es necesario conocer el valor absoluto de la energía potencial de los sistemas, porque lo que siempre interesa es medir diferencias de energía potencial. En el caso de las pilas, lo que interesa es conocer la diferencia de potencial entre los electrodos como medida de la energía que puede suministrar.

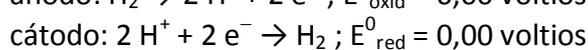
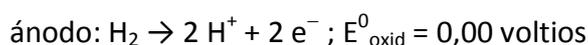
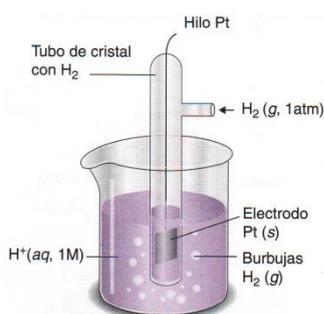
Por otro lado, aunque necesitásemos medir potenciales absolutos, tampoco lo podríamos hacer, puesto que los aparatos de medida únicamente miden diferencias de potencial.

La solución adoptada consiste en asignar arbitrariamente potencial cero a una semirreacción redox concreta y comparar el potencial de las demás semirreacciones con el de ese electrodo de referencia. Este electrodo debe ser de fácil construcción y reversible (reacción realizable en los dos sentidos). El electrodo usado universalmente con este fin es el **electrodo estándar de hidrogeno**.

El electrodo estándar de hidrogeno

Consta de una pieza de platino sumergida en una disolución de concentración unidad de iones hidronio; además, se burbujea hidrogeno gas a través de la superficie de platino en una corriente ininterrumpida, de modo que la presión de hidrogeno se mantiene constante a 1 atmosfera. Es decir, se trata de un electrodo de gas: (Pt) H_2 (1 atm) / H^+ (1 M)

Según que actúe como polo negativo o positivo en una pila, la reacción que tiene lugar en el electrodo de hidrogeno es:



(Este electrodo tiene como inconveniente su difícil manejo. Por esta razón, se usan otros electrodos, más cómodos y que tienen un potencial fijo frente al hidrogeno. El más usado es el electrodo de calomelanos, constituido por mercurio liquido y una disolución saturada de Hg_2Cl_2 y KCl 1 M, cuyo potencial a $25^\circ C$ es 0,28 voltios

frente al electrodo de hidrogeno).

Para determinar el potencial estándar de un electrodo o semipila determinado (es decir, cuando las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción son la unidad), se forma una pila entre este electrodo y el de hidrogeno y se mide el potencial (siendo precisos, la diferencia de potencial) entre los electrodos de la pila.

Recordando que los electrones se mueven desde puntos de menor potencial eléctrico a puntos de mayor potencial, el electrodo negativo (de menor potencial) es en el que se produce la oxidación, ya que en él se generan los electrones que van al electrodo en el que se produce la reducción, que es el de mayor potencial.

6.2. Potenciales de reducción

Por convenio, se miden potenciales de reducción; es decir, si en un electrodo que forma una pila con el electrodo de hidrogeno se produce la reducción, se asigna a ese semisistema redox potencial de reducción positivo, ya que hay mas tendencia a la reducción que en el semisistema del electrodo de hidrogeno.

Por el contrario, si en el electrodo se produce la oxidación, su potencial de reducción es negativo, ya que en ese electrodo hay menos tendencia a la reducción que en el de hidrogeno, por lo que en este último se produce la reducción.

6.3. Escala de potenciales estándar de reducción

Si al electrodo de hidrogeno se le asigna arbitrariamente el potencial cero, el potencial de la pila coincide con el potencial del otro electrodo. Por ejemplo, si se monta una pila en la que la reacción de pila es:

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$ y la pila tiene un potencial experimental de 0,34 V, significa que el potencial de reducción en el semisistema del cobre es de 0,34 V, que es el valor que aparecerá en la tabla de potenciales normales o estándar de reducción. Cuando, como en este caso, el potencial de reducción es positivo, significa que si se construye una pila con este electrodo y el de hidrógeno, la semirreacción que tiene lugar en dicho electrodo es una *reducción*: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$. Por tanto el cobre en presencia de hidrógeno se reduce.

Por el contrario, cuando el potencial de reducción de un electrodo es negativo, por ejemplo $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ significa que si se construye una pila con este electrodo y el de hidrógeno, la semirreacción que tiene lugar en dicho electrodo es una *oxidación*: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$. Por tanto, el cinc metálico en presencia de protones se oxida.

Es importante señalar que el potencial de oxidación de un semisistema es igual en valor absoluto al de reducción, pero de signo contrario, ya que se refiere a la reacción contraria.

Los potenciales normales se indican en la forma $E^0(\text{M}^{n+}/\text{M})$ siempre en el sentido de reducción. A continuación tienes la tabla de los potenciales de reducción más importantes.

Semirreacción en el electrodo	Potencial de reducción (V)	Semirreacción en el electrodo	Potencial de reducción (V)
$\text{Li}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,05	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Cs}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	-3,02	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{K}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,92	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Ba}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,90	$\text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2$	+0,00
$\text{Sr}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sr}$	-2,89	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87	$\text{Cu}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{Na}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71	$1/2 \text{I}_2 + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{I}^-$	+0,54
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,34	$\text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Be}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1,85	$\text{Ag}^+ + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66	$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	+0,85
$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18	$1/2 \text{Br}_2 + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Br}^-$	+1,06
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76	$1/2 \text{Cl}_2 + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74	$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,50
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	$1/2 \text{F}_2 + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{F}^-$	+2,87
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,40		
Semirreacción	Potencial de reducción (V)	Semirreacción	Potencial de reducción (V)

A U M E N T O D E L P O D E R O X I D A N T E	Semirreacción en el electrodo	Potencial de reducción (V)	Semirreacción en el electrodo	Potencial de reducción (V)	A U M E N T O D E L P O D E R R E D U C T O R
	Semirreacción	Potencial de reducción	Semirreacción	Potencial de reducción	
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,59	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23	
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,20	$\text{ClO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,23	
	$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17	$1/2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 7/2 \text{H}_2\text{O}$	+1,33	
	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,20	$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,45	
	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$	+0,40	$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,47	
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$	+0,45	$\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,52	
	$\text{H}_2\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,56	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,52	
	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,59	
	$\text{HNO}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,93	$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,64	
	$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,96	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,67	
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,78	
	$\text{ClO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,00	$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07	
	$\text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,19			

6.4. Potencial de una pila

Con los datos de la tabla de potenciales normales de reducción puede calcularse el voltaje que proporciona una pila formada por cualquier pareja de electrodos, y predecir la polaridad de los mismos. Para ello, no tienes más que escribir las reacciones del electrodo y sus respectivos potenciales, con los signos adecuados. El polo negativo será el electrodo de menor potencial, esto es, el más negativo (o menos positivo), que tendera a ceder electrones; mientras que el polo positivo será el de mayor potencial (más positivo), que tendera a captar electrones.

La fuerza electromotriz de la pila será la suma del potencial de *reducción* del cátodo más el potencial de *oxidación* del ánodo (que como hemos indicado anteriormente es igual en valor absoluto al de reducción, pero de signo contrario), y la reacción global de la pila la suma de las correspondientes reacciones.

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

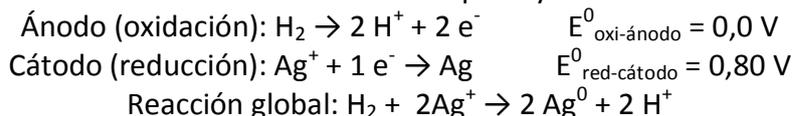
(que también podríamos escribir como: $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{red-cátodo}} - E^{\circ}_{\text{red-ánodo}}$)

6.5. Interpretación y uso de la tabla de potenciales estándar de reducción de electrodo

A. Significado de los valores positivos y negativos de los potenciales de electrodo dados en la tabla, E°_{red} .

Un *valor positivo* del potencial estándar de electrodo nos indica que el electrodo actúa como cátodo (reducción) frente al electrodo de hidrógeno.

Por ejemplo: el potencial estándar de reducción de la plata $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80 \text{ V}$. Las semirreacciones que tienen lugar en la celda construida con un electrodo de plata y un electrodo de hidrógeno son:

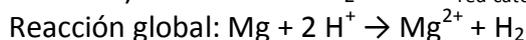
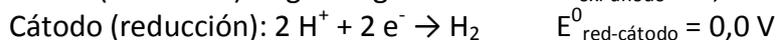
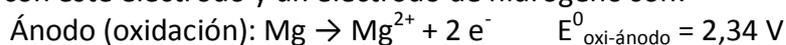


y la fem de la pila: $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{oxi-ánodo}} + E^{\circ}_{\text{red-cátodo}} = 0,80 + 0,00 = 0,80 \text{ V}$.

Un *valor negativo* del potencial estándar de electrodo nos indica que el electrodo considerado actúa como ánodo (oxidación) frente al electrodo de hidrógeno.

Por ejemplo: el potencial estándar de reducción del electrodo de magnesio es $E^{\circ}_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,34 \text{ V}$. Como el potencial tiene un valor negativo quiere decir que el electrodo de magnesio, frente al de

hidrógeno, no se reduce sino que se oxida; actúa como ánodo. Las semirreacciones que tienen lugar en la pila construida con este electrodo y un electrodo de hidrógeno son:



La fem de la pila es: $E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{oxi-ánodo}}^0 + E_{\text{red-cátodo}}^0 = 0,0 + 2,34 = 2,34 \text{ V}$.

Como se observa, la fuerza electromotriz de la pila es siempre positiva.

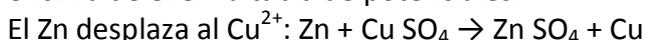
B. *Carácter oxidante o reductor de un electrodo*

Cuanto mayor es el valor del potencial de reducción estándar de un electrodo mayor es la tendencia a reducirse del mismo; mayor es su poder oxidante. Por ejemplo: el electrodo $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ (en medio ácido) con un potencial de reducción estándar $E_{\text{red}}^0 = + 1,51 \text{ V}$ es más oxidante que el electrodo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}$ cuyo potencial de reducción estándar es solo $E_{\text{red}}^0 = + 1,33 \text{ V}$ y este, a su vez, es más oxidante que el electrodo $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$ que tiene un potencial de reducción negativo $E_{\text{red}}^0 = - 0,25 \text{ V}$.

Cuanto menor es el potencial de reducción estándar de un electrodo mayor es su tendencia a oxidarse (proceso inverso al indicado en la tabla de potenciales de reducción); mayor será su poder reductor. Por ejemplo: el electrodo $\text{Li}^+ | \text{Li}$, con un potencial de reducción estándar de $E_{\text{red}}^0 = - 3,05 \text{ V}$, es mucho más reductor que el electrodo $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ cuyo potencial estándar de reducción, aun siendo negativo, es algo mayor $E_{\text{red}}^0 = - 0,76 \text{ V}$. Este electrodo a su vez es más reductor que el electrodo $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ cuyo potencial estándar es $E_{\text{red}}^0 = + 0,34 \text{ V}$.

Conclusión:

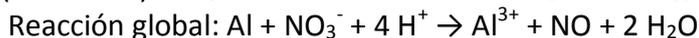
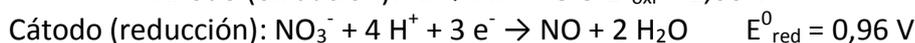
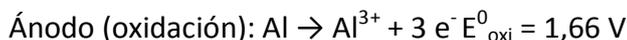
Un elemento desplaza a otro de un compuesto, o a sus cationes de una disolución acuosa, si está por encima de él en la tabla de potenciales:



C. *Determinación del cátodo y el ánodo de una pila galvánica a partir de los potenciales de reducción de electrodo*

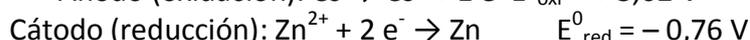
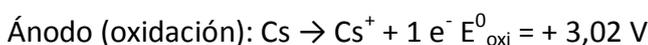
Si combinamos una pareja cualquiera de los electrodos tabulados para construir una pila galvánica, el que tenga el potencial de reducción mayor actuará como cátodo (semirreacción de reducción) y el que tenga el potencial de reducción menor actuará como ánodo (semirreacción de oxidación).

Por ejemplo: deseamos construir una pila galvánica con los electrodos $\text{NO}_3^- / \text{NO}$; $E_{\text{red}}^0 = + 0,96 \text{ V}$ y $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$; $E_{\text{red}}^0 = - 1,66 \text{ V}$. Al margen de la solución tecnológica que se establezca para diseñar la pila, el primero, que tiene un potencial mayor, será el cátodo. Las semirreacciones que tendrán lugar en la pila serán:



Y la fuerza electromotriz de la pila es: $E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{oxi-ánodo}}^0 + E_{\text{red-cátodo}}^0 = 0,96 + 1,66 = 2,62 \text{ V}$.

Veamos otro ejemplo: ahora se trata de determinar la fem de una pila construida con los siguientes electrodos $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$; $E_{\text{red}}^0 = - 0,76 \text{ V}$ y Cs^+ / Cs ; $E_{\text{red}}^0 = - 3,02 \text{ V}$. Aunque los dos electrodos tienen potencial de reducción negativo, el más negativo es el Cs, que será el que actuará como ánodo, oxidándose. Las semirreacciones que tienen lugar serán:





Y la fuerza electromotriz de la pila será: $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{oxi-ánodo}} + E^{\circ}_{\text{red-cátodo}} = -0,76 + 3,02 = 2,26 \text{ V}$

Actividad resuelta 6

Una batería está construida combinando los siguientes pares redox: Sn^{2+}/Sn y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

- Escriba y ajuste las semirreacciones de oxidación y reducción que tendrían lugar en la batería.
- Escriba la reacción global ajustada y la notación de la pila.
- Determina su fuerza electromotriz en condiciones estándar.

Datos: $E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,15 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,78 \text{ V}$

- Como el electrodo de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ tiene mayor potencial de reducción actuará como cátodo.

Ánodo (Oxidación): $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$ $E^{\circ}_{\text{oxid}} = 0,15 \text{ V}$

Cátodo (Reducción): $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $E^{\circ}_{\text{red}} = 0,78 \text{ V}$

- $\text{Sn} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+}$

Notación de la pila: $\text{Sn}(\text{s}) / \text{Sn}^{2+}(\text{s}) // \text{Fe}^{2+}(1 \text{ M}) / \text{Fe}^{3+}(1 \text{ M})$

- $E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{oxi-ánodo}} + E^{\circ}_{\text{red-cátodo}} = 0,15 + 0,78 = 0,93 \text{ V}$

Actividad resuelta 7

La notación de una pila es: $\text{Mg}(\text{s}) / \text{Mg}^{2+}(1 \text{ M}) // \text{Ag}^+(1 \text{ M}) / \text{Ag}(\text{s})$

- Escriba e identifique las semirreacciones de oxidación y reducción.
- Escriba la ecuación neta que tiene lugar e identifique las especies oxidante y reductora.
- Si el voltaje de la pila es $E^{\circ}_{\text{pila}} = 3,14 \text{ V}$, ¿Cuál es el potencial de reducción estándar del electrodo Mg^{2+}/Mg ?

Dato: $E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

- De acuerdo con el criterio adoptado para escribir la notación de la pila, el electrodo de magnesio actúa como ánodo y el de plata como cátodo.

Ánodo (Oxidación): $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$

Cátodo (Reducción): $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

- Para que el número de electrones cedidos en la oxidación sea igual al número de electrones ganados en la reducción, multiplicamos la primera por uno y la segunda por 2:

Ánodo (Oxidación): $(\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-) \times 1$

Cátodo (Reducción): $(\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}) \times 2$

Reacción global: $\text{Mg} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{Ag}$

El agente oxidante es el ion plata (Ag^+), que se reduce a plata (Ag), aceptando electrones del magnesio; el agente reductor es el magnesio (Mg), que se oxida a ion magnesio (Mg^{2+}) cediendo electrones al ion plata.

- Notación de la pila: $\text{Mg}(\text{s}) / \text{Mg}^{2+}(1 \text{ M}) // \text{Ag}^+(1 \text{ M}) / \text{Ag}(\text{s})$

$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{oxi-ánodo}} + E^{\circ}_{\text{red-cátodo}} \rightarrow 3,14 = E^{\circ}_{\text{oxi-ánodo}} + 0,80 \rightarrow E^{\circ}_{\text{oxi-ánodo}} = 2,34 \text{ V} \rightarrow E^{\circ}_{\text{reduc-ánodo}} = -2,34 \text{ V}$

A.8. Dados los potenciales normales de reducción de los siguientes electrodos:

- $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ y $E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; **II)** $E^{\circ}(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V}$ y $E^{\circ}(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,50 \text{ V}$;
 - $E^{\circ}(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$ y $E^{\circ}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$.
- a)** Escribe las semirreacciones y la reacción

ajustada de la pila que se puede formar en cada caso; **b)** Calcula la fuerza electromotriz de la misma; **c)** Indica qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo; **d)** Escribe la notación de la pila.

6.6. Predicción de reacciones redox

Una de las aplicaciones más interesantes de la serie de potenciales estándar de reducción es la posibilidad de predecir si una reacción redox puede ocurrir espontáneamente o no. Con ese fin utilizaras la tabla de potenciales de reducción.

En las celdas electroquímicas se produce energía eléctrica a partir de un proceso redox espontáneo. Cuanto mayor es el potencial eléctrico de la pila, más espontánea es la reacción redox que se produce en dicha pila.

Como sabemos por el tema de termoquímica, la espontaneidad de una reacción se relaciona con la variación de energía libre de la misma (ΔG). Debe existir, pues, una relación entre la ΔG de la reacción redox y la fuerza electromotriz de la celda galvánica construida a partir de dicho proceso redox, relación que podemos ver a partir del siguiente razonamiento:

Las celdas galvánicas son capaces de transformar la energía química de una reacción de oxidación-reducción en energía eléctrica. Desde un punto de vista termoquímico, la afirmación anterior equivale a decir que las celdas galvánicas transforman la energía libre de un proceso redox en trabajo eléctrico:

$$\Delta G = W_{\text{eléctrico}}$$

El trabajo eléctrico es siempre el producto de la carga por la diferencia de potencial que, para el caso de una pila galvánica funcionando en condiciones estándar, toma la forma:

$$W_{\text{eléctrico}} = -Q \cdot E_{\text{pila}}^0$$

Donde Q es la carga transportada de un electrodo a otro y E_{pila}^0 la fuerza electromotriz estándar de la pila (diferencia de potencial entre los electrodos cuando la pila trabaja en condiciones estándar). El signo menos indica que se trata de un trabajo cedido al entorno. Así pues, la variación de energía libre estándar de un proceso redox toma la forma:

$$\Delta G^0 = -Q \cdot E_{\text{pila}}^0$$

Si la *fuerza electromotriz* así calculada resulta ser *positiva*, la *variación de energía libre* será *negativa* y la reacción será *espontánea*:

$$E_{\text{reacción}}^0 > 0 \rightarrow \Delta G^0 < 0 \rightarrow \text{reacción espontánea}$$

Si la *fuerza electromotriz* calculada es *negativa*, la *variación de energía libre* será *positiva* y la reacción *no será espontánea*:

$$E_{\text{reacción}}^0 < 0 \rightarrow \Delta G^0 > 0 \rightarrow \text{reacción no espontánea.}$$

Actividad resuelta 8

Determinar razonadamente que ocurrirá cuando:

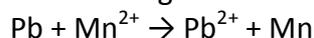
a) Se añade Pb metálico a una disolución de Mn^{2+}

b) Se adiciona una disolución de Pb^{2+} a un recipiente que contienen Mn metálico.

c) Se añade Pb a una disolución ácida.

Datos: $E^0 (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.12 \text{ V}$; $E^0 (\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1.18 \text{ V}$; $E^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$

a) Se nos pregunta si la siguiente reacción tiene lugar:



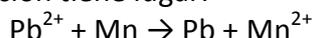
La ecuación global del proceso sería la suma de los procesos anódico y catódico:

(-) Ánodo (Oxidación): $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{ e}^-$ $E_{\text{oxi}}^0 = 0,12 \text{ V}$

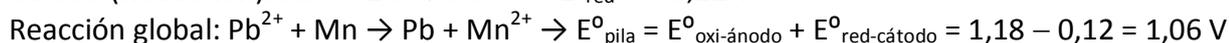
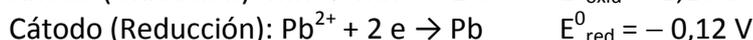
(+) Cátodo (Reducción): $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Mn}$ $E_{\text{red}}^0 = -1,18 \text{ V}$

Reacción global: $\text{Pb} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Mn} \rightarrow E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{oxi-ánodo}} + E^{\circ}_{\text{red-cátodo}} = -1,18 + 0,12 = -1,06 \text{ V}$
 Como $E^{\circ}_{\text{pila}} < 0$, la variación de energía libre estándar, $\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}_{\text{pila}} > 0$ por lo que el proceso no es espontáneo y al añadir Pb metálico a una disolución de Mn^{2+} no ocurriría nada.

b) Se nos pregunta si la siguiente reacción tiene lugar:



La ecuación global del proceso sería la suma de los procesos anódico y catódico:

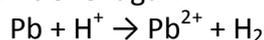


Como $E^{\circ}_{\text{pila}} > 0$, la variación de energía libre estándar, $\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}_{\text{pila}} < 0$ por lo que el proceso es espontáneo y al añadir una disolución de Pb^{2+} a un recipiente que contiene Mn metálico se depositará Pb metálico y el Mn^{2+} pasará a la disolución.

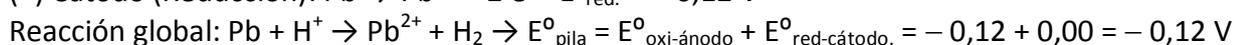
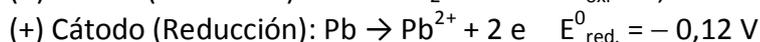
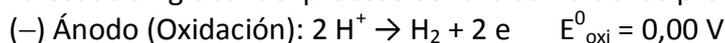
También se puede razonar diciendo que la especie más oxidante será la que tenga un mayor potencial de reducción (ya que será también mayor su tendencia a oxidarse).

Como $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,12 \text{ V} > E^{\circ}(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V}$, el Mn oxida al Pb^{2+} hasta Pb y el Mn se reduce hasta Mn^{2+} .

c) Se nos pregunta si la siguiente reacción tiene lugar:



La ecuación global del proceso sería la suma de los procesos anódico y catódico:



Como $E^{\circ}_{\text{pila}} < 0$, la variación de energía libre estándar, $\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}_{\text{pila}} > 0$ por lo que el proceso no es espontáneo y al añadir Pb metálico a una disolución ácida no ocurriría nada.

A.9. A partir de los potenciales de reducción siguientes: $E^{\circ}(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$. Indique razonadamente:

a) Si el yodo puede reaccionar con iones Fe^{2+} y transformarlos en Fe^{3+} .

b) Si el sodio metálico podrá reducir a los iones cobre (II).

c) Si se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de aluminio metálico en una disolución de ácido clorhídrico 1 M.

A.10. Los potenciales normales (estándares) de reducción de los pares Zn^{2+}/Zn y Fe^{2+}/Fe son respectivamente $-0,76 \text{ V}$ y $-0,44 \text{ V}$. **a)** ¿Qué ocurrirá si a una disolución de sulfato de hierro (II) le añadiéramos trocitos de Zn?; **b)** ¿Y si le añadiéramos trocitos de Cu? $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$.

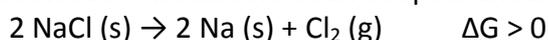
7. Electrólisis

En una reacción espontánea, el agente reductor cede electrones al agente oxidante y la variación de energía libre es negativa. Así, por ejemplo, la reacción:



es espontánea y con ella se podría construir una pila que tendría una $E^{\circ}_{\text{pila}} = 4,07 \text{ V}$.

Evidentemente, la reacción en sentido contrario no ocurre espontáneamente.

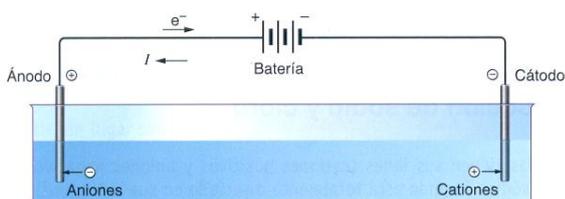


Para hacer que la reacción ocurra en este sentido, es necesaria una pila externa que bombee electrones desde los iones Cl^- a los iones Na^+ ; es decir, hay que suministrar energía eléctrica desde una fuente externa.

La electrólisis permite transformar la energía eléctrica en energía química; es, por tanto, el proceso inverso al que tiene lugar en una celda galvánica.

En la electrólisis, una diferencia de potencial eléctrico generada por una fuente externa consigue producir una reacción de oxidación-reducción no espontánea.

La electrólisis tiene lugar en unos dispositivos que se llaman *cubas electrolíticas*. Una cuba electrolítica es un recipiente que contiene un electrolito en el que se sumergen dos electrodos: el ánodo y el cátodo. Los electrodos se conectan a una fuente de corriente continua (una batería); el ánodo al polo positivo y el cátodo al negativo.



Cuando se conecta la batería, en los electrodos tienen lugar semirreacciones redox análogas a las de las celdas galvánicas: en el ánodo se produce una oxidación y en el cátodo una reducción.

Ánodo \equiv Oxidación
 Cátodo \equiv Reducción

Es importante tener claro que, como en las celdas galvánicas, en las cubas electrolíticas *ánodo* sigue siendo equivalente a *oxidación* y *cátodo* a *reducción*. No obstante, hay una diferencia importante: la polaridad eléctrica ha cambiado, en la cuba electrolítica el ánodo es el polo positivo y el cátodo el negativo.

Cuando la cuba electrolítica está funcionando, la corriente eléctrica circula desde el polo positivo de la batería hasta el ánodo, desde este hasta el cátodo a través del electrolito y del cátodo al polo negativo de la batería. Los electrones viajan por el circuito externo en sentido contrario: del ánodo al cátodo.

Para que se produzca la electrólisis en una cuba hay que establecer una diferencia de potencial entre sus electrodos que sea, como mínimo, igual a la fuerza electromotriz de la pila que funcione con los mismos iones y procesos inversos. En la tabla siguiente se comparan algunas características de las pilas galvánicas y las cubas electrolíticas:

	Pilas galvánicas	Cubas electrolíticas
Transformación energética	$E_{\text{química}} \rightarrow E_{\text{eléctrica}}$	$E_{\text{eléctrica}} \rightarrow E_{\text{química}}$
Electrodo positivo	Cátodo (Reducción)	Ánodo (Oxidación)
Electrodo negativo	Ánodo (Oxidación)	Cátodo (reducción)
Diferencia de potencial	$V = E_{\text{pila}}$	$V > E_{\text{pila}}$ (sentido contrario)

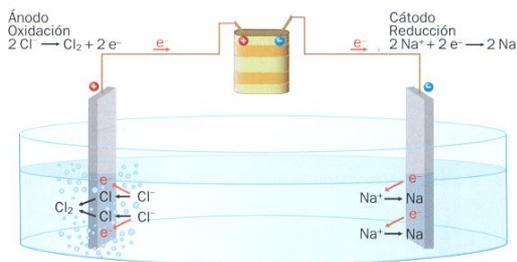
7.1. Aplicaciones de la electrólisis. Importancia industrial y económica

La electrólisis presenta multitud de aplicaciones industriales. Es el procedimiento utilizado para obtener muchos elementos, tanto en el laboratorio como en el ámbito industrial (aluminio, cloro, hidrógeno, magnesio, flúor), o para purificar otros ya obtenidos como el cobre, el plomo o el estaño. Además, se utiliza también para recubrir objetos metálicos con pequeñas capas de otros metales (baño electrolítico), bien con finalidad decorativa (plateado, dorado electrolítico, niquelado y cromado), o como método para proteger los objetos metálicos de la corrosión (galvanizado de perfiles y chapas de acero, cadmiado de tornillos, etc.).

A continuación analizaremos algunas de estas aplicaciones:

A) Electrólisis de una sal fundida

En un recipiente con *cloruro de sodio fundido*, NaCl (l), donde existen iones Na⁺ (l) e iones Cl⁻ (l) con libertad de movimiento, se introducen dos electrodos inertes unidos a los polos de una pila o una fuente de alimentación de corriente continua. Aplicando un voltaje adecuado se observa que:



- Los iones Na⁺ son atraídos por el electrodo negativo y, una vez allí, reciben un electrón, reduciéndose a átomos neutros de Na (s).

- Los iones Cl⁻ son atraídos por el electrodo positivo, donde ceden un electrón, oxidándose a átomos de cloro neutros; estos se unen formando moléculas Cl₂ (g).

En el ánodo y en el cátodo tendrán lugar las oxidaciones y reducciones respectivas.

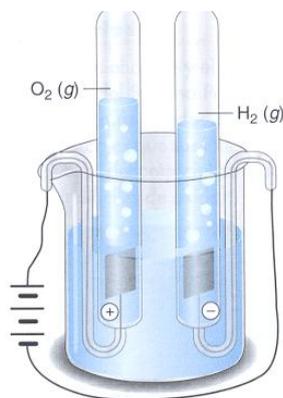


Como resultado se obtiene cloro gaseoso y sodio metálico. En la actualidad, este es el procedimiento industrial más importante para la obtención de cloro y sodio.

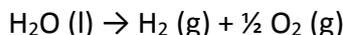
Para que tenga lugar el proceso, es preciso calentar el cloruro de sodio hasta 801° C para que funda. El sodio se obtiene de forma líquida. Debe evitarse que el cloro y el sodio entren en contacto, pues constituyen una mezcla explosiva.

B) Electrólisis del agua

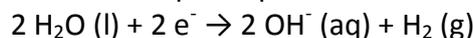
Es posible descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno por electrólisis. Como el agua está débilmente ionizada y es muy mala conductora de la electricidad, para que tenga lugar la electrólisis se le añade una pequeña cantidad de ácido sulfúrico.



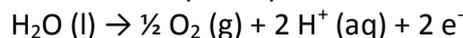
En la electrólisis del agua:



La semirreacción de *reducción* que se produce en el *cátodo* es:



Y la semirreacción de *oxidación* que se produce en el *ánodo* es:



Como se ve en la reacción química ajustada, en el proceso se obtiene el doble de hidrógeno, en volumen, que de oxígeno.

Los potenciales de reducción de las semirreacciones que corresponden al agua neutra

([H⁺ (aq)] = 10⁻⁷ M y [OH⁻ (aq)] = 10⁻⁷ M), son: E (H₂O/H₂) = - 0,42 V y E

(O₂/H₂O) = + 0,81 V. La fem de la pila, E_{pila}, asociada a la reacción de descomposición, es:

E_{pila} = E_{cátodo} + E_{ánodo} = - 0,42 - 0,81 = - 1,23 V. Por tanto, la diferencia de potencial mínima para realizar la electrólisis será de 1,23 V (aunque en la práctica resulta algo mayor).

La electrólisis del agua en grandes instalaciones industriales se plantea como una de las alternativas para obtener hidrógeno y disponer así de un combustible no contaminante que sustituya al petróleo.

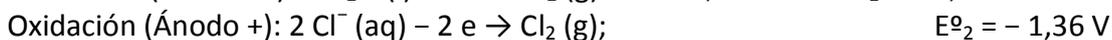
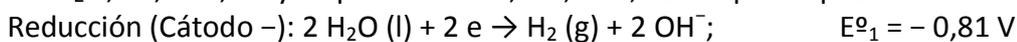
C) *Electrólisis de sustancias disueltas*

La electrólisis de una disolución acuosa de un electrolito (un ácido, una base o una sal) no es tan sencilla como la electrólisis de sales fundidas, ya que el agua puede intervenir en las semirreacciones que se producen en los electrodos.

En la *electrólisis de sustancias disueltas*, los *potenciales de reducción determinan qué especies químicas reaccionan*. Todo dependerá de su facilidad para reducirse u oxidarse.

- En el cátodo, reaccionará con mayor facilidad la especie química que sea más fácil de reducir, es decir, la que tenga el potencial de reducción mayor. El potencial de la semirreacción del agua neutra es $-0,42$ V. Por tanto, cualquier catión que tenga un potencial estándar de reducción más positivo que $-0,42$ V se reducirá en el cátodo antes que el agua. Es lo que sucede con iones como el Cu^{2+} (aq) o el Ag^+ (aq).
- Si el catión tiene un potencial de reducción más negativo que $-0,42$ V, no se reducirá. En este caso, lo hará el agua y se desprenderá hidrógeno en el cátodo. Es lo que sucede con iones como Na^+ (aq), Ca^{2+} (aq), Zn^{2+} (aq), etc.
- En el ánodo, reaccionará con mayor facilidad la especie química que sea más fácil de oxidar, es decir, la que tenga un potencial de reducción menor. El potencial de la semirreacción de oxidación del agua neutra es $-0,81$ V. Por tanto, aniones como el F^- (aq), el SO_4^{2-} (aq), el CO_3^{2-} (aq) y el NO_3^- (aq) que tienen un potencial de oxidación más negativo que $-0,81$ V, no se oxidarán: lo hará el agua en el ánodo y se desprenderá oxígeno.

Así en el caso de la electrólisis del NaCl en disolución acuosa, nos encontramos que tenemos dos especies que pueden reducirse, los iones Na^+ y el H_2O . Sin embargo, al ser el potencial de reducción del H_2O , $-0,81$ V, mayor que el del Na^+ , $-2,71$ V, será aquella quien se reduzca:



7.2. *Leyes de Faraday para la electrólisis*

Veamos de nuevo el proceso de la electrólisis del NaCl fundido:



La segunda Semirreacción nos indica que para producir 1 mol de Na, es decir, 23 g, hace falta 1 mol de electrones. Teniendo en cuenta la carga del electrón, $1,6022 \cdot 10^{-19}$ C, esta cantidad de electricidad vale:

$$1,6022 \cdot 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{e}^-} \times 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{e}^-}{\text{mol}} = 96485 \text{ C} \approx 96500 \text{ C}$$

Esta cantidad de carga, la *carga de un mol de electrones*, recibe el nombre de *Faraday*, (se representa por F), en honor a M. Faraday (1791-1867), quien descubrió la relación existente entre la cantidad de electricidad que pasa por una cuba y la cantidad de productos liberados en los electrodos.

Es evidente que, en la primera reacción, para que se desprendan 2 mol de cloro harán falta 2 F, esto es, $2 \text{ mol} \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 193000 \text{ C}$. Dicho de otro modo:

La masa de las sustancias depositadas o liberadas en los electrodos durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado por la cuba electrolítica. Por

tanto, la cantidad de electricidad necesaria para depositar un mol de cualquier sustancia en una cuba electrolítica es de 96500 C multiplicada por el número de electrones captados o cedidos en el proceso.

Matemáticamente, esta ley se puede escribir como:

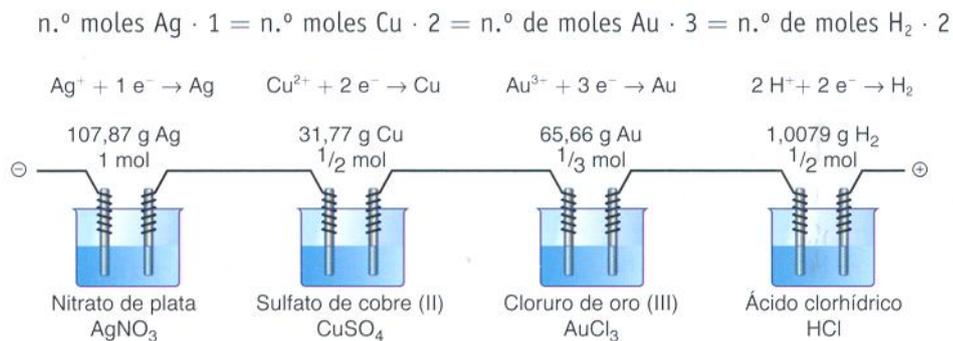
$$n^{\circ} \text{ moles depositados} = \frac{Q}{F \cdot n^{\circ} e^{-}} = \frac{I \cdot t}{96500 \cdot n^{\circ} e^{-}}$$

Donde Q es la carga eléctrica que pasa por la cuba expresada en culombios, F es el Faraday y $n^{\circ} e^{-}$ es el número de electrones que son necesarios para depositar 1 molécula o átomo aislado en el cátodo (en el caso de reducciones). Para establecer la última igualdad hemos tenido en cuenta que $Q = I \cdot t$ y que $1 F = 96500 C$. La intensidad (I) viene expresada en amperios y el tiempo (t) en segundos.

La cantidad de sustancia depositada en la cuba electrolítica se puede expresar en gramos si se tiene en cuenta que $n^{\circ} \text{ moles} = n^{\circ} \text{ gramos/Masa molar}$

$$n^{\circ} \text{ gramos depositados} = \frac{M \cdot I \cdot t}{96500 \cdot n^{\circ} e^{-}}$$

Si se conectaran varias cubas en serie con electrolitos diferentes, la cantidad de electricidad que pasa por cada una de ellas es la misma, por lo que en todas – de acuerdo con la ley de Faraday – el número de moles que se deposita multiplicado por el número de electrones captados por cada átomo o molécula depositado debe ser el mismo.



Actividad resuelta 9

a) ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en 250 mL de disolución 0,1 M de cloruro de oro (III)?

b) ¿Qué volumen de cloro, medido a la presión de 740 mmHg y 25° C se desprenderá en el ánodo?

a) Al pasar la corriente eléctrica a través de la celda que contiene una disolución de AuCl₃, los aniones cloruro, Cl⁻, se mueven hacia el ánodo (+), donde se descargan al dejar sus electrones. Los cationes oro (III), Au³⁺, se dirigen hacia el cátodo (-), donde se descargan recibiendo electrones. En el ánodo los iones Cl⁻ se oxidan a cloro gaseoso, mientras que en el cátodo los iones Au³⁺ se reducen a oro sólido.

S. oxidación (ánodo): $2 \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 e^-$

S. reducción (cátodo): $\text{Au}^{3+} (\text{aq}) + 3 e^- \rightarrow \text{Au} (\text{s})$

Reacción global: $6 \text{Cl}^- + 2 \text{Au}^{3+} \rightarrow 3 \text{Cl}_2 + 2 \text{Au}$

En 250 mL de disolución 0,1 M de AuCl₃ hay:

$$0,25 L \cdot \frac{0,1 mol}{1 L} = 0,025 mol Au$$

De acuerdo con las leyes de Faraday:

$$n = \frac{Q}{F \cdot n^{\circ} e} \rightarrow Q = n \cdot F \cdot n^{\circ} e = 0,025 \cdot 96500 \cdot 3 = 7237,5 C$$

b) Por estequiometría observamos que por cada 2 mol de Au se producen 3 mol de Cl₂. Por tanto con los 0,025 mol de Au se desprenderán:

$$0,025 mol Au \cdot \frac{3 mol Cl_2}{2 mol Au} = 0,0375 mol Cl_2 \rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,0375 \cdot 0,082 \cdot 298}{740/760} = 0,94 L de Cl_2$$

A.11. Se electroliza una disolución de cloruro de níquel (II) pasando a su través una corriente de 0,1 A durante 2 horas. Calcula:

a) La masa de níquel depositada en el cátodo.

b) El volumen de cloro medido a 700 mm Hg y 25°C, que se depositará en el ánodo.

A.12. Se dispone de una disolución acuosa de cloruro de aluminio $4 \cdot 10^{-2}$ M.

a) Calcula el tiempo necesario para electrolizar completamente el aluminio contenido en 250 mL de dicha disolución al pasar una corriente de 1,2 A.

b) Los moles de cloro liberados en el ánodo.

A.13. Dos cubas electrolíticas conectadas en serie, contienen una disolución acuosa de AgNO₃, la primera, y una disolución de H₂SO₄, la segunda. Al pasar cierta cantidad de electricidad por las dos cubas se han obtenido, en la primera, 0,090 g de plata. Calcula:

a) La cantidad de electricidad que pasa por las cubas;

b) El volumen de H₂, medido en condiciones normales, que se obtiene en la segunda cuba.