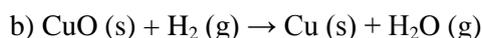
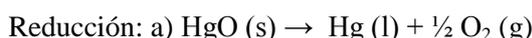


## REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

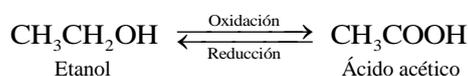
Las reacciones de transferencia de electrones, reacciones de oxidación-reducción o reacciones redox, incluyen un gran número de transformaciones químicas de gran importancia. La combustión de combustibles fósiles, la corrosión de los metales, la oxidación de los alimentos, la producción de energía eléctrica en las pilas, muchas de las reacciones metabólicas que tienen lugar en los seres vivos, los procesos electrolíticos ... son o están basados en las reacciones redox.

Tradicionalmente, el concepto de oxidación se ha aplicado a las reacciones en las que un elemento o compuesto se combinaba con el oxígeno, mientras que el de reducción se utilizaba en aquellos casos en los que un compuesto reducía su contenido en dicho elemento.

No siempre que un objeto se oxida se deteriora; al oxidarse uno de aluminio se forma en su superficie una película de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que evita que continúe el proceso de oxidación en el resto del objeto.



Los compuestos orgánicos también sufren reacciones de oxidación-reducción. Así, por ejemplo, el etanol puede oxidarse a ácido acético, como cuando el vino se convierte en vinagre.



### Concepto electrónico de oxidación y reducción

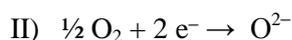
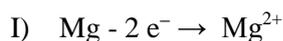
Actualmente los conceptos de oxidación y reducción no quedan limitados a un aumento o una disminución en el contenido de oxígeno. La ampliación del significado de estos dos conceptos hace que se incluyan todos aquellos procesos en los que se produzca una transferencia de electrones independientemente de que intervenga o no el oxígeno.

Consideremos las dos reacciones siguientes:

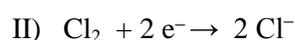
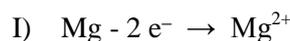


Ambas reacciones las podemos descomponer en dos semirreacciones:

en la reacción a):



en la reacción b):



En ambas, el átomo magnesio ha sufrido la misma transformación: ha perdido dos electrones convirtiéndose en el ion  $\text{Mg}^{2+}$ ; *decimos que el magnesio se ha oxidado*. Por el contrario, tanto el oxígeno, en la reacción a) como el cloro en la b) han ganado electrones: *diremos que esos dos elementos, en sus respectivas reacciones, se han reducido*.

En las dos reacciones que acabamos de ver, el resultado final es una transferencia de electrones entre dos sustancias: magnesio y oxígeno en a) y magnesio y cloro en b). En cada una de las reacciones la primera semirreacción se denomina de oxidación y la segunda de reducción.

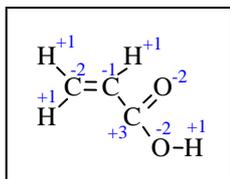
Como conclusión diremos que:

- una reacción es de **oxidación-reducción** cuando se ha producido una transferencia de electrones
- una sustancia se **oxida** cuando pierde electrones
- una sustancia se **reduce** cuando gana electrones
- se denomina **oxidación** al proceso en el cual una sustancia cede electrones a otra y
- se denomina **reducción** a la transformación en que una sustancia capta electrones procedentes de otra.

Los procesos de oxidación y reducción se realizan simultáneamente (hablamos de procesos de oxidación-reducción). En las reacciones a) y b) a la vez que el Mg se oxida a  $Mg^{2+}$ , en la reacción a) el O se reduce a  $O^{2-}$  y en la b) el cloro se reduce a ion cloruro  $Cl^-$ .

En los ejemplos vistos, al ser los productos finales compuestos iónicos, la transferencia de electrones entre las distintas sustancias se comprueba fácilmente. Sin embargo esto no ocurre en reacciones en las que intervienen sustancias covalentes en las que no hay transferencia completa de electrones (los elementos que se enlazan comparten electrones). Para facilitar la identificación de las reacciones redox en estos casos se introduce el concepto de número de oxidación.

### Determinación de los números de oxidación.



N.O. Ácido propenoico

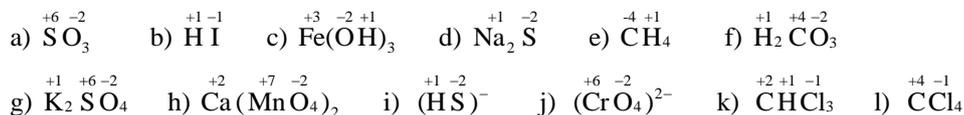
El número de oxidación representa el número de cargas que tendría el átomo de un elemento en una sustancia si los electrones de enlace fueran adjudicados completamente al átomo más electronegativo de los que se enlazan (en los compuestos iónicos el número de oxidación de un elemento coincide con su valencia iónica)

Los números de oxidación (n.o.) de los elementos se determinan mediante la aplicación de una serie de reglas establecidas por convenio (aunque en algunos casos coinciden, no debemos de confundirlos con sus valencias).

1. A los elementos libres o en su estado natural se les asigna el n.o. cero. Ej Fe (s),  $O_2$  (g), Hg (l),  $P_4$  (s), ...
2. Los n.o. de los metales alcalinos y alcalinotérreos cuando se combinan son, respectivamente, +1 y +2
3. El n.o. del oxígeno es de -2 salvo en los peróxidos que es de -1 y cuando se combina con el flúor que es +2
4. Al hidrógeno se le asigna el n.o. de +1 salvo cuando forma hidruros metálicos que se le atribuye el -1
5. En los iones monoatómicos el n.o coincide con su carga. En el  $Fe^{3+}$  y  $S^{2-}$  serán, respectivamente, +3 y -2.
6. En los compuestos covalentes que no contengan H ni O se asigna el número de oxidación negativo al elemento más electronegativo. En el  $PCl_3$  el n.o. del cloro, que es el más electronegativo, es -1, mientras que el del P es +3.
7. En el resto de los compuestos los n.o. de los diferentes elementos se asignarán de manera que la suma de los de todos ellos sea igual a la carga neta de la sustancia (cero para un compuesto neutro e igual a la carga neta en un ion)

*Ejercicio resuelto 1. Determina el número de oxidación de cada uno de los elementos presentes en cada compuesto:*

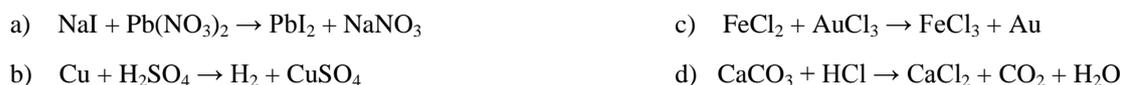
a)  $SO_3$ , b) HI, c)  $Fe(OH)_3$ , d)  $Na_2S$ , e)  $CH_4$ , f)  $H_2CO_3$ , g)  $K_2SO_4$ , h)  $Ca(MnO_4)_2$ , i)  $HS^-$ , j)  $CrO_4^{2-}$ , k)  $CHCl_3$  y l)  $CCl_4$



Para que una reacción química sea de oxidación-reducción es necesario que, al menos, dos elementos cambien su número de oxidación

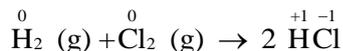
RTE1.- Indica el n.o. de los elementos presentes en cada una de las especies de las siguientes series: a)  $I_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $HIO_4$ ,  $NaClO$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  y  $SnSeO_3$ ; b)  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_3OH$ ,  $HCHO$ ,  $HCOOH$ ,  $CO_2$  y  $CH_3-CHOH-COOH$

RTE2.- De las siguientes reacciones, indica cuáles son de oxidación-reducción identificando, en ellas, las especies que se oxidan y se reducen:



La determinación de los n.o. nos informa de las especies que se oxidan y se reducen en una reacción redox. Cada especie que participa en este tipo de reacciones tiene una función determinada.

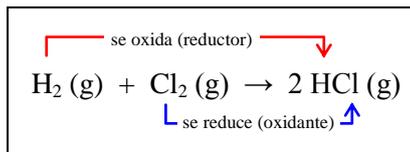
Si asignamos los n.o. a los elementos de la reacción:



Observamos que el n.o. del hidrógeno aumenta cambiando de 0 a +1. Cada átomo de hidrógeno ha perdido 1 e<sup>-</sup> que ha debido ser captado por el cloro que de esta forma se reduce: decimos que el H es un *reductor*

A su vez, el n.o. del cloro disminuye pasando de 0 a -1. El cloro se reduce captando 1 e<sup>-</sup> que ha sido aportado por el hidrógeno que al perderlo se oxida: decimos que el cloro es un *oxidante*

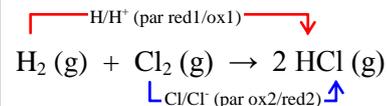
En resumen:



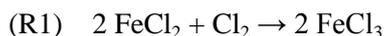
Frecuentemente se utilizan los términos de agente oxidante (especie que contiene el elemento cuyo número de oxidación disminuye en una reacción redox) y agente reductor (especie que contiene el elemento cuyo n.o. aumenta)

De manera similar a lo que sucedía en las reacciones ácido-base, en las reacciones redox también es posible hablar de **pares redox conjugados**. Un *par redox conjugado* se encuentra formado por un oxidante y la especie en que se convierte tras sufrir el proceso de reducción. Paralelamente, en ese mismo proceso de oxidación-reducción existirá *otro par redox conjugado* que estará constituido por el reductor y su forma oxidada.

En nuestro ejemplo tenemos el par H/H<sup>+</sup> (reductor1/ oxidante1) y el par Cl/Cl<sup>-</sup> (oxidante2 / reductor2)



Los conceptos de oxidante y reductor son relativos: una sustancia que, en un proceso actúa como oxidante, puede hacerlo como reductor en otra reacción diferente. Así el Fe<sup>2+</sup> puede, en una reacción (R1), oxidarse a Fe<sup>3+</sup> actuando como reductor y en otra (R2) reducirse a Fe metálico actuando como oxidante.



### Ajuste de ecuaciones redox. Método del ion-electrón.

Ajustar una ecuación química consiste en determinar los coeficientes estequiométricos que acompañan a las sustancias que intervienen de manera que en los reactivos y productos haya el mismo número de átomos de cada elemento. En las reacciones químicas deben conservarse tanto la masa como las cargas (los electrones ni se crean ni se destruyen)

Aunque muchas reacciones químicas pueden ajustarse por tanteo, algunos procesos redox presentan mayores dificultades por lo que resulta conveniente disponer de un método sistemático que nos permita lograr nuestro ajuste en un tiempo razonable.

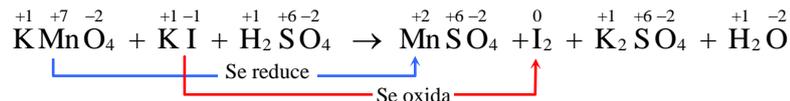
El más utilizado es el **método del ion-electrón**: se trata de dividir la ecuación redox en dos semirreacciones que, una vez ajustadas por separado, se combinan de manera que los electrones ganados en una de ellas sean los mismos que los cedidos en la otra. Muchas de estas reacciones se llevan a cabo en disolución acuosa, por lo que es frecuente que en ella aparezcan especies como H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup> (en realidad H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) y OH<sup>-</sup>, dependiendo del pH (ácido o básico) del medio en el que se desarrollan.

#### • Reacciones en medio ácido

Como ejemplo vamos a ajustar la siguiente ecuación química:

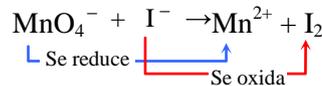


1. Se determinan los n.o. de los elementos que intervienen con el fin de identificar los que se oxidan y se reducen:

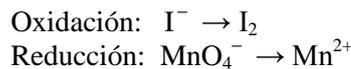


El manganeso se reduce pasando de n.o. +7 en el  $\text{KMnO}_4$  a +2 en el  $\text{MnSO}_4$ , mientras que el yodo se oxida pasando de tener un n.o. -1 en  $\text{KI}$  a 0 en  $\text{I}_2$

2. Se escribe la *ecuación iónica* en la que sólo deben aparecer las especies (iones, átomos o moléculas) que contienen los elementos que han experimentado cambio en su n.o.



3. Escribimos, de forma separada, las *ecuaciones iónicas* de oxidación y reducción



4. Ajustamos cada una de las semirreacciones:

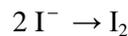
a. Se ajustan los elementos distintos de O e H.

b. Los O se ajustan añadiendo tantas  $\text{H}_2\text{O}$  como sea necesario en el miembro que menos O tenga

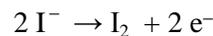
c. Los H se igualan añadiendo al término que menos tenga los  $\text{H}^+$  correspondientes

d. Una vez ajustados los elementos se ajustan las cargas añadiendo en el término conveniente el número adecuado de electrones:

Oxidación: - Ajustamos los átomos de yodo:



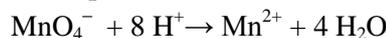
- Ajustamos las cargas añadiendo 2 electrones en el segundo miembro:



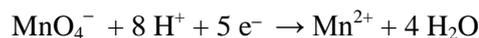
Reducción: - Ajustamos los O añadiendo 4  $\text{H}_2\text{O}$  al segundo miembro:



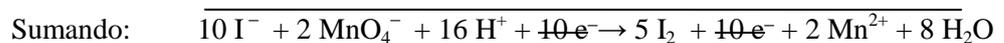
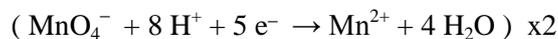
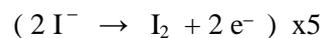
- Se ajustan los H añadiendo en el primer miembro 8  $\text{H}^+$ :



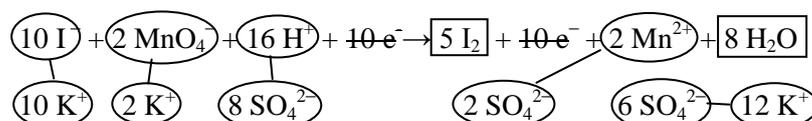
- El ajuste de las cargas se realiza introduciendo 5 electrones en el primer miembro:



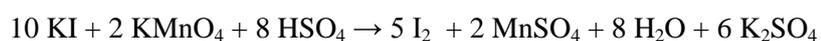
5. Sumamos las dos semirreacciones ajustadas. Antes de obtener el proceso global es necesario multiplicar cada una de las semirreacciones por aquellos números que hagan que los electrones captados en la de reducción sean los mismos que los cedidos en la de oxidación (en nuestro caso por 5 la de oxidación y por 2 la de reducción):



6. Una vez simplificadas las especies que aparezcan en los dos miembros, se escribe la ecuación en su forma molecular si se conocen las sustancias iniciales completas. En el primer miembro los  $\text{I}^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$  y  $\text{H}^+$  deberán aparecer como  $\text{KI}$ ,  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente, mientras que en el segundo los iones  $\text{Mn}^{2+}$  aparecerán como  $\text{MnSO}_4$  (Comprueba que necesitaremos añadir a ambos miembros de la ecuación iónica  $12 \text{K}^+$  y  $8 \text{SO}_4^{2-}$  para completar el ajuste de la ecuación molecular)

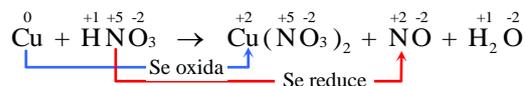


Agrupando las diferentes especies obtendremos la ecuación redox ajustada:



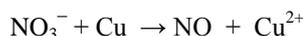
Ejercicio resuelto 1. Calcula el volumen de óxido de nitrógeno (II) medido en condiciones normales, que se obtendrá al reaccionar 9,5 g de cobre con 1 litro de disolución 0,2 M de HNO<sub>3</sub>. En la reacción también se obtiene nitrato de cobre (II) y agua.

Escribimos la reacción y comprobamos que se trata de una redox determinando el n.o. de los elementos que intervienen:



Ajustamos la ecuación por el método del ion-electrón.

Ecuación iónica (sólo se ionizan ácidos, bases y sales)

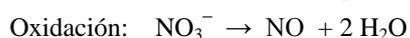


1. Escribimos las semirreacciones de oxidación y reducción por separado:

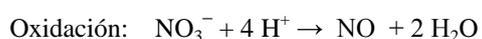


2. Ajustamos los elementos distintos del O y del H: (en la de reducción ya se encuentran igualados)

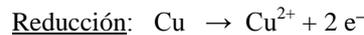
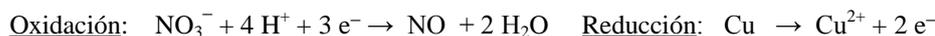
3. Añadimos H<sub>2</sub>O a los miembros correspondientes para ajustar los O:



4. Ajustamos el H añadiendo H<sup>+</sup>:



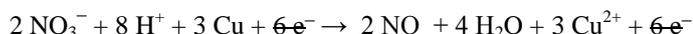
5. Nivelamos las cargas mediante electrones:



6. Multiplicamos cada semirreacción por un número que haga que los electrones cedidos por el reductor sean los mismos que los captados por el oxidante (en nuestro caso 2 y 3)



7. Sumamos ambas semirreacciones simplificando los electrones y las especies comunes a ambos miembros:



8. Ajustamos la ecuación en forma molecular (comprueba que, en este caso deberemos añadir, a ambos miembros, 6 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)



• Determinación del reactivo limitante:

$$n_{\text{Cu}} = 9,5 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{63,5 \text{ g}} = 0,15 \text{ mol Cu} \quad \text{y} \quad n_{\text{HNO}_3} = M \cdot V = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 1 \text{ litro} = 0,2 \text{ mol HNO}_3$$

El número de moles de ácido que se necesitarían para reaccionar el cobre:

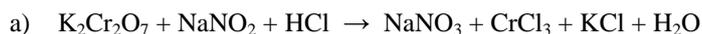
$$0,15 \text{ mol Cu} \cdot \frac{8 \text{ mol HNO}_3}{3 \text{ mol Cu}} = 0,4 \text{ mol HNO}_3$$

es superior al que disponemos, por lo que el RL es el HNO<sub>3</sub>.

El volumen de NO (g) que se obtendrá:

$$0,2 \text{ mol HNO}_3 \cdot \frac{2 \text{ mol NO}}{8 \text{ mol HNO}_3} \cdot \frac{22,4 \text{ l NO}}{1 \text{ mol NO}} = 1,12 \text{ litros de NO en condiciones normales}$$

RTE3.- Ajusta las siguientes ecuaciones, en medio ácido, mediante el método del ion-electrón:



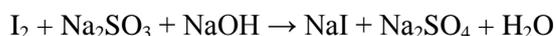
Sol: 1,3,8;3,2,2,4



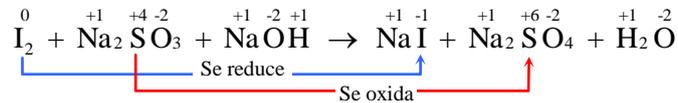
Sol: 2,5,6;2,5,8

### • Reacciones en medio básico

Como ejemplo vamos a ajustar la reacción que tiene lugar entre el yodo molecular y el sulfito de sodio en medio básico:

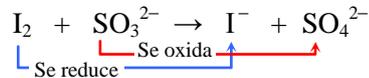


1. Determinaremos los números de oxidación (n.o.) de los elementos que intervienen con el fin de identificar los que se oxidan y los que se reducen:

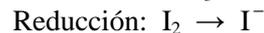


El yodo pasa de n.o. 0 (I<sub>2</sub>) a -1 (NaI) mientras que el azufre modifica su n.o. desde +4 (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) a +6 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

2. Se escribe la *ecuación iónica* en la que sólo deben aparecer las especies que contienen los elementos que han experimentado cambio en su n.o.

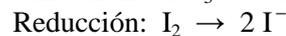


3. Escribiremos, de forma separada, las *ecuaciones iónicas* de oxidación y reducción.

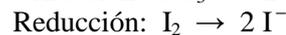
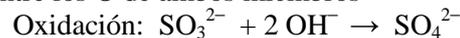


4. Ajustamos cada una de las semiecuaciones iónicas: (deberemos tener en cuenta que, en medio básico, las especies disponibles para ajustar son los iones OH<sup>-</sup> y el H<sub>2</sub>O)

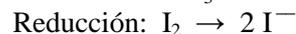
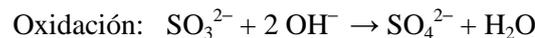
a. Se ajustan los elementos distintos de O e H:



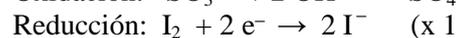
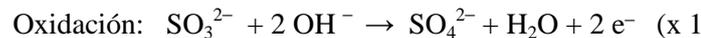
b. Los O se ajustan añadiendo en el miembro que haya menos, el doble de iones OH<sup>-</sup> de la diferencia entre los O de ambos miembros



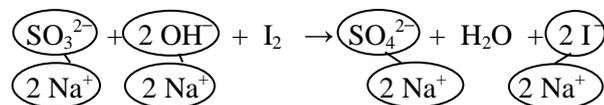
c. Para ajustar los H se añaden al miembro correspondiente tantas moléculas de agua como sean necesarias:



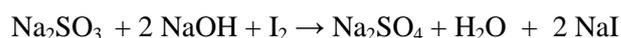
d. Ajustamos las cargas añadiendo los electrones necesarios, multiplicamos cada semiecuación por los números necesarios para que los electrones captados sean igual a los cedidos (en este ejemplo no va a hacer falta) y las sumamos



5. Una vez simplificadas las especies que aparezcan en los dos miembros, se escribe la ecuación en su forma molecular. En el primer miembro los SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y los OH<sup>-</sup> deberán aparecer como Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> y NaOH, respectivamente, mientras que en el segundo los SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y I<sup>-</sup> lo harán como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaI (basta añadir 4 Na<sup>+</sup> a cada miembro para ajustar la ecuación molecular)



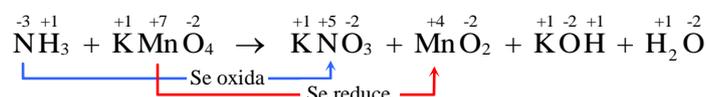
6. Agrupando las diferentes especies, la ecuación molecular quedará ajustada:



*Ejercicio resuelto 2. Ajusta la reacción en la que el permanganato de potasio reacciona con el amoníaco obteniéndose nitrato de potasio, dióxido de manganeso, hidróxido de potasio y agua.*

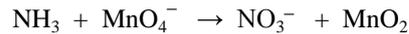
*Calcula la masa de KNO<sub>3</sub> que se obtendrá si han reaccionado 200 ml de una disolución de KMnO<sub>4</sub> 0,5 M.*

Escribimos la reacción y comprobamos que se trata de una redox determinando el n.o. de los elementos que intervienen:



Ajustamos la ecuación por el método del ion-electrón.

Ecuación iónica:

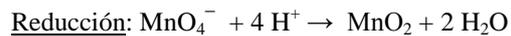
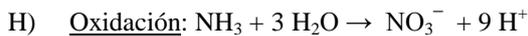
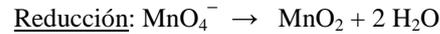


1. Escribimos las semirreacciones de oxidación y reducción por separado:

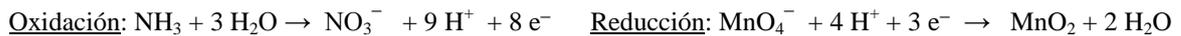


2. Ajustamos los elementos distintos del O y del H: ( en nuestro caso ya se encuentran igualados)

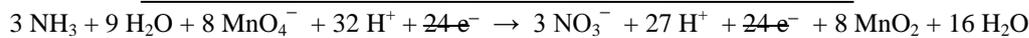
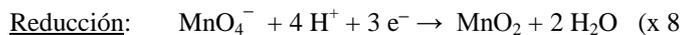
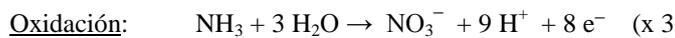
3. Para ajustar O e H podríamos proceder del mismo modo en que lo hemos hecho en el ejemplo anterior. No obstante resulta más sencillo, y se llega al mismo resultado evidentemente, ajustar la reacción como si se produjese en medio ácido y adaptar posteriormente la ecuación iónica obtenida al medio básico en el que realmente tiene lugar:



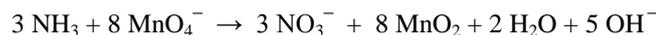
4. Nivelamos las cargas mediante electrones:



5. Multiplicamos cada semirreacción por un número que haga que los electrones cedidos por el reductor sean los mismos que los captados por el oxidante (en nuestro caso 3 y 8), las sumamos y simplificamos las especies comunes a ambos miembros:



Añadimos tantos  $\text{OH}^-$ , en ambos miembros, como  $\text{H}^+$  queden sin simplificar (la neutralización de iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  da lugar a  $\text{H}_2\text{O}$ ). Nuestra ecuación iónica quedará:



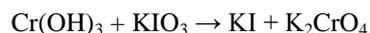
6. Ajustamos la ecuación en forma molecular (comprueba que, en este caso deberemos añadir, a ambos miembros, 8  $\text{K}^+$ )



• Calculamos los moles de  $\text{KMnO}_4$  que han reaccionado y posteriormente la masa de  $\text{KNO}_3$  que se obtendrá:

$$\begin{aligned} n_{\text{KMnO}_4} &= M \cdot V = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,2 \text{ litro} = 0,1 \text{ mol KMnO}_4 \rightarrow \\ &\rightarrow 0,1 \text{ mol KMnO}_4 \cdot \frac{3 \text{ mol KNO}_3}{8 \text{ mol KMnO}_4} \cdot \frac{101 \text{ g KNO}_3}{1 \text{ mol KNO}_3} = 3,79 \text{ g KNO}_3 \end{aligned}$$

RTE4.- Determina la especie oxidante y la reductora de la siguiente reacción química y ajústala, en medio básico, mediante el método del ion-electrón:



Sol: 2,1,4 ; 1,2,5

Se denomina reacción de dismutación (o desproporción) aquella en la que un mismo elemento se oxida y se reduce a la vez. El agua oxigenada debe su efecto germicida a la acción del oxígeno que se obtiene en su descomposición debido a la acción de las peroxidasas de la sangre. En esta reacción de dismutación el oxígeno pasa n.o. de -1 en  $\text{H}_2\text{O}_2$  a -2 en el  $\text{H}_2\text{O}$  y 0 en  $\text{O}_2$



RTE5. Ajusta, por el método del ion-electrón, la siguiente reacción utilizada en la fabricación de lejía:



Sol: 1,2; 1,1,1

### Valoraciones de oxidación-reducción

Del mismo modo que puede determinarse la concentración de una disolución ácida (básica) mediante la utilización de otra básica (ácida) de concentración conocida por medio de una reacción de neutralización, una **valoración de oxidación-reducción** o **volumetría redox** nos permite conocer la concentración de una disolución de un oxidante (reductor) utilizando otra de un reductor (oxidante) de concentración conocida.

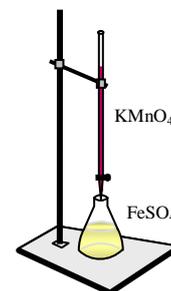
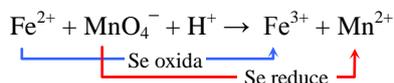
En una volumetría redox el punto de equivalencia se alcanza cuando el número de electrones cedidos (captados) por el reductor (oxidante) es el mismo que los captados (cedidos) por el oxidante (reductor)

**Ejercicio resuelto 3.** En la valoración de 50 ml de una disolución de  $\text{FeSO}_4$ , a la que se le ha añadido unas gotas  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se han gastado 35 ml de otra disolución de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M ¿cuál es la concentración de la disolución de sulfato de hierro (II)? (El manganeso pasa a sal de  $\text{Mn}^{2+}$  y el hierro a sal de  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Colocaremos la disolución de  $\text{KMnO}_4$ , de color violeta, en la bureta, mientras que en el erlenmeyer introduciremos los 50 ml de la disolución de  $\text{FeSO}_4$  que queremos valorar con una gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Al adicionar  $\text{KMnO}_4$  sobre el  $\text{FeSO}_4$ , en medio ácido, el primero se decolora reduciéndose a  $\text{Mn}^{2+}$ . El final de la valoración se alcanza cuando la coloración violácea persiste en el erlenmeyer indicativa de que se ha consumido todo el  $\text{FeSO}_4$  (al producirse cambio de coloración no es necesario el uso de ningún indicador)

La ecuación iónica que representa la reacción que se produce en la valoración es:



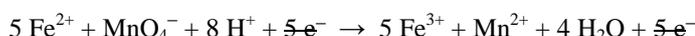
Ajustamos la ecuación iónica por el método del ion-electrón:



2. Ajustamos las semiecuaciones:



3. Multiplicamos la semiecuación de oxidación por 5 y las sumamos:



Calculamos los moles de  $\text{KMnO}_4$  (los mismos que los de  $\text{MnO}_4^-$ ) que se han gastado y a partir de las proporciones estequiométricas de la ecuación iónica ajustada determinaremos los de  $\text{FeSO}_4$  (los mismos que de  $\text{Fe}^{2+}$ ) que han reaccionado y que se encontraban en los 50 ml que se han valorado:

$$n_{\text{KMnO}_4} = M \cdot V = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0,035 \text{ litro} = 0,007 \text{ mol KMnO}_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 0,007 \text{ mol KMnO}_4 \cdot \frac{5 \text{ mol FeSO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 0,035 \text{ mol FeSO}_4 \rightarrow M_{\text{FeSO}_4} = \frac{n_{\text{FeSO}_4}}{V(\text{l})} = \frac{0,035 \text{ mol FeSO}_4}{0,05 \text{ litros}} = 0,7 \text{ M}$$

RTE6a.- Ajusta, por el método del ion-electrón, la reacción en la que el permanganato de potasio (color violeta), en medio ácido, oxida el agua oxigenada a  $\text{O}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

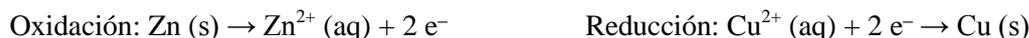
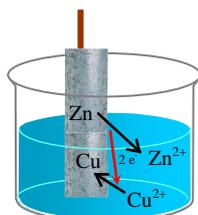
Si para valorar 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comercial se han gastado 44,6 ml de una disolución 0,2 M de  $\text{KMnO}_4$  ¿cuál es la concentración del producto comercial utilizado? ¿y expresada en volúmenes? (La concentración del agua oxigenada se suele expresar en volúmenes de  $\text{O}_2$ , medidos en c.n., que se obtienen al descomponerse un volumen de la misma) Sol: 5,2,3;2,1,5,8; 0,446 M; 5 vol.

RTE6b.- El etanol reacciona con el dicromato de potasio en presencia del ácido sulfúrico obteniéndose ácido acético y la correspondiente sal de cromo (III). (Control de alcoholemia). Ajusta por el método del ion-electrón la correspondiente ecuación molecular.

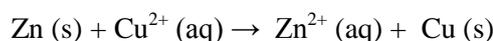
¿Qué masa de la sal de cromo (III) se obtendrá si hacemos reaccionar 10 ml del alcohol ( $d=0,7 \text{ g/ml}$ ) con 25 ml de disolución 0,2 M de dicromato de potasio? Sol: 3,2,8;3,2,2,11

## PILAS ELECTROQUÍMICAS

Cuando se introduce una lámina de Zn en una disolución de  $\text{CuSO}_4$  ( $\text{Cu}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$ ) se observa que sobre aquella se deposita cobre metálico de color rojizo, a la vez que se va disolviendo algo de cinc. El  $\text{Cu}^{2+}$  de la disolución se reduce, pasando a Cu, mientras que el Zn se oxida pasando a la disolución como  $\text{Zn}^{2+}$



Pudiendo escribir el proceso redox total como:

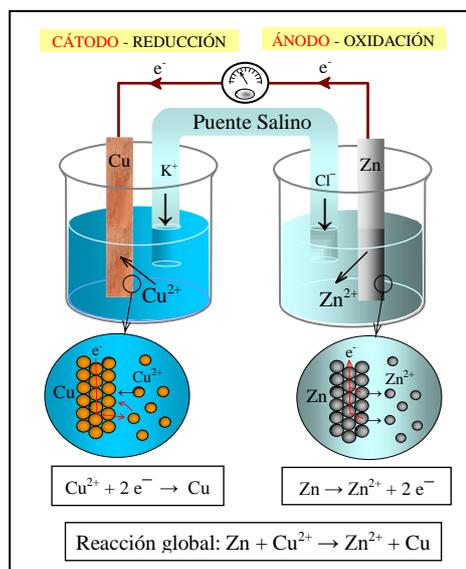


La reacción entre el Zn y los iones  $\text{Cu}^{2+}$  se ha producido sobre la superficie del metal. La transferencia de electrones, por tanto, tiene lugar directamente entre el oxidante y el reductor.

Si se consiguiese separar las especies oxidante y reductora de manera que la transferencia de electrones no se produjese directamente entre ellas sino a través de un hilo conductor, se obtendría

una corriente eléctrica continua; las reacciones de oxidación-reducción podrían utilizarse, de esa forma, para generar energía eléctrica.

Una **pila electroquímica** o **celda galvánica** es un dispositivo que permite producir energía eléctrica (corriente continua) a partir de una reacción redox espontánea.



Una pila electroquímica está formada por dos **semiceldas**, en las que se producen los procesos de oxidación y reducción por separado, que se encuentran unidas por un hilo conductor por el que, los electrones cedidos por la especie que se oxida, llegan a la que se reduce.

Una de las pilas más conocidas es la **pila Daniel** (construida por el inglés F. Daniel en 1836). Una de sus dos **semiceldas** está formada por una lámina metálica (electrodo) de cobre sumergida en una disolución de  $\text{CuSO}_4$  y la otra por un electrodo de Zn sumergido en una disolución de  $\text{ZnSO}_4$ . Ambos electrodos se conectan mediante un conductor eléctrico.

En la **semicelda** del Zn tiene lugar la oxidación:  $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^{-}$   
y en la del Cu, la reducción:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

Los electrones cedidos por los átomos de Zn de la lámina cuando se oxidan a iones  $\text{Zn}^{2+}$  que pasan a la disolución, llegan, a través del hilo conductor, hasta el electrodo de Cu donde son captados por los iones  $\text{Cu}^{2+}$  que se transforman en átomos de Cu metal que se depositan sobre la

superficie del electrodo.

A medida que transcurre la reacción, la masa de la lámina de Zn disminuye (el Zn se disuelve), mientras que la del electrodo de cobre aumenta (los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  se depositan como Cu metálico). En la **semicelda** donde se produce la oxidación se incrementa la concentración de iones  $\text{Zn}^{2+}$  al mismo tiempo que en la de reducción disminuye la de iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

Para evitar la acumulación de carga positiva en una **semicelda** y negativa en la otra, que impediría el progreso de la reacción, ambas disoluciones se encuentran conectadas mediante un **puente salino** (tubo en "U" invertido) que contiene una disolución acuosa de un electrolito cuyos iones sean inertes para el proceso redox que tiene lugar en la pila, como el KCl,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,... Sus extremos se taponan con algodón con el fin de que sus iones puedan, pasando a las **semiceldas**, mantener su neutralidad eléctrica aportando aniones a la del Zn y cationes a la del Cu.

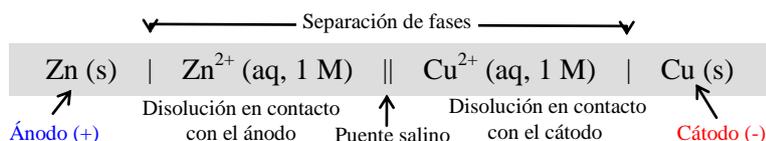
El flujo de electrones del electrodo de Zn al de Cu se detecta mediante un voltímetro. Éste mide la diferencia de potencial que se establece entre ambos electrodos y se denomina **potencial de la pila** o **la fuerza electromotriz (fem)** de la misma. También recibe el nombre de **voltaje de la pila**.

Combinando distintas parejas de **semiceldas**, de forma similar a la de la pila Daniel, es posible construir otras tantas pilas en las que será diferente el proceso redox que se lleva a cabo, así como el potencial de pila que se obtiene.

En una pila:

- se denomina **ánodo** al electrodo **negativo**, que es donde se produce la **oxidación**, y
- **cátodo** al electrodo **positivo**, en donde se produce la **semirreacción de reducción**.

En lugar de representar las pilas mediante esquemas tan detallados como el de la pila Daniel, se utiliza una notación simplificada. Para el caso de dicha pila sería:



En estos diagramas, a la izquierda se escribe la **semicelda** de oxidación, con las especies que la forman separadas por una barra vertical (separación de fases), mientras que a la derecha y divididas por una doble barra, se escribe la de reducción, separando sus componentes mediante otra barra vertical.

## Tipos de electrodos

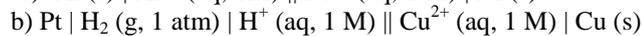
Dependiendo del tipo de semireacción que tenga lugar en cada una de las semiceldas de una celda galvánica deberemos utilizar un tipo u otro de electrodo. Podemos diferenciar entre los siguientes tipos:

- Electrodo formado por el metal activo. Una barra del metal que va a intervenir en el proceso de oxidación-reducción queda introducida en una disolución que contiene sus propios iones. Un ejemplo son los electrodos de Cu y Zn utilizados en la pila Daniel

- Electrodo formado por un elemento inerte. Si el proceso redox que tiene lugar en una semicelda se produce entre los iones presentes en la disolución será preciso que exista un conductor que permita el paso de los electrones de una semicelda a otra y que no intervenga en la reacción de oxidación-reducción que se está produciendo. En estos casos suele utilizarse un hilo de platino o una barra de grafito.

- Electrodo de gases. Cuando la especie que se va a oxidar o reducir se encuentra en forma gaseosa es necesario usar un dispositivo que permita retenerla. Se utilizará una campana o tubo invertido por el que se introduce el gas, que disponga de un conductor inerte (hilo de platino) por donde pueden circular los electrones.

RTE7.- Indica el proceso global, así como las reacciones que se llevan a cabo en el ánodo y cátodo de las pilas cuyas notaciones son:



## Potenciales de reducción estándar

Como consecuencia de la diferencia de potencial (medida por medio del voltímetro) que se establece entre los dos electrodos de una pila electroquímica, se origina una corriente continua de electrones a través del cable que los une.

El potencial o voltaje de cada pila, que se designa por  $\Delta\varepsilon$ , depende de las especies que intervienen en el procesos redox, de las concentraciones de las disoluciones presentes en cada semicelda, de la temperatura y de la presión parcial de los gases implicados.

Se denomina **potencial estándar** de una pila y se designa por  $\Delta\varepsilon^0$  al que posee cuando se mide en condiciones estándar: 25 °C de temperatura, concentración 1 M de las especies en disolución y 1 atm para las presiones parciales de los gases.

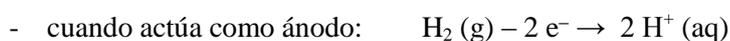
En las citadas condiciones, el potencial estándar de la pila Daniel es de 1,10 Voltios y es una medida de la tendencia que, simultáneamente, tienen el Zn a perder electrones (a oxidarse) y el ion  $\text{Cu}^{2+}$  a aceptarlos (a reducirse), es decir, la tendencia del Zn a actuar como reductor a la vez que el  $\text{Cu}^{2+}$  a hacerlo como oxidante.

La fem de una pila nos indica la diferencia de potencial existente entre sus dos electrodos; sin embargo no es posible medir experimentalmente el potencial absoluto asociado a una sola semireacción, en consecuencia el de un electrodo aislado. Esta dificultad se resuelve asignando un potencial arbitrario a un determinado electrodo y midiendo los potenciales relativos de los demás electrodos respecto a él.

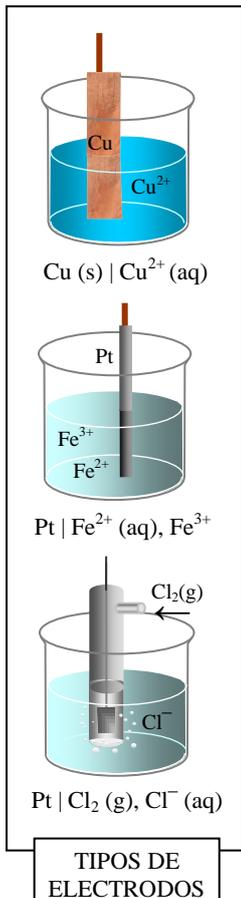
El electrodo elegido como referencia es el **electrodo estándar de hidrógeno** al que se le ha asignado un  $\varepsilon^0$  de 0,0 Voltios. Está formado por una lámina de platino, recubierta de platino finamente dividida, sumergida en una disolución 1,0 M de iones  $\text{H}^+$ , a 25 °C, por la que borbotea  $\text{H}_2$  gas a través de un tubo de vidrio a 1 atm de presión.

Su representación es:  $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{g}, 1\text{ atm}) | \text{H}^+ (\text{aq}, 1\text{ M})$

En la superficie del electrodo (Pt) se producen las reacciones:



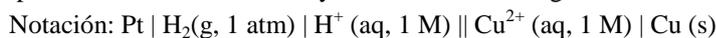
Para asignar los potenciales estándar a los demás electrodos necesitaremos construir una pila con cada uno de ellos y el electrodo estándar de hidrógeno. Como el  $\varepsilon^0$  del hidrógeno es 0,0 V, el



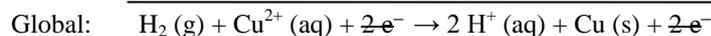
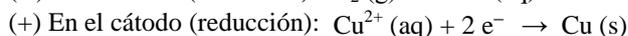
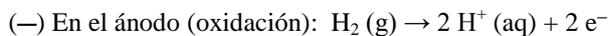
voltaje medido experimentalmente por el voltímetro en la pila corresponderá al potencial estándar del electrodo objeto de asignación.

### Medidas de los potenciales estándar del cobre y del cinc.

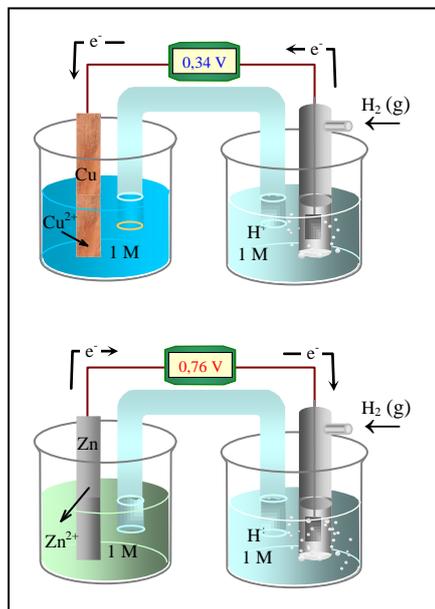
A) Construimos una pila con un electrodo de Cu y el estándar de hidrógeno:



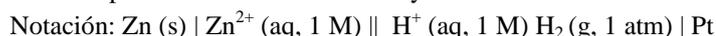
Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción global serán:



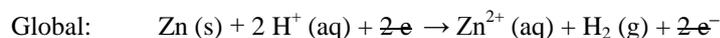
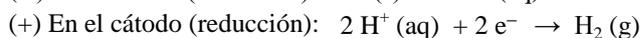
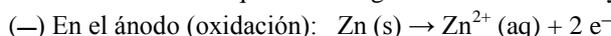
El flujo de electrones se establece del electrodo de hidrógeno (ánodo) al de cobre (cátodo), siendo la diferencia de potencial que marca el voltímetro de 0,34 V



B) Construimos una pila con un electrodo de Zn y el electrodo estándar de hidrógeno:



Las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo y la reacción global serán:



Ahora el flujo de electrones se establece del electrodo de cinc (ánodo) al de hidrógeno (cátodo), siendo la diferencia de potencial que marca el voltímetro de 0,76 V

El potencial de una pila, que mide la tendencia a oxidarse de unas sustancias frente a la de reducirse de otras, se calcula por medio de la expresión:

$$\Delta \varepsilon^0_{(\text{pila})} = \varepsilon^0_{(\text{Reducción del cátodo})} + \varepsilon^0_{(\text{Oxidación del ánodo})}$$

Como el potencial de una reacción mide la tendencia de ésta a producirse, si invertimos el proceso el potencial cambiará de signo (el potencial de reducción es idéntico al de oxidación pero de signo contrario). Por convenio se expresan todas las reacciones mediante su **potencial de reducción** ( $\varepsilon^0$  forma oxidada/forma reducida); de esta forma:

$$\Delta \varepsilon^0_{(\text{pila})} = \varepsilon^0_{(\text{Reducción del cátodo})} + (-\varepsilon^0_{(\text{Reducción del ánodo})}) = \varepsilon^0_{(\text{Reducción del cátodo})} - \varepsilon^0_{(\text{Reducción del ánodo})}$$

Para las pilas anteriormente formadas:

$$\text{Pila A) } \Delta \varepsilon^0_{(\text{pila})} = \varepsilon^0_{(\text{Reducción del cátodo})} - \varepsilon^0_{(\text{Reducción del ánodo})} \rightarrow$$

$$0,34 \text{ V} = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varepsilon^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0,0 \text{ V} \Rightarrow \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$$

$$\text{Pila B) } \Delta \varepsilon^0_{(\text{pila})} = \varepsilon^0_{(\text{Reducción del cátodo})} - \varepsilon^0_{(\text{Reducción del ánodo})} \rightarrow$$

$$0,76 \text{ V} = \varepsilon^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \varepsilon^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0 - \varepsilon^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \Rightarrow \varepsilon^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$$

En cada una de las dos pilas, el electrodo estándar de hidrógeno ha funcionado de diferente manera: en la pila de cobre ha actuado como ánodo (se ha producido la oxidación) y en la de cinc como cátodo (se ha llevado a cabo la reducción)

La reacción global que tiene lugar en la pila A) indica que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  han tenido más tendencia a reducirse, en condiciones estándar, que los iones  $\text{H}^+$  por ello presentan un potencial de reducción estándar positivo (0,34 V), mientras que en la pila B) la reacción total indica que los iones  $\text{Zn}^{2+}$  son más difícilmente reducibles que los iones  $\text{H}^+$  por lo que se les asigna un potencial de reducción estándar negativo (-0,76 V)

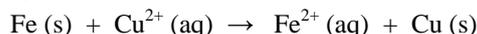
Trabajando de forma similar se pueden ir obteniendo los potenciales de reducción estándar de las diferentes especies químicas que se encuentran implicadas en un determinado proceso redox. En la Tabla 1 (T1) se indican los valores de los potenciales de reducción estándar para diversas semirreacciones.

## Espontaneidad de las reacciones redox

La clasificación de las semirreacciones en T1 en función de los valores de sus potenciales estándar de reducción,  $\epsilon^0_{(\text{Red/Ox})}$ , nos va a permitir explicar la tendencia a oxidarse o a reducirse de una especie, determinar el sentido en el que se va a producir una reacción de oxidación-reducción o calcular la fem de una determinada pila.

Cuando se introduce un clavo de hierro en una disolución de  $\text{CuSO}_4$  se observa que el clavo adquiere una coloración rojiza debido a que se recubre de una fina capa de cobre metálico, mientras que la disolución adquiere una tonalidad verdosa propia de los iones  $\text{Fe}^{2+}$ . Se ha producido una reacción química. Sin embargo, cuando se introduce un hilo de cobre en una disolución de  $\text{FeSO}_4$  no se observa reacción alguna.

El que se haya producido espontáneamente la reacción



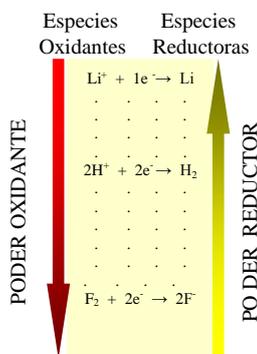
en el sentido descrito y no en el contrario es una consecuencia de que el Fe es un reductor más fuerte que el cobre y que el ion  $\text{Cu}^{2+}$  es un oxidante más fuerte (mayor tendencia a reducirse) que el ion  $\text{Fe}^{2+}$ .

Pero para determinar la fuerza relativa como oxidante (o reductor) de una especie frente a otra no es necesario diseñar experiencias de laboratorio como la anteriormente descrita: el conocimiento de los valores de los potenciales de reducción estándar nos facilitará la tarea.

En cada una de las semirreacciones indicadas en la Tabla 1, la especie oxidante se encuentra a la izquierda mientras que la reductora lo hace a la derecha.

La fuerza como oxidante de una especie se encuentra relacionada con su potencial de reducción estándar: cuanto más positivo sea éste más fuerte será su carácter oxidante y, por lo tanto, mayor será su tendencia a reducirse. Las especies más oxidantes (las que tienen mayor tendencia a reducirse) como por ejemplo la molécula de  $\text{F}_2$ , se encuentran en la parte inferior izquierda de la Tabla 1.

Un argumento similar podemos utilizar a la hora de razonar la fortaleza reductora de una especie. Cuanto más negativo sea su  $\epsilon^0$ , mayor será su tendencia a oxidarse, y por lo tanto será un reductor más fuerte. Los metales como el Li, K, Ca, Na, ... que se encuentran en la parte superior derecha de la Tabla 1, son enérgicos reductores, mientras que especies como  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , que se sitúan en la parte inferior derecha de dicha tabla son reductores muy débiles.



El  $\epsilon^0_{(\text{Li}^+/\text{Li})}$  es  $-3,05 \text{ V}$  lo que indica que el ion  $\text{Li}^+$  tiene muy poca tendencia a reducirse (poco poder oxidante) mientras que el metal Li (con potencial de oxidación de  $3,05 \text{ V}$ ) tendrá mucha tendencia a oxidarse siendo por tanto una especie muy reductora

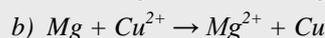
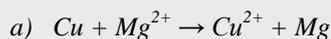
Como podemos comprobar en la experiencia descrita, el Fe, que es un reductor más enérgico que el Cu, y por tanto posee un potencial de reducción estándar menor,

$$\epsilon^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} (-0,41 \text{ v}) < \epsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} (+0,34 \text{ V})$$

ha sido la especie que se ha oxidado a  $\text{Fe}^{2+}$  logrando reducir a los iones  $\text{Cu}^{2+}$  a Cu metálico

Si se conoce la fortaleza relativa como oxidantes o reductores de las especies implicadas en una reacción podremos predecir el sentido en el que ésta se va a llevar a cabo espontáneamente

*Ejercicio resuelto 4a.- Conocidos los potenciales de reducción estándar correspondientes (T1) determina cuál de las dos reacciones siguientes se producirá espontáneamente:*



Los potenciales de reducción estándar de los sistemas implicados son:

$$\epsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ V} \text{ y } \epsilon^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ V}$$

El magnesio es más reductor que el cobre (tiene menor su potencial de reducción estándar) por lo tanto aquel será capaz de reducir a los iones  $\text{Cu}^{2+}$  a Cu al mismo tiempo que él se oxida a  $\text{Mg}^{2+}$ . Por lo tanto:



\* (Cuanto más abajo en la Tabla 1 se encuentre mayor será la tendencia de una reacción a producirse tal y como se encuentra escrita en dicha tabla)

Ejercicio resuelto 4b.- Sabiendo que las dos primeras reacciones son espontáneas y la tercera no lo es, ordena de mayor a menor las especies que en ellas participan según su a) poder reductor y b) poder oxidante



a) Si la reacción I) es espontánea indica que el Mg tiene más tendencia a oxidarse que el Zn por lo que el primer metal poseerá un mayor poder reductor que el segundo (el Mg tiene mayor tendencia a reducir a los iones  $\text{Zn}^{2+}$  que la que posee el Zn para reducir a los iones  $\text{Mg}^{2+}$ )

Mediante razonamiento similar a partir de la reacción II) se puede concluir que el Mg posee mayor poder reductor que el Cd, mientras que a partir de la información de la reacción III), que es espontánea en sentido inverso a como se ha escrito, se deduce que el Zn es más reductor que el Cd



b) De I) se deduce que los iones  $\text{Zn}^{2+}$  son más oxidantes que los  $\text{Mg}^{2+}$ ; de II) que los iones  $\text{Cd}^{2+}$  tienen mayor poder oxidante que los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y de la reacción III) (escrita en su sentido no espontáneo) los iones  $\text{Cd}^{2+}$  son capaces de oxidar al Zn mientras que los  $\text{Zn}^{2+}$  no oxidan al Cd.

En conclusión el orden de las especies de mayor a menor poder oxidante es  $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

RTE8.- ¿Puede el bromo,  $\text{Br}_2$  (l), añadido a una disolución acuosa que contiene NaI y NaCl oxidar a los iones  $\text{I}^-$  y  $\text{Cl}^-$  a  $\text{I}_2$  (s) y  $\text{Cl}_2$  (g), respectivamente? (T1) Sol: Sí: no.

RTE9.- ¿A cuál de los dos metales Cu o Fe atacará el ácido clorhídrico desprendiendo  $\text{H}_2$  en condiciones estándar? (T1)

### Voltaje de una pila electroquímica

Como se ha comentado anteriormente, la f.e.m. de una pila puede determinarse una vez conocidos los potenciales de reducción estándar de los dos electrodos que la constituyen:

$$\Delta \varepsilon^0_{\text{(pila)}} = \varepsilon^0_{\text{(Reducción del cátodo)}} - \varepsilon^0_{\text{(Reducción del ánodo)}}$$

- Los electrodos que presentan un potencial de reducción estándar negativo tienen menos tendencia a reducirse que el hidrógeno.
- Cuanto menor sea el potencial de reducción de un electrodo, más tendencia tendrá a **oxidarse** y, por tanto, mayor será su **poder reductor**
- Cuanto mayor sea el potencial de reducción de un electrodo, más tendencia tendrá a **reducirse** y, por tanto, mayor será su **poder oxidante**

Como en una pila electroquímica en el electrodo que actúa como **cátodo** se produce la **reducción** y en el que lo hace como **ánodo** la **oxidación**, cuando combinemos dos semiceldas, la de **mayor** potencial de **reducción** actuará como **cátodo** mientras que en la que tenga el **menor** potencial de reducción actuará como **ánodo**.

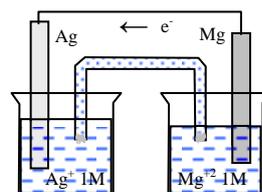
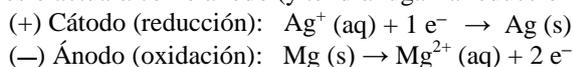
Ejercicio resuelto 5.- Se construye una pila introduciendo un electrodo de plata en una disolución 1 M de  $\text{AgNO}_3$  y otro electrodo de magnesio introducido en una disolución de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  1 M. Escribir las reacciones que tienen lugar en cada electrodo indicando quién actúa de cátodo y quién de ánodo. Escribe la notación simplificada de la pila, realiza un esquema de ella y calcula su fem (T1)

Los potenciales de reducción estándar de los sistemas implicados son:

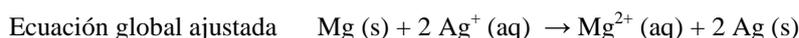
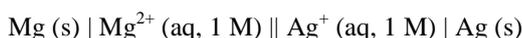
$$\varepsilon^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V} \quad \text{y} \quad \varepsilon^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ V}$$

Como el potencial de reducción de la plata es mayor que el del magnesio, aquella tendrá más tendencia a reducirse que éste.

En consecuencia, el electrodo de plata será el cátodo (en el que se producirá la reducción) mientras que el de magnesio actuará como ánodo (y tendrá lugar la oxidación)



Notación simplificada de la pila:



Teniendo en cuenta los potenciales de reducción del electrodo que actúa como cátodo (Ag) y el del que lo hace como ánodo (Mg), se obtiene:

$$\Delta \varepsilon_{\text{Pila}}^0 = \varepsilon_{\text{Cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{Ánodo}}^0 = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \varepsilon_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = 0,80 \text{ V} - (-2,37 \text{ V}) = 3,17 \text{ V}$$

(El potencial normal es independiente de la cantidad de sustancia. Aunque multipliquemos una semirreacción por un coeficiente no deberemos multiplicar el potencial normal correspondiente)

RTE10.- Describe la pila que se podría construir utilizando un electrodo de aluminio y otro de níquel. (T1) Sol:  $\Delta \varepsilon^0 = 1,43 \text{ V}$

RTE11.- Estudia la pila basada en la reacción (sin ajustar):  $\text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{Pb} (\text{s}) \rightarrow \text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{Pb}^{2+} (\text{aq})$  (T1) Sol:  $\Delta \varepsilon^0 = 1,49 \text{ V}$

RTE12.- Indica qué se oxidaría y qué se reduciría al combinar de dos en dos las siguientes semiceldas, en condiciones estándar: a)  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ , b)  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  y c)  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$ . ¿Con qué par se obtendría la pila de mayor  $\Delta \varepsilon^0$ ? (T1) Sol: Ag-Al

El cálculo de  $\Delta \varepsilon^0$  de una pila también puede servirnos para conocer si una determinada reacción redox se va a producir de forma espontánea.

Cuanto mayor es el valor de  $\Delta \varepsilon^0$  de una pila mayor es la tendencia a producirse la semirreacción de oxidación en el ánodo y la de reducción en el cátodo. Por lo tanto cuanto mayor sea el  $\Delta \varepsilon^0$  de la pila asociada a un proceso redox más espontáneo será éste.

Una reacción de oxido-reducción será espontánea cuando el valor de  $\Delta \varepsilon^0$  de la pila que podrían formar las dos semirreacciones que constituyen dicho proceso es positivo:

Si  $\Delta \varepsilon^0$  (pila asociada)  $> 0 \rightarrow$  Reacción espontánea  
 Si  $\Delta \varepsilon^0$  (pila asociada)  $< 0 \rightarrow$  Reacción no espontánea<sup>(\*)</sup>  
(\*) Sería espontánea la reacción inversa.

Desde el punto de vista termodinámico, como ya se vio en la unidad de Termoquímica, la espontaneidad de una reacción química viene relacionada con  $\Delta G$  ( $\Delta G < 0$ ). Por lo tanto debe existir una relación entre la variación de esta magnitud y la fem de la pila electroquímica que se podría construir a partir de dicho proceso redox:

La ecuación que las relaciona es:

$$\Delta G = -n.F. \Delta \varepsilon^0$$

donde  $F$  es la constante de Faraday y  $n$  el número de electrones intercambiados en la reacción.

Reacción Espontánea	R. No espontánea	Equilibrio
$\Delta G < 0 \leftrightarrow \Delta \varepsilon^0 > 0$	$\Delta G > 0 \leftrightarrow \Delta \varepsilon^0 < 0$	$\Delta G = 0 \leftrightarrow \Delta \varepsilon^0 = 0$

RTE13.- Determina, calculando previamente el valor de  $\Delta \varepsilon^0$  de la pila asociada, si la siguiente reacción redox es espontánea; en caso afirmativo, ajústala (T1):  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cr} (\text{s}) \rightarrow \text{Cu} (\text{s}) + \text{Cr}^{3+} (\text{aq})$  Sol: Sí,  $\Delta \varepsilon^0 = 1,08 \text{ V}$

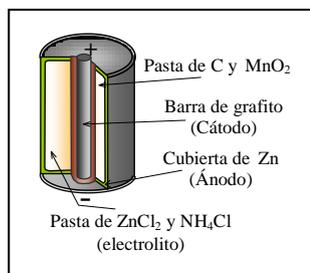
RTE14.- En un recipiente que contiene una disolución 1 M de HCl introducimos simultáneamente dos láminas: una de magnesio y otra de cobre. Si observamos desprendimiento de hidrógeno gas ¿a qué reacción se debe? (T1) Sol: HCl con Mg

## Pilas y baterías comerciales

Hemos visto que las pilas son dispositivos que transforman la energía química que se obtiene de un proceso redox en energía eléctrica. Las **pilas** y las **baterías** (paquetes de pilas conectadas) son utilizadas no sólo en pequeños aparatos como calculadoras, relojes, móviles,...sino en otros de mayor tamaño como coches, satélites artificiales,...

Podemos distinguir entre pilas *no recargables* o *primarias*, que se agotan según van utilizándose y *pilas recargables* o *secundarias* que pueden regenerarse haciéndoles pasar una corriente eléctrica en sentido contrario.

Cualquier reacción de oxido-reducción podría servir como base a la hora de fabricar una pila; sin embargo no todas son utilizadas a nivel comercial. Una pila debe ser ligera, con un periodo de uso razonablemente largo y no debe contener sustancias peligrosas.



### Pila seca

Introducida por el francés G. Leclanché sobre 1860 suministra un voltaje de 1,5 V. Se denomina pila seca porque no contiene ningún líquido.

El cátodo es una barra de grafito recubierta de una pasta de carbón en polvo con  $\text{MnO}_2$ , mientras que el ánodo es la propia cubierta de la pila que es de cinc. El electrolito que separa ambos electrodos es una pasta húmeda de  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Combinando 2 o tres pilas se obtienen potenciales de 3 o 4,5 V. Se emplean en juguetes, aparatos de radio,...

No pueden recargarse y presentan problemas de corrosión: el envoltorio de cinc acaba disolviéndose debido a la acidez provocada por el electrolito ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

### Pila alcalina

Es una mejora de la pila seca en la que el electrolito ha sido sustituido por un gel de  $\text{KOH}$  o  $\text{NaOH}$ . El ánodo es una barra de cinc y el cátodo es de  $\text{MnO}_2$ . Como el cinc no se disuelve tan fácilmente en un medio básico estas pilas, que proporcionan también una diferencia de potencial de 1,5 V, tienen una vida media mayor que las anteriores.

### Pila de botón



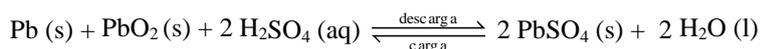
Son de pequeño tamaño, por lo que se usan en relojes de pulsera, marcapasos, audífonos, y poseen una larga vida media. Proporcionan una f.e.m de 1,35 V que se mantiene constante durante bastante tiempo. El ánodo es el recipiente de cinc amalgamado con Hg y el cátodo es de acero en contacto con una pasta de  $\text{HgO}$

La mayoría de las pilas se desechan una vez agotadas. Sin embargo las denominadas pilas *recargables* (pilas secundarias) son dispositivos que permiten ser recargadas repetidamente. La principal característica de estos dispositivos es que los productos originados en la reacción de descarga se depositan sobre los electrodos; al hacer pasar una corriente eléctrica se puede invertir el proceso de descarga y regenerar las sustancias originales.

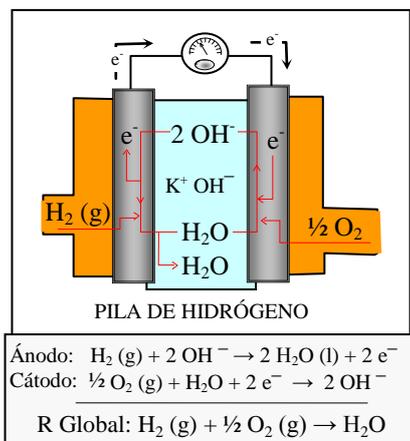
### Acumulador de plomo

Los electrodos están formados por láminas paralelas de plomo (ánodo) y óxido de plomo (cátodo) intercaladas entre sí y sumergidas en un electrolito que es una disolución de ácido sulfúrico al 35 %.

Cuando el acumulador está funcionando el Pb (ánodo) y el  $\text{PbO}_2$  (cátodo) precipitan en forma de  $\text{PbSO}_4$  consumiéndose  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Haciendo pasar una corriente a través de la pila se consigue regenerar la composición de los electrodos (en uno de los electrodos el  $\text{PbSO}_4$  se reduce a Pb y en el otro se oxida a  $\text{PbO}_2$ ):

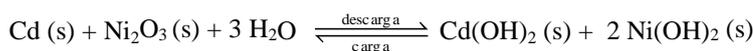


La f.e.m. cada pila es de 2,1 V, pudiéndose alcanzar voltajes superiores al conectar varias en serie formando una batería. En el caso de los automóviles se conectan seis acumuladores obteniéndose una f.e.m. de 12,6 V



### Pila de níquel-cadmio

El ánodo es de cadmio y el cátodo de óxido de níquel. Los hidróxidos que se producen durante su funcionamiento se depositan sobre los electrodos permitiendo su recarga. Suministran un potencial de 1,2 V. La reacción global que se produce es:



### Pilas de combustión

Las reacciones de combustión que habitualmente nos sirven para producir calor no son sino reacciones redox. Tan solo el 40 % como máximo de la energía obtenida en la combustión de combustibles fósiles se transforma en energía eléctrica en las centrales térmicas. Por el contrario, en las pilas más del 75 % de la energía química se transforma en energía eléctrica.

La transformación de la energía química de los combustibles directamente en energía eléctrica es la base de las pilas de combustión.

Una de las más utilizadas es la pila de hidrógeno (alcalina) que utiliza este gas como combustible. Los electrodos son dos cilindros de carbono poroso impregnados de catalizadores finamente divididos a través de los que se difunden de forma continua  $H_2$  (por el ánodo) y  $O_2$  (cátodo). Ambos electrodos se encuentran sumergidos en una disolución concentrada de KOH. Su efecto contaminante es nulo puesto que el único producto de la reacción es agua. Sus primeras aplicaciones fueron en los programas espaciales

Otras pilas de combustión utilizan la oxidación del  $H_2$  a protón y la reducción de  $O_2$  a agua. También se están desarrollando las que el hidrógeno lo aportan otros combustibles como el metanol o etanol.

TIPO	Semireacciones de oxidación-reducción	Electrolito
Leclanché	Ánodo: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ Cátodo: $2MnO_2(s) + 2NH_4^+(aq) + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2NH_3(g) + H_2O$	$NH_4Cl$
Alcalina	Ánodo: $Zn(s) + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2(s) + 2e^-$ Cátodo: $2MnO_2(s) + H_2O + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2OH^-$	KOH
Botón	Ánodo: $Zn(Hg)(s) + 2OH^- \rightarrow ZnO(s) + H_2O + 2e^-$ Cátodo: $HgO(s) + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2OH^-$	KOH, HgO y $Zn(OH)_2$
Acumulador de plomo	Ánodo: $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$ Cátodo: $PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	$H_2SO_4$ (al 30%)
Acumulador de Níquel-cadmio	Ánodo: $Cd(s) + 2OH^-(aq) \rightarrow Cd(OH)_2(s) + 2e^-$ Cátodo: $Ni_2O_3(s) + 3H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ni(OH)_3(s) + 2OH^-(aq)$	Pasta de KOH
Pila de hidrógeno	Ánodo: $H_2(g) + 2OH^- \rightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2}O_2(g) + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	KOH

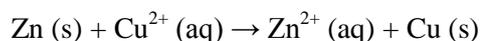
## ELECTROLISIS

Mientras que la conductividad eléctrica en los metales (conductores de primera especie) se debe al movimiento de los electrones, en los electrolitos (conductores de segunda especie) fundidos o en disolución son los iones los que se desplazan debido a la existencia de una diferencia de potencial. Esta característica de los electrolitos se utiliza para producir una reacción de oxidación-reducción.

**Electrolisis**, que significa ruptura mediante corriente eléctrica, es el proceso por el que el paso, a través de un electrolito fundido o en disolución, de una corriente eléctrica produce una reacción de oxido-reducción no espontánea.

Si en una pila electroquímica se obtenía energía eléctrica a partir de una reacción redox espontánea, en la electrolisis, que es el proceso inverso, se utiliza la energía eléctrica (corriente continua) para producir una reacción redox no espontánea.

Por ejemplo, el proceso que tiene lugar en una pila Daniel transcurre espontáneamente ( $\Delta G < 0$ ) en el sentido:



produciendo una diferencia de potencial, en condiciones normales, de 1,10 V. Eso no significa que no pueda producirse el proceso inverso ( $\Delta G > 0$ ), sino que éste no ocurrirá por sí solo y que para que se realice será necesario un aporte de energía externa; estableciendo entre dos electrodos una diferencia de potencial superior a 1,10 V se "forzaría" la realización de dicha reacción.

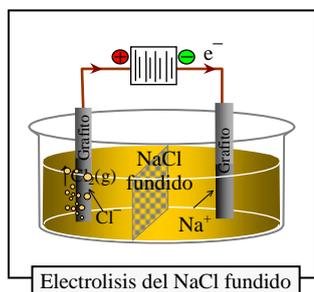
La **electrolisis** se realiza en una **cuba o celda electrolítica** que consta de un recipiente, en donde se introduce el material que va a electrolizarse, y **dos electrodos** conectados a una fuente de corriente continua. El material que se va a electrolizar deberá ser conductor de la corriente por lo que se utilizarán electrolitos fundidos o en disolución acuosa.

De igual forma que sucedía en las pilas, en las celdas electroquímicas la oxidación se producirá en el **ánodo**, que en este proceso pasa a ser el **electrodo positivo**, mientras que la reducción tendrá lugar en el **cátodo** que será el **electrodo negativo**.

	Electrodos		Flujo de electrones	Proceso	Energía
<b>Pila</b>	Ánodo: Oxidación (−)	Cátodo: Reducción (+)	Ánodo a Cátodo	Espontáneo	Química → Eléctrica
<b>Celda</b>	Ánodo: Oxidación (+)	Cátodo: Reducción (−)	Ánodo a Cátodo	No espontáneo	Eléctrica → Química

La obtención de algunos metales como el Na, Al, Mg... se produce mediante la electrolisis debido a la dificultad de reducir químicamente sus correspondientes iones a causa de su bajo potencial de reducción. También mediante este proceso se obtiene a escala industrial  $\text{Cl}_2$  (g),  $\text{F}_2$  (g),  $\text{NaOH}$ ,...

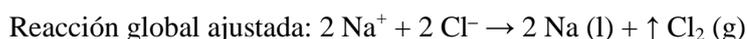
### Electrolisis de una sal fundida (NaCl)



Se realiza en una cuba electrolítica (figura) en la que se introduce el electrolito (NaCl) fundido que se encuentra en forma de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Los electrodos, que son generalmente de un material inerte, como el grafito, están conectados a una fuente de corriente continua: el cátodo, que se encuentra unido al polo negativo, atrae hacia su superficie a los iones positivos (cationes) mientras que el ánodo, unido al polo positivo, atrae a los iones negativos (aniones)

En la superficie del cátodo cada ion  $\text{Na}^+$  capta un electrón y se reduce formando un átomo de sodio. Los átomos de Na se combinan formando sodio metálico que asciende a la superficie por ser menos denso que el electrolito fundido.

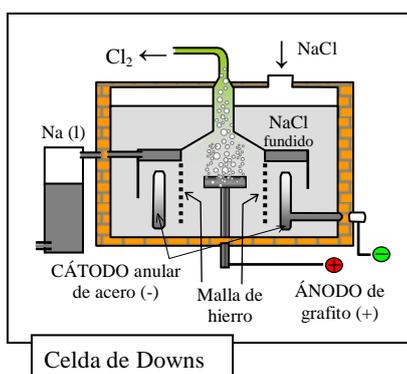
Por su parte los iones  $\text{Cl}^-$  son atraídos hacia la superficie del ánodo donde ceden un electrón transformándose en átomos de cloro que se combinan generando  $\text{Cl}_2$  gas que asciende, en forma de burbujas, hacia la superficie del electrolito.



El valor de  $\Delta \epsilon^0$  de la pila asociada a la descomposición del NaCl (T1) sería:

$$\Delta \epsilon_{\text{Pila Asociada}}^0 = \epsilon_{\text{Cátodo}}^0 - \epsilon_{\text{Ánodo}}^0 = \epsilon_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 - \epsilon_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = -2,71 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = -4,07 \text{ V}$$

El valor de  $\Delta \epsilon^0$  nos indica que la reacción de descomposición del NaCl no es espontánea y que para forzar la electrolisis de este compuesto es necesario utilizar una fuente de energía externa que nos proporcione una f.e.m. superior a 4,07 V. Sólo de esa forma se conseguirá “bombear” los electrones desde los iones  $\text{Cl}^-$  a los iones  $\text{Na}^+$ .

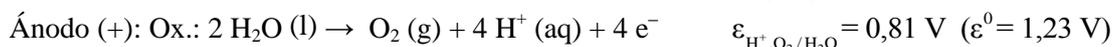


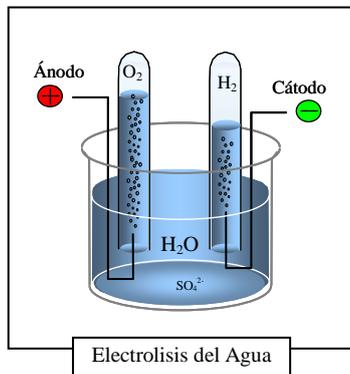
En la práctica, para lograr una electrolisis, es necesario aplicar una f.e.m. superior a la determinada teóricamente (4,07 V para el caso del NaCl) debido al fenómeno conocido como *sobrevoltaje* que es causado, entre otros factores, por la resistencia de los iones a aproximarse a los correspondientes electrodos.

La obtención industrial de sodio y cloro por electrolisis se realiza en una celda especial, denominada celda Downs (figura), cuyo interior se halla recubierto de ladrillo refractario y que se encuentra diseñada para evitar la recombinación indeseada del Na y  $\text{Cl}_2$  obtenidos mediante la instalación de una malla de hierro separadora. El electrolito es una mezcla de NaCl y  $\text{CaCl}_2$  que tiene un punto de fusión ( $580 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mucho menor que el del NaCl ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) lo que conlleva un importante ahorro energético.

### Electrolisis del agua

El agua pura no contiene suficientes iones como para conducir la corriente eléctrica. Para lograr su electrolisis se le añade una pequeña cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Las reacciones que se producen al introducir, en esta disolución, dos electrodos inertes unidos a una fuente de corriente continua, dependen del pH del medio. A  $\text{pH} = 7$  los potenciales de reducción son diferentes a los normales recogidos en la Tabla 1, en estas condiciones:





El valor de  $\Delta \varepsilon^0$  de la pila asociada a la descomposición del agua (a pH=7) sería:

$$\Delta \varepsilon_{\text{Pila asociada}}^0 = \varepsilon_{\text{Cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{Ánodo}}^0 = -0,42 \text{ V} - 0,81 \text{ V} = -1,23 \text{ V}$$

que nos indica que para conseguir una formación apreciable de productos será necesario aplicar un potencial superior a 1,23 V. En la práctica para producir la electrolisis del agua se precisa un potencial de entre 1,6 y 1,8 V debido al sobrevoltaje del proceso.

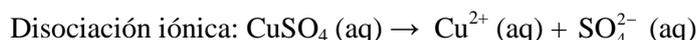
### Electrolisis de sustancias en disolución acuosa

Estas electrolisis no son tan sencillas de interpretar como la de las sales fundidas ya que el agua puede interferir en el proceso oxidándose o reduciéndose.

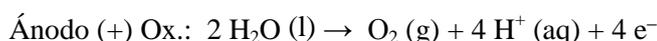
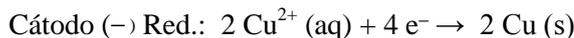
En el cátodo se reducirá la especie que sea más fácilmente reducible (la de potencial de reducción más elevado). Si los cationes presentes en la disolución no tienen un potencial de reducción superior a  $-0,42 \text{ V}$  (a pH=7) serán las moléculas de agua quienes se reduzcan.

En el ánodo reaccionará la especie química que sea más fácilmente oxidable. La oxidación del agua para dar oxígeno interferirá con la de especies que tengan menor tenencia a oxidarse (menor potencial de oxidación). Una excepción es el ion cloruro  $\text{Cl}^-$ : aunque su potencial de oxidación ( $-1,36 \text{ V}$ ) es menor que el del agua ( $-0,81 \text{ V}$  a pH 7) el producto obtenido será  $\text{Cl}_2$  y no  $\text{O}_2$  debido a que el sobrevoltaje para el oxígeno es superior al del cloro.

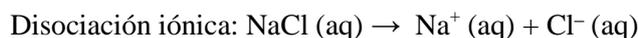
- Electrolisis de una disolución de  $\text{CuSO}_4$



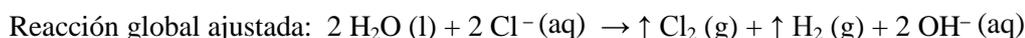
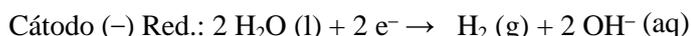
Los iones  $\text{Cu}^{2+}$  al tener un potencial de reducción mayor ( $+0,34 \text{ V}$ ) que el agua serán la especie que se reduzca:



- Electrolisis de una disolución de  $\text{NaCl}$



Los iones  $\text{Na}^+$  tienen un potencial de reducción ( $-2,71 \text{ V}$ ) menor que el agua ( $-0,42 \text{ V}$  a pH 7), por lo que será ésta última quien se reduzca. En el ánodo serán los iones  $\text{Cl}^-$  quienes se oxiden debido al sobrevoltaje del  $\text{O}_2$

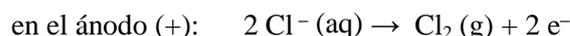


\* RTE15.- Indica las reacciones que se producirán en la electrolisis de una disolución de acuosa de yoduro de calcio (pH=7) ¿Qué f.e.m. deberá proporcionar una fuente de corriente continua para producirla? (T1) Sol:  $\text{H}_2$  e  $\text{I}_2$ ; 0,96 V

### Extensión de la electrolisis: ley de Faraday

Entre las numerosas aportaciones que el químico inglés Michael Faraday (1791-1867) realizó a la Física y a la Química se encuentra el descubrimiento de la relación entre la carga eléctrica que pasa por una cuba electrolítica y la masa de productos que se forman en cada electrodo.

Así, por ejemplo, en la electrolisis del  $\text{NaCl}$  fundido:



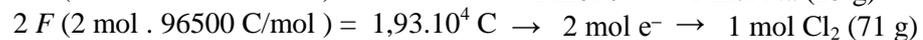
de la primera semirreacción se puede deducir que para obtener un átomo de Na será necesario el paso de  $1 \text{e}^-$ , por lo que para obtener 23 g de ese metal (1 mol) se necesitará el paso de 1 mol de  $\text{e}^-$ .

Sin embargo, de la segunda semirreacción se desprende que para obtener 1 mol de  $\text{Cl}_2$  gas serán necesarios 2 mol de electrones.

La carga de 1 mol de  $e^-$ , sabiendo que la de  $1e^-$  es de  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Culombios, es de:

$$1,602 \cdot 10^{-19} \frac{\text{C}}{e^-} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{e^-}{\text{mol}} \approx 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \text{ cantidad que se denomina faraday (F)}$$

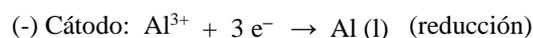
Por lo tanto para producir 1 mol de Na (23 g) será necesaria una carga de 1 F mientras que para la obtención de 1 mol de  $\text{Cl}_2$  gas (71 g), se necesitará una carga de 2 F



En conclusión: *la cantidad de producto que se deposita o libera en los electrodos durante una electrolisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado por la cuba electrolítica.* Esta relación recibe el nombre de **ley de Faraday**

*Ejemplo resuelto 6.- Calcular la masa de aluminio que se obtendrán en el cátodo de una cuba electrolítica durante la electrolisis de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) utilizando una corriente de 10 amperios durante 9 minutos.*

La semirreacción que tiene lugar en el cátodo es:



La carga eléctrica que atraviesa la cuba electrolítica (recuerda que la intensidad, I, de una corriente, es la carga, Q, que atraviesa un conductor en la unidad de tiempo) es:

$$Q = I \cdot t = 10 \text{ A} \cdot 9 \text{ min} \cdot 60 \text{ s/min} = 5400 \text{ C}$$

Por lo que el número de moles de  $e^-$  consumidos en el cátodo serán:  $5400 \text{ C} : 1 F = 0,056 \text{ mol } e^-$

De acuerdo con la estequiometría de la semirreacción catódica:  $0,056 \text{ mol } e^- \cdot \frac{1 \text{ mol Al}}{3 \text{ mol } e^-} = 0,0186 \text{ mol Al}$

Y por lo tanto la masa de metal obtenida será:  $0,0186 \text{ mol Al} \cdot \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} = 0,5 \text{ gramos de Al}$

- Partiendo del razonamiento anteriormente utilizado, podemos llegar a la siguiente expresión:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad \text{en donde} \quad \begin{cases} m = \text{masa de la sustancia depositada (g)} & M = \text{masa molar de la sustancia (g/mol)} \\ I = \text{intensidad de la corriente (A)} & F = \text{Faraday (96500 C)} \\ t = \text{tiempo que circula la corriente (s)} & n = \text{electrones intercambiados} \end{cases}$$

RTE16.- Calcula el volumen de cloro gas, medido a 798 mm Hg y 27 °C, que se desprenderá, en el ánodo de una cuba electrolítica, al paso de una corriente continua de 5 amperios por cloruro de sodio fundido durante 1 hora. Sol: 2,18 l

RTE17.- Determina el tiempo que se necesitará para depositar 1 g de cromo sobre el cátodo de una cuba electrolítica, en la electrolisis de una disolución acuosa de  $\text{CrO}_3$ , en medio ácido, utilizando una corriente de 2 A. Sol: 1 h, 32 min, 47 s

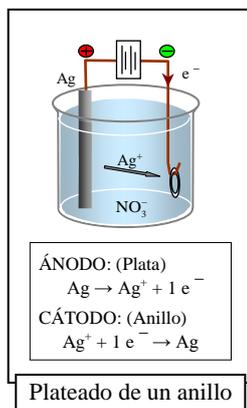
### Aplicaciones de la electrolisis

Además de utilizarse industrialmente la electrolisis para la obtención de metales cuyos iones son difícilmente reducibles también se utiliza en la purificación de metales, recubrimientos por electrodeposición,...

- Purificación de metales (cobre, aluminio,...). En el proceso de purificación del cobre se colocan en el ánodo láminas de este metal impuro. El paso de la corriente hace que los átomos de Cu se oxiden pasando a la disolución en forma de  $\text{Cu}^{2+}$ . Los iones  $\text{Cu}^{2+}$  de la disolución se irán reduciendo en el cátodo, que está formado por una barra de Cu puro, depositándose como Cu. A medida que transcurre la electrolisis la lámina de cobre impuro (ánodo) va disolviéndose a la vez que la barra de cobre (cátodo) incrementa su masa de Cu puro. Los demás iones que formaban parte de la impurezas ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , ...) no se reducen y quedan en la disolución.

- Electrodeposición. Es la deposición de una fina capa de metal sobre un objeto por electrolisis.

*Galvanostegia.* Es el recubrimiento de un metal por una fina capa de otro con fines ornamentales (plateado o dorado en joyería,...) o de resistencia a la corrosión (cromado, niquelado,...). El plateado de un anillo se realiza en una celda en donde el electrolito es una sal de

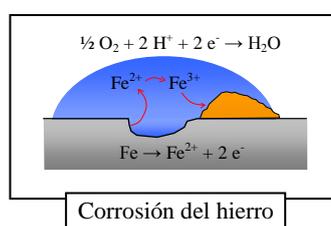


plata (p.e.  $\text{AgNO}_3$ ) soluble. Se coloca como ánodo una barra de plata y como cátodo el anillo a platear. Al paso de la corriente los átomos de Ag del ánodo se oxidan a  $\text{Ag}^+$  pasando a la disolución para, a continuación, depositarse reduciéndose como Ag metálica sobre el anillo que actúa de cátodo recubriéndolo (figura)

**Galvanoplastia.** Consiste en reproducir objetos realizando la deposición electrofítica de metales sobre moldes, bien metálicos bien de plástico, yeso,... Los moldes no metálicos se recubren de polvos de grafito para hacerlos conductores. Una vez realizado el depósito se separa del molde y se rellena del material adecuado (medallas, figuritas,...)

### La corrosión

La corrosión es el término que suele aplicarse al deterioro de cualquier material, especialmente de los metales, debido al medio ambiente. El aherrumbramiento del hierro, el oscurecimiento de la plata, la capa verdosa formada sobre el cobre y sus aleaciones son ejemplos de ello. La corrosión provoca daños considerables en edificios, puentes, automóviles, barcos,... lo que implica, no solo los gastos derivados de las reparaciones de los efectos producidos por ella sino también las inversiones que ocasiona su prevención.



Un ejemplo típico es la corrosión del hierro; se trata de un fenómeno electroquímico en el que las reacciones implicadas son complejas. Para que el metal se oxide debe estar en contacto con el oxígeno atmosférico y agua. El producto de la corrosión es un óxido de hierro hidratado de color ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) que se conoce como herrumbre u orín.

Una parte de la superficie del metal actúa como cátodo en donde se produce la oxidación a  $\text{Fe}^{2+}$ . Los electrones cedidos por el Fe se desplazan a otra región de la misma superficie metálica donde se produce la reducción del  $\text{O}_2$  atmosférico a agua (en medio ácido). Posteriormente los iones  $\text{Fe}^{2+}$  formados son oxidados por el oxígeno atmosférico formando óxido de hierro (III) hidratado que se deposita en forma de polvo (herrumbre) sobre la superficie del metal formando una capa porosa que no impide que la oxidación continúe hacia capas más profundas.

En el caso del aluminio, la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se forma sobre la superficie del metal, que es transparente, es tan resistente que sirve para proteger a Al que se encuentra debajo. De hecho, en muchas de sus aplicaciones el Al se recubre de una capa de su óxido que se deposita por electrolisis.

### Protección frente a la corrosión.

- Recubrimiento del hierro. Para evitar el contacto con el oxígeno y la humedad se utiliza una capa una capa de pintura de minio ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) o bien otro metal. En el hierro galvanizado se recubre de una capa de cinc: cuando este último metal se oxida se forma una capa que protege de la corrosión al hierro. Otra alternativa es utilizar el estaño (latas de conserva); el problema es que este metal sólo protege mientras la capa está intacta. Al romperse ésta, a diferencia de lo que sucede con el cinc, por ser el hierro más fácilmente oxidable que el estaño, se forma una pila electroquímica en la que el hierro actúa de ánodo oxidándose.
- Protección catódica. Consiste en conectar al hierro con otro metal que tenga mayor tendencia a oxidarse. Así, el Fe actuará de cátodo en la pila electroquímica que se formará, mientras que el otro metal hará de ánodo, oxidándose. Por ejemplo, las tuberías subterráneas se protegen conectándolas, mediante un cable, a una barra de un metal (cinc o magnesio) que se oxida en vez del hierro. Aunque el metal se deteriore siempre será más fácil de sustituir que toda la tubería y por ello se denomina *ánodo de sacrificio*
- Pasivación. Mediante el uso de un agente oxidante fuerte ( $\text{HNO}_3$  puro) se oxida el hierro formándose una capa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que queda adherida a la superficie del metal protegiéndolo.

RTE18.- Teniendo en cuenta la T1, justifica cuáles de los siguientes metales podrán utilizarse como ánodo de sacrificio:  
magnesio, plata y estaño. Sol: Mg

TABLA 1 (T1)

Potenciales de reducción estándar	$\varepsilon^0$ (V)
$\text{Li}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Li (s)}$	- 3,05
$\text{K}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{K (s)}$	- 2,92
$\text{Ca}^{+2} + 2 e^- \rightarrow \text{Ca (s)}$	- 2,76
$\text{Na}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Na (s)}$	- 2,71
$\text{Mg}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Mg (s)}$	- 2,37
$\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Al (s)}$	- 1,68
$\text{Mn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Mn (s)}$	-1,18
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + \text{OH}^- (\text{aq})$ a pH = 7	- 0,83 - 0,42
$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn (s)}$	- 0,76
$\text{Cr}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Cr (s)}$	- 0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Fe (s)}$	- 0,44
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	- 0,41
$\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cd (s)}$	- 0,40
$\text{PbSO}_4 (\text{s}) + 2 e^- \rightarrow \text{Pb (s)} + \text{SO}_4^{2-}$	- 0,36
$\text{Co}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Co (s)}$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ni (s)}$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn (s)}$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Pb (s)}$	- 0,13
$2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Sn}^{4+} + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_3$	+ 0,16
$\text{S (s)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	+ 0,17
$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu (s)}$	+ 0,34
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$	+ 0,41
$\text{I}_2 (\text{s}) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	+ 0,54
$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 e^- \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + 4 \text{OH}^-$	+ 0,59
$\text{Fe}^{3+} + 1 e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightarrow \text{Ag (s)}$	+ 0,80
$\text{Hg}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{Hg (l)}$	+0,85
$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 e^- \rightarrow \text{NO (g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 0,96
$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	+ 1,06
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ a pH = 7	+ 1,23 + 0,81
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 e^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,33
$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{PbO}_2 (\text{s}) + 4 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,46
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
$\text{F}_2 (\text{g}) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	+ 2,87

### Pilas y medio ambiente.

Las pilas nos proporcionan una forma muy cómoda de energía eléctrica. Sin embargo, tirarlas una vez agotadas puede provocar graves problemas de contaminación. Las pilas utilizan metales pesados como el cadmio, mercurio, plomo, níquel o cinc.

Las pilas son arrojadas, con el resto de la basura, a los vertederos. Con el tiempo los agentes atmosféricos, como el sol, la humedad, ... destruyen la cápsula exterior y los metales pesados pasan a los suelos, aguas superficiales y subterráneas y, a través de ellos, a la cadena alimentaria, provocando graves consecuencias.

El mercurio, que se absorbe a través de la piel, afecta al sistema nervioso y al riñón, y pudiendo, además, producir trastornos gastrointestinales e incluso la muerte. El cadmio está considerado como un agente cancerígeno; provoca lesiones en los pulmones y lesiones en el aparato digestivo. La exposición al níquel ocasiona, en algunas personas, ataques de asma, ...

Todo esto hace que las pilas y acumuladores sean considerados como residuos peligrosos y por ello existen estrictas normas en lo referente a su almacenamiento, transporte, eliminación o reciclaje.

Aplicando la regla de las "tres erres" podemos lograr minimizar los efectos nocivos del uso de pilas y acumuladores:

**Reducir** su uso. Cuando sea posible, conectaremos los aparatos a la red eléctrica.

**Reutilizar.** Utilizaremos, preferentemente, pilas y baterías recargables

**Reciclar.** Una vez agotadas, deberemos depositarlas en contenedores adecuados desde donde serán trasladadas a las plantas de reciclado. Allí se estabilizarán sus componentes y se recuperarán los materiales que puedan ser reutilizados

