

# Química

## 2º Bachillerato. Tema 8. Reacciones REDOX(II). Electroquímica.

### Índice

<b>1. CONTENIDOS</b>	<b>2</b>
<b>2. Ideas y conceptos de electroquímica</b>	<b>23</b>
2.1. Células galvánicas. Potenciales de electrodo . . . . .	23
2.2. Células electrolíticas. Leyes de Faraday . . . . .	28
2.3. Derivación de la ecuación de Nernst . . . . .	30
2.4. La corrosión (tema no examinable) . . . . .	32
2.5. Otros tipos de pila. La pila de Leclanché (tema no examinable)	33
<b>3. ¿Qué hay que saberse?</b>	<b>34</b>
<b>4. Formulario</b>	<b>35</b>

# 1. CONTENIDOS

QUÍMICA. 2º BACHILLERATO.

## ELECTROQUÍMICA

Contenidos:

- 1) Pilas galvánicas
  - i. Descripción
  - ii. Electrodo estándar de hidrógeno
  - iii. Potencial estándar de electrodo
  - iv. Potencial de una pila.
- 2) Predicción de reacciones redox. Espontaneidad de las reacciones redox
- 3) Electrolisis. Ley de Faraday

---

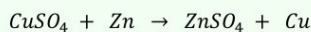
### Ideas iniciales:

- ① En las reacciones redox se produce una transferencia de electrones desde el reductor hasta el oxidante. Estos electrones pasan directamente entre las dos especies, oxidante y reductora, pues están juntas.
- ② La electroquímica es, de una forma muy general, la parte de la química que estudia la transformación entre la energía química de un proceso reacción redox y la energía eléctrica.
- ③ Según el sentido de la transformación energética que se realice dividiremos la electroquímica en dos bloques:
  - Pilas galvánicas<sup>1</sup>: son dispositivos que consiguen hacer pasar los electrones que intervienen en un proceso redox a través de un circuito eléctrico, es decir, los electrones que cede el reductor pasan a través de un circuito eléctrico antes de llegar al oxidante. Se genera así una corriente eléctrica a partir de una reacción química espontánea.
  - Electrólisis: es el proceso inverso al anterior, es decir, mediante una corriente eléctrica externa se puede conseguir que tenga lugar una reacción química no espontánea (un proceso redox no espontáneo).

### 1) PILAS GALVÁNICAS. DESCRIPCIÓN

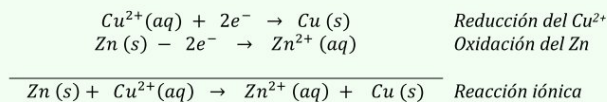
Si una pila galvánica es un dispositivo que permite producir una corriente eléctrica a partir de una reacción de oxidación-reducción espontánea. Vamos a analizar cómo construir una pila sencilla para, a partir de ella, establecer la terminología al uso. Es importante analizar el funcionamiento de una pila con un cierto detenimiento.

- ① *Proceso redox que se pretende utilizar para montar una pila:* cuando el zinc metálico se pone en contacto con una disolución acuosa de sulfato de cobre (II), se observa a simple vista que la disolución va perdiendo el color azul, característico de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  disueltos, mientras que el zinc se va recubriendo de un precipitado oscuro-rojizo de cobre metálico. La reacción que tiene lugar es, en su forma molecular:



<sup>1</sup> También llamadas células galvánicas, pilas o células voltaicas o pilas o células electroquímicas. También, simplemente, pilas.

Las semireacciones redox del proceso son:



Es decir, el Zn, que es el reductor, cede dos electrones al  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución, que se reduce a cobre metálico que se deposita sobre el trozo de zinc sumergido.

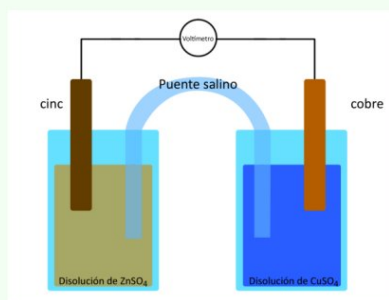
En términos de moles: por cada mol de Zn que se oxida, un mol de  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce transfiriéndose en el proceso dos moles de electrones ( $2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 12,044 \cdot 10^{23}$  electrones).

② *Montaje de la pila galvánica.* La pila que se puede formar aprovechando el proceso redox anterior se suele denominar pila de Daniell, inventada en 1836 por John Frederic Daniell.

Se trata de aprovechar los electrones que se transfieren en el proceso para crear una corriente eléctrica. Para ello hay que evitar el contacto directo entre el Zn y la disolución de  $\text{Cu}^{2+}$ , es decir, separar las dos semireacciones redox. Se fuerza así a los electrones a pasar por un circuito eléctrico externo.

En la figura siguiente se muestra un esquema de una pila de Daniell

Una lámina de zinc (electrodo) se introduce en recipiente (celda) que contiene una disolución de sulfato de zinc. Otra lámina de cobre (electrodo) se introduce en otro recipiente (celda) que contiene una disolución de sulfato de cobre (II). Ambas láminas están conectadas a través de un cable de conductor por el que corriente eléctrica. Un voltímetro permite conocer la diferencia de potencial entre los dos electrodos. Para asegurar la continuidad eléctrica del circuito se conectan ambas celdas a través de un puente salino. Un puente salino no es más que una disolución saturada de cloruro de potasio (un electrolito inerte), pero en vez de utilizar agua como disolvente se utiliza un gel como agar-agar<sup>2</sup>.



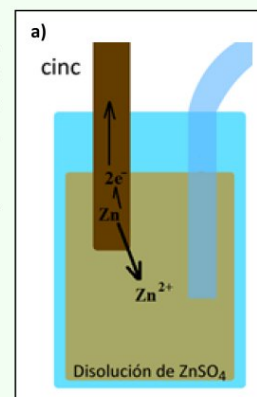
La disposición del dibujo, celda de zinc a la izquierda y celda de cobre a la derecha no ha sido aleatoria como veremos a continuación.

③ *Funcionamiento de la pila.* Con el dispositivo anterior se ha conseguido aislar las dos semireacciones redox obligándose a los electrones a pasar a través del circuito eléctrico que une los dos electrodos. Para ver cómo funciona haremos un seguimiento de la corriente eléctrica a través de un circuito completo.

a) En el electrodo de zinc tiene lugar la reacción de oxidación, parte del electrodo se disuelve en la disolución de sulfato de zinc:

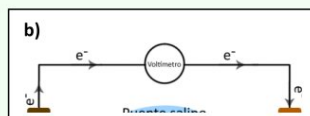


El electrodo de zinc está “adelgazando”.

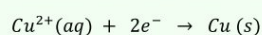


<sup>2</sup> No es el único tipo de conexión entre las dos celdas que se puede hacer; aquí sólo nos interesa su función: asegurar la continuidad eléctrica del circuito.

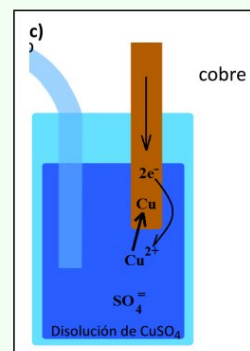
b) Los dos electrones están obligados a recorrer el circuito exterior hasta llegar al electrodo de cobre.



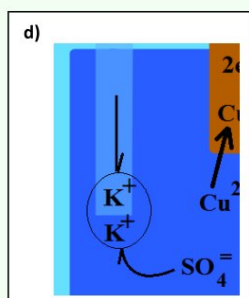
c) Los iones  $\text{Cu}^{2+}$  cercanos al electrodo captan esos electrones, es decir, se reducen, depositándose como cobre metálico en el electrodo:



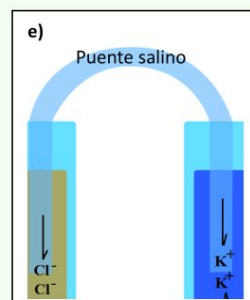
El electrodo de cobre está “engordando”.



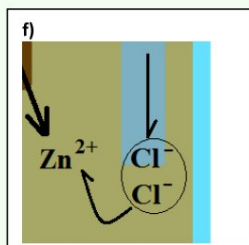
d) Por cada átomo de cobre que se deposita en el electrodo hay un anión sulfato ( $\text{SO}_4^{=}$ ) en la disolución que migra hacia el puente salino, donde es neutralizado (su carga eléctrica) por dos iones potasio ( $\text{K}^+$ ) que pasan del puente a la disolución.



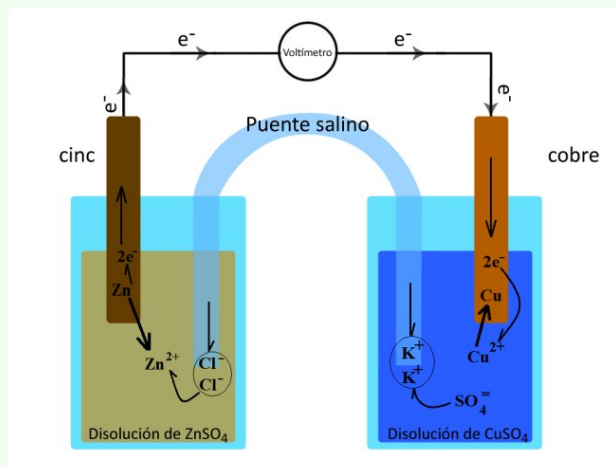
e) Por cada dos iones potasio que pasan a la celda del cobre, dos iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) pasan a la celda del zinc. Se mantiene así la neutralidad de carga en el puente salino.



f) Los dos iones cloruro que han pasado a la disolución son los que neutralizan el catión  $\text{Zn}^{2+}$  que había pasado a la disolución en el paso a). Se ha cerrado el circuito.



El proceso global es:

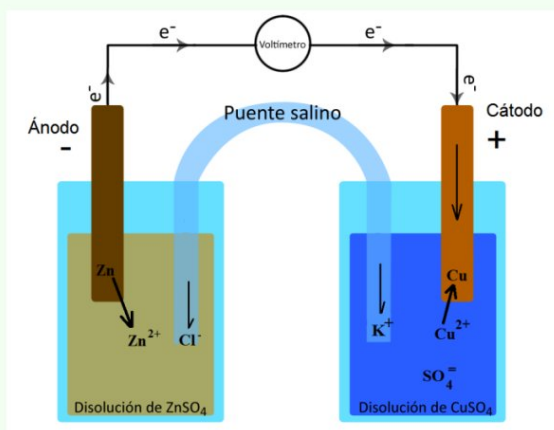


#### ④ Terminología y notación abreviada.

Llamaremos **ánodo** (hacia donde van los aniones) al electrodo contenido en la celda donde se produce la **oxidación**. Aquí se generan los electrones y, por tanto, es el polo negativo de la pila. Por convenio, en la representación y notación de una pila, se escribe a la izquierda.

Llamaremos **cátodo** (hacia donde van los cationes) al electrodo contenido en la celda donde se produce la **reducción**. Aquí los electrones procedentes del ánodo dan lugar a la reducción, es el polo positivo de la pila<sup>3</sup>. Por convenio, en la representación y notación de una pila, se escribe a la derecha.

Para expresar la composición de las pilas voltaicas se emplea una notación abreviada. Por convenio la pila se representa de la siguiente manera:



<sup>3</sup> Una manera fácil de recordar el proceso asociado al ánodo o al cátodo es que el proceso que empieza por vocal va con el electrodo que empieza por vocal, mientras que el proceso que empieza por consonante va con el electrodo que empieza por consonante:

Ánodo – Oxidación  
Cátodo – Reducción



Ánodo (siempre se coloca a la izquierda el electrodo que hace de polo negativo)	Separador	Disolución contenida en la celda del polo negativo (concretamente la especie que interviene en el proceso redox)	Indica la existencia de un puente salino (o de una separación física de las dos celdas)	Disolución contenida en la celda del polo positivo (concretamente la especie que interviene en el proceso redox)	Separador	Cátodo (siempre se coloca a la derecha el electrodo que hace de polo positivo)
Zn (s)		Zn <sup>2+</sup> (aq)		Cu <sup>2+</sup> (aq)		Cu (s)

La estandarización de las pilas implica además que las disoluciones en las celdas sean 1 M en las especies oxidante y reductora (el potencial de una pila depende de la concentración de las especies que se oxidan y reducen). En cualquier caso, y sea cual sea la concentración de dichas especies, también se debe indicar en la notación de la pila que quedaría definitivamente así:



El voltímetro colocado en la pila galvánica tiene la misión de medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos. Para el caso de la pila de Daniell anterior, a 25 °C (el potencial de una pila también depende de la temperatura) la diferencia de potencial es:

$$E^{\circ} = 1,10 \text{ V}$$

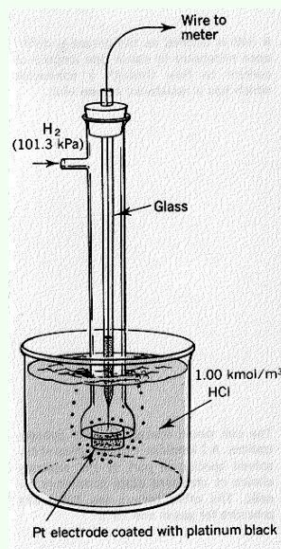
Donde denotaremos con la letra E a la diferencia de potencial entre los electrodos.  $E^{\circ}$  indica que se trata de condiciones estándar (25 °C, 1 atm de presión y concentraciones 1 M de las especies oxidante y reductora en disolución).

## **2) PILAS GALVÁNICAS. ELECTRODO ESTÁNDAR DE HIDRÓGENO.**

- ① Como se ha visto, el voltímetro mide la diferencia de potencial entre los dos electrodos. *No es posible, por tanto conocer el potencial de un electrodo por separado.*
- ② No obstante, podemos asignar un valor absoluto de potencial a un electrodo si lo enfretamos a otro al que daremos, por convenio, un potencial igual a cero.
- ③ El electrodo elegido es el *electrodo estándar de hidrógeno* (también *electrodo normal de hidrógeno*), al que se le asigna un potencial estándar de 0 voltios ( $E^{\circ} = 0,00 \text{ V}$ ).
- ④ El electrodo estándar de hidrógeno es un electrodo de gases. Este tipo de electrodos permite utilizar procesos redox en los que intervienen gases en pilas galvánicas.

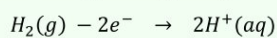
En el electrodo estándar de hidrógeno consiste en una lámina de platino<sup>4</sup> sumergida en una disolución de ácido clorhídrico 1,0 M a 25 °C, por la que se burbujea H<sub>2</sub> a presión de 1 atm.

<sup>4</sup> Metal inerte que difícilmente se corroe y que cataliza con eficacia la reacción de reducción de protones y otras reacciones de reducción en la que intervienen gases ya que éstos se fijan a la superficie para facilitar la transferencia de electrones.

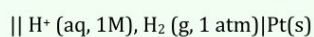
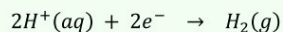


⑤ La notación abreviada del electrodo de hidrógeno es:

- Cuando actúa como ánodo (oxidación, polo negativo):



- Cuando actúa como cátodo (reducción, polo positivo):



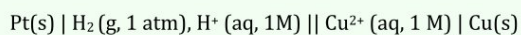
### **3) PILAS GALVÁNICAS. POTENCIAL ESTÁNDAR DE ELECTRODO**

*El potencial estándar de un electrodo es la diferencia de potencial medida en una pila formada por ese electrodo y el electrodo de hidrógeno, ambos en condiciones estándar.*

Veremos a continuación, a modo de ejemplos de aplicación, las pilas galvánicas que permitirían medir los potenciales estándar del cobre y del zinc.

#### Potencial estándar del cobre:

Frente al electrodo estándar de cobre el hidrógeno se oxida, de manera que la pila sería la siguiente:



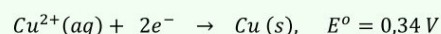
Es decir:

Ánodo (oxidación, polo negativo)	$H_2(g) - 2e^- \rightarrow 2H^+(aq)$
Cátodo (reducción, polo positivo)	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$
Reacción global	$H_2(g) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow 2H^+(aq) + Cu(s)$

Un voltímetro colocado entre estos dos electrodos medirá, en estas condiciones estandarizadas, 0,34 V. Este potencial se asigna en su totalidad como potencial del electrodo de cobre, ya que por convenio damos al potencial del electrodo de hidrógeno un valor de cero.

$$E_{pila}^o = E_{Cu^{2+}|Cu}^o = 0,34 V$$

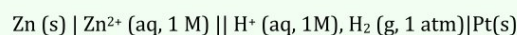
Como en el cátodo tenemos la reducción del cobre, este potencial es el que se asigna al proceso



Y se denota como potencial estándar de reducción del cobre, más concretamente<sup>5</sup> del electrodo  $Cu^{2+}|Cu$ .

#### Potencial estándar del zinc:

Frente al electrodo estándar de zinc el hidrógeno se reduce, de manera que la pila sería la siguiente:



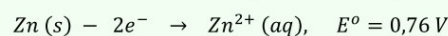
Es decir:

Ánodo (oxidación, polo negativo)	$Zn(s) - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}(aq)$
Cátodo (reducción, polo positivo)	$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$
Reacción global	$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$

Un voltímetro colocado entre estos dos electrodos medirá, en estas condiciones estandarizadas, 0,76 V. Este potencial se asigna en su totalidad como potencial del electrodo de zinc, ya que por convenio damos al potencial del electrodo de hidrógeno un valor de cero.

$$E_{pila}^o = E_{Zn|Zn^{2+}}^o = 0,76 V$$

Como en el ánodo tenemos la oxidación del zinc, este potencial es el que se asigna al proceso

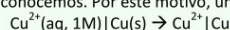


Y se denota como potencial estándar de oxidación del zinc, más concretamente del electrodo  $Zn|Zn^{2+}$ .

Ahora bien, a la hora de tabular los potenciales estándar se suele recurrir a los potenciales de reducción, que coinciden (son procesos reversibles) en valor absoluto con los de oxidación, pero cambiando su signo, es decir:

Potencial de oxidación	Proceso (electrodo)	Potencial de reducción	Proceso (electrodo)
0,76 V	$Zn(s) - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}(aq)$	- 0,76 V	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$

<sup>5</sup> Es muy frecuente simplificar la notación de los electrodos obviando la información que hace referencia a las condiciones estándar y al estado físico, ya que se supone que todos las conocemos. Por este motivo, una notación abreviada del electrodo quedaría:





Se puede seguir el mismo procedimiento para los distintos electrodos estándar de elementos y especies químicas con propiedades redox, obteniéndose una serie de potenciales estándar de reducción, como la que se recoge en la página siguiente.

En la tabla, tal como hemos visto, el signo negativo de los potenciales de reducción indica que, respecto a la reacción del electrodos normal de hidrógeno, el proceso de reducción que se plantea no es espontáneo. El proceso espontáneo será el contrario, el de oxidación.

Cuanto mayor sea el potencial de reducción, es decir, más positivo sea, mayor es la tendencia del electrodo a reducirse, es decir, mayor es su poder oxidante. En la tabla que se ofrece, el mayor poder oxidante corresponde al flúor.

Cuanto menor sea el potencial de reducción, es decir, más negativo sea, mayor es la tendencia del electrodo a oxidarse, es decir, mayor es su poder reductor. En la tabla que se ofrece, el mayor poder reductor corresponde al litio.

En algunos textos, sobre todo de origen norteamericano o en traducciones de los mismos, se suele presentar la tabla de potenciales normales de oxidación. Son numéricamente iguales pero con el signo cambiado.

La tabla de potenciales de reducción nos permitirá, en los siguientes apartados de estos apuntes:

- Calcular el potencial de una pila formada por cualquier pareja de electrodos.
- Predicción si un proceso redox es espontáneo o no.

O X I D A N T E S	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05	R E D U C T O R E S
	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93	
	$\text{Ca}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87	
	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71	
	$\text{Mg}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37	
	$\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66	
	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	-0,83	
	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76	
	$\text{Cr}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74	
	$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44	
	$\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25	
	$\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14	
	$\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13	
	$2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0	
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}^-$	+0,13	
	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,15	
	$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,20	
	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34	
	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$	+0,40	
	$\text{I}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	+0,54	
	$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	+0,59	
	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68	
	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77	
	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag (s)}$	+0,80	
	$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80	
	$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,96	
	$\text{Br}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	+1,09	
	$2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 e^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	+1,20	
	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,33	
	$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+1,36	
	$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,45	
	$\text{Au}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50	
	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,51	
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,78	
	$\text{F}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	+2,87	

#### 4) PILAS GALVÁNICAS. POTENCIAL DE UNA PILA.

Con los datos de la tabla de potenciales de reducción puede calcularse la fuerza electromotriz de una pila formada por cualquier pareja de electrodos, así como predecir la polaridad de la misma.

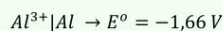
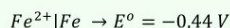
Se debe tener en cuenta que:

- El polo negativo (ánodo, oxidación) será el electrodo de menor potencial, es decir, el de potencial más negativo (o menos positivo).
- El polo positivo (cátodo, reducción) será, por tanto, el electrodo de mayor potencial, es decir, el de potencial más positivo (o menos negativo).
- El potencial estándar de la pila formada, o fuerza electromotriz de la pila será la suma de ambos potenciales.
- Si se ha seguido el convenio de notación de la pila, el cátodo estará a la derecha y el ánodo a la izquierda.

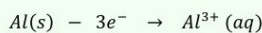
Veremos el procedimiento de trabajo en los siguientes ejemplos.

**Problema 1:** predecir la fem y las polaridades en las pilas formadas por los electrodos normales de hierro ( $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$ ) y aluminio ( $\text{Al}^{3+}|\text{Al}$ ).

Los potenciales de reducción de los dos electrodos, tomados de la tabla, son:



El potencial más negativo es el del electrodo de aluminio que será, por tanto, el polo negativo o ánodo. El proceso que sufre el aluminio es la oxidación:



El potencial menos negativo es el del electrodo de hierro que será, por tanto, el polo positivo o cátodo. El proceso que sufre el hierro es la reducción:

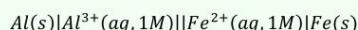


Por tanto, ajustando las semireacciones:

Ánodo (-)	$2 \text{ Al}(s) - 6e^{-} \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+}(aq)$	$E^{\circ} = 1,66 \text{ V}$
Cátodo (+)	$3 \text{ Fe}^{2+}(aq) + 6e^{-} \rightarrow 3 \text{ Fe}(s)$	$E^{\circ} = -0,44 \text{ V}$
Proceso global	$2 \text{ Al}(s) + 3 \text{ Fe}^{2+}(aq) \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+}(aq) + 3 \text{ Fe}(s)$	

Nótese como se ha cambiado el signo al potencial de electrodo en el ánodo ya que el proceso que tiene lugar es el inverso al que se anota de la tabla de potenciales de reducción. Nótese también que, aunque el ajuste del proceso redox ha exigido la utilización de coeficientes estequiométricos para igualar los electrones (la semireacción del ánodo se ha multiplicado por dos y la del cátodo por tres), los potenciales de electrodo correspondientes permanecen inalterados. Esto se debe a que el potencial de electrodo es una propiedad intensiva, que no depende de la cantidad de materia ya que al multiplicar una reacción redox por un número  $n$ , aumenta  $n$  veces la corriente eléctrica (número de electrones), pero no se modifica su potencial.

La notación abreviada de la pila es (son electrodos normales, en condiciones estándar):



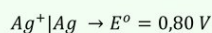
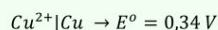


La fem<sup>6</sup> de esta pila es:

$$E_{pila}^o = 1,66 - 0,44 = 1,22 \text{ V}$$

**Problema 2:** predecir la fem y las polaridades en las pilas formadas por los electrodos normales de hierro ( $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ ) y aluminio ( $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ ).

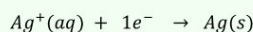
Los potenciales de reducción de los dos electrodos, tomados de la tabla, son:



El potencial menos positivo es el del electrodo de cobre que será, por tanto, el polo negativo o ánodo. El proceso que sufre el cobre es la oxidación:



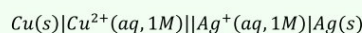
El potencial más positivo es el del electrodo de plata que será, por tanto, el polo positivo o cátodo. El proceso que sufre la plata es la reducción:



Por tanto, ajustando las semireacciones:

Ánodo (-)	$\text{Cu}(s) - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}(aq)$	$E^o = -0,34 \text{ V}$
Cátodo (+)	$2\text{Ag}^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}(s)$	$E^o = 0,80 \text{ V}$
Proceso global	$\text{Cu}(s) + 2\text{Ag}^+(aq) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + 2\text{Ag}(s)$	

La notación abreviada de la pila es (son electrodos normales, en condiciones estándar):

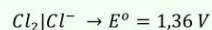
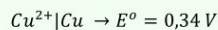


La fem de esta pila es:

$$E_{pila}^o = -0,34 + 0,80 = 0,46 \text{ V}$$

**Problema 3:** predecir la fem y las polaridades en las pilas formadas por los electrodos normales de hierro ( $\text{Cl}_2|\text{Pt}|\text{Cl}^-$ ) y aluminio ( $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ ).

Los potenciales de reducción de los dos electrodos, tomados de la tabla, son:



<sup>6</sup> En estos apuntes se ha optado por cambiar el signo del potencial estándar del electrodo que hace de ánodo para luego sumar los potenciales de ánodo y cátodo y obtener así el potencial de la pila.

No son pocos, sin embargo, los textos que trabajan de la siguiente manera: primero, no cambian el signo del potencial en el proceso del ánodo y después obtienen el potencial de la pila restando el potencial del cátodo y el potencial del ánodo:

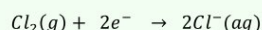
$$E_{pila}^o = E_{cátodo}^o - E_{ánodo}^o$$

El resultado es, evidentemente, el mismo en ambos casos.

El potencial menos positivo es el del electrodo de cobre que será, por tanto, el polo negativo o ánodo. El proceso que sufre el cobre es la oxidación:



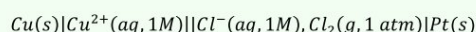
El potencial más positivo es el del electrodo de cloro que será, por tanto, el polo positivo o cátodo. El proceso que sufre el cloro es la reducción:



Por tanto, ajustando las semireacciones:

Ánodo (-)	$\text{Cu}(s) - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}(aq)$	$E^\circ = -0,34 \text{ V}$
Cátodo (+)	$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	$E^\circ = 1,36 \text{ V}$
Proceso global	$\text{Cu}(s) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + 2\text{Cl}^-(s)$	

La notación abreviada de la pila es (son electrodos normales, en condiciones estándar, y debemos tener en cuenta que uno de los electrodos es de gases):



La fem de esta pila es:

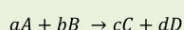
$$E_{\text{pila}}^\circ = -0,34 + 1,36 = 1,02 \text{ V}$$

#### **AMPLIACIÓN. ECUACIÓN DE NERNST.**

La ecuación de Nernst se utiliza para hallar el potencial de reducción de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C). Se llama así en honor al científico alemán Walther Nernst, que fue quien la formuló.

Las condiciones que hay que controlar especifican los parámetros de los que depende el potencial de un electrodo: concentración de las especies que en disolución intervienen en el equilibrio redox, presión parcial de las sustancias gaseosas que pudieran intervenir en el equilibrio redox y la temperatura.

Para un proceso redox general



la ecuación de Nernst se puede expresar de la siguiente manera:

$$E = E^\circ - \frac{2,30 R T}{n F} \log Q = E^\circ - \frac{2,30 R T}{n F} \log \left( \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right)$$

Donde:

$E$  = potencial en condiciones no estándar

$E^\circ$  = potencial estándar

$R$  = constante de los gases =  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T$  = temperatura en grados Kelvin

$n$  = electrones transferidos en la reacción

$F$  = constante de Faraday =  $96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

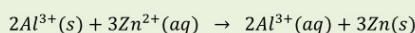
$Q$  = cociente de reacción

Si estandarizamos la temperatura a 25 °C, teniendo en cuenta los valores de  $R$  y  $F$ , la ecuación de Nernst queda así:

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



Esta expresión se puede utilizar para un proceso global o para determinar el potencial corregido de un solo electrodo. Por ejemplo, en la pila de reacción:



Podemos comprobar que para ajustar la reacción se precisan 6 electrones ( $n=6$ ), por tanto, a 25 °C,

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{6} \log \frac{[Al^{3+}]^2}{[Zn^{2+}]^3}$$

Ahora bien, si sólo se busca el potencial corregido del cátodo, entonces,

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{6} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]^3}$$

## 2) PREDICCIÓN DE REACCIONES REDOX. ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES REDOX

Los potenciales normales de electrodo miden la tendencia relativa a realizarse el correspondiente proceso de reducción. Es lo que se ha realizado en los tres ejemplos resueltos anteriores, a la vista del valor relativo de los potenciales normales de electrodo de los dos semiprosos redox, se puede saber cuál será realmente el que se reduce y cuál será el que se oxida.

Por tanto,

*Una reacción redox es espontánea si es positivo el valor de la fuerza electromotriz o potencial estándar de la pila que podrían formar las dos semireacciones que constituyen la reacción redox en la ecuación correspondiente.*

$$\text{Si } E_{\text{pila}}^{\circ} > 0 \rightarrow \text{reacción espontánea}$$

$$\text{Si } E_{\text{pila}}^{\circ} < 0 \rightarrow \text{reacción no espontánea}$$

No se debe olvidar que los procesos redox globales son equilibrios, es decir, si un proceso redox no es espontáneo en el sentido en el que está escrito, no quiere decirse que sea imposible, sino que en el equilibrio redox estará muy desplazado hacia la izquierda.

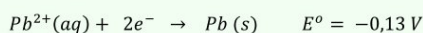
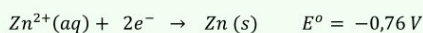
Veamos algunos ejemplos de aplicación.

**Problema 4:** Razone si se produce alguna reacción, en condiciones estándar, al añadir:

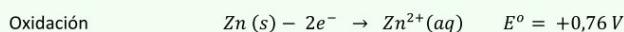
- Zinc metálico a una disolución acuosa de iones  $Pb^{2+}$ .
- Plata metálica a una disolución acuosa de iones  $Pb^{2+}$ .

Datos:  $E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = 0,80 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 \text{ V}$

- Tenemos las dos semirreacciones:



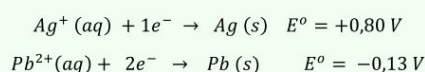
Si las suponemos en contacto en un sistema químico, como el mayor potencial de reducción (el menos negativo en este caso) corresponde al electrodo de plomo, tendrá lugar este proceso y el zinc se verá obligado a efectuar el proceso contrario al expresado arriba, es decir, se oxidará. O sea:



Reducción	$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	$E^o = -0,13 V$
Proceso que tiene lugar	$Pb^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Pb(s)$	$E^o = +0,63 V$

El potencial positivo del proceso global significa que es espontáneo en el sentido en el que está escrito, es decir, al añadir zinc metálico a una disolución de iones  $Pb^{2+}$  se produce una oxidación del zinc, que pasa a disolución en forma de iones  $Zn^{2+}$ , y una reducción del plomo que se deposita en forma de plomo metálico.

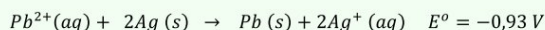
b) Las dos semireacciones son ahora:



De nuevo, si las suponemos en contacto en un sistema químico, como el mayor potencial de reducción (el positivo en este caso) corresponde al electrodo de plata, tendrá lugar este proceso y el plomo se verá obligado a efectuar el proceso contrario al expresado arriba, es decir, se oxidará. O sea:

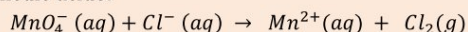
Oxidación	$Pb(s) - 2e^- \rightarrow Pb^{2+}(aq)$	$E^o = +0,13 V$
Reducción	$2Ag^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s)$	$E^o = +0,80 V$
Proceso que tiene lugar	$Pb(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Pb^{2+}(aq) + 2Ag(s)$	$E^o = +0,93 V$

El potencial positivo del proceso global significa que es espontáneo en el sentido en el que está escrito. Ahora bien, el enunciado del problema describe el proceso contrario, es decir, añadir plata metálica a una disolución de iones plomo (II). El potencial de este proceso contrario es



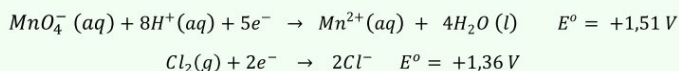
El valor negativo de este potencial indica que el proceso no es espontáneo, es decir, no ocurre nada al añadir plata metálica a una disolución de iones  $Pb^{2+}$ .

**Problema 5:** Predice razonadamente si la siguiente reacción ocurrirá espontáneamente en condiciones estándar y en medio ácido:



Tomar los datos necesarios de la tabla de potenciales normales de electrodo.

Tenemos las dos semirreacciones y sus respectivos potenciales normales de electrodo:



Si las suponemos en contacto en un sistema químico, como el mayor potencial de reducción (el más positivo en este caso) corresponde al permanganato, tendrá lugar este proceso y el cloruro se verá obligado a efectuar el proceso contrario al expresado arriba, es decir, se oxidará. Por tanto:

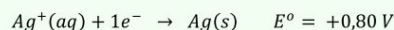
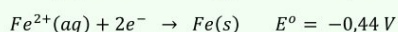
Oxidación	$10Cl^- - 10e^- \rightarrow 5Cl_2(g)$	$E^o = -1,36 V$
Reducción	$2MnO_4^-(aq) + 16H^+(aq) + 10e^- \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l)$	$E^o = +1,51 V$
Proceso que tiene lugar	$2MnO_4^-(aq) + 10Cl^- + 16H^+(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 5Cl_2(g) + 8H_2O(l)$	

El potencial de esta hipotética pila es  $E^{\circ} = +0,15 \text{ V}$ . El potencial positivo del proceso global significa que es espontáneo en el sentido en el que está escrito, por tanto, el proceso sí tiene lugar.

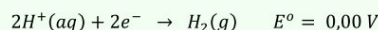
**Problema 6:** De los siguientes metales: Al, Ag, Au, Fe y Ni, ¿cuáles son atacados por el ácido clorhídrico?  
Tomar los datos necesarios de la tabla de potenciales normales de electrodo.

Un metal es atacado por un ácido que actúa como tal cuando la reacción conlleva el desprendimiento de hidrógeno.

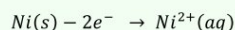
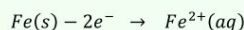
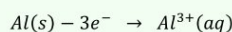
Si anotamos los potenciales de reducción estándar de estos metales, ordenados de menor a mayor:



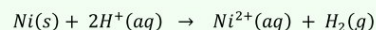
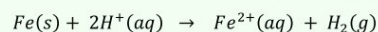
Como sabemos, estos potenciales son relativos respecto del potencial del electrodo estándar de hidrógeno al que se le da el valor cero:



Los potenciales de reducción cuyo valor es negativo frente al potencial de reducción del hidrógeno, indican que el proceso no es espontáneo en el sentido en el que está escrito, es decir, el níquel, el hierro y el aluminio se oxidan cuando se les añade ácido, mientras que la plata y el oro no se ven atacados por el mismo. Las semirreacciones de oxidación que sí tienen lugar son:



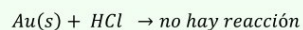
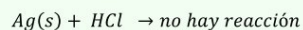
Si sumamos cada una de estas semirreacciones a la semirreacción de reducción del ion  $\text{H}^{+}$ , multiplicadas convenientemente para eliminar los electrones que se transfieren, tendremos los procesos globales que tienen lugar:



Incluso, sabiendo que el ácido es el clorhídrico, podemos escribir las reacciones moleculares ajustadas:



Sin embargo, como se ha dicho,



### **3) ELECTROLISIS. LEY DE FARADAY**

Hasta ahora hemos visto que en una pila galvánica la energía química de una reacción redox espontánea da lugar a una corriente eléctrica. También hemos visto que el proceso inverso al que tiene lugar en una pila no es espontáneo y, por tanto, no tiene lugar. A no ser que desde el exterior suministremos la corriente eléctrica necesaria para que el proceso no espontáneo tenga lugar.

*La electrolisis<sup>7</sup> es el proceso en el que el paso de la corriente eléctrica por una disolución o por el electrolito fundido produce una reacción de oxidación-reducción no espontánea.*

Respecto de lo que se ha visto hasta ahora en estos apuntes, hay que aclarar el significado de “electrolito fundido”.

- 1) La conductividad eléctrica es el movimiento de cargas eléctricas a través de un cuerpo.
- 2) El flujo de electrones a través de un metal es la forma más reconocida de corriente eléctrica. Los metales son llamados *conductores de primera especie*.
- 3) El movimiento de iones positivos y negativos cuando se acercan hacia los electrodos es otra forma de conducirse la electricidad a través de los cuerpos.
- 4) Los iones se pueden mover, como se ha visto (pág. 3), cuando están presentes en una disolución y están sometidos a una diferencia de potencial entre los dos electrodos. Las sales disueltas generan estos iones y el movimiento de los aniones hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo es la corriente eléctrica.
- 5) Un cristal de una sal no conduce electricidad porque los iones están firmemente sujetos a la red cristalina y el cristal es neutro (hay el mismo número de cargas positivas y negativas).
- 6) Una sustancia cristalina fundida ha liberado sus iones de la red cristalina, los iones positivos y negativos tienen el movimiento libre que corresponde al estado líquido. Una sustancia cristalina fundida también conduce la electricidad.
- 7) Ya sea una sustancia cristalina en disolución o fundida, conduce la electricidad, es un *conductor de segunda especie*.

#### **Terminología y particularidades en electrolisis**

Las bases de la terminología ya han sido establecidas, pero la electrolisis tiene sus propias particularidades, derivadas de la química del proceso.

- a) *Cuva electrolítica*: es el recipiente en el que se realiza el proceso. Generalmente las cuvas electrolíticas no llevan puente salino, ambos electrodos están sumergidos en una disolución única.
- b) *Electrodos*: se siguen denominando ánodo y cátodo. El ánodo sigue siendo el electrodo al que se dirigen los aniones, el cátodo es el electrodo al que se dirigen los cationes. Ahora bien, como el proceso que tiene lugar es el contrario al que es espontáneo, ahora el ánodo es el polo positivo y el cátodo es el polo negativo (al contrario que en las pilas galvánicas).
- c) *Electrodos*: aunque la polaridad es la contraria a la pila galvánica, el ánodo sigue siendo el electrodo donde se produce la oxidación y el cátodo el electrodo donde se produce la reducción.
- d) *Electrolito*: en realidad la electrolisis es la descomposición de una sustancia iónica disuelta o fundida. Esta sustancia se denomina electrolito.

<sup>7</sup> Se puede escribir *electrolisis* o también, *electrólisis*. Las dos formas están aceptadas por el diccionario de la Real Academia Española de la Lengua.



### **AMPLIACIÓN. Ejemplos de procesos electrolíticos**

#### **a) Electrolisis del agua**

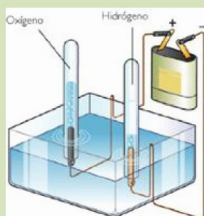
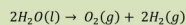
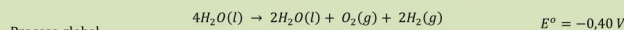
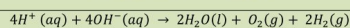
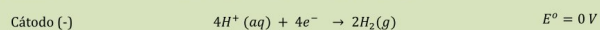
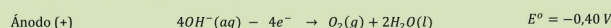
Es un proceso que permite la descomposición del agua en sus elementos: hidrógeno y oxígeno.

En el agua pura existen (en muy pequeñas cantidades) dos electrolitos procedentes de su disociación, el ion hidrógeno ( $H^+$ ) y el ion hidroxilo ( $OH^-$ ).

Para aumentar la conductividad de la disolución, se suele añadir un electrolito inerte que aumenta el número de iones en disolución. Por ejemplo, ácido sulfúrico.

Los electrodos deben ser inertes, es decir, la sustancia que los forman no interviene en la reacción redox. Por ejemplo, electrodos de platino.

Los procesos anódico y catódico son:

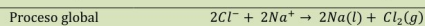
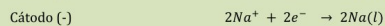
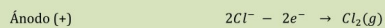


El potencial negativo indica que, en condiciones estándar, el proceso no es espontáneo. Para que el proceso tenga lugar hay que aplicar una tensión igual, al menos, al potencial estándar de la pila correspondiente, pero que en realidad es bastante superior a este.

#### **b) Electrolisis del cloruro sódico fundido**

Para realizar la electrolisis del cloruro sódico fundido se requiere calentar hasta unos 800 °C. Al hacer pasar la corriente se observa un desprendimiento de burbujas de cloro gaseoso en el electrodo positivo (ánodo), mientras que en el electrodo negativo (cátodo) se deposita sodio metálico que, también en estado líquido (el sodio funde a 98 °C, mientras que hierve a 883 °C) empieza a flotar en torno al cátodo ya que es menos denso que el cloruro sódico.

Los procesos que tienen lugar en los electrodos son:



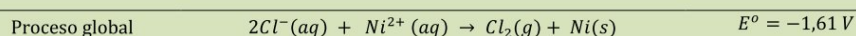
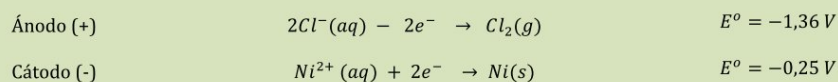
Este proceso se utiliza industrialmente para la obtención tanto de sodio como de cloro.



*c) Electrolisis del cloruro de níquel (II) en disolución acuosa*

Si tenemos una disolución acuosa de cloruro de níquel (II) en una cuba electrolítica, al hacer pasar la corriente observaremos un burbujeo de gas cloro en el ánodo, mientras que el cátodo se recubre de una capa metálica brillante (proceso de niquelado del cátodo).

Los procesos redox que tienen lugar en los electrodos gracias a la corriente exterior son, en condiciones estándar:



La electrolisis de las sales disueltas suele presentar algunas dificultades debido a que el agua puede interferir mediante su propia electrolisis, como hemos visto anteriormente. En este caso, la reacción global no es espontánea y, para que se verifique, es necesario aplicar una diferencia de potencial mayor que 1,61 V, para vencer la energía química.

Ley de Faraday

Existe una relación definida entre la cantidad de electricidad que pasa por una cuba electrolítica y la cantidad de productos liberados en los electrodos. Esta relación viene dada por la ley de Faraday, descubierta por Michael Faraday hacia 1832. Concretamente Faraday descubrió que:

- La masa de una sustancia liberada por electrolisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado.
- La masa de diferentes sustancias liberadas por la misma cantidad de electricidad, son directamente proporcionales a los equivalentes de las mismas.

Actualmente la ley de Farada y se puede expresar de la siguiente manera:

$$m = \frac{M}{Z \cdot F} \cdot Q$$

Donde,

$m$  = masa de sustancia liberada por electrolisis (desprendida o depositada, según el caso). En esta expresión la masa debe ir en gramos.

$M$  = Masa molar de la sustancia liberada por electrolisis ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$Z$  = Número de electrones que intervienen en el proceso (por cada mol de sustancia obtenida).

$Q$  = Carga que ha circulado, en culombios (C). La carga que circula se puede conocer midiendo con un amperímetro la intensidad de corriente (amperios, A) que ha estado circulando, así como el tiempo (segundos, s) que ha durado el proceso:

$$I = \frac{Q}{t}$$

$F$  = 1 Faraday, que equivale a  $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Se denomina constante de Faraday.

El valor de 1 Faraday se obtiene calculando la carga eléctrica de un mol de electrones. Como conocemos la carga de un electrón y el número de electrones contenido en un mol,

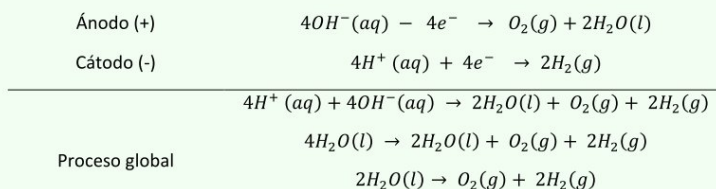
$$1 F = e \cdot N_A = 1,6021766 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022141 \cdot 10^{23} = 96.485 C \cdot mol^{-1}$$

**Problema 7:** Se electroliza una disolución acuosa de ácido sulfúrico y se desprende hidrógeno y oxígeno.

- a) ¿Qué cantidad de carga eléctrica se ha de utilizar para obtener 1 L de oxígeno medido en condiciones normales?  
b) ¿Cuántos moles de hidrógeno se obtienen en esas condiciones?

Dato:  $F = 96500 C$

- a) El proceso descrito es el de electrolisis del agua. Los procesos anódico y catódico son:



Determinaremos en primer lugar el número de moles de oxígeno contenidos en 1 L del gas en condiciones normales:

$$n_{O_2} = 1 L \cdot \frac{1 mol}{22,4 L} = 0,045 moles$$

Teniendo en cuenta la expresión de la ley de Faraday,

$$m = \frac{M}{Z \cdot F} \cdot Q$$

Si despejamos la cantidad de carga eléctrica,  $Q$ ,

$$Q = \frac{m \cdot Z \cdot F}{M} = n \cdot Z \cdot F$$

Ya que la masa ( $m$ ) entre la masa molar ( $M$ ) es el número de moles. Entonces

$$Q = 0,045 \cdot 4 \cdot 96500 = 17370 C$$

Donde  $Z$  es el número de electrones transferidos (véase proceso anódico) para la obtención de un mol de oxígeno, es decir, 4.

- b) El número de moles de hidrógeno que se obtienen en estas condiciones es, según la estequiometría del proceso global, el doble que el número de moles de oxígeno, es decir,

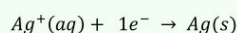
$$n_{H_2} = 2 \cdot 0,045 = 0,090 moles$$

**Problema 8:** Para platear un objeto se ha estimado que es necesario depositar 40 g de plata.

- a) Si se realiza la electrolisis de una disolución acuosa de sal de plata con una corriente de 2 amperios, ¿cuánto tiempo se tardará en realizar el plateado?  
b) ¿Cuántos moles de electrones han sido necesarios para ello?

Datos:  $F = 96500 \text{ C}$ . Masa atómica:  $\text{Ag} = 108$ .

- a) La semirreacción de reducción que se produce en el cátodo es:



La expresión dada para la ley de Faraday es:

$$m = \frac{M}{Z \cdot F} \cdot Q$$

en esta expresión, todo es conocido menos  $Q$ , la cantidad de carga que es necesario hacer circular para que se depositen los 40 g de plata. En efecto,  $M$  es la masa molar de la sustancia liberada por electrolisis, es decir, 108 g/mol;  $Z$  es el número de electrones transferidos en el proceso, es decir, 1. Despejando y sustituyendo:

$$Q = \frac{m \cdot Z \cdot F}{M} = \frac{40 \cdot 1 \cdot 96500}{108} = 35740,7 \text{ C}$$

Como la intensidad de corriente que ha estado circulando es  $I = 2 \text{ A}$ , el tiempo necesario para que circulen 35740,7 C a esa intensidad es,

$$I = \frac{Q}{t} \rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{35740,7}{2} = 17870 \text{ s} \sim 4 \text{ h } 58 \text{ min}$$

- b) Según la estequiometría del proceso redox, se necesita 1 mol de electrones por cada mol de plata depositada. Debemos saber cuántos moles de plata hay en 40 g del metal:

$$n_{\text{Ag}} = 40 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{108 \text{ g}} = 0,37 \text{ moles}$$

Por tanto, serán necesarios 0,37 moles de electrones.

**Problema 9:** Una muestra de metal, de masa atómica 157,2, se disolvió en ácido clorhídrico y se realizó la electrolisis de la disolución. Cuando habían pasado por la célula 3215 C, se encontró que, en el cátodo, se habían depositado 1,74 g de metal. Calcular la carga del ión metálico.

Dato:  $F = 96500 \text{ C}$

De la expresión matemática de la ley de Faraday,

$$m = \frac{M}{Z \cdot F} \cdot Q$$

conocemos:

- La masa molar del metal,  $M = 157,2 \text{ g/mol}$  (debería ser Gadolinio, según la tabla periódica).
- La carga que ha pasado por la célula,  $Q = 3215 \text{ C}$ .
- El valor de la constante de Faraday,  $F = 96500 \text{ C}$ .
- La masa de metal depositado,  $m = 1,74 \text{ g}$ .

Por tanto, si sustituimos y despejamos obtendremos la relación entre la masa molar del metal (también masa atómica) y el número de electrones transferidos, que es lo que se conoce como **peso equivalente**.

$$P_{eq} = \frac{M}{Z} = \frac{m \cdot F}{Q} = \frac{1,74 \cdot 96500}{3215} = 52,3 \text{ g}$$

Como conocemos  $M$ ,

$$52,3 = \frac{157,2}{Z} \rightarrow Z = \frac{157,2}{52,3} = 3$$

Por tanto, la carga del ión es 3, y como se deposita en el cátodo, debe ser positiva, 3+.

## 2. Ideas y conceptos de electroquímica

En el tema anterior, hemos estudiado los fundamentos y conceptos clave de las reacciones REDOX (reducción-oxidación) y su ajuste. En este breve tema, se estudiarán dos aplicaciones fundamentales en la Tecnología de dichos procesos. A saber, las células (pilas) galvánicas y las cubas (células) electrolíticas.

- Las **pilas o células galvánicas** son dispositivos que permiten obtener corriente eléctrica a partir de un proceso REDOX que se produce de forma espontánea. Desde un punto de vista energético, las pilas galvánicas transforman energía química en energía eléctrica.
- Las **cubas o células electrolíticas** son dispositivos en los que el paso de una corriente eléctrica produce una reacción REDOX que, en ausencia de la misma, no tiene lugar (es no espontánea, por tanto, sin corriente eléctrica dicha reacción química). Desde un punto de vista energético, las cubas electrolíticas transforman la energía eléctrica en energía química.

En síntesis:

Pila galvánica :  $E(\text{química}) \rightarrow E(\text{eléctrica})$

Célula electrolítica :  $E(\text{eléctrica}) \rightarrow E(\text{química})$

### 2.1. Células galvánicas. Potenciales de electrodo

En toda reacción REDOX se produce una transferencia de electrones entre el agente reductor (cede electrones) y el oxidante (capta electrones). La transferencia de electrones tiene lugar entre los diferentes reactivos en contacto.

En las pilas galvánicas, NO hay un contacto directo entre la especie oxidante y reductora sino mediante el uso de un hilo conductor externo en el que se produce el flujo de corriente eléctrica. La Tecnología moderna ha dado soluciones diversas a la realización práctica de este esquema. Sin embargo, en general, todos tienen un aspecto común: la separación física de las semirreacciones de oxidación y de reducción.

En el laboratorio, una célula galvánica se construye mediante un par de recipientes. Cada recipiente contiene una disolución acuosa de electrolito (ácido, sal o base) y en ellos se sumerge una tira de metal llamada electrodo.

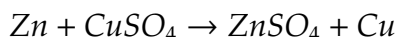


Los electrodos se conectan mediante el hilo conductor antes mencionado y se cierra el circuito mediante otra comunicación entre los dos recipientes independiente del hilo conductor, denominada generalmente puente salino (en ocasiones se sustituye por un tabique poroso).

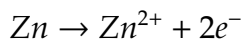
En las superficies de los electrodos se producen las dos semirreacciones respectivas, de oxidación y reducción. El electrodo donde se produce la oxidación es el ánodo, y en el que ocurre la reducción se llama cátodo. El puente salino o tabique poroso en forma de U se rellena con un electrolito inerte (por ejemplo, KCl), y se pone dos tapones en el mismo usualmente. Recordemos que la única misión del puente salino es cerrar el circuito eléctrico que se establece en este sistema. Finalmente, si la pila está bien diseñada, se produce una diferencia de potencial entre cátodo y ánodo de forma espontánea, que da lugar a la corriente eléctrica deseada. Sobre la base de diferentes esquemas y sustancias, pueden producirse diferentes tipos de pilas galvánicas, que “juegan” también con las diferentes disoluciones y electrolitos de los recipientes.

En síntesis: en una pila galvánica tenemos oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo. El ánodo es el polo negativo de la pila, mientras que el cátodo es el polo positivo de la pila.

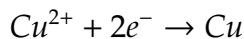
Un ejemplo concreto y popular de pila galvánica es la denominada **pila de Daniell**. Este tipo de célula galvánica se basa en el uso de cinc (Zn) en una disolución de sulfato de cobre (II) ( $\text{CuSO}_4$ ):



Los subprocesos que tienen lugar en los electrodos, son los siguientes. En primer lugar la oxidación en el ánodo de la lámina de cinc, en sulfato de cinc en disolución acuosa



En segundo lugar, tiene lugar la reducción del cobre en otra lámina en otro recipiente que contiene sulfato de cobre en disolución acuosa



El puente salino de KCl(cloruro de potasio) es usual. Conectando los electrodos de cinc y cobre, la pila empieza a funcionar. La diferencia de potencial o fuerza electromotriz (ddp ó fem) de la pila se suele representar

mediante la letra  $E$ , y representa un voltaje. Depende de los electrodos y varía con la temperatura y las concentraciones de los electrolitos. En la pila de Daniell, a  $T=298K$  y  $P=1atm$  (condiciones estándar), cuando las concentraciones son de  $1M$ , la fem vale  $1.1V$ . Este valor de la fem de la pila en condiciones estándar se llama fem de la pila y se representa por  $E^0$ .

Una pila galvánica se puede representar diagramáticamente de forma abstracta de una forma muy simple. Se pone el símbolo del elemento que forma el ánodo y la disolución acuosa que la forman, seguido de un símbolo  $\parallel$  para el puente salino, seguido de la disolución del cátodo y el elemento que forma la lámina del mismo. Para el caso de la pila de Daniell, este diagrama de pila sería como sigue



En ocasiones, en lugar de las especies moleculares, se indican en su lugar los iones de las especies que intervienen en el proceso REDOX de la pila (es equivalente al diagrama anterior)



También puede escribirse o indicarse la concentración de los iones en el momento inicial de funcionamiento de la pila, o escribir los procesos de semirreacción de forma aislada con la notación anterior, indicando en cuál se produce la oxidación y en cuál la reducción.

Si se modifican los electrodos metálicos y los electrolitos, manteniendo el esquema anterior, se pueden construir diferentes células galvánicas. En vez de sulfato de cinc y cinc podríamos usar como ánodo un electrodo de hierro y una disolución de sulfato de hierro (II). De esta forma, los procesos serían

Ánodo (oxidación):  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

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

La representación abstracta de esta pila sería



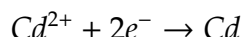
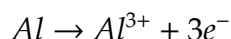
La diferencia de potencial entre los electrodos en condiciones estándar con una concentración  $1M$  en las disoluciones de los electrolitos es:

$$E^0 = E_{red} - E_{ox} = E_{cat}^0 - E_{an}^0 = 0.78V$$

De hecho, casi cualquier combinación de metales permite obtener una pila, si bien los potenciales estándar difieren bastante. En el caso del aluminio, tenemos



y donde ahora hemos sustituido el cobre por cadmio. Los subprocesos de oxidación y reducción en el ánodo y cátodo son ahora



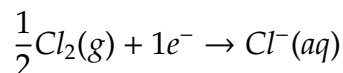
La fuerza electromotriz sería en este caso de 1.26V:

$$E^0(Al/Cd) = E_{cat}^0 - E_{an}^0 = E_{red} - E_{ox} = 1.26V$$

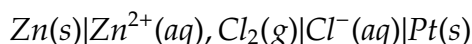
Es también posible usar un elemento gaseoso como electrodo. A esto se le llama electrodo de gases, y se construye generalmente con un tubo de vidrio y un hilo de platino que atraviesa el contenedor del gas, donde éste es inyectado. Para el caso de un electrodo de gas cloro  $Cl_2(g)$  y un electrodo de cinc, tenemos:



en el ánodo, mientras que en el cátodo

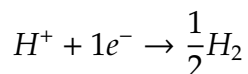


Ahora no existe puente salino, dado que el tubo de vidrio y el electrodo de cinc se introducen en un mismo recipiente, pero se separan los diferentes procesos en el diagrama de pila con una coma

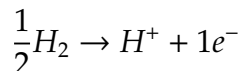


y donde se incluye el platino como información adicional. En el cátodo, además, la reducción del cloro se ha incluido el platino porque, aunque no interviene en la reacción, ésta ocurre en su superficie. La fem de esta pila de electrodo de gases de cinc, cloro y platino es de 2.12V.

Es importante recordar, que los potenciales que ocurren espontáneamente en los diferentes electrodos para los subprocesos de oxidación y reducción están tabulados en condiciones estándar, por lo que no es necesario memorizarlos. Sólo hay que tener cuidado en introducir correctamente el signo de cada uno de ellos. Generalmente se usa como referencia el potencial estándar de electrodo del hidrógeno, para el que las reacciones



y



tienen como potenciales de electrodo de reducción y oxidación el valor cero. Es decir:

$$E_{red}^0(H^+/H_2) = 0.0V$$

$$E_{ox}^0(H_2/H^+) = 0.0V$$

Para el resto de elementos, sólo hay que recordar que los potenciales de reducción y oxidación son los mismos, pero tienen signos opuestos. Así, por ejemplo, si el potencial del electrodo de cobre en la pila de Daniell es 0.34V, eso significa que en el cátodo

$$E_{red}^0 = E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$$

mientras que su potencial de oxidación (no de reducción) en otra pila en la que él actúe como ánodo sería negativo y de valor -0.34V. Esto es,

$$E_{ox}^0 = -E_{red}^0(Cu/Cu^{2+}) = -0.34V$$

Para el cinc, en la misma pila de Daniell, se tiene que

$$E_{ox}^0 = -E_{red}^0(Zn^{2+}/Zn(s)) = -0.76V$$

Así, para la pila de Daniell, tenemos que

$$E^0 = E_{cat}^0 - E_{an}^0 = 0.34 - (-0.76) = 1.1V$$

El único punto importante a recordar es que los potenciales de reducción son los que están tabulados y se insertan en la fórmula para la fem de la pila con el signo adecuado. Otra forma es NO incluir el signo en la fórmula si ya lo incluimos cuando escribimos los procesos de oxidación y reducción de la pila, estos es, algunas veces puede leerse la fórmula:

$$E^0 = E_{cat-red}^0 + E_{an-ox}^0$$

pero en dicha fórmula no hay dos potenciales de reducción estándar sino uno de oxidación y otro de reducción, y también es correcta. Hay solamente que tener cuidado con el convenio usado y respetarlo siempre.

Cuanto mayor es el valor del potencial de reducción estándar de un electrodo, mayor es la tendencia a reducirse del mismo y mayor es su poder oxidante. Así, si un electrodo de tipo  $MnO_4^-|MnO_2$  tiene potencial de reducción estándar  $E_{red}^0 = +1.67V$ , y otro de tipo  $Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}$  tiene un potencial

estándar de  $E_{red}^0 = +1.33V$ , el primero tiene mayor poder oxidante. Y ambos, tienen mayor poder oxidante que el níquel  $Ni^{2+}|Ni$ , que tiene un potencial de electrodo NEGATIVO de valor  $E_{red}^0 = -0.25V$ . Y viceversa, cuanto menor es el valor del potencial de reducción estándar de un electrodo, mayor es su tendencia a oxidarse (proceso inverso al de las tablas de los potenciales de electrodo, en las que se tabula la reducción y no la oxidación por convenio). El electrodo de litio  $Li^+|Li$  con  $E_{red}^0 = -3.05V$  es mucho más reductor que el electrodo de cinc  $Zn^{2+}|Zn$ , que tiene  $E_{red}^0 = -0.76V$ , a su vez más reductor que el electrodo de cobre  $Cu^{2+}|Cu$ , pues éste tiene  $E_{red}^0 = +0.34V$ , y es de valor positivo. Además de estas matizaciones, si combinamos cualquier pareja de electrodos tabulados en una pila galvánica, hemos de recordar que el de mayor potencial de reducción actuará como cátodo (reducción) y el que tengo el potencial de reducción menor actuará como ánodo (oxidación).

Para que el proceso que tiene lugar en una pila tenga lugar, debe ser espontáneo. La espontaneidad está gobernada por la energía libre de Gibbs  $\Delta G_R^0$ . Si es espontánea,  $\Delta G_R^0 < 0$  y si es no espontánea (o sea, no es espontánea),  $\Delta G_R^0 > 0$ . Teniendo en cuenta la relación con el trabajo eléctrico de la energía libre de Gibbs

$$\Delta G = W_{el} = -Q\Delta_{pila}^0$$

y donde hemos puesto que se transporta una carga  $q = -Q$  electrones de un electrodo a otro, vemos que la condición para la espontaneidad para la pila en función de su potencial de pila está cambiado de signo con respecto al de la energía libre de Gibbs. Así, una pila galvánica será espontánea si su potencial de pila es positivo ( $E_{pila}^0 > 0$ ), mientras que no será espontánea con un potencial de pila negativo ( $E_{pila}^0 < 0$ ).

## 2.2. Células electrolíticas. Leyes de Faraday

La electrólisis permite transformar energía eléctrica en energía química. Es por tanto el proceso inverso al que tiene lugar en la célula galvánica. La diferencia de potencial de la reacción REDOX (potencial de pila en la célula galvánica) sería NEGATIVA para la electrólisis, y no es espontánea. Hace falta pasar una corriente eléctrica mayor que ésta fem, en valor absoluto, para lograr la electrólisis de la reacción no espontánea correspondiente. Este proceso tiene lugar en cubas o células electrolíticas: un recipiente que contiene un electrolito en el que se sumergen dos electrodos. Cátodo y



ánodo funcionan como en la pila galvánica, y en el cátodo ocurre la reducción, mientras que en el ánodo ocurre la oxidación.

La electrólisis es importante para la industria porque permite obtener ciertas sustancias que de otra forma sería más complicado o caro obtener. Por ejemplo, la electrólisis de la sal  $AlCl_3$  produce cloro e hidrógeno en disolución acuosa. El  $CuCl_2$  en disolución acuosa, al paso de corriente eléctrica, permite la obtención de cloro y cobre. Hay dos leyes fundamentales de la electrólisis:

- **Primera ley de Faraday.** La cantidad de sustancia que se oxida o reduce en los electrodos de una célula electrolítica es proporcional a la cantidad de electricidad que la atraviesa. Es una ley esencialmente cualitativa.
- **Segunda ley de Faraday.** La cantidad de electricidad necesaria para depositar un mol de cualquier sustancia en una célula electrolítica es de 96500C multiplicada por el número de electrones captados o cedidos en el proceso. Es una constante que hoy denominamos constante de Faraday

$$1F = 96500C/e^-$$

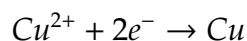
Matemáticamente, la segunda ley de Faraday se puede expresar de la forma siguiente

$$n(\text{depositados}) = \frac{Q}{F \cdot N(e^-)} = \frac{I\Delta t}{96500N(e^-)}$$

donde Q es la carga eléctrica que pasa por la celda electrolítica en culombios,  $\Delta t$  es el tiempo en segundos que pasa la corriente, F es el faraday y  $N(e^-)$  es el número de electrones necesarios para depositar 1 molécula o átomo aislado por electrólisis en el cátodo. Como el número de moles está relacionado con la masa en gramos a través de la masa molecular, entonces se tiene que la masa depositada es

$$m(g, \text{depositados}) = \frac{MM \cdot I \cdot \Delta t}{96500 \cdot N(e^-)}$$

Ejemplo: Se electroliza una disolución de  $Cu(NO_3)_2$  durante 6 h mediante una corriente constante. Al final, en el cátodo, se depositan 21.325 g de cobre. Calcula la intensidad de la corriente. La solución es simple. Si nos dicen que se deposita cobre, éste se reduce mediante la semirreacción



En este caso, vemos que se captan 2 electrones por éste. Entonces, usando la segunda ley de Faraday

$$m(g, depositados) = \frac{MM(Cu)I\Delta t}{96500N(e^-)}$$

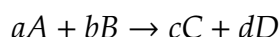
obtenemos que

$$21.325 = \frac{63.5 \cdot I \cdot 6 \cdot 3600}{96500F \cdot 2}$$

Operando, hallamos que  $I=3A$ . En el caso de que se conecten varias cubas en serie con electrolitos diferentes, la cantidad de electricidad que pasa por cada una de ellas es la misma, por la que en todas el número de moles que se deposita multiplicado por el número de electrones captados por cada átomo o molécula depositado es el mismo.

### 2.3. Derivación de la ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst es una ecuación que permite calcular la fem de una pila o cualquier otro proceso de tipo REDOX en condiciones NO estándar. A lo largo de este tema, hemos estudiado cómo calcular los potenciales de electrodo (tabulados) para diversas semirreacciones y los potenciales de pila a partir de éstos, pero en condiciones estándar. Es posible, gracias a la ecuación de Nernst, calcular la fem de una pila en cualquier condición de presión, temperatura y concentraciones de productos y reactivos si conocemos el potencial de la pila estándar y la ecuación que vamos a deducir a continuación. En primer lugar, para un proceso de tipo



podemos deducir la variación de energía libre de Gibbs estándar y la variación de energía libre de Gibbs no estándar, respectivamente  $\Delta G^0$ ,  $\Delta G_R$ , mediante la relación

$$\Delta G_R = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

La variación de energía libre de Gibbs estándar para un proceso REDOX en una pila es, según hemos estudiado

$$\Delta G^0 = -Q\Delta E^0 = -NF\Delta E^0$$

donde Q es la carga, N es el número de electrones intercambiados y F es el faraday. En condiciones no estándar, esta relación se escribe

$$\Delta G_R = -NF\Delta E$$

Igualando

$$-NF\Delta E = -NF\Delta E^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Dividiendo por -NF, se obtiene la ecuación de Nernst

$$\Delta E_R = \Delta E^0 - \frac{RT}{NF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Generalmente, se suele escribir también en términos de logaritmos decimales y no logaritmos neperianos. Usando que

$$\ln(x) = \log(x) / \log(e) = 2.303$$

entonces

$$\Delta E_R = \Delta E^0 - \frac{RT}{NF \log(e)} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

o bien

$$\Delta E_R = \Delta E^0 - \frac{RT}{NF} \cdot 2.303 \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

En caso de que la temperatura sea 298K (25°C), como es general en condiciones estándar, tenemos que

$$\Delta E_R = \Delta E^0 - \frac{1}{N} \cdot 0.059 \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

puesto que a esta temperatura se tiene que

$$0.059 = 8.31 \text{ J/K} \cdot 298 \text{ K} \cdot 2.303 / 96500$$

La ecuación de Nernst permite, además, determinar la constante de equilibrio para un proceso REDOX de forma sencilla. Imponiendo que  $\Delta G_R = 0$ , en el equilibrio  $\Delta E_R = 0$  y el cociente de reacción vale  $k_C$  (ó  $k_p$  si lo hacemos en términos de presiones parciales). Por ende,

$$E^0 = \frac{2.303RT}{NF} \log k_C$$

y por lo tanto

$$k_C = 10^{\frac{NF\Delta E^0}{RT}}$$

En condiciones estándar, esta expresión es

$$k_C = 10^{\frac{N\Delta E^0}{0.059}}$$

## 2.4. La corrosión (tema no examinable)

La corrosión es un término aplicado al deterioro de los metales debido a procesos de tipo electroquímico que experimentan de tipo REDOX. En el fondo, es como lo seres humanos, que también “envejecemos” por un proceso electrobioquímico llamado metabolismo. Existen multitud de ejemplos de corrosión en el entorno cotidiano. Produce mucho gasto en la sociedad solucionar los problemas tecnológicos relacionados con la corrosión. En particular, la pintura perdería su importancia y negocio si no existiera la corrosión, como es obvio.

La corrosión del hierro es de particular importancia. De hecho, fue originariamente uno de los motivos que acabaron causando la sustitución del hierro por el aluminio en metalurgia (a pesar de que recientemente se han creado materiales ferrosos, de hierro, que no se oxida, por la adición de fósforo y otros aditivos). El potencial de pila para el proceso REDOX de la corrosión del hierro vale 1.67V, y ocurre generalmente de forma espontánea en medio ácido. En la atmósfera, y más desde la Revolución Industrial, hay precipitación de ácido carbónico en la lluvia, por lo que la corrosión del hierro es un problema. Esto fue solucionado con el uso del aluminio. A pesar de que el potencial de reducción del aluminio es de -1.66V frente al -0.44V del hierro (II), el hecho es que el aluminio se oxida mediante su exposición directa al oxígeno atmosférico con facilidad sin necesidad de agua, y este óxido es depositado de forma transparente en una capa no visible, pero impermeable y muy resistente, fuertemente adherido al propio aluminio. Así, el óxido de aluminio le protege generalmente de su propia corrosión. En el caso del hierro, el óxido es muy poroso y no se adhiere a su superficie de forma homogénea y no le protege suficientemente. Ahora bien, la lluvia ácida es también capaz de disolver la capa de  $Al_2O_3$  del aluminio en ambientes de mucha contaminación y polución. Eso hace que el aluminio se vuelva “negro” en poco tiempo, oxidándose y volviéndose a oxidar. Este fenómeno, también ocurre en el cinc, cuyo óxido impermeable le protege de la corrosión inicialmente en condiciones de baja contaminación.

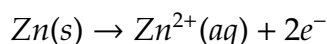
Hay diversas formas de evitar la corrosión de los metales. Está el método llamado pasivación. Esto se usa con el hierro. Se trata hierro (u otro metal) con un agente oxidante fuerte que lo oxide directamente a óxido sobre la superficie, para formar la misma capa que en el aluminio o cinc. Este procedimiento se emplea en ocasiones para pasivar el radiador de los coches.

Otro método es la protección catódica, que consiste en unir al metal que se quiere proteger (generalmente hierro) con un trozo de metal más electropositivo que él (como el cinc o el magnesio, lo importante es que tenga menor potencial de reducción). Este sistema se usa en pilas que usan hierro como cátodo. También evita la corrosión de tuberías y depósitos de hierro enterrados. Además, puede usarse alguna barra de magneio o chapas de cinc en los recubrimientos de los barcos y naves para protegerlos de la corrosión que causa el agua salina del mar.

Finalmente, los recubrimientos metálicos es otro método de la industria para proteger la corrosión. Tradicionalmente, las latas de conservas estaban hechas de láminas de hierro recubiertas por estaño (hojalata). El estaño protege al hierro de la oxidación. Sin embargo, tiene el inconveniente de que se se rallaba la superficie del estaño, dejaba al descubierto el hierro, y en presencia de agua se forma una pila que oxida rápidamente el hierro. Hoy día, es más efectivo el galvanizado, o recubrimiento de hierro por una capa de cinc, lo que da lugar a un proceso que genera una protección catódica.

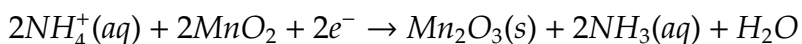
## **2.5. Otros tipos de pila. La pila de Leclanché (tema no examinable)**

La mayoría de las pilas actuales son variaciones de un tipo particular de pila llamada pila de Leclanché. Se trata de una pila seca que no contiene líquido en su interior (aunque hay variaciones que sí tienen algún líquido en su interior). Es una carcasa formada por cinc (Zn) en forma cilíndrica que, además de contenedor, hace las veces de ánodo. El cátodo es una varilla o tubo de carbono (carbón) situada en el eje del cilindro. El espacio entre los dos electrodos (cilindro interior y exterior) está relleno de una pasta acuosa de dióxido de manganeso  $MnO_2$ , cloruro amónico y cloruro de cinc. Hay varias reacciones complejas que tienen lugar, pero de forma simplificada, se producen las 2 siguientes:





en el ánodo, mientras que en el cátodo se produce la semirreacción de reducción



En síntesis, el cinc se oxida a catión cinc, el dióxido de manganeso se reduce a trióxido de dimanganeso. La fem es de 1.5V. Estas pilas presentan un inconveniente severo: el cloruro de amonio en disolución acuosa se disocia en sus iones, y su ión amonio experimenta hidrólisis dando lugar a un ácido. El resultado neto es que las pilas de este tipo, aunque no se usen, se van deteriorando debido a la corrosión que experimentan las paredes del recipiente de cinc que las contiene. Pueden de hecho romperse y derramar su contenido, con las consecuencias conocidas si la pila estaba instalada en un dispositivo delicado, por ejemplo una calculadora. Para resolver este problema, que inutilizaba muchos aparatos electrónicos en los setenta y ochenta del siglo XX, los fabricantes procedieron a blindar las pilas con otra carcasa exterior, hermética, de acero y plástico. Las pilas alcalinas, en los noventa, resolvieron este problema con un planteamiento más eficiente e inteligente. Las pilas alcalinas tienen en su interior una pila de Leclanché sencilla, pero sustituyen el cloruro de amonio por hidróxido de sodio o hidróxido de potasio (NaOH, KOH). La fem de las pilas alcalinas es similar a la de las otras pilas, pero ahora no se produce la hidrólisis de forma que la pila se puede conservar durante más tiempo sin que se deteriore. Las pilas alcalinas duran hasta 4 veces más y tienen un voltaje casi constante durante toda su vida útil, aunque su precio es algo más caro.

### 3. ¿Qué hay que saberse?

- Concepto de electrólisis. Ideas básicas de electroquímica aplicada a pilas galvánicas y células electrolíticas.
- Una pila galvánica transforma energía química en energía eléctrica mediante un proceso REDOX espontáneo.
- Una célula (cuba) electrolítica transforma energía eléctrica en energía química mediante la aplicación de una corriente eléctrica, que hace producirse un proceso REDOX que en otras circunstancias sería no espontáneo.
- Leyes de Faraday.
- Ecuación de Nernst.

- Representación de pilas en forma de diagrama simbólico.
- Pila galvánica, pila de Daniell. Célula electrolítica.
- Ajuste de procesos REDOX en una pila.
- Uso y aplicaciones de potenciales de electrodo en condiciones estándar. Espontaneidad de los procesos o reacciones REDOX en pilas.

## 4. Formulario

- Potencial estándar de una pila:  $E^0 = E_{cat}^0 - E_{an}^0 = E_{red}^0 - E_{ox}^0$ . Notar que con este signo incluye el posible signo del potencial de oxidación en el ánodo, deducido de las tablas.  $E_{ox}$  se debe poner con el signo adecuado, según corresponda.
- Segunda ley de Faraday:

$$n(\text{depositados}) = \frac{Q}{F \cdot N(e^-)} = \frac{I \Delta t}{96500 N(e^-)}$$

$$m(g, \text{depositados}) = \frac{MM \cdot I \cdot \Delta t}{96500 \cdot N(e^-)}$$

- Ecuación de Nernst:

$$\Delta E_R = \Delta E^0 - \frac{RT}{NF \log(e)} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

o bien

$$\Delta E_R = \Delta E^0 - \frac{RT}{NF} \cdot 2.303 \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

En caso de que la temperatura sea 298K (25°C), como es general en condiciones estándar, tenemos que

$$\Delta E_R = \Delta E^0 - \frac{1}{N} \cdot 0.059 \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- Espontaneidad de una pila:  $\Delta G < 0, \Delta E^0 > 0$  implica espontaneidad,  $\Delta G > 0, \Delta E^0 < 0$  implica no espontaneidad.

- Constante de equilibrio de un proceso REDOX: Imponiendo que  $\Delta G_R = 0$ , en el equilibrio  $\Delta E_R = 0$  y el cociente de reacción vale  $k_C$  (ó  $k_p$  si lo hacemos en términos de presiones parciales). Por ende,

$$E^0 = \frac{2.303RT}{nF} \log k_C$$

y por lo tanto

$$k_C = 10^{\frac{nFE^0}{2.303RT}}$$

En condiciones estándar, esta expresión es

$$k_C = 10^{\frac{nE^0}{0.059}}$$