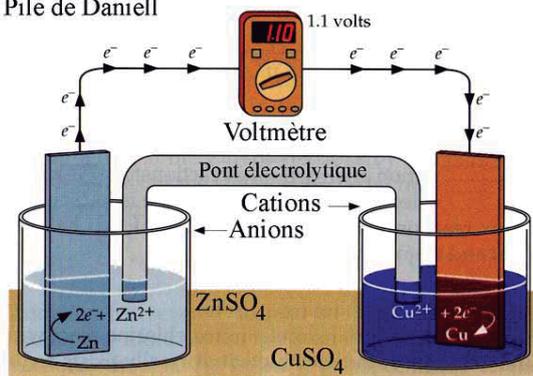


# Tema 08

## Introducción a la Electroquímica

Pile de Daniell



IES Padre Manjón  
Diego Navarrete Martínez  
Eduardo Eisman Molina

### 1.- Reacciones de oxidación-reducción.

#### 1.1.- Concepto tradicional de oxidación y de reducción.

- Tradicionalmente:
- **Oxidación** es cualquier proceso donde una sustancia gana oxígeno.  

$$2 \text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CaO} \rightarrow \text{el calcio se ha oxidado}$$
- **Reducción** es cualquier proceso donde una sustancia pierde oxígeno.  

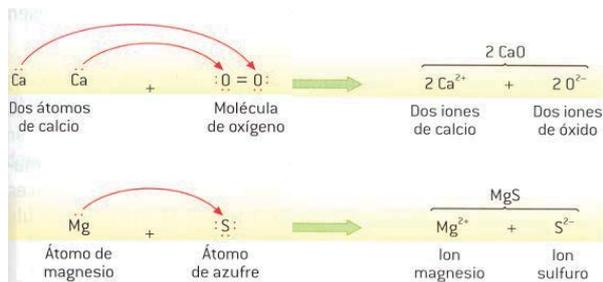
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 4 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2 \rightarrow \text{el óxido de hierro se ha reducido.}$$
- A la vista de este segundo ejemplo, diríamos que:
- El carbono se ha oxidado, ha ganado oxígeno. El proceso se llama oxidación, y el carbono es el agente reductor.
- El óxido de hierro (III), al perder oxígeno, se ha reducido. El proceso se llama reducción. El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sería el agente oxidante.
- **El agente oxidante se reduce mediante el proceso denominado reducción, y el agente reductor se oxida mediante la oxidación.**
- Posteriormente, el concepto se amplió:
- Oxidación es el proceso donde una sustancia pierde hidrógeno.
- Reducción sería la ganancia de hidrógeno.
- Este concepto es muy útil en reacciones donde intervienen compuestos orgánicos del carbono.



# 1.- Reacciones de oxidación-reducción.

## 1.2.- Concepto electrónico de oxidación y de reducción.

- **Un proceso es de oxidación-reducción** cuando en él se producen transferencias o intercambios de electrones de unas sustancias a otras.
- **Oxidación: proceso en el que una especie química pierde electrones.**
- **Reducción: proceso en el que una especie química gana electrones.**



### • **Reacción de oxidación-reducción o reacción redox:**

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

- **La especie que se oxida** (pierde electrones) se denomina **agente reductor**.
- El agente reductor es el magnesio, pues cede electrones reduciendo al azufre.
- **La especie que se reduce** (gana electrones) se denomina **agente oxidante**.
- 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.**
- **El concepto de oxidante o reductor es relativo:** depende de con qué se enfrente.
- El peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que actúa habitualmente como oxidante, puede hacerlo como reductor frente a oxidantes más potentes que él, como el permanganato de potasio,  $\text{KMnO}_4$ .
- Es posible ordenar las sustancias según su fuerza oxidante relativa.

## 2.- Número de oxidación. Reglas para asignar números 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.

1. El número de oxidación de todos los *elementos en estado libre*, en cualquiera de las formas que se presente, es *cero*. Por ej, el número de oxidación del  $\text{N}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  o  $\text{Na}$  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  $\text{Na}^+$  es *+1*, el del ion  $\text{Mg}^{2+}$  es *+2* y el del ión  $\text{Cl}^-$  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, 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.

## 2.1.- Número de oxidación. Reglas para asignar números de oxidación.

### • Algunos ejemplos.

- **En el ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$** , 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,  $\text{MnO}_4^-$** , 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como en el  $\text{MnO}_4^-$ , 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:
  - Metano,  $\text{CH}_4$ , el número de oxidación del H de +1, y el del carbono es -4.
  - Yoduro de metilo,  $\text{CH}_3\text{I}$ , el número de oxidación del H es +1, el del I es -1 y el del C es -2.
  - Dicloruro de metano,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , número de oxidación del H es +1, del Cl es -1 y el del C es 0.
  - Tetracloruro de carbono,  $\text{CCl}_4$ , el número de oxidación del Cl es -1 y el del C es +4.

## 2.2.- Aplicación de los números de oxidación.

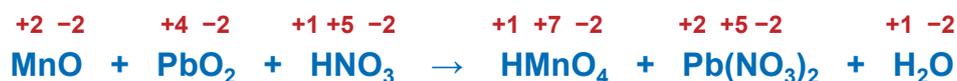
- Los números de oxidación permiten reconocer de forma rápida si una reacción es de oxidación-reducción o no, e identificar las especies que se oxidan y se reducen.

- **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:



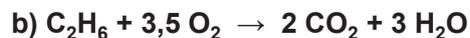
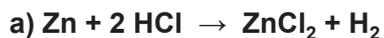
- **Semirreacción de oxidación:**  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{7+}$ , por tanto el  $\text{MnO}$  es el reductor.
- **Semirreacción de reducción:**  $\text{Pb}^{4+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ , por tanto el  $\text{PbO}_2$  es el oxidante.

## 2.2.- Aplicación de los números de oxidación.

### • Actividades.

**A.1.** Indica el número de oxidación de los elementos que intervienen en las siguientes especies químicas:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

**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.

### • Reacciones que transcurren en medio ácido.

- 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.
- El ajuste de una reacción redox iónica resulta sencillo si se sigue un procedimiento adecuado denominado **método del ion-electrón**.
- Reacciones redox iónicas que transcurren en **medio ácido**.
- Reacciones redox iónicas que transcurren en **medio básico**.

- 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:**

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



- 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.



- Hemos tenido en cuenta que el manganeso forma parte de una sal que en disolución acuosa está totalmente disociada en sus correspondientes iones,  $\text{K}^+$  y  $\text{MnO}_4^-$ ; luego la especie química que interviene en la semiecuación de reducción es  $\text{MnO}_4^-$ .

### 3.- Ajuste de reacciones redox.

#### • Reacciones que transcurren en medio ácido.

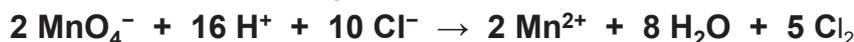
- **Ajustamos en cada semirreacción el número de átomos y el número de cargas eléctricas:** 1) Ajustar los O añadiendo moléculas de H<sub>2</sub>O; 2) ajustar los H añadiendo H<sup>+</sup>; 3) igualar las cargas, sumando o restando electrones donde corresponda:



- **Igualamos en ambas semirreacciones el número de electrones**, en este caso multiplicamos la primera por 2, y la segunda, por 5.



- **Obtenemos la reacción iónica ajustada**, sumando las dos semirreacciones:



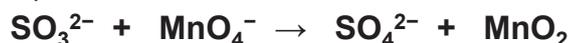
- **Obtenemos la reacción molecular ajustada:** para ello colocamos las moléculas de ácido necesarias para tener el número correcto de protones e incluimos los iones que no intervienen en la ecuación iónica (iones espectadores) y si es preciso ajustamos por tanteo:



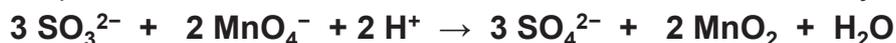
### 3.- Ajuste de reacciones redox.

#### • 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:

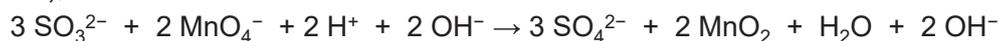


- **Transcurre en medio básico.**
- Siguiendo los pasos comunes a ambos casos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:



- **Los pasos adicionales que debemos completar son:**

- **Sumar, en los dos lados, tantos OH<sup>-</sup> como H<sup>+</sup> haya.** Como aquí existen 2 H<sup>+</sup> (en la izquierda), se suman 2 OH<sup>-</sup> en ambos lados:



- **Combinar los OH<sup>-</sup> con los H<sup>+</sup> para formar H<sub>2</sub>O.**
- En este ejemplo se producen 2 H<sub>2</sub>O 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

## 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:



4 mol

1 mol

1 mol

1 mol

2 mol

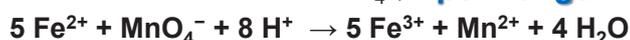
- Esta relación, expresada algebraicamente, nos permite establecer todas las relaciones estequiométricas necesarias.

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

### 4.1. Valoraciones redox.

- La valoración de oxidación-reducción o valoración redox y es semejante a la valoración ácido-base.

- La concentración de un agente oxidante en disolución acuosa se puede determinar 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.
- En una *valoración de oxidación-reducción o valoración redox*, 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  $\text{MnO}_4^-$ , o **permanganimetría**:



- donde el mismo permanganato actúa como indicador del punto final, ya que cuando añadimos  $\text{Fe}^{2+}$ , la disolución pasa de un color violeta intenso, debido al  $\text{MnO}_4^-$ , a incoloro, propio de las sales de Mn (II).

## 4.1. Valoraciones redox.

### • Actividades.

**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.** El ácido nítrico reacciona con el sulfuro de hidrógeno según:



- a) Ajuste por el método del ion-electrón esta reacción en sus formas iónica y molecular.  
b) Calcule el volumen de sulfuro de hidrógeno, medido a 700 mm de Hg y 60°C, necesario para reaccionar con 500 mL de una disolución de ácido nítrico 0'5 M.

**A.5.** El yoduro de potasio reacciona en medio básico con el clorato de potasio de acuerdo con la ecuación:  $\text{KI} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{KCl} + \text{KOH}$

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

**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?

**A.7.** 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.

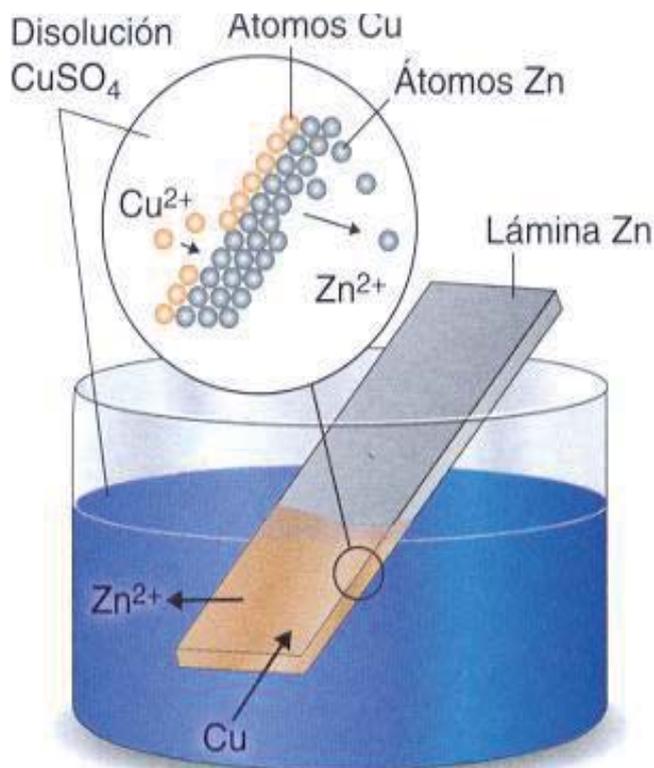
## 5.- Electroquímica.

• A continuación se van a estudiar dos aplicaciones tecnológicas concretas de los procesos redox: 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**. Reacciona violentamente con el agua, produciendo una disolución de hidróxido de litio, en la que hay iones Li<sup>+</sup>.
- **El magnesio no reacciona con agua, pero si lo hace con ácido clorhídrico**, dando lugar a una disolución de cloruro de magnesio, MgCl<sub>2</sub>, en la que hay iones Mg<sup>2+</sup>, desprendiéndose gas hidrogeno.
- **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<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>. 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?
- ¿Cómo se puede aprovechar para obtener energía eléctrica?
- ¿Cómo se monta una pila?
- ¿Cómo se pueden producir reacciones químicas no espontaneas utilizando corriente eléctrica?

## 5.1.- Producción de corriente eléctrica por reacciones redox: pilas.

- Reacción redox producida al sumergir una lamina de cinc en una disolución de sulfato de cobre (II), que se encuentra formando iones  $\text{Cu}^{2+}$  (aq) y  $\text{SO}_4^{2-}$  (aq).



- La lámina metálica va perdiendo cinc, ya que de ella salen iones  $\text{Zn}^{2+}$ .
- La disolución se va haciendo más diluida en iones  $\text{Cu}^{2+}$ , ya que se forman átomos de Cu que se van depositando sobre la lámina metálica, dándole un color cobrizo característico.
- El Zn se ha oxidado a iones  $\text{Zn}^{2+}$  mientras que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  se han reducido a cobre metálico.
- En este proceso cada átomo de Zn debió transferir dos electrones a cada ion  $\text{Cu}^{2+}$ .
- ¿Podríamos conseguir mediante algún dispositivo que ese tránsito electrónico se hiciera a través de un circuito externo?
- ¿Se puede convertir la diferencia de energía entre reactivos y productos en energía eléctrica?

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

## 5.1.- Producción de corriente eléctrica por reacciones redox: pilas.

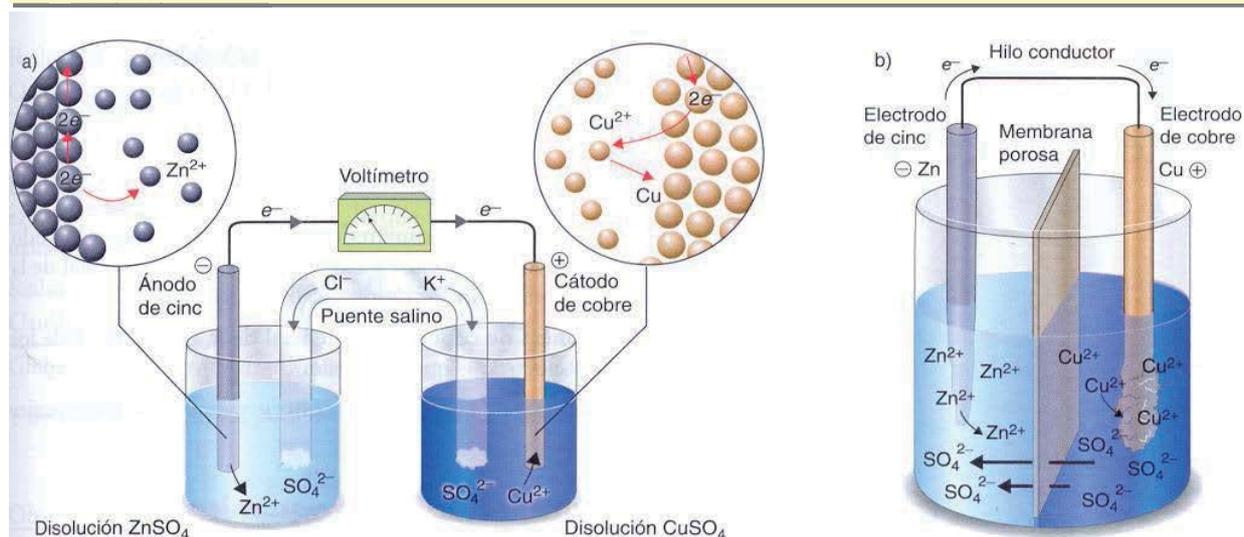
### • Pilas electroquímicas, pilas galvánicas o sencillamente pilas

- **Para generar una corriente eléctrica** es necesario forzar a los electrones a pasar por un circuito eléctrico externo. Esto se consigue separando físicamente los dos procesos de la reacción 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**.
- 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**.
- **Las pilas electroquímicas, pilas galvánicas o sencillamente pilas**, transforman energía química en energía eléctrica es decir, es un dispositivo que permite obtener una corriente eléctrica a partir de una reacción redox espontánea.
- En la figura siguiente 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:



## 5.1.- Producción de corriente eléctrica por reacciones redox: pilas.

### • Pila Daniell



**Ánodo (-) oxidación:**  
 $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^{-}$

**Cátodo (+) reducción:**  
 $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu (s)}$

- La imagen muestra la **pila Daniell**, en la que la reacción es:  
 $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cu (s)}$ .
- En la imagen de la derecha tienes el esquema de la misma pila, pero con tabique poroso.
- Los electrones que circulan (corriente eléctrica) desvían la aguja del galvanómetro.

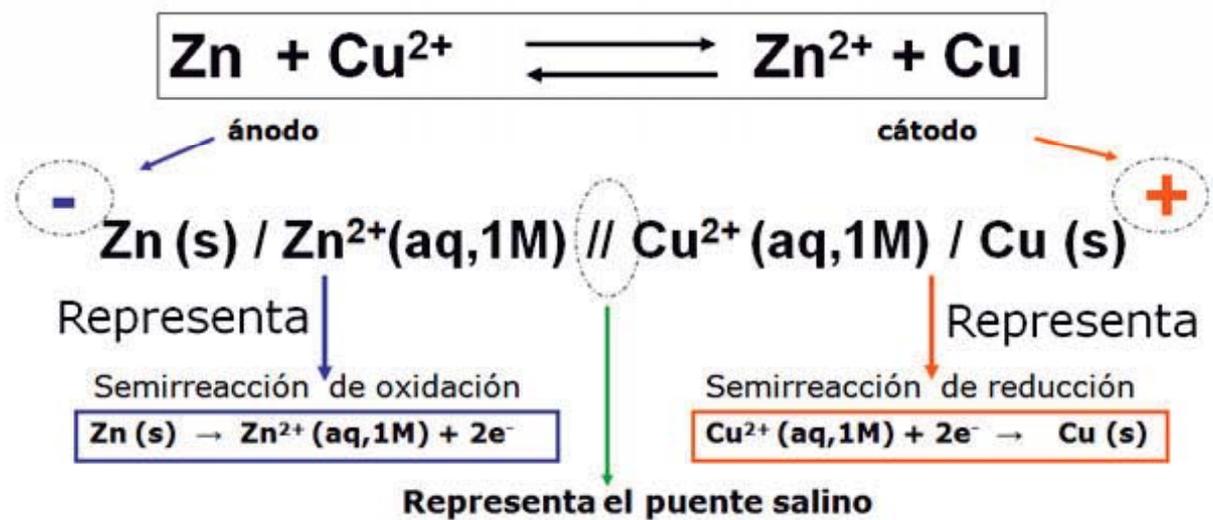
## 5.1.- Producción de corriente eléctrica por reacciones redox: pilas.

### • Descripción de una pila

- Las dos láminas metálicas se llaman **electrodos**.
- **El ánodo es aquel en el que se produce la oxidación**, que por convenio se sitúa a la izquierda.
- **El cátodo es el otro electrodo, en el que se produce la reducción**.
- La separación de los dos procesos puede efectuarse mediante:
  - a) **Un tabique poroso** (por ejemplo, de porcelana).
  - b) **Dos recipientes distintos, unidos por un puente salino**: 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<sup>2+</sup>.
  - El flujo de iones Cl<sup>-</sup> mantiene la neutralidad eléctrica.
  - Y a la inversa; en el cátodo habrá un defecto de cargas positivas debido a la reducción de iones Cu<sup>2+</sup>, compensado por la migración de iones K<sup>+</sup> hacia este elemento de la celda.

## 5.1.- Producción de corriente eléctrica por reacciones redox: pilas.

### • Notación de una pila.



- 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 el **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 que tiene lugar en los electrodos.
- Las concentraciones de las sustancias que intervienen en la pila,
- La temperatura.

- **Cuando las concentraciones son iguales a 1 M y la temperatura de 25°C se habla de potencial estándar, E<sup>0</sup>.**

- 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.

• **En el caso de las pilas, lo que interesa es conocer la diferencia de potencial entre los electrodos, como medida de la energía que pueden suministrar.**

- Como siempre que se habla de energías potenciales, el problema estriba en definir el nivel de energía potencial cero.
- 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 necesitésemos 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 .**

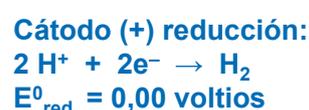
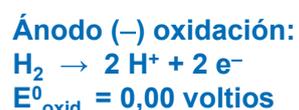
## 6.1.- El potencial de referencia.

• **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.

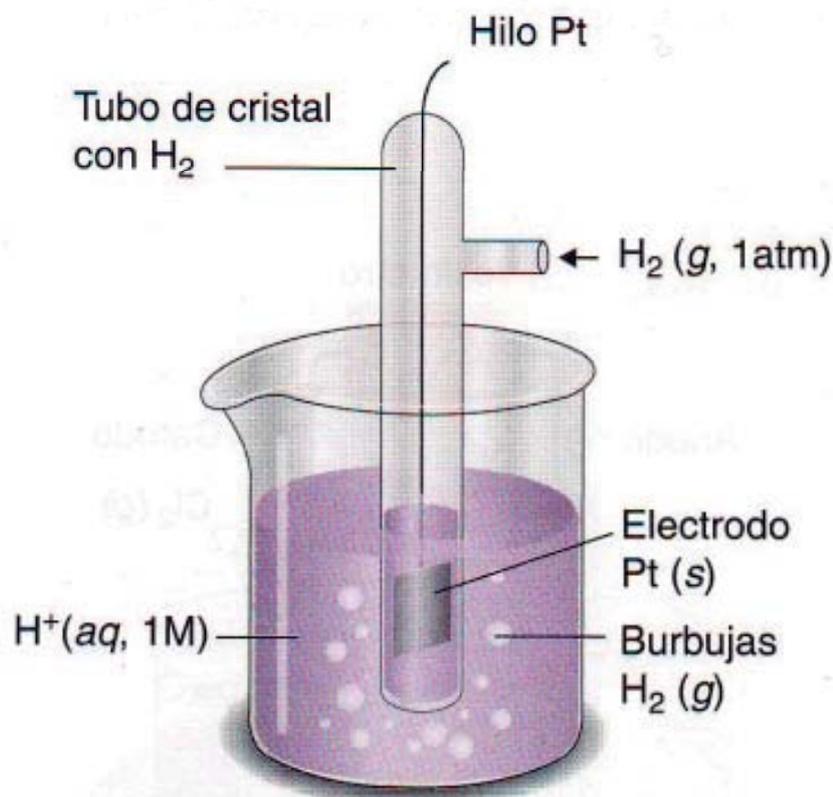
**Se trata de un electrodo de gas: (Pt) H<sub>2</sub> (1 atm) / H<sup>+</sup> (1 M)**

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



- **El electrodo estándar más usado es el electrodo de calomelanos**, constituido por mercurio liquido y una disolución saturada de Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y KCl 1 M, cuyo potencial a 25° C es 0,28 voltios frente al electrodo de hidrogeno.
- **Para determinar el potencial estándar (1M) de un electrodo o semipila** determinado, se forma una pila entre este electrodo y el de hidrogeno y se mide el potencial (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.

## 6.1.- El potencial de referencia.



## 6.2.- 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 convenio, se miden potenciales de reducción.**

- 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.
- Por el contrario, si en el electrodo se produce la oxidación, su potencial de reducción es negativo.

- Se monta una pila en la que la reacción de pila es:



- Su potencial experimental de 0,34 V, significa que el potencial de reducción en el semisistema del cobre es de 0,34 V, que se tabula como potencial normal o estándar de reducción.
- Al ser 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:



- Cuando el potencial de reducción de un electrodo es negativo,  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  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:



- 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  $E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M})$  en el sentido de reducción.**

### 6.3.- Escala de potenciales estándar de reducción.

#### • 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		

### 6.3.- Escala de potenciales estándar de reducción.

#### • Tabla de los potenciales de reducción más importantes.

	Semirreacción en el electrodo	Potencial de reducción (V)	Semirreacción en el electrodo	Potencial de reducción (V)	
AUMENTO DEL PODER OXIDANTE	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,59	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23	AUMENTO DEL PODER REDUCTOR
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-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	
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+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.
- **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.

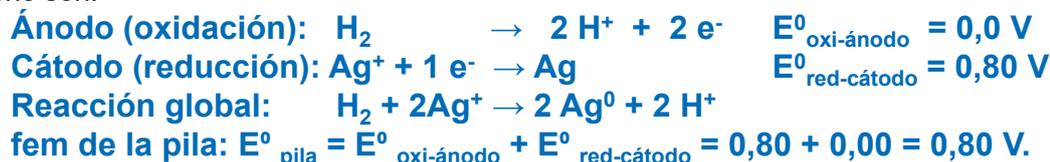
$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{red-cátodo}} + E^{\circ}_{\text{oxi-ánodo}}$$

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

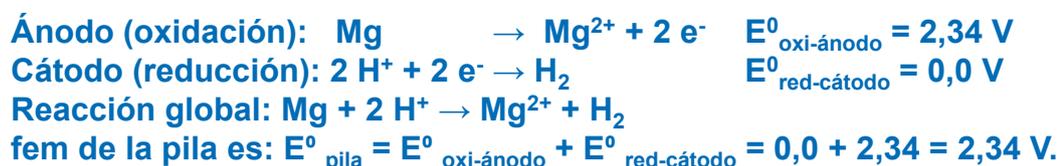
## 6.5.- Interpretación de la tabla de potenciales estándar de reducción de electrodo.

### A.- Significado de los valores positivos y negativos de los potenciales de electrodo dados en la tabla, $E^{\circ}_{\text{red}}$ .

- Un valor positivo del potencial estándar de electrodo nos indica que el electrodo actúa como cátodo (reducción) frente al electrodo de hidrógeno.
- Potencial estándar de reducción de la plata  $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = + 0,80 \text{ V}$ .
- Las semirreacciones en la pila construida con un electrodo de plata y un electrodo de hidrógeno son:



- Un valor negativo del potencial estándar de electrodo nos indica que el electrodo considerado actúa como ánodo (oxidación) frente al electrodo de hidrógeno.
- 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 en la pila construida con este electrodo y un electrodo de hidrógeno son:



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

## 6.5.- Interpretación de la tabla de potenciales estándar de reducción de electrodo.

### 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, por tanto, 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:
- El Zn desplaza al  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{Zn} + \text{Cu SO}_4 \rightarrow \text{Zn SO}_4 + \text{Cu}$
- El Li desplaza al  $\text{Fe}^{2+}$ :  $2 \text{Li} + \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Li}^+ + \text{Fe}$

## 6.5.- Interpretación de la tabla de potenciales estándar de reducción de electrodo.

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

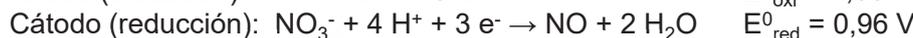
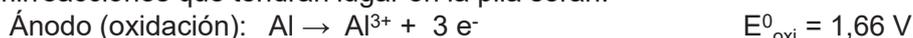
- Si combinamos una pareja de electrodos tabulados para construir una pila galvánica, el que tenga el potencial de reducción mayor actuará como cátodo (semirreacción de reducción) y el que tenga el potencial de reducción menor actuará como ánodo (semirreacción de oxidación).

- **Deseamos construir una pila galvánica con los electrodos:**



- El primero, que tiene un potencial mayor, será el cátodo.

- Las semirreacciones que tendrán lugar en la pila serán:

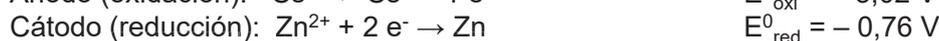


- Y la fuerza electromotriz de la pila es:  $E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{oxi-ánodo}}^0 + E_{\text{red-cátodo}}^0 = 0,96 + 1,66 = 2,62 \text{ V}$ .

- **Deseamos construir una pila con los electrodos:**



- 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:  $E_{\text{pila}}^0 = E_{\text{oxi-ánodo}}^0 + E_{\text{red-cátodo}}^0 = - 0,76 + 3,02 = 2,26 \text{ V}$

## 6.6.- Predicción de reacciones redox.

- La serie de potenciales estándar de reducción nos da la posibilidad de predecir si una reacción redox puede ocurrir espontáneamente o no.
- 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.
- Debe existir, una relación entre la  $\Delta G$  de la reacción redox y la fuerza electromotriz de la celda galvánica construida a partir de dicho proceso redox.
- 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 para el caso de una pila galvánica en condiciones estándar, toma la forma:

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

- Donde Q es la carga transportada de un electrodo a otro y  $E^0_{\text{pila}}$  la fuerza electromotriz estándar de la pila. 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:

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

- Si la f.e.m es positiva, la variación de energía libre será negativa, la reacción será espontánea:

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

- Si f.e.m es negativa, la variación de energía libre será positiva, la reacción será no espontánea:

$$E^0_{\text{reacción}} < 0 \rightarrow \Delta G^0 > 0 \rightarrow \text{reacción no espontánea}$$

## 6.6.- Predicción de reacciones redox.

### • Actividades.

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

I)  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  y  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$

II)  $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ V}$  y  $E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,50 \text{ V}$

III)  $E^0(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$  y  $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$

- 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.

**A.9.** A partir de los datos de potenciales de reducción, deduce si se producirán las siguientes reacciones de oxidación-reducción:

a)  $\text{MnO}_4^- + \text{Sn}^{2+} \rightarrow$     b)  $\text{NO}_3^- + \text{Mn}^{2+} \rightarrow$     c)  $\text{MnO}_4^- + \text{IO}_3^- \rightarrow$     d)  $\text{NO}_3^- + \text{Sn}^{2+} \rightarrow$

Datos:

$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = 0,96 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-) = 1,65 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$ .

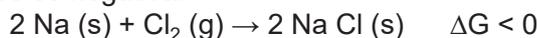
**A.10.** Los potenciales normales (estándares) de reducción de los pares  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  y  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  son respectivamente  $-0,76 \text{ V}$  y  $-0,44 \text{ V}$ .

- 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?  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ .

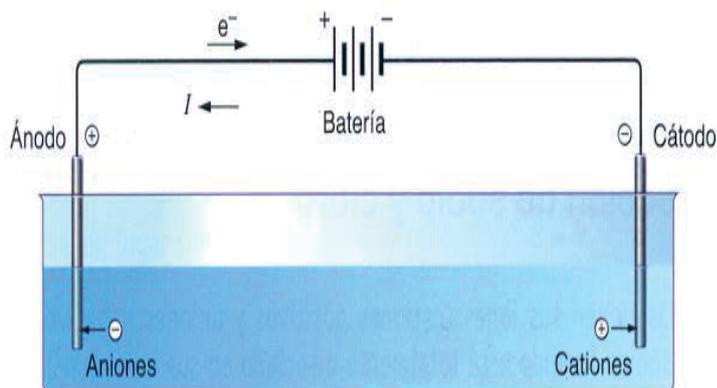
## 7.- Electrólisis.

- **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.

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



es espontánea y con ella se podría construir una pila que tendría una  $E_{\text{pila}}^0 = 4,07 \text{ V}$ .



- La reacción en sentido contrario no ocurre espontáneamente.



- Para que la reacción ocurra, es necesaria una pila externa que bombee electrones desde los iones  $\text{Cl}^-$  a los iones  $\text{Na}^+$ ; es decir, hay que suministrar energía eléctrica desde una fuente externa.

- La electrólisis tiene lugar en las  **cubas electrolíticas** . 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; el ánodo al polo positivo y el cátodo al negativo.
- 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.

## 7.- Electrólisis.

- **Comparación de las pilas galvánicas y las cubas electrolíticas.**

- **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.

### Comparación de algunas características de las pilas galvánicas y las cubas electrolíticas

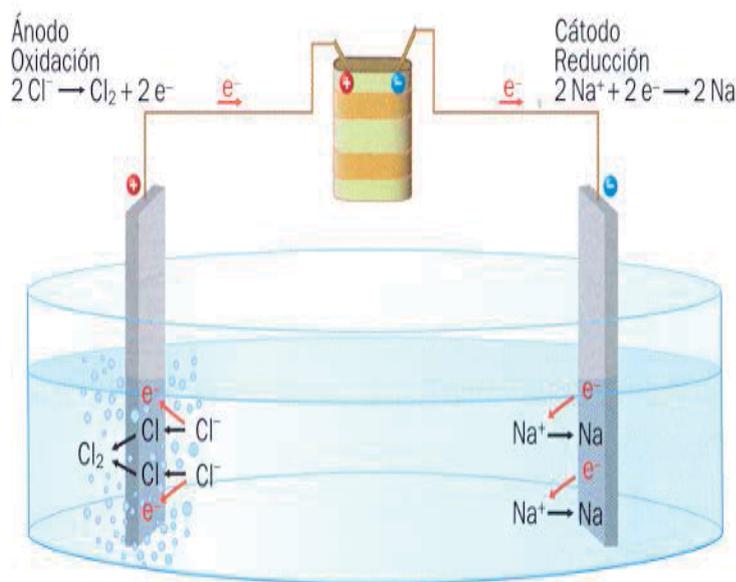
	Pilas galvánicas	Cubas electrolíticas
Transformación energética	$E_{\text{química}} \rightarrow E_{\text{eléctrica}}$	$E_{\text{eléctrica}} \rightarrow E_{\text{química}}$
Electrodo positivo	Cátodo (Reducción)	Ánodo (Oxidación)
Electrodo negativo	Ánodo (Oxidación)	Cátodo (reducción)
Diferencia de potencial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

## 7.1.- Aplicaciones de la electrólisis. Importancia industrial y económica.

- 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:
- **Electrólisis de una sal fundida.**
- En un recipiente con cloruro de sodio fundido, NaCl (l), donde existen iones Na<sup>+</sup> (l) e iones Cl<sup>-</sup> (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<sup>+</sup> son atraídos por el electrodo negativo y, una vez allí, reciben un electrón, reduciéndose a átomos neutros de Na (s).
- Los iones Cl<sup>-</sup> son atraídos por el electrodo positivo, donde ceden un electrón, oxidándose a átomos de cloro neutros; estos se unen formando moléculas Cl<sub>2</sub> (g).

## 7.1.- Aplicaciones de la electrólisis. Importancia industrial y económica.

### • **Electrólisis de una sal fundida.**



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

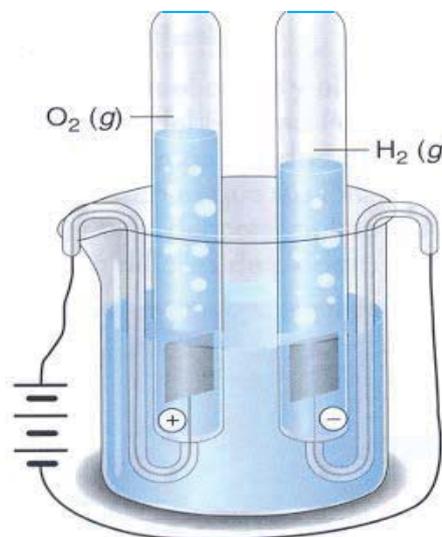


- Como resultado se obtiene cloro gaseoso y sodio metálico.
- Este es el procedimiento industrial más importante para la obtención de cloro y sodio.
- Para que tenga lugar el proceso, es preciso calentar el cloruro de sodio hasta 801° C para que funda.
- El sodio se obtiene de forma líquida. Debe evitarse que el cloro y el sodio entren en contacto, pues constituyen una mezcla explosiva.

## 7.1.- Aplicaciones de la electrólisis. Importancia industrial y económica.

### • Electrólisis del agua

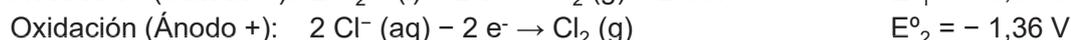
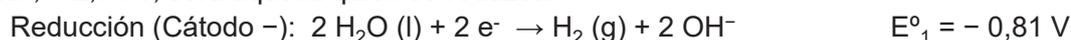
- Es posible descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno por electrólisis.
- Como el agua está débilmente ionizada y es muy mala conductora de la electricidad, para que tenga lugar la electrólisis se le añade una pequeña cantidad de ácido sulfúrico.
- Electrólisis del agua:  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$
- Semirreacción de reducción (cátodo):  
 $2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^- (\text{aq}) + \text{H}_2 (\text{g})$
- Semirreacción de oxidación (ánodo):  
 $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
- En el proceso se obtiene el doble de hidrógeno, en volumen, que de oxígeno.
- Potenciales de reducción de las semirreacciones que corresponden al agua neutra:  
 $[\text{H}^+ (\text{aq})] = 10^{-7} \text{ M}$  y  $[\text{OH}^- (\text{aq})] = 10^{-7} \text{ M}$ ,  
 $E (\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,42 \text{ V}$  y  $E (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0,81 \text{ V}$ .
- La fem de la pila, de la reacción de descomposición:  
 $E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} + E_{\text{ánodo}} = -0,42 - 0,81 = -1,23 \text{ V}$ .
- 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; combustible no contaminante que sustituya al petróleo.



## 7.1.- Aplicaciones de la electrólisis. Importancia industrial y económica.

### • 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 la especie química que tenga el potencial de reducción mayor.
- El potencial de la semirreacción del agua neutra es  $-0,42 \text{ V}$ .
- Cualquier catión con un potencial estándar de reducción más positivo que  $-0,42 \text{ V}$  se reducirá en el cátodo antes que el agua. Es lo que sucede con iones como el  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  o el  $\text{Ag}^+ (\text{aq})$ .
- Si el catión tiene un potencial de reducción más negativo que  $-0,42 \text{ V}$ , no se reducirá. Lo hará el agua y se desprenderá hidrógeno en el cátodo. Es lo que sucede con iones como  $\text{Na}^+ (\text{aq})$ ,  $\text{Ca}^{2+} (\text{aq})$ ,  $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$ , etc.
- **En el ánodo**, reaccionará 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  $-0,81 \text{ V}$ .
- Por tanto, aniones como el  $\text{F}^- (\text{aq})$ , el  $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$ , el  $\text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$  y el  $\text{NO}_3^- (\text{aq})$  que tienen un potencial de oxidación más negativo que  $-0,81 \text{ V}$ , no se oxidarán: lo hará el agua en el ánodo y se desprenderá oxígeno.
- **En la electrólisis del NaCl en disolución acuosa**, tenemos dos especies que pueden reducirse, los iones  $\text{Na}^+$  y el  $\text{H}_2\text{O}$ . Al ser el potencial de reducción del  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $-0,81 \text{ V}$ , mayor que el del  $\text{Na}^+$ ,  $-2,71 \text{ V}$ , será aquella quien se reduzca:



## 7.2.- Leyes de Faraday para la electrólisis.

### • Veamos de nuevo el proceso de la electrólisis del NaCl fundido.

- Veamos de nuevo el proceso de la electrólisis del NaCl fundido:  
Ánodo  $\equiv$  oxidación:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$   
Cátodo  $\equiv$  reducción:  $\text{Na}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Na}$
- La segunda semirreacción nos indica que para producir 1 mol de Na, es decir, 23 g, hace falta 1 mol de electrones.
- La cantidad de electricidad de 1 mol de electrones es:

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

- **La carga eléctrica de un mol de electrones, recibe el nombre de Faraday (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.
- 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.
- 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.

## 7.2.- Leyes de Faraday para la electrólisis.

### • Veamos de nuevo el proceso de la electrólisis del NaCl fundido.

- Matemáticamente, esta ley, se escribe:

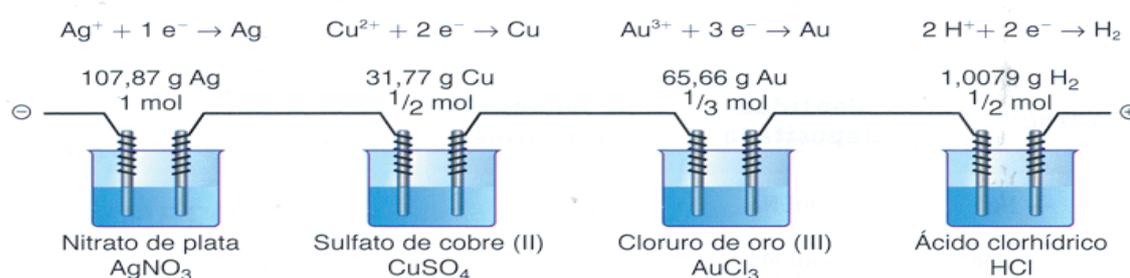
$$n^{\circ} \text{ moles depositados} = \frac{Q}{F \cdot n^{\circ} \text{e}^-} = \frac{I \cdot t}{96500 \cdot n^{\circ} \text{e}^-}$$

- Q es la carga eléctrica que pasa por la cuba expresada en culombios. F es el Faraday.
- Número de electrones ( $n^{\circ} \text{e}^-$ ) que depositan 1 molécula o átomo aislado en el cátodo (en el caso de reducción).
- Hemos tenido en cuenta que  $Q = I \cdot t$  y que  $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$ .
- 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  $n^{\circ} \text{ moles} = n^{\circ} \text{ gramos/Masa molar}$

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

$$n^{\circ} \text{ moles Ag} \cdot 1 = n^{\circ} \text{ moles Cu} \cdot 2 = n^{\circ} \text{ de moles Au} \cdot 3 = n^{\circ} \text{ de moles H}_2 \cdot 2$$



- 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.

## 7.2.- Leyes de Faraday para la electrólisis.

### • Actividades

**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  $\text{AgNO}_3$ , la primera, y una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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  $\text{H}_2$ , medido en condiciones normales, que se obtiene en la segunda cuba.