



Este bloque se apoya y cita conceptos previos que se asumen conocidos; estequiometría, ajuste, oxidación y reducción, espontaneidad y equilibrio, de los que solamente se repasan conceptos redox. Se pueden ver ejercicios PAU Química asociados en www.fiquipedia.es. Estos apuntes van más allá de preparar PAU.

1. Introducción a la electroquímica

Se tratan la relación entre corrientes eléctricas y reacciones químicas, que es una parte del concepto general de reacciones redox (abreviatura que hace referencia a oxidación-reducción), tratada más adelante.

2. Conceptos básicos redox

2.1 Concepto de oxidación-reducción

Concepto clásico, que le da el nombre a los términos:

Oxidación: proceso en el que una sustancia se combina con oxígeno y hay fijación/ganancia de oxígeno.

Reducción: proceso inverso; disminuye, “se reduce”, el contenido en oxígeno de una sustancia

Concepto actual (se define el concepto sin usar / usando al concepto de número de oxidación)

Oxidación: proceso en el que una especie pierde electrones / un átomo aumenta su número de oxidación.

Reducción: proceso en el que una especie gana electrones / un átomo reduce su número de oxidación.

2.2 Sustancias oxidantes y reductoras

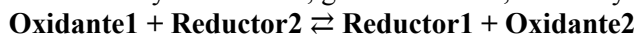
El concepto actual de oxidación-reducción lleva implícito la existencia de **pares redox**: si una especie gana electrones y se reduce, otra debe perderlos y se oxidarse. Se puede enunciar de varias maneras:

A la especie que los pierde y se oxida se llama **reductora**, ya que es responsable de que la otra especie se reduzca al ganar los electrones que la especie reductora le da.

A la especie que los gana y se reduce se llama **oxidante**, ya que es responsable de que la otra especie se oxide al perder los electrones que esa especie gana.

La especie que se oxida reduce a la otra y es reductora, pierde electrones, gana carga positiva.

La especie que se reduce oxida a la otra y es oxidante, gana electrones, disminuye carga positiva.



>Se usa más especie oxidante y especie reductora que sustancia; pueden ser átomos, moléculas o iones

>Recordatorio: según normas IUPAC, aunque estados de oxidación se indican con +n ó -n, la carga de iones se indica como A^{n+} ó A^{n-} , no usar A^{+n} ni A^{-n} , y en caso de que la carga sea +1 ó -1 se indica A^+ ó A^- .

2.3 Número de oxidación

La IUPAC contempla definiciones distintas para el término **número de oxidación** y para el término **estado de oxidación** y en 2009 inició un proyecto para aclarar su significado; en general se usan indistintamente.

Por ejemplo los números de oxidación se representan con números romanos, mientras que los estados de oxidación se representan con números árabes, y pueden ser fraccionarios.

Estado de oxidación de un átomo en un compuesto es un número teórico que indica el número de electrones que el átomo habría perdido o ganado, la carga que tendría, si el compuesto fuera completamente iónico y aplicando ciertas reglas. El estado de oxidación de un átomo es una medida de lo oxidado que está ese átomo en un compuesto, de modo que un mismo elemento puede tener un valor distinto en distintos compuestos, e incluso el mismo elemento puede tener distintos valores en el mismo compuesto (Fe_3O_4). Su valor suele ser entero, aunque a veces puede ser fraccionario.

El estado de oxidación tiene signo y según IUPAC cumple:

- El estado de oxidación en los átomos de un elemento libre (no combinado con otro) es cero. (Ejemplo Cl_2)
- Para un ion monoatómico, el estado de oxidación es igual a la carga del ion (Ejemplo Cl^-)
- El estado de oxidación del H es +1 en la mayoría de los compuestos, excepto -1 en los hidruros metálicos.
- El estado de oxidación del O es -2 (salvo en unos pocos compuestos, como peróxidos con -1)
- La suma algebraica de los estados de oxidación de los átomos de un compuesto iónico o molécula es su carga neta (si es neutro, suman cero)

Suele haber tablas de valores de estados de oxidación (a veces llamadas tablas de valencias), pero no todas son iguales: indican los *principales* estados de oxidación para cada elemento en los *principales* compuestos, pero no aparecen los valores asociados a todos los compuestos. Por ejemplo no aparece +2 para oxígeno, que es su estado de oxidación en OF_2 , ni $-1/2$ para oxígeno que es su estado de oxidación en KO_2 (superóxido de potasio), ni -1 para C, que es su estado de oxidación en CaC_2 , en el que hay triple enlace entre carbonos.

2.4 Reacciones de oxidación-reducción

Las reacciones de oxidación-reducción (redox) son aquellas en las que hay transferencia de electrones (se puede ver cierto paralelismo con reacciones ácido-base con transferencia de protones).

Un ejemplo concreto de reacciones redox son las valoraciones/volumetrías redox (se puede ver cierto paralelismo con valoraciones/volumetrías ácido-base): se combina un oxidante y un reductor, de modo que



midiendo volumen de sustancia añadida de concentración conocida se puede conocer la concentración de otra sustancia valorada.

2.5 Estequiometría de las reacciones red-ox

Si se identifican los estados de oxidación de cada uno de los átomos en reactivos y en productos, y se comprueba que uno ha ganado y otro ha cedido electrones, se trata de una reacción redox.

Los coeficientes estequiométricos en las reacciones normalmente se asocian a conseguir la conservación de masa, pero es igualmente importante la conservación de la carga (electrones cedidos y ganados); se pueden plantear algunas reacciones donde los electrones se representan como “un reactivo” o “un producto”.

Es habitual plantear dos semirreacciones (SR): **semirreacción de oxidación** y **semirreacción de reducción**, interviniendo en cada una de ellas solamente las especies involucradas. Estas reacciones se ajustan primero de manera separada. Se habla de **reacción iónica global** a la combinación de ambas reacciones una vez ajustadas para que se iguale el número de electrones cedidos y ganados. Por último se plantea la **reacción global**, que es la reacción en la que se representan las sustancias reales que están como reactivos y productos, en la que se incorporan a menudo iones en el medio, pero que no se oxidan ni se reducen.

2.5 Ajuste de reacciones red-ox por el método del ion-electrón

En general el ajuste por tanteo no es viable ya que no es inmediato ajustar electrones cedidos y ganados, por lo que se usa el método del ion-electrón, que tiene dos variantes que aplican a disolución acuosa, y que se aplica a cada una de las semirreacciones antes de combinarlas para obtener la reacción iónica global.

Ambos métodos de ajuste tienen pasos comunes, y pasos distintos según medio sea ácido o básico:

- Paso C0: se identifican las especies oxidantes/reductoras en la disolución, que pueden ser iónicas. Un paso previo suele ser identificar el estado de oxidación de cada elemento en cada especie.
- Paso C1: se plantea la semirreacción con especies iónicas y se ajusta en masa salvo O y H

Medio ácido

- Paso A2: se añaden moléculas de H₂O para compensar la falta de O en uno de los lados de la semirreacción. El número de moléculas a añadir varía según el caso, puede ser cero.
- Paso A3: se añade H⁺ para compensar la falta de H en uno de los lados de la semirreacción. El número de H⁺ a añadir varía según el caso, puede ser cero.
- Paso C4: se añaden e⁻ para compensar la carga en uno de los lados de cada semirreacción.
- Paso C5: se multiplican las semirreacciones según sea necesario para igualar el número de electrones
- Paso C6: se suman semirreacciones, deja de aparecer electrones, y se tiene reacción iónica global
- Paso C7: se añaden iones que no intervienen en proceso redox para obtener reacción global

Medio básico

- Paso B2: se añade inicialmente **el doble** de OH⁻ que compensa la falta de O en uno de los lados de la semirreacción. El número de OH⁻ a añadir varía según el caso, puede ser cero.
- Paso B3: se añaden **H₂O y/o OH⁻** para compensar la falta de O y H en los lados de la semirreacción que lo requieran.

Esta explicación es abstracta y general: se ponen **ejemplos concretos**

En medio ácido: ácido nítrico y cloro reaccionan formando ácido clórico y dióxido de nitrógeno.

C0: NO₃⁻ tiene N con estado de oxidación +5 y es oxidante, N se reduce y pasa a estado +4 en NO₂.

Cl₂ tiene Cl con estado de oxidación 0 y es reductor, Cl se oxida y pasa a estado +5 en ClO₃⁻.

C1: SR reducción: NO₃⁻ → NO₂

SR oxidación: Cl₂ → 2ClO₃⁻

A2: SR reducción: NO₃⁻ + 2H₂O → NO₂

SR oxidación: 6H₂O + Cl₂ → 2ClO₃⁻

A3: SR reducción: 2H⁺ + NO₃⁻ → NO₂ + H₂O

SR oxidación: 6H₂O + Cl₂ → 2ClO₃⁻ + 12H⁺

A4: SR reducción: 2H⁺ + NO₃⁻ + 1e⁻ → NO₂ + H₂O

SR oxidación: 6H₂O + Cl₂ → 2ClO₃⁻ + 12H⁺ + 10e⁻

C5: SRR·10 {20H⁺ + 10NO₃⁻ + 10e⁻ → 10NO₂ + 10H₂O} SRO·1 {6H₂O + Cl₂ → 2ClO₃⁻ + 12H⁺ + 10e⁻}

C6: Reacción iónica global: 20H⁺ + 10NO₃⁻ + 6H₂O + Cl₂ → 10NO₂ + 10H₂O + 2ClO₃⁻ + 12H⁺

Simplificando: 8H⁺ + 10NO₃⁻ + Cl₂ → 10NO₂ + 4H₂O + 2ClO₃⁻

C7: Reacción global: 10HNO₃ + Cl₂ → 2HClO₃ + 10NO₂ + 4H₂O

En medio básico: amoníaco y KMnO₄ reaccionan formando MnO₂, nitrato de potasio e hidróxido de potasio

C0: MnO₄⁻ tiene Mn con estado de oxidación +7 y es oxidante, Mn se reduce y pasa a estado +4 en MnO₂.

NH₃ tiene N con estado de oxidación -3 y es reductor, N se oxida y pasa a estado +5 en NO₃⁻.

C1: SR reducción: MnO₄⁻ → MnO₂

SR oxidación: NH₃ → NO₃⁻

B2: SR reducción: MnO₄⁻ → MnO₂ + 4OH⁻

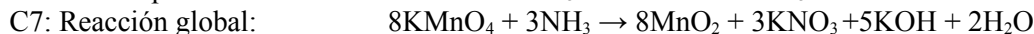
SR oxidación: NH₃ + 6OH⁻ → NO₃⁻

B3: SR reducción: MnO₄⁻ + 2H₂O → MnO₂ + 4OH⁻

SR oxidación: NH₃ + 9OH⁻ → NO₃⁻ + 6H₂O

A4: SR reducción: MnO₄⁻ + 2H₂O + 3e⁻ → MnO₂ + 4OH⁻

SR oxidación: NH₃ + 9OH⁻ → NO₃⁻ + 6H₂O + 8e⁻



3. Celdas electroquímicas

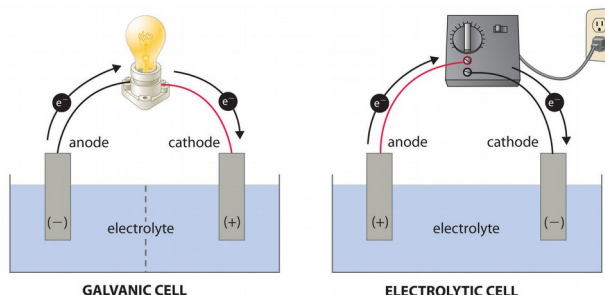
3.1 Conceptos y terminología

A veces es habitual empezar directamente explicando pilas y en concreto la pila Daniell, y luego por separado la electrólisis, pero aquí se intenta comenzar con una introducción general de conceptos, algunos no solamente aplicables a pilas, que se suelen asumir conocidos.

>Nota: en inglés se usa el término *cell* que significa y se puede traducir como *celda* y *célula*, y a veces en español se usan indistintamente estas dos palabras con el mismo significado.

>Muchos términos sobre electroquímica los nombró Faraday.

Celda electroquímica: es un dispositivo capaz de obtener energía eléctrica a partir de reacciones químicas (caso asociado a las celdas galvánicas o voltaicas, descarga de pilas) o de producir reacciones químicas a partir de corrientes eléctricas (caso asociado a la electrólisis o carga de baterías). La electrólisis se trata más adelante, y en ese caso se suele usar también el término **cuba electrolítica**.



Celda galvánica o voltaica: es un dispositivo que

obtiene energía eléctrica a partir de reacciones químicas redox espontáneas. Normalmente una celda está formada por dos semiceldas, con algún tipo de unión.

Semicelda: estructura formada por un electrodo y un electrolito en el que se produce una reacción redox. La semicelda está asociada a una semirreacción, acompañada de otra semicelda en la que se produce la otra semirreacción, con algún tipo de unión entre ellas. Hay situaciones, por ejemplo en electrólisis, donde hay una única celda, en la que en el mismo electrolito están los dos electrodos.

Electrolito (o **electrólito**): sustancia que contiene iones libres y que es conductora de la electricidad. Es habitual que sean iones en disolución, pero también puede ser una sustancia iónica fundida.

Electrodo: conductor que se utiliza para hacer contacto eléctrico con el electrolito.

Ánodo: electrodo en el que se produce la oxidación (el término también tiene significado fuera de redox)

Cátodo: electrodo en el que se produce la reducción (el término también tiene significado fuera de redox)

>Regla mnemotécnica para asociar ánodo y cátodo con oxidación y reducción: “vocal con vocal y consonante con consonante” (Ánodo con Oxidación y Cátodo con Reducción)

>La asociación de polo positivo o negativo a ánodo y cátodo depende de si se trata de una pila o de electrólisis. Si se trata de una pila, el cátodo es el polo positivo y el ánodo el negativo. De ahí surgen los términos de cationes, partículas positivas que van al cátodo donde toman electrones para reducirse, y aniones, partículas negativas que van al ánodo donde ceden electrones para oxidarse.

Pila y batería: se suelen asociar a dispositivos que producen cierto voltaje, que puede estar formados por una única celda o una combinación de varias celdas. En inglés existe un único término, *battery*, pero en español hay dos; el término pila se asocia a **celdas primarias** (las identidades de cátodo y ánodo son fijas, no se pueden invertir) y el término batería a las **celdas secundarias** (son recargables, y las identidades de cátodo y ánodo varían según esté en carga o descarga).

>Se trata de una asociación general, porque en español también es habitual hablar de “pilas recargables”

3.2 Estudio de la pila Daniell

La pila Daniell es un ejemplo habitual para introducir las pilas, aunque hay de otros tipos de pilas.

Se incluyen varios diagramas, algunos con ligeras diferencias con la Pila Daniell.

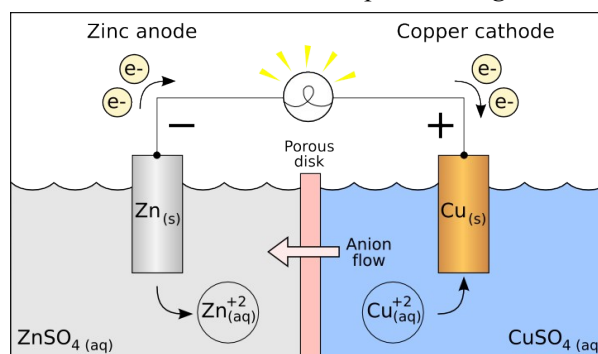
Existen dos semiceldas, un puente salino, y un conductor que cierra el circuito.

-**Ánodo:** Zn en disolución de $ZnSO_4$.

Semirreacción de oxidación: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

El metal del electrodo se oxida y pasa a la disolución.

-**Cátodo:** Cu en disolución de $CuSO_4$.



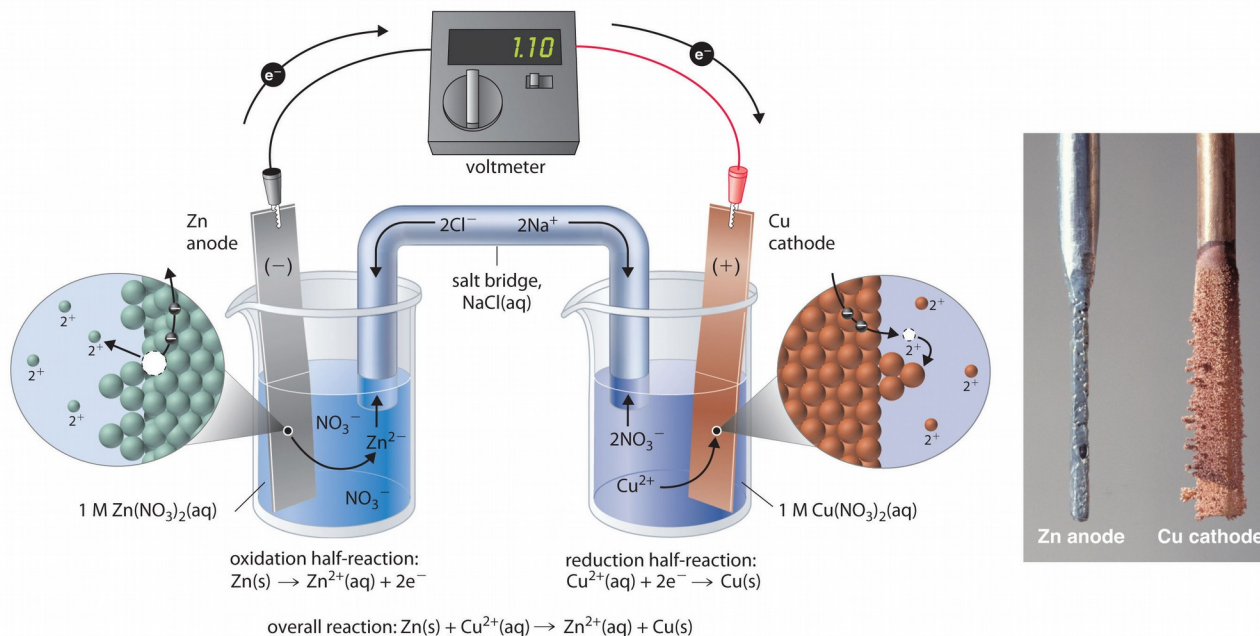
Galvanic cell, wikimedia, cc-by-sa



Semirreacción de reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$.

Los iones de metal en disolución se reducen y se depositan en el electrodo.

-Puente salino: dispositivo que conecta ambas semiceldas y las mantiene eléctricamente neutras para que no acumulen carga que detendría sus reacciones. Suelen ser un tubo de cristal o de papel de filtro, que tienen un electrolito relativamente inerte (disolución de NaCl, KI, ó Na_2SO_4) que conduce la electricidad mediante el movimiento de iones. El puente salino impide la mezcla de los electrolitos de las semiceldas, con algodón en los extremos del tubo o añadiendo un agente gelificador a la disolución del interior del tubo. En el caso de tubo se mueven aniones y cationes, y en el caso de papel de filtro solamente aniones.



(a) *Galvanic cell, UC Davis ChemWiki, cc-by-nc-sa* (Similar a pila Daniell, en la que serían disoluciones de sulfatos en lugar de nitratos)

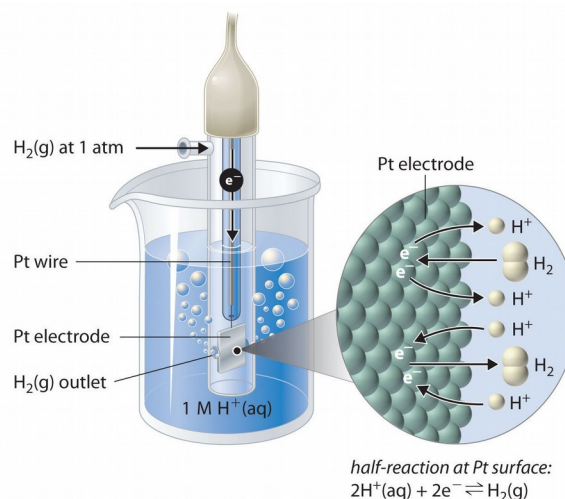
La reacción global de la pila: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$, pero existe un convenio de **notación de pilas**, que tiene la estructura “ánodo/disolución//disolución/cátodo”. Se indica el estado de cada especie (s=sólido, l=líquido, g=gas, aq ó ac = disolución acuosa) y si hay varias especies se separan por comas. Una barra simple “/” es una interfaz, y la barra doble “//” es un puente salino.

Por ejemplo la notación para la pila Daniell es $\text{Zn}^0(\text{s})/\text{Zn}^{2+}(\text{aq}), \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})//\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}), \text{Cu}^{2+}(\text{ac})/\text{Cu}^0(\text{s})$.

>Una vez entendida la descripción de la pila, se ve que una semirreacción depende de la otra, y surgen nuevos temas que se tratan en los apartados siguientes ¿ocurrirán siempre de manera espontánea ambas semirreacciones? ¿cómo saber cuál de los dos metales se oxida y cuál se reduce? ¿qué voltaje tendrá la pila?

3.3 Potencial de electrodo. Potencial normal de reducción

Cualitativamente se puede ver que si se tiene un único electrodo metálico en una disolución de sus iones, habrá cierta tendencia de los átomos del metal a ceder e^- y pasar como cationes, proceso en el que el electrodo queda cargado negativamente, lo que atrae a los cationes de la disolución. Se llega a un equilibrio en el que el electrodo está rodeado de cargas positivas y no cede más cationes, estableciéndose una diferencia de potencial en la superficie del electrodo, que depende del material, concentración y temperatura. Esa diferencia de potencial es el **potencial de electrodo**, y no puede medirse directamente, por lo que se mide como diferencia de potencial respecto a otro electrodo que se toma como referencia y al que se le asigna un valor de 0 V: el **electrodo standard de hidrógeno**. Está formado por un conductor de platino en contacto con una disolución $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ y con $\text{H}_2(\text{g})$ a 1 atm. Al nombrar



Electrodo standard de hidrógeno, UC Davis, Chemwiki, cc-by-nc-sa



el electrodo se utiliza la notación $H^+(ac, 1 M)|H_2(g, 1 atm)|Pt (s)$. Este electrodo es la referencia, y puede ser ánodo o cátodo según a quien se enfrente tenga más o menos tendencia a reducirse. En el electrodo La semirreacción es $2H^+(ac) + 2e^- \rightarrow H_2 (g)$ en caso de reducción y que sea cátodo, o la inversa en caso de oxidación y que sea ánodo. Una vez definida la referencia, se pueden definir los **potenciales normales (o estándar) de reducción** como potenciales en condiciones normales (25 °C, 1 M de concentración de iones en las disoluciones) asociados a la asociación de un electrodo de hidrógeno con otro electrodo.

>Las potenciales en condiciones no normales (otra concentración de disolución, otra temperatura) se pueden calcular mediante la ecuación de Nernst, que no es tratada en Bachillerato).

Para los potenciales normales se usa la notación E^0 (especie oxidada/especie reducida), ya que siempre miden la tendencia relativa a la **reducción** respecto del hidrógeno, y por eso se llaman potenciales normales de reducción. Por ejemplo $E^0(H^+/H_2)=0 V$.

Hay electrodos en los que se produce oxidación (ánodo), por lo que el potencial no será el de reducción, sino el de oxidación. El proceso de oxidación es inverso a la reducción, y tiene como potencial el mismo valor pero con signo opuesto.

3.4 Escala de oxidantes y reductores

Una vez que se tiene una referencia de potencial con el electrodo de hidrógeno, se puede establecer una escala, que se suele llamar **serie electroquímica de tensiones**, y que agrupa una serie de valores de E^0 tabulados para distintos electrodos. Existen tablas de potenciales de reducción, que indican el valor de E^0 en condiciones standard; distintas tablas tienen distinto número de reacciones de reducción y valores, se incluyen aquí algunos. Sí que se aprecia que el electrodo estándar de hidrógeno está en el centro, con potencial cero, y hay valores de potenciales negativos (por ejemplo $E^0(Li^+/Li)=-3,04 V$) y positivos (por ejemplo $E^0(F_2/F^-)=+2,87 V$). Se aprecia también que además de potenciales de electrodos de elementos, también los hay asociados a ciertos procesos redox.

Se puede ver como la mayor parte de los metales están en la parte de la tabla en la que los potenciales de reducción son negativos, lo que quiere decir que tienen tendencia negativa a reducirse respecto al hidrógeno, lo que supone una tendencia positiva a oxidarse. La mayor parte de esos metales son muy activos y no se encuentran libres en la naturaleza. Sin embargo hay unos pocos metales como cobre, plata y oro que están en la parte de la tabla que tienen potenciales de reducción positivos, lo que supone una tendencia negativa a oxidarse; son los llamados metales nobles, que son difíciles de oxidar y sí se pueden encontrar libres en la naturaleza.

Esta escala de la serie electroquímica de potenciales de reducción se utiliza como dato de partida para tres cosas:

1. Comparar el carácter oxidante o reductor de las sustancias. Un valor mayor indica mayor tendencia a reducirse, lo que implica mayor carácter oxidante.
2. Verificar si una reacción redox es espontánea o no.
3. Determinar el potencial normal de una pila

Los puntos 2 y 3 se tratan en los apartados siguientes

Semirreacción reducción	$E^0 (V)$
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.04
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-2.92
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.76
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.38
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0.74
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.41
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.23
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.04
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$	0.16
$ClO_4^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow ClO_3^-(aq) + 2OH^-(aq)$	0.17
$AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	0.22
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	0.34
$ClO_3^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow ClO_2^-(aq) + 2OH^-(aq)$	0.35
$IO^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow I^-(aq) + 2OH^-(aq)$	0.49
$Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$	0.52
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	0.54
$ClO_2^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow ClO^-(aq) + 2OH^-(aq)$	0.59
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	0.80
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.80
$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg(l)$	0.85
$ClO^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	0.90
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	0.90
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$	0.96
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	1.07
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	1.23
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	1.33
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	1.36
$Ce^{4+}(aq) + e^- \rightarrow Ce^{3+}(aq)$	1.44
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	1.49
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au (s)$	1,52
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	1.78
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Co^{2+}(aq)$	1.82
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	2.07
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	2.87



3.5 Espontaneidad de los procesos red-ox

Para que se produzca espontáneamente un proceso redox las tendencias a oxidación y reducción de ambas semirreacciones deben permitir que se produzcan simultáneamente. La tendencia del cátodo a reducirse y captar electrones tiene que ser mayor que la tendencia del ánodo reducirse y captarlos, lo que obliga al ánodo a oxidarse y ceder electrones, con lo que se producirán ambos procesos y sí habrá reacción espontánea.

Matemáticamente se puede plantear que es espontáneo si $E^{\circ}_{pila} = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo} > 0$ (que se puede demostrar que está asociado a $\Delta G < 0$), donde pila hace referencia al proceso redox global, cátodo hace referencia a proceso de reducción, ánodo a proceso de oxidación y E° a potenciales normales de **reducción**.

> Puede parecer confuso hacer referencia a pila y electrodos en un proceso general como una valoración redox, o en una dismutación, pero se entiende asociando cátodo=reducción, ánodo=oxidación y pila=reacción redox global.

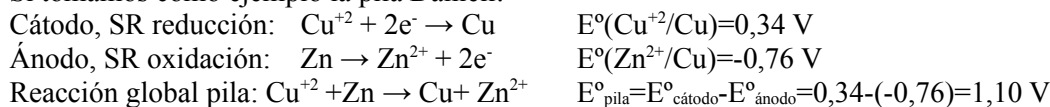
3.6 Potencial de una pila

Se ha introducido antes el concepto de celda galvánica (reacción redox espontánea) y se ha visto el caso de la pila Daniell, mostrando un diagrama en el que se veía que el potencial normal de la pila eran 1,10 V.

El potencial de una pila viene dado por una combinación de los potenciales normales de cada uno de sus electrodos, mediante la expresión $E^{\circ}_{pila} = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo}$ donde se vuelve a recalcar que E° hace referencia a potenciales normales de **reducción** (los tabulados).

En una pila es importante identificar qué electrodo será el ánodo y cual será el cátodo: el ánodo será el de menor E° tabulado, el que menor tendencia tiene a reducirse, lo que implica mayor tendencia a oxidarse.

Si tomamos como ejemplo la pila Daniell:



> Aquí se manejan siempre E° de reducción, los tabulados, pero en algunos sitios a veces se pone el potencial de cada semirreacción de electrodo (no el de reducción) y en la de oxidación se le cambia el signo, por lo que luego se suma en lugar de restar.

> Cuando dos reacciones se suman o se restan, el potencial de la reacción resultante se obtiene combinando de la misma manera los potenciales.

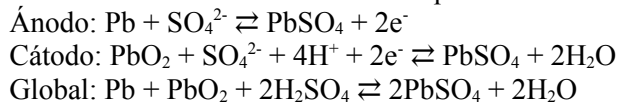
> A veces puede surgir la duda de si hay que multiplicar tensiones si para obtener la reacción global de la pila se multiplica la semirreacción por un número; no hay que multiplicar, el potencial es constante, lo único que ocurre es que aumenta el número de electrones intercambiados y la "corriente" asociada. El potencial de cada celda es una magnitud intensiva, no intervienen coeficientes estequiométricos.

3.7 Pilas, baterías y acumuladores eléctricos

Existen distintos tipos de pilas; pilas Lechanché, zinc-carbón, pilas alcalinas/óxido de manganeso, óxido de plata, pila de combustión, ... cada una con su propias reacciones, y donde el diagrama de la pila puede variar respecto al esquema aportado para la pila Daniell, pero la idea es la misma.

En las pilas recargables/acumuladores (baterías de plomo y ácido para vehículos, baterías de ion litio habituales en móviles y aparatos electrónicos, pilas recargables de NiCd y NiMH Níquel-Níquel-Cadmio y Níquel-Hidruro de metal) las reacciones son distintas y se pueden leer en ambos sentidos, siendo uno el de carga y otro el de descarga. Sin ser completamente reversibles, sí que permiten gran número de ciclos de carga y descarga. Si es necesario se colocan varios elementos en serie para conseguir la tensión necesaria.

En este nivel se introduce la electroquímica de la batería de plomo y ácido.



La densidad de ácido da una idea del nivel de carga de la batería.

3.8 Electrólisis (o **electrolisis**)

La electrólisis es un proceso opuesto a la pila galvánica; se aplica una tensión externa para forzar el paso de corriente a través de un electrolito y se produzca una reacción que no es espontánea.

Se mantienen ideas de electrodos con ánodo-oxidación y cátodo-reducción, pero se invierten signos tensión:

	Ánodo		Cátodo	
Celda galvánica	-	Oxidación	+	Reducción
Electrólisis	+	Oxidación	-	Reducción

-En una celda galvánica el cátodo está asociado a tensión positiva (+): los electrones de la reducción del



cátodo los recibe a través del circuito procedentes de la oxidación del ánodo, y el cátodo es el polo positivo de la pila porque a él llegan los electrones desde el circuito externo/de él sale la corriente al circuito.

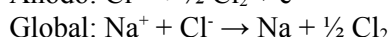
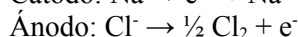
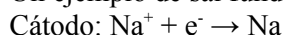
-En una cuba electrolítica el cátodo está asociado a tensión negativa (-): los electrones de la reducción del cátodo los recibe a través de la fuente de alimentación externa, y es el polo negativo de esa fuente de alimentación externa porque de él salen los electrones.

>La clave es ver polo + y - desde el punto de vista externo o interno a pila/fuente de alimentación, y ver que el sentido de la corriente es el opuesto al movimiento de los electrones: la corriente según convenio en la parte exterior de una fuente de alimentación va de + a -, pero internamente va de - a +.

>Aquí no tenemos en cuenta sobretensión, que sí existe en situaciones reales. Es una tensión adicional a la teórica, debido a fenómenos que dificultan los procesos de los electrodos, como puede ser desprenden gases.

>Las electrolisis suelen ser de sales fundidas, aunque también pueden ser de sales disueltas (en estas últimas hay que tener presente que además de los iones de las sales disueltas hay iones H^+ y OH^- que "compiten" con por oxidarse/reducirse en los electrodos en lugar de los iones de las sales)

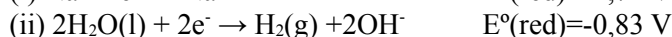
Un ejemplo de sal fundida es NaCl:



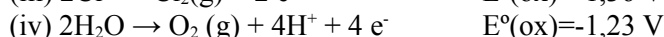
$E^\circ = -2,71 - 1,36 = -4,07 \text{ V}$ "mínima"

Ejemplo de sal disuelta, NaCl, "compiten" reacciones:

Cátodo:



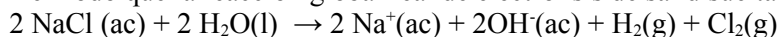
Ánodo:



Entre las dos reacciones que compiten por ser el cátodo, la que es más fácil reducir, que tiene mayor tendencia a reducirse, es la (ii).

Entre las dos reacciones que compiten por ser el ánodo, la que es más fácil oxidar, que tiene mayor tendencia a oxidarse, es la del agua, pero teniendo en cuenta sobretensión, en la situación real se produce la (iii).

De modo que la reacción global real de electrolisis de sal disuelta es



Esta reacción es importante industrialmente, ya que produce dos sustancias muy usadas: cloro gas, y sosa (NaOH), que se deposita en el fondo.

3.8.1 Estudio cuantitativo de la electrolisis

3.8.1.1 Leyes de Faraday de la electrolisis

Sin variar el significado, hay variantes de los enunciados, por ejemplo usando carga o corriente y tiempo. A veces se usa "cantidad de electricidad" para hacer referencia cantidad de carga eléctrica.

1ª Ley de la electrolisis. La masa de sustancia alterada/liberada/depositada en un electrodo es proporcional a la cantidad de carga intercambiada en ese electrodo. Matemáticamente, $m = E \cdot Q = E \cdot I \cdot t$, ya que

$$I = \frac{Q}{t} \quad I = \text{corriente, en Amperios (A)}. \quad Q = \text{carga, en Coulombios (C)}.$$

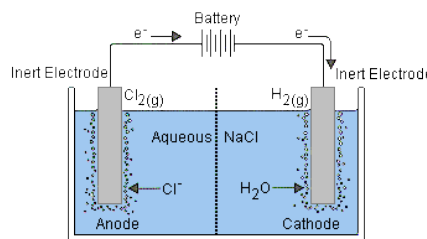
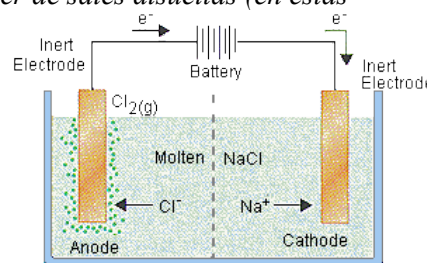
La constante de proporcionalidad E se llama equivalente electroquímico, y es la cantidad sustancia alterada/liberada/depositada por una carga de 1 C.

2ª Ley de la electrolisis: para una determinada carga intercambiada, la masa alterada/liberada/depositada en un electrodo (E) es directamente proporcional al peso equivalente del elemento. El peso equivalente de una sustancia es su masa molar dividida por el número de electrones intercambiados en el proceso redox del electrodo ($P_{eq} = \frac{M}{n}$). En la constante de proporcionalidad aparece el Faraday, que es la carga asociada a

un mol de electrones. $1 F = N_A e^- \approx 96500 \text{ C/mol}$. Matemáticamente $E = \frac{P_{eq}}{F}$; $P_{eq} = E \cdot F$

Globalmente ambas leyes se pueden combinar como $m = \frac{P_{eq} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{(M/n) \cdot I \cdot t}{F}$

>En estas expresiones uso n como número de electrones intercambiados, no para número de moles.



Electrolisis NaCl, Purdue University. Copyright



3.8.1.2 Cálculos de electrolisis usando moles de electrones

Aunque es muy habitual usar equivalentes, hay una manera alternativa usando siempre moles, que en el caso de que haya sustancias gaseosas es más directo. Se trata de plantear en las semirreacciones redox la estequiometría entre número de moles de electrones y número de moles de sustancia.

En el caso de cálculos con masas, igualando $n^\circ \text{ mol sustancia} = n^\circ \text{ mol } e^-$, se llega a
$$\frac{m}{M/n} = \frac{I \cdot t}{F}$$

3.9 Importancia industrial y económica de la electrólisis.

Aparte del ejemplo ya comentado de electrolisis del sal disuelta para producir cloro y sosa, algunos ejemplos de aplicación de la electrolisis son:

-Depósito electrolítico de metales/electrodeposición. Hay dos tipos

--Galvanostegia. Recubrimiento metal con capa fina de otro metal; cromado, dorado. Cátodo es el objeto a recubrir, y ánodo lámina del metal que se va a depositar, electrolito disolución sus iones.

--Galvanoplastia: es similar pero la deposición no se hace sobre metal, sino sobre un molde de otro material que se ha hecho conductor, por ejemplo con grafito. Permite reproducir objetos a partir de moldes.

-Obtención electrolítica de metales activos, que normalmente no se encuentran aislados en la naturaleza. Por ejemplo la obten

-Descomposición agua para obtener H_2 y O_2 . No es rentable económicamente al necesitar mucha energía.

-Afinación electrolítica de metales. Consiste en obtener metales muy puros, y se hace con metales nobles, Cu, Al, Ag, Au. Se fuerza la disolución del metal a purificar del ánodo, y se deposita en el cátodo más puro.

-La obtención de aluminio se obtiene también mediante un proceso electrolítico del óxido de aluminio disuelto en otras sustancias, usando electrodos de carbono.

4. La corrosión de metales y su prevención. Residuos y reciclaje.

La corrosión es debida a reacciones redox de metales con O_2 y H_2O ambientales, y es muy importante en materiales muy usados como el hierro y el acero.

Las reacciones se pueden ver como pilas microscópicas, en las que finalmente se produce Fe_2O_3 , que hidratado es la herrumbre.

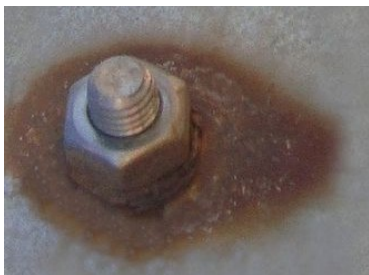
Para la prevención de la corrosión hay tres mecanismos principales:

-Recubrimientos: pinturas (minio), esmaltes, recubrimientos cerámicos, o con otros metales que no se oxidan, o que si se oxidan formen una capa que impida que avance la corrosión.

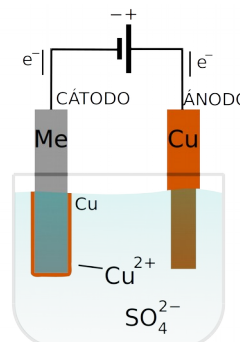
-Modificación de composición del metal: aleaciones. Acero inoxidable 18% Cr + 8% Ni. El cromo se oxida, y forma una capa homogénea que pasiva toda la superficie.

-Protección catódica/galvánica. Consiste en recubrir o poner en contacto con metales más activos, con lo que se forma una pila galvánica y son los metales activos los que son el ánodo y se oxidan. Se puede colocar en forma de capa (por ejemplo chapa de hierro galvanizada, que tiene una capa de zinc), se oxida y se forma capa de óxido compacta que evita que siga corrosión. También se pueden poner "ánodos de sacrificio", por ejemplo bloques de magnesio en lugares accesibles, que se oxidan y se van reponiendo.

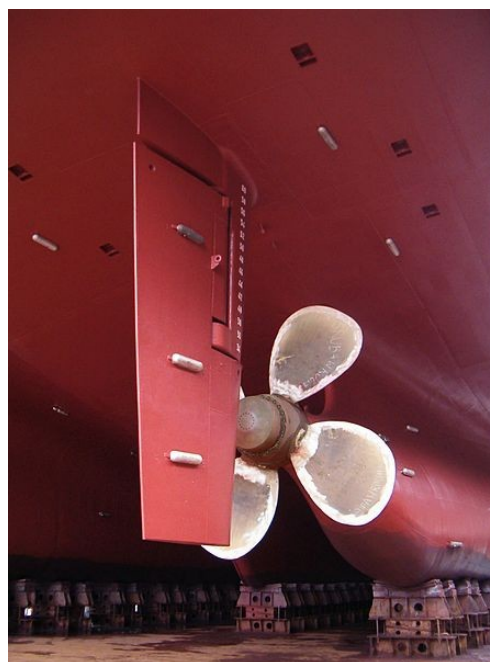
>En montajes e instalaciones es importante tener cuidado con los metales que entran en contacto para que no se creen pilas que aceleren la corrosión.



[Corrosión galvánica chapa galvanizada y tornillos acero inoxidable, wikimedia, cc-by-sa](#)



[Galvanostegia, wikimedia](#)



[Ánodos de sacrificio en casco barco, wikimedia, cc-by](#)