

Reacciones de transferencia de electrones

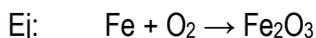


1. Generalidades

1.1. Conceptos de oxidación y reducción

En química, una oxidación es un proceso por el que un átomo o molécula pierde electrones, es decir, pasa a estar en un estado de más positivo en carga eléctrica. Una reducción es el proceso contrario, la ganancia de electrones, y por tanto el paso de un estado de carga a otro de carga eléctrica más negativo.

Como los electrones no se crean ni se destruyen, es imposible que una especie se oxide sin que otra se reduzca, y viceversa. Por tanto, la oxidación y la reducción son dos fenómenos inseparables, simultáneos (igual que sucedía con el comportamiento de ácidos y bases).



En esta reacción el Fe ha pasado de estar en estado de oxidación 0 a estado de oxidación +3, por tanto se ha oxidado; y el oxígeno ha pasado de estado 0 a estado -2, por tanto se ha reducido.

Cuando una especie se oxida, al perder electrones los transfiere a otra especie que se reduce, por tanto oxidarse una especie es lo mismo que reducir a otra; entonces decimos que el que se oxida es el **reductor** (porque reduce a otro). Igualmente, el que se reduce gana electrones, por tanto roba electrones a otro, oxidándolo, así que es el **oxidante**.

1.2. Número de oxidación y valencia

Una reacción de transferencia de electrones, también llamada de oxidación-reducción, o simplemente rédox, es una reacción en la que dos especies intercambian electrones entre sí; por tanto, uno de los reactivos que intervienen va a ganar electrones y otro los va a perder. Estas reacciones son fáciles de reconocer porque en este proceso de intercambio de electrones cambia la capacidad de formación de enlaces de los átomos, es decir, los elementos que intercambian electrones (o sea que se oxidan o se reducen) cambian de valencia.

Efectivamente, al cambiar el número de electrones en su capa de valencia, los átomos de los elementos que se oxidan o se reducen cambian su capacidad de formación de enlace.

En este punto nos interesa hacer una distinción entre el concepto de *valencia* y el de *estado de oxidación*. La **valencia** es el número de enlaces que pueden formar los átomos de un elemento cuando éste se combina con otros (o incluso consigo mismo).

Ej: El O siempre actúa con valencia 2:

Tanto combinado consigo mismo: $\text{O}=\text{O}$ como con otros: $\text{H}-\text{O}-\text{H}$

Ej: El Fe puede actuar con valencia 2 ó 3:

FeO : " $\text{Fe}=\text{O}$ " Fe_2O_3 : " $\text{O}=\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}=\text{O}$ "

(nota: **aquí las líneas no son enlaces covalentes**, y esto no son estructuras de Lewis, sino representaciones esquemáticas de las valencias)

Pero el estado de oxidación es la carga formal que le quedaría a un átomo si los electrones de todos los enlaces pasasen a la capa de valencia del átomo más electronegativo de los que están unidos (o sea si todos los enlaces fueran iónicos). Así, para el enlace iónico el estado de oxidación coincide con la valencia, aunque en el caso del enlace covalente no siempre es así.

Ej: NaCl: Na—Cl los dos elementos actúan con valencia 1, pero el estado de oxidación del Na es +1 y el del Cl es -1, al ser éste más electronegativo.

Ej: O=O, la valencia del O es 2, pero el estado de oxidación es 0.

Ej: H—O—O—H la valencia del H es 1, y su estado de oxidación es +1; la valencia del O es 2, pero su estado de oxidación es -1.

Ej: H₂CO, la valencia del C es 4, pero su estado de oxidación es 0.

Ej: HCOOH, la valencia del C es 4, pero su estado de oxidación es +2.

2. Ajuste de reacciones rédox: método del ion electrón

Como la mayoría de elementos tienen diferentes estados de oxidación, las reacciones rédox pueden tener estequiometrías bastante complejas, ya que la cantidad de oxidante y reductor que reaccionen tienen que ser tales que el número de electrones cedidos por el reductor y el número de electrones ganados por el oxidante deben coincidir. En consecuencia, aunque algunas reacciones rédox pueden ser bastante sencillas, otras son diabólicamente complicadas de ajustar por tanteo.

Ej: $\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{HF}$

Ej: $5\text{KNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{KNO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

Por tanto hay que seguir métodos específicos de ajuste. El método más habitual para ajustar reacciones rédox es el método del ion-electrón, que consta de los pasos siguientes:

2.1. Ajuste en medio ácido

1) determinar los estados de oxidación de todos los elementos que intervienen en la reacción, identificando a los que cambian de estado de oxidación (o sea, al **oxidante**, que se reduce, es decir, que pasa de un estado de oxidación a otro inferior, y al **reductor**, que se oxida, o sea, para a un estado de oxidación superior);

2) visualizar la **forma disociada** de todas las sustancias que sean electrolitos (ácidos, bases y sales); este paso es necesario para saber qué oxígenos llevan unidos directamente (covalentemente) los elementos que se oxidan o se reducen;

3) escribir las semirreacciones de oxidación y de reducción, teniendo en cuenta las siguientes **pautas** (para medio ácido):

pautas de ajuste de semirreacciones para medio **ácido**

(a) Los elementos que se oxidan o se reducen se deben escribir con los O que llevan unidos de manera covalente.

(b) Se equilibra el número de O sumando H₂O al miembro donde haya menos O.

(c) Se equilibra el número de H sumando H⁺ donde haya menos H.

(d) Se equilibra la carga eléctrica con electrones.

Esto dará lugar a las semirreacciones ajustadas por separado.

4) Multiplicar cada semirreacción por un número entero tal que el número de electrones que cede el reductor y que gana el oxidante sean iguales, es decir, sean el mínimo común múltiplo de los electrones que figuran en las semirreacciones ajustadas por separado.

5) Sumar las dos semirreacciones; este paso dará lugar a la **reacción ajustada en forma iónica**.

6) Añadir los **contraiones** que compensen la carga de cada uno de los iones de la reacción iónica, teniendo en cuenta que los iones añadidos entre los reactivos deben ser **exactamente los mismos** que entre los productos, ya que la reacción estaba ajustada, y si no es así la desajustaremos. El resultado de este último paso es la **reacción ajustada en forma molecular** o neutra.

Ej: Para ilustrar el método vamos a ajustar la reacción de estequiometría diabólica de la página anterior: $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

1) estados de oxidación:



El reductor es el nitrito, KNO_2 , ya que el N pasa de +3 a +5 (se oxida); y el oxidante es el permanganato, KMnO_4^- , porque el Mn pasa de estado +7 a +2 (se reduce).

2) disociados: NO_2^- , MnO_4^- , NO_3^- y Mn^{2+} .

3) semirreacciones:

Oxidación del reductor: (1) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$; (2) agua: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^-$; (3) protones: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$; (4) electrones: $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

Reducción del oxidante: (1) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; (2) agua: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; (3) protones: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; (4) electrones: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

4) multiplicar: el mínimo común múltiplo de 2 y 5 es 10; hay que multiplicar las semirreacciones por 5 y por 2:

Oxidación del reductor: $5\text{NO}_2^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^-$.

Reducción del oxidante: $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

5) reacción ajustada iónica: $5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$

6) contraiones:



Nótese que la cantidad de contraiones necesarios para compensar las cargas de los iones reactivos de la reacción ajustada iónica no coincide con los necesarios para compensar las cargas de los iones productos; pero si no se introducen los mismos contraiones en reactivos que en los productos, estamos desajustando los iones. **Los que quedan sin "pareja" entre los productos deben combinarse entre sí**, de ahí que aparezca entre los productos de la reacción ajustada el sulfato potásico, K_2SO_4 , que no aparece en la reacción iónica ajustada. La reacción molecular ajustada queda:



2.2. Ajuste en medio básico

Hay dos maneras de ajustar las reacciones rédox en medio básico. Una de ellas consiste en aplicar otras pautas para el ajuste de los O y los H de las semirreacciones, para que queden ajustadas en medio básico. La otra consiste en ajustar la reacción iónica como en medio ácido hasta la reacción iónica, y en ese momento añadir tantos OH⁻ como sean necesarios para neutralizar los H⁺.

A. pautas de ajuste de semirreacciones específicas para medio básico.

En este método los pasos serán los mismos que en el medio ácido, salvo las pautas de ajuste para el O y el H que serán diferentes, específicas para medio básico. Excepto por estas pautas, que se muestran en un cuadro coloreado, el método de ajuste general es el mismo:

- 1) determinar los estados de oxidación, identificando a **oxidante** y **reductor**;
- 2) visualizar la **forma disociada** de los electrolitos;
- 3) escribir las semirreacciones de oxidación y de reducción, teniendo en cuenta las siguientes **pautas** (específicas para medio básico):

pautas de ajuste de semirreacciones para medio **básico**

- (a) Los elementos que se oxidan o se reducen se deben escribir con los O que llevan unidos de manera covalente.
- (b) En el lado de la semirreacción **donde hay más O**, se suman **tantas moléculas H₂O** como átomos O haya de exceso.
- (c) En el otro lado de la semirreacción, **donde había menos O**, se suma **doble número de iones OH⁻** de los que se han sumado de H₂O.
- (d) Se equilibra la carga eléctrica con electrones.

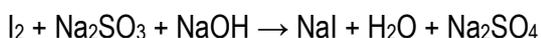
4) **Multiplicar** cada semirreacción para que el número de e⁻ coincida.

5) Sumarlas para dar la **reacción iónica**.

6) Añadir los **contraiones**, **los mismos** entre reactivos y productos, para obtener la **reacción molecular**.

Ej: Para ilustrar el método vamos a ajustar la siguiente reacción en medio básico, entre el yodo molecular y el sulfito sódico: $I_2 + Na_2SO_3 + NaOH \rightarrow NaI + H_2O + Na_2SO_4$

1) **estados de oxidación:**



0 1 4 -2 1 -2 1 1 -1 1 -2 1 6 -2

El reductor es el sulfito, Na₂SO₃, ya que el S pasa de +4 a +6 (se oxida); y el oxidante es el yodo, I₂, porque pasa de estado 0 a -1 (se reduce).

2) **disociados:** SO₃²⁻, I⁻ y SO₄²⁻.

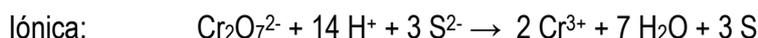
3) **semirreacciones:**

Oxidación del reductor: (1) **SO₃²⁻ → SO₄²⁻** ; (2) agua: **SO₃²⁻ → SO₄²⁻ + H₂O**; (3) hidróxidos: **SO₃²⁻ + 2OH⁻ → SO₄²⁻ + H₂O**; (4) electrones: **SO₃²⁻ + 2OH⁻ → SO₄²⁻ + H₂O + 2e⁻**.

exactamente con 30 mL de disolución de dicromato de potasio 0,1 M. Dato: $R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (Selectividad Química 2013, reserva 1, opción A, problema 5)

Cambian de estado de oxidación: el S (de -2 a 0, se oxida, S^{2-} es el reductor), y el Cr (pasa de +6 a +3, se reduce, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es el oxidante). Como nos dan la cantidad exacta de dicromato vamos a tratar a éste como titulante, y al sulfuro de hidrógeno, cuya cantidad queremos calcular, como titulado.

Paso 1: ajustar la reacción:



Paso 2: moles dicromato: Como $M=n/V$, podemos calcular los moles de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ como:

$$n = M \times V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,03 \text{L} = 0,003 \text{mol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

$$\text{Paso 3: moles de H}_2\text{S: } 0,003 \text{mol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \times \frac{3 \text{ mol H}_2\text{S}}{1 \text{ mol } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,009 \text{ mol H}_2\text{S}$$

$$\text{Paso 4: volumen de H}_2\text{S: } 25^\circ\text{C}=298\text{K; } 740 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,974 \text{ atm ;}$$

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,009 \text{mol} \cdot 0,082 \text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{K}}{0,974 \text{atm}} = 0,226 \text{L} = 226 \text{mL}$$

2.2. Fórmula de condición de equivalencia (válida para valoraciones rédox)

Alternativamente, podemos aplicar la condición de equivalencia para resolver los problemas de estequiometría rédox. La **condición de equivalencia** establece que todas las sustancias reaccionan *equivalente a equivalente*; por tanto el número de equivalentes de oxidante y el número de equivalentes de reductor que reaccionen serán iguales. Un **equivalente rédox** es la cantidad de sustancia que intercambia un mol de electrones (igual que en el tema de Ácido-base era la cantidad que intercambia un mol de protones).



observamos que 1 mol de S^{2-} reacciona cediendo 2 moles de electrones, por tanto un equivalente de sulfuro para esta reacción es $\frac{1}{2}$ mol.



vemos que 1 mol de dicromato roba 6 moles de electrones; por tanto un equivalente de dicromato en esta reacción es $\frac{1}{6}$ mol.

Así, el número de equivalentes se puede calcular como el producto de la normalidad por el volumen, dado que la normalidad es el número de equivalentes por litro de disolución:

$$N = \frac{NEq}{V} \Rightarrow NEq = N \times V$$

Y la normalidad puede calcularse como:

$$N = \frac{NEq}{V} = \frac{\frac{m(g)}{PEq(g/Eq)}}{V(L)} = \frac{\frac{m(g)}{PM(g/mol) \cdot val(Eq/mol)}}{V(L)} = val(Eq/mol) \times \frac{PM(g/mol)}{V(L)}$$

$$N = val(Eq/mol) \times M(mol/L)$$

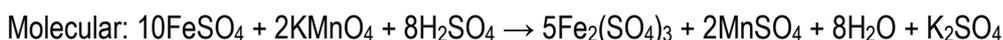
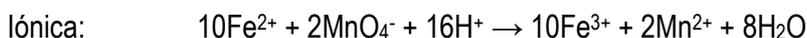
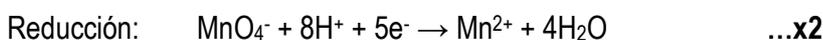
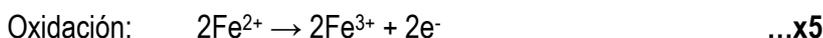
O sea, el producto de la normalidad por la *valencia*, siendo la **valencia rédox** el número de electrones que intercambia la sustancia (o sea los electrones que gana el oxidante o que pierde el reductor). Así, la condición de equivalencia se puede expresar como:

$$NEq_O = NEq_R \Rightarrow M_O \cdot V_O \cdot val_O = M_R \cdot V_R \cdot val_R$$

Esta es la fórmula que puede aplicarse para resolver problemas de volumetrías rédox.

Ej: En disolución acuosa y en medio ácido sulfúrico el sulfato de hierro (II) reacciona con permanganato de potasio para dar sulfato de manganeso (II), sulfato de hierro (III) y sulfato de potasio. a) Escriba y ajuste las correspondientes reacciones iónicas y la molecular del proceso por el método del ión-electrón. b) Calcule la concentración molar de una disolución de sulfato de hierro (II) si 10 mL de esta disolución han consumido 22'3 mL de una disolución acuosa de permanganato de potasio 0'02 M. (Selectividad Química Andalucía 2011, Septiembre, Opción B, Problema 6).

a) Ajuste de la reacción: cambian de estado de oxidación el Fe (que pasa de +2 a +3, se oxida, es el reductor) y el Mn (que pasa de +7 a +2, se reduce, el permanganato es el oxidante)



b) Aplicando la fórmula de la condición de equivalencia, tendríamos:

$$M_O \cdot V_O \cdot val_O = M_R \cdot V_R \cdot val_R \Rightarrow 0,02 \frac{mol}{L} \cdot 0,0223L \cdot 5 \frac{eq}{mol} = M_R \cdot 0,01L \cdot 1 \frac{eq}{mol}$$

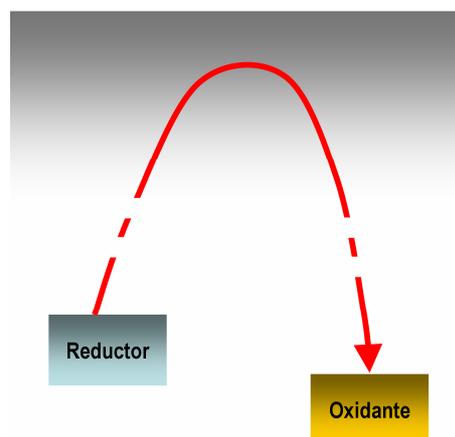
$$M_R = \frac{0,02 \cdot 0,0223 \cdot 5eq}{0,01eq \cdot L/mol} = 0,223 \frac{mol}{L} = 0,223M$$

(Este problema también puede hacerse por el otro método, como un problema de estequiometría)

3. Aplicación de las reacciones rédox espontáneas: pilas electroquímicas

Si fuera posible separar en el espacio las semirreacciones de oxidación y reducción, tendríamos un dispositivo que permitiría obtener una corriente eléctrica a partir de una reacción química rédox espontánea. Esto es exactamente en lo que consiste una pila.

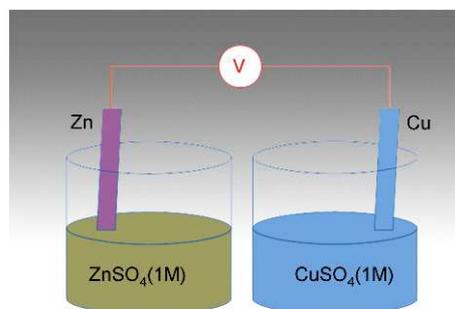
Una reacción es espontánea cuando los productos de la reacción son más estables que los reactivos; en el caso de las reacciones rédox, esto equivale a decir que la reacción es espontánea si los electrones que se transfieren tienen menor energía potencial en la molécula del oxidante que en la del reductor (y por eso se transfiere de una a otra). Cualquier reacción rédox es espontánea en un sentido o en el contrario, así que en principio se puede construir una pila con cualquier oxidante y cualquier reductor. Una de las primeras pilas en construirse fue la **pila Daniell**, que está basada en la reacción entre el cobre y el zinc.



Un par rédox está formado por la forma oxidada y la reducida de una misma sustancia; en el montaje experimental para construir una pila, la superficie de contacto entre las dos formas del par rédox se llama **electrodo**. En general, está formado por un metal sumergido en una disolución acuosa de alguna sal suya, por tanto el electrodo es una superficie de contacto entre dos estados de oxidación de una sustancia. En el caso de la pila Daniell, los electrodos son una lámina de cobre sumergida en una disolución de una sal de Cu^{2+} , por ejemplo CuSO_4 , y una lámina de zinc sumergida en una disolución de una sal de Zn^{2+} , como el ZnSO_4 .

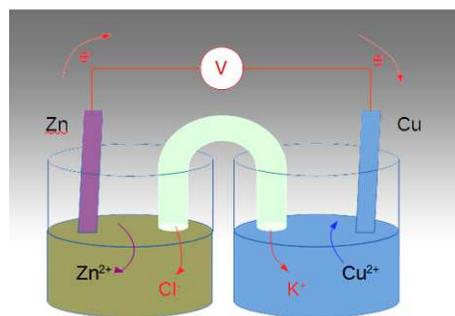
3.1. Cómo funciona la pila Daniell

Como la reacción siguiente es espontánea: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$, cuando se ponen en contacto los electrodos de cobre y zinc, por ejemplo a través de un hilo conductor metálico, tiene lugar una reacción de transferencia de electrones en la distancia: en la superficie del Zn se oxidan algunos átomos Zn, según la semirreacción de oxidación: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$; los iones Zn^{2+} pasan a la disolución, y los electrones son transferidos por el hilo metálico hasta el cobre, en cuya superficie cargada negativamente por el exceso de electrones procedentes del Zn, son atraídos algunos iones Cu^{2+} de la disolución; aquí tiene lugar la semirreacción de reducción: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$. Así, se establece una corriente eléctrica a través del conductor externo, a expensas de la reacción química que está sucediendo en los electrodos.



¿Durante cuánto tiempo puede suceder esta reacción química? ¿Cuánto dura la corriente eléctrica? ¿Durará hasta que se agoten completamente los reactivos Cu^{2+} y Zn? En realidad no: la corriente eléctrica se interrumpe casi inmediatamente tras empezar a circular. El motivo es que en el electrodo donde sucede la oxidación del Zn se acumula carga positiva, ya que de este electrodo salen electrones, mientras que los iones positivos se acumulan en la disolución electródica, mientras que en el otro electrodo, que actúa como un sumidero de electrones, se acumula carga negativa, ya que los cationes de la disolución se depositan en forma neutra al ganar electrones, y en la disolución van quedando menos cargas positivas, con las mismas cargas negativas. Llega un momento en que la carga positiva de la disolución de Zn^{2+} atrae a los electrones y no los deja circular hacia el otro electrodo, al mismo tiempo que la acumulación de carga negativa en la disolución de Cu^{2+} repele a los electrones, impidiendo que sigan circulando.

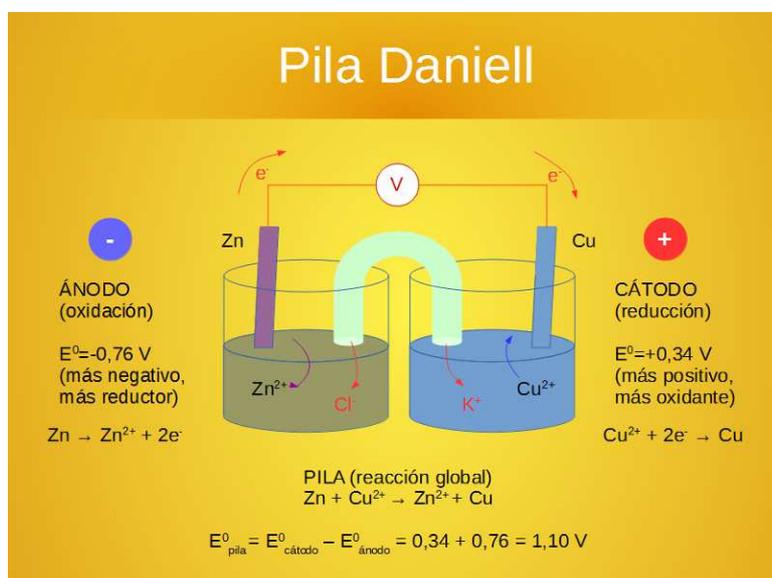
Para evitar que esta acumulación de cargas en las disoluciones, y permitir que la corriente eléctrica se prolongue en el tiempo, se utiliza un puente salino. Éste consiste sencillamente en un tubo en U relleno de una disolución concentrada de una sal muy soluble, por ejemplo KCl, taponado en los dos extremos mediante un material semipermeable (como un tapón de algodón). Los iones de la disolución del puente salino circularán hacia las disoluciones de los electrodos, equilibrando las cargas, y permitiendo así que la corriente se mantenga durante tiempos largos.



3.2. Ánodo y cátodo. Polaridad

Para distinguir qué electrodo actúa como generador de electrones y cuál como sumidero de electrones, se define el **ánodo** como aquél electrodo donde sucede la oxidación, y el **cátodo** como aquél electrodo donde sucede la reducción. Por ejemplo, en la pila Daniell el ánodo es el electrodo de Zn (porque el Zn se oxida), y el cátodo es el de Cu (porque el Cu²⁺ se reduce).

En el caso de las pilas electroquímicas, como la oxidación genera electrones, se asume que el ánodo tiene carga negativa, porque repele a los electrones; e igualmente el cátodo, donde sucede la reducción, como atrae y consume electrones, se asume que tiene carga positiva. Por tanto, en una pila el cátodo es el polo **positivo**, y el ánodo el **negativo**.



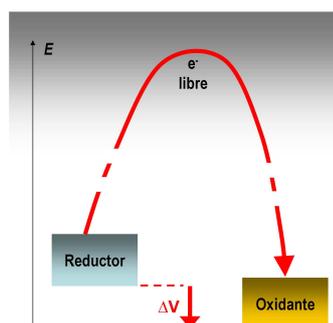
3.3. Potencial de electrodo y fuerza electromotriz de la pila

Si fuera posible recopilar en una tabla cuál es la diferencia de energía potencial que experimenta un electrón al salir o entrar en una molécula (*potencial de electrodo*), podríamos calcular las diferencias de potencial de cualquier pila, o las ΔG de las reacciones rédox. La estabilización o bajada en energía potencial que experimentan los electrones al migrar del polo negativo de la pila al polo positivo, es la fuerza impulsora del movimiento de los electrones, y recibe el nombre de fuerza electromotriz (fem), y se mide en voltios (V), como la diferencia de

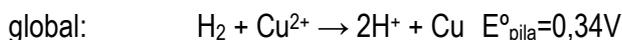
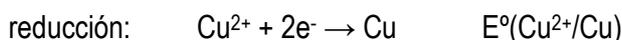
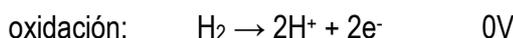
potencial (ΔV), que es el trabajo por unidad de carga necesario para transportar la carga entre dos puntos ($1V=1J/C$, un voltio es un julio por cada culombio).

Pero no podemos medir de manera absoluta cuál es la energía del electrón dentro de una sustancia. Tampoco podemos medir la energía del electrón en estado libre, para establecer la diferencia entre la energía del electrón unido a una sustancia o en estado libre. Este impedimento es similar al que se nos presentaba para calcular las entalpías de reacción: no existe una escala absoluta de entalpías. Pero en el caso de las entalpías, como no nos importan las entalpías absolutas sino las *diferencias de entalpía*, encontrábamos una solución razonable usando las diferencias de entalpía de formación como si fueran entalpías absolutas, y como si el nivel cero (arbitrario) de entalpía estuviera en los elementos químicos puros en sus estados estándar.

Pues bien, de la misma manera, con los potenciales de electrodo podemos establecer un nivel cero arbitrario, y medir todos los saltos de energía potencial que sufren los electrones en todos los electrodos, respecto al que tomemos como referencia. En la práctica lo que se hace es definir un electrodo como *electrodo de referencia*, y asignarle arbitrariamente el valor de 0 voltios (0 V). Esto se hace con el **electrodo normal de hidrógeno**, que es el que se basa en la transformación: $H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$: consiste en un tubo por el que se hace burbujear $H_2(g)$ a una presión de 1 atm, a través de una disolución de H^+ de concentración 1M (por ejemplo una disolución de HCl 1M). Se llama *normal* porque el estado de referencia en que se hacen las medidas es en condiciones normalizadas, **estándar**, ya que los potenciales de los electrodos dependen de la temperatura, la presión, la concentración; así, las condiciones “normales” para cualquier electrodo siempre son 25°C, 1 atm, y todas las concentraciones 1M. Al electrodo normal de hidrógeno se le asigna arbitrariamente el potencial de 0V, tanto en el sentido de oxidación como de reducción.

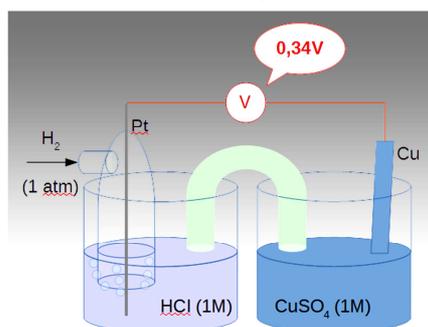


Así, podemos medir los potenciales de todos los demás electrodos por comparación con el de hidrógeno. Por ejemplo, si construimos una pila con el electrodo de Cu^{2+}/Cu y el electrodo normal de hidrógeno, observamos que en el electrodo de Cu^{2+}/Cu está sucediendo la reducción, y en el de H^+/H_2 la oxidación. Las reacciones que tienen lugar en los dos electrodos son:



La diferencia de potencial que da esta pila es de 0,34V, y es igual a la suma del potencial de reducción del cátodo y el potencial de oxidación del ánodo; pero como los potenciales de oxidación y los de reducción son idénticos, variando sólo en el signo, se definen sólo los potenciales de reducción (como la oxidación es el proceso inverso, la energía implicada en el proceso inverso es la misma pero de signo contrario, como sucede con las variaciones de entalpía). Por tanto, la diferencia de potencial o fuerza electromotriz de la pila en condiciones estándar es la diferencia entre el potencial de reducción del cátodo y el potencial de reducción del ánodo:

$$E^{\circ}_{pila} = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo}$$



La Tabla siguiente recoge los potenciales normales de electrodo de algunos de los pares rédox más frecuentes (Fuente: Wikipedia, [Tabla Completa aquí](#)).

Semireacción	E° (V)	Semireacción	E° (V)
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.60
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.70
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.91	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.76	$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.80
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.38	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.80
$\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^-$	-2.25	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0.85
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.68	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HMnO}_4^-(\text{aq})$	+0.90
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.18	$2\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.91
$\text{Sn}(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{SnH}_4(\text{g})$	-1.07	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.95
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1.07
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.20
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40	$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.25	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.36
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.13	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.48
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.49
$\text{Se}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}(\text{g})$	-0.11	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	-0.11	$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.52
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.63
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0.14	$\text{Pb}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+1.69
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.15	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.16	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.76
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2(\text{aq})$	+0.17	$\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.83
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34	$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.92
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.40	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.07
$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.52	$\text{HMnO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2.09
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.54	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.59	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}(\text{aq})$	+3.05

Nótese cómo los potenciales de los pares rédox formados por elementos muy electronegativos (F_2 , Cl_2 , O_2 , etc) son mucho más positivos que el electrodo normal de hidrógeno; esto significa que estos pares son mucho más oxidantes que el par $\text{H}^+|\text{H}_2$, es decir, tienen mucho mayor tendencia a robar electrones. También los potenciales de otras especies oxidantes conocidas (persulfato $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, permanganato MnO_4^- , dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ácido hipocloroso HClO –presente en la lejía y el cloro de las piscinas–, etc). Igualmente, los elementos muy electropositivos (Li , Na , K , etc) forman pares rédox con potenciales muy negativos; ello indica que el par $\text{H}^+|\text{H}_2$ es mucho más oxidante que ellos, o que ellos son mucho más reductores que el de referencia. Por tanto, los potenciales de electrodo pueden interpretarse como una medida del *poder oxidante*, o de la tendencia a reducirse, de cada par rédox: **a mayor potencial de electrodo (más positivo), mayor poder oxidante.**

3.4. Espontaneidad de un proceso rédox

Como ya sabemos, un proceso físico o químico es espontáneo si la variación de energía libre que lo acompaña es negativa, es decir, si el estado final del sistema presenta una energía libre menor que el estado inicial: $\Delta G < 0$. Si el estado final es menos estable, o sea si la energía libre del sistema aumenta, $\Delta G > 0$, el proceso será no-espontáneo (que no significa que sea imposible, sino que no es gratis en energía, es decir, que para que suceda hay que realizar un trabajo sobre el sistema). Y el proceso estará en equilibrio si la variación de energía libre es cero, $\Delta G = 0$, en cuyo caso el sistema no experimentará ningún cambio mientras no cambien las condiciones del sistema.

En el caso particular de los procesos rédox, se puede calcular la variación de energía libre como la variación energética que experimentan los electrones que se transfieren desde el reductor al oxidante. La diferencia de energía potencial eléctrica que sufren los electrones viene dada por la fuerza electromotriz de la pila E_{pila} , que por definición de potencial eléctrico es la energía por unidad de carga necesaria para transportar la carga desde un electrodo al otro: $E = W/Q$. En un proceso espontáneo el trabajo necesario será negativo, porque en vez de ser necesario realizar trabajo sobre el sistema, será el sistema el que libere la energía libre sobrante en el proceso: $W = -|\Delta G| = QE$. La carga que circula es igual al número de partículas que circulan por la carga de las partículas; la carga del electrón es $-e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$, que multiplicado por el número de Avogadro nos da la carga de un mol de electrones, o Faraday: $1F = N_A \cdot e \approx 96500 \text{C}$. Y si el número de moles de electrones que circula es n , la carga total que circula del reductor al oxidante será $Q = -nF$, así que: $\Delta G = -nFE$

De modo que la variación de energía libre que acompaña al proceso tiene signo contrario a la fuerza electromotriz de la pila. Lógicamente la fuerza electromotriz siempre debe ser positiva, así que la variación de energía libre de las reacciones que tienen lugar en la pila siempre es negativa. Si la reacción no es espontánea, $\Delta G > 0$ y $E > 0$, y entonces no sucede espontáneamente en el sentido en que la considerábamos; pero **sí sucederá en el sentido contrario**.

Por tanto, para saber cuál es el sentido espontáneo en que sucede cualquier reacción rédox, basta con comparar los potenciales rédox de los pares implicados; siempre en sentido espontáneo $E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} > 0$; luego $E_{\text{cátodo}} > E_{\text{ánodo}}$. Es decir, el electrodo cuyo potencial sea *más positivo* es el que debe actuar como *cátodo*, es decir, el que se reduce; si tiene mayor tendencia a reducirse es el que tiene mayor tendencia a robar electrones de otras especies, por tanto es *más oxidante*. E igualmente, el electrodo que tenga el potencial *más negativo* actuará como *ánodo*, oxidándose, y reduciendo a otro, así que es *más reductor*. Esta misma tendencia son las que hemos visto al comparar los potenciales de electrodo de todos los pares rédox respecto al del hidrógeno.

Ej.: Sabiendo los valores de los potenciales de reducción siguientes: $E^0_{\text{F}_2/\text{F}^-} = +2,87 \text{V}$, $E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36 \text{V}$, $E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = +1,07 \text{V}$, $E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = +0,54 \text{V}$; responda razonadamente si los procesos siguientes sucederán o no espontáneamente: a) $2\text{F}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{F}_2$; b) $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$; c) $2\text{Br}^- + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{F}^- + \text{Br}_2$.

- Como $E^0_{\text{F}_2/\text{F}^-} > E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$, el par del flúor es más oxidante que el del cloro; por tanto el cloro no podrá oxidar a los iones fluoruro; esta reacción **no** es espontánea.
- Como $E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} > E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-}$, el par $\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$ es más oxidante que el $\text{I}_2|\text{I}^-$; así que el Cl_2 puede oxidar al ion I^- ; la reacción **sí** es espontánea.
- Como $E^0_{\text{F}_2/\text{F}^-} > E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}$, es el F_2 el que puede oxidar al Br^- , así que esta reacción **sí** es espontánea.

3.5. Notación de pilas

Una pila puede describirse de manera esquemática mediante un sistema simplificado propuesto por la IUPAC, para no tener que hacerlo mediante la especificación detallada de todos los componentes de cada electrodo, describiendo de manera sencilla las diferentes fases (e interfases) que componen el sistema: en primer lugar se describe el ánodo, y a continuación el cátodo; cada electrodo se denota por el conductor que conduce los electrones y la disolución en la que está sumergido; en el caso del ánodo se especifica en primer lugar el metal, y luego la disolución anódica, separados por una barra vertical que denota la interfase entre ellos; a continuación una doble barra que denota el puente salino; a continuación la disolución del cátodo, y por último el conductor del cátodo. En caso de que intervengan gases, por ejemplo como en el electrodo normal de hidrógeno, el electrodo está formado por un conductor químicamente inerte que conduzca los electrones hacia o desde el electrodo; entonces se denota por las tres fases, separadas por dos barras verticales.

Por ejemplo, la notación esquemática de la pila Daniell en condiciones estándar sería: $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{ac},1\text{M})||\text{CuSO}_4(\text{ac},1\text{M})|\text{Cu(s)}$, y la de la pila de cobre frente al electrodo normal de hidrógeno: $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(\text{g},1\text{atm})|\text{HCl}(\text{ac},1\text{M})||\text{CuSO}_4(\text{ac},1\text{M})|\text{Cu(s)}$.

Ej.: Se construye una pila acoplando un electrodo de plata ($\text{Ag}^+|\text{Ag}$) a otro de oxígeno ($\text{O}_2|\text{OH}^-$). Determinése cuál será la reacción global que sucederá en la pila, la notación de la misma, la semirreacción que tendrá lugar en cada electrodo y la fuerza electromotriz de la pila en condiciones estándar, si los potenciales normales implicados son: $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}=+0,80\text{V}$, $E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-}=+0,40\text{V}$.

Como el par $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ tiene el mayor potencial de reducción, es más oxidante, será éste el que actúe como cátodo (el ion Ag^+ se reducirá a Ag metálica). Por tanto, el $\text{O}_2|\text{OH}^-$ actuará como ánodo (el ion OH^- se oxida a O_2).

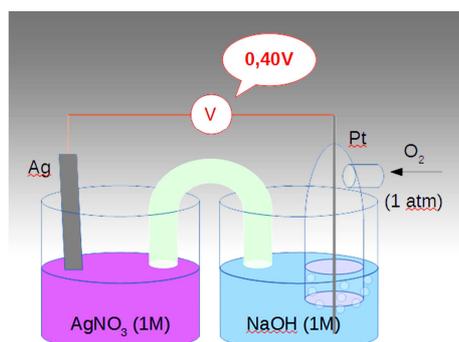
Cátodo (reducción): $\text{Ag}^+(\text{ac}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$

Ánodo (oxidación): $4\text{OH}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 4\text{e}^-$

Global: $4\text{Ag}^+ + 4\text{OH}^-(\text{ac}) \rightarrow 4\text{Ag(s)} + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$

Notación: $\text{Pt(s)}|\text{O}_2(\text{g})|\text{OH}^-(\text{ac})||\text{Ag}^+(\text{ac})|\text{Ag(s)}$

Voltaje pila (fem): $E_{\text{pila}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,80 - 0,40 = 0,40\text{V}$



–Ahora que lo pienso... ¿Por qué hay que separar las semirreacciones de oxidación y reducción en compartimentos diferentes?

–Porque si se ponen en contacto directo el oxidante y el reductor, los electrones circulan por el camino por el que encuentran menor resistencia eléctrica, es decir, directamente; no circularían por un circuito externo que nos permita aprovechar la energía del flujo de electrones.

4. Aplicación de las reacciones rédox no-espontáneas: electrolisis

Como ya hemos estudiado, las reacciones no-espontáneas no son imposibles, sino que cuestan un aporte de energía; como el estado final del sistema tiene una energía libre mayor que el estado inicial, para que el proceso tenga lugar es necesario realizar un trabajo sobre el sistema, es decir comunicarle la energía necesaria para que el proceso suceda. En el caso particular de una reacción rédox no-espontánea, el trabajo aportado suele ser un trabajo eléctrico, ya que forzando los electrones a circular en el sentido no espontáneo, conseguimos que en cada electrodo suceda la correspondiente semirreacción.

4.1. Semejanzas y diferencias con las pilas

El proceso de electrolisis sólo es económicamente rentable cuando los productos químicos obtenidos son más caros que el gasto en corriente eléctrica. Se aplica por ejemplo en joyería (para recubrir piezas metálicas de oro blando con rodio, que brilla más y es hipoalérgico), en minería (para el refinado de metales; por ejemplo, cuando se extrae de una mina un mineral de cobre, se disgrega en ácido y se reduce electroquímicamente), etc. En todos estos procesos aportando corriente obtenemos productos químicos. Esta es una diferencia fundamental con las pilas, que funcionan exactamente al revés.

Una segunda diferencia importante respecto a las pilas es que para llevar a cabo la electrolisis no es necesario separar las reacciones de oxidación y reducción en compartimentos diferentes; ya que nosotros forzamos la corriente a circular en el sentido que nos interesa, no existe riesgo de que el flujo de electrones suceda de modo diferente al que nos conviene.

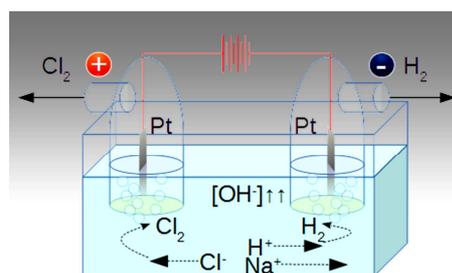
Los electrodos en la electrolisis se llaman igual: ánodo es el electrodo donde sucede la oxidación, y cátodo es donde sucede la reducción. Pero en esta ocasión **cambia la polaridad**: el ánodo será el polo *positivo*, ya que del ánodo arrancamos electrones; y el cátodo es el polo *negativo*, porque es donde introducimos los electrones procedentes del ánodo.

Ej.: En la electrolisis del NaCl en disolución, al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos inertes de platino sumergidos en la disolución de la sal sucederán los siguientes eventos:

1) los iones positivos son atraídos hacia el polo negativo, y los iones negativos son atraídos hacia el positivo; por tanto los cationes Na^+ migrarán hacia el polo negativo y los aniones Cl^- hacia el positivo;

2) en la superficie del electrodo positivo los Cl^- se descargan mediante la semirreacción de oxidación: $2\text{Cl}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$; por tanto el electrodo positivo es el ánodo (porque es donde sucede la oxidación en la electrolisis);

3) en la superficie del electrodo negativo deberá por tanto suceder la semirreacción de reducción, pero el catión Na^+ requiere un voltaje muy fuertemente reductor para reducirse, ya que el par $\text{Na}^+|\text{Na}$ es fuertemente reductor ($E^0_{\text{Na}^+|\text{Na}} = -2,71\text{V}$); en su lugar se reducirá cualquier otra especie más oxidante presente en el medio que haya sido atraída por la carga negativa del electrodo: el H^+ del agua, que sufre esta semirreacción de reducción: $2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ ($E^0_{\text{H}^+|\text{H}} = 0\text{V}$, mucho más fácil de reducir); 3) como en la disolución se están consumiendo los aniones Cl^- pero no los Na^+ , y los cationes H^+



pero no los OH⁻, la composición está variando de disolución de NaCl a disolución de NaOH.

Los productos de la electrolisis son tres: el Cl₂(g) que se genera en el ánodo (+), el H₂(g) que se desprende en el cátodo (-) y el NaOH(ac) que se acumula en la disolución; cuando haya reaccionado todo el ion Cl⁻ la disolución se puede dejar evaporar para obtener una disolución concentrada de NaOH o bien el NaOH(s).

4.2. Aspectos cuantitativos de la electrolisis: Leyes de Faraday

La cantidad de sustancia que reacciona en cada electrodo depende de los electrones que circulan por la celda electrolítica. Para determinar la cantidad de sustancia que reacciona en cada electrodo, se aplican las Leyes de Faraday, que son las siguientes:

- 1) **Primera Ley de Faraday:** La cantidad de sustancia que reacciona o que se obtiene en cada electrodo es directamente proporcional a la carga que circula.
- 2) **Segunda Ley de Faraday:** Un Faraday de carga (la carga de un mol de electrones) hace reaccionar un equivalente de sustancia.

Al aplicar las leyes de Faraday se pueden calcular las cantidades de reactivos consumidos o de reactivos formados, como sigue.

Por definición, la intensidad de corriente es el cociente entre la carga que circula y el tiempo; en unidades del Sistema Internacional, $I(A)=Q(C)/t(s)$, la intensidad se mide en amperios, la carga en culombios y el tiempo en segundos. Así, la carga se puede calcular como el producto de la intensidad por el tiempo: $Q(C)=I(A) \cdot t(s)$.

La constante de Faraday es la constante de proporcionalidad entre la carga y los moles de electrones, $F=96500C/mol$. Así que esta cantidad de carga Q son, en moles de electrones o Faradays que circulan por la celda: $n(mol e^-)=(A) \cdot t(s)/96500C \cdot mol^{-1}$.

Para una semirreacción genérica $M^{z+} + ze^- \rightarrow M^0$, sabemos que la proporción estequiométrica entre los moles que reaccionan y los moles de electrones que circulan viene dada por la valencia z ; así, los moles de sustancia que reaccionan en el electrodo son:

$$n(M) = \frac{I(A) \cdot t(s)}{96500(C \cdot mol^{-1}) \cdot z(mol_{e^-} \cdot mol_M^{-1})}$$
, y la masa depositada de M^0 en el caso de que el

producto sea un sólido, por ejemplo un metal, es:
$$m(g) = \frac{I(A) \cdot t(s) \cdot P.at(g \cdot mol_M^{-1})}{96500(C \cdot mol^{-1}) \cdot z(mol_{e^-} \cdot mol_M^{-1})}$$

(siendo $P.at.$ el peso atómico del metal M , en g/mol o en uma).

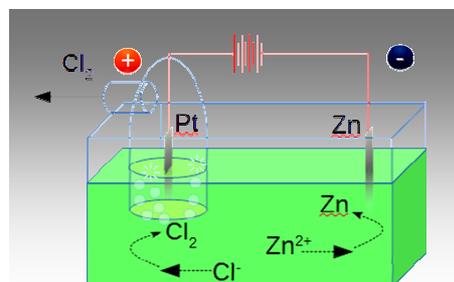
No es necesario aprenderse esta fórmula si se sabe deducir de esta manera sencilla, usando cada dato como un factor de conversión.

Si el producto obtenido en el electrodo en vez de ser un sólido metálico es un gas diatómico, frecuentemente se pregunta el volumen obtenido en determinadas condiciones en vez de la masa; en tal caso en vez de multiplicar los moles del gas por el peso molecular, habría que pasar a unidades de volumen con la ecuación de estado del gas ideal, $pV=nRT$.

En cualquier caso, se puede preguntar también cualquier otra magnitud de las que intervienen en el cálculo, como la intensidad necesaria para depositar cierta cantidad de metal en un determinado intervalo de tiempo, o el tiempo que debe actuar una cierta intensidad para desprender cierta cantidad de gas, o el estado de oxidación del metal si se deposita cierta masa al circular cierta intensidad durante un tiempo conocido, etc.

Ej.: Una corriente de 5 A circula durante 30 min por una disolución de una sal de cinc, depositando 3,048 g de cinc en el cátodo. Calcule: a) La masa atómica del cinc. b) Los gramos de cinc que se depositarán al pasar una corriente de 10 A durante 1 hora. Dato: $F=96500C$.

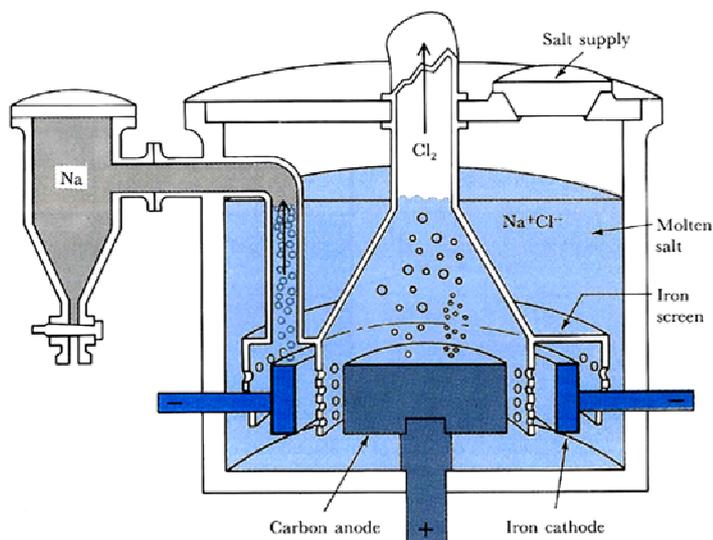
a) La carga total que circula por la celda de electrolisis, si $30\text{min}=1800\text{s}$: $Q=5A \cdot 1800\text{s}=9000C$; el número de moles de electrones es $9000/96500=0,0933\text{moles } e^-$; como la semirreacción de reducción del Zn es: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$, sabemos que la valencia del Zn es 2eq/mol , luego la cantidad de Zn depositada serán $0,0933/2=0,0466\text{ moles Zn}$. Si éstos pesan 3,048g, el peso atómico es $3,048\text{g}/0,0466\text{mol}=65,4\text{g/mol}$.



b) Al pasar $10A$ durante $1\text{h}=3600\text{s}$, la carga total es $Q=10A \cdot 3600\text{s}=36000C$, que suponen $36000/96500=0,3731\text{ moles } e^-$, o sea $0,3731/2=0,1865\text{ moles Zn}$, y la masa será $0,1865 \cdot 65,4=12,20\text{g Zn}$.

4.3. Algunas aplicaciones de interés

a) Entonces, ¿no es posible obtener un sólido metálico cuyo potencial de electrodo sea muy negativo? (como sucede con el Na en la electrolisis del NaCl en disolución). – Sí es posible, pero hay que hacerlo sin la participación del agua, para que no se reduzca el H^+ en su lugar. Así, puede reducirse Na a partir del NaCl, pero hay que llevar a cabo el proceso con la sal fundida en lugar de en disolución acuosa. En este caso el proceso es mucho más costoso, ya que hace falta aplicar una gran cantidad de energía para fundir la sal (punto de fusión $\approx 800^\circ C$) además de una diferencia de potencial mayor.



b) **Obtención electrolítica de elementos:** Otros metales que se obtienen por electrolisis de compuestos iónicos fundidos son el magnesio (a partir de $MgCl_2$ fundido), el aluminio (a partir de Al_2O_3), el potasio (a partir del KOH), el litio (a partir de LiCl o de una mezcla de LiCl y KCl), etc.

c) Refinado electrolítico de metales. En fundición se pueden obtener lingotes de cobre en bruto, que contienen impurezas de otros metales más nobles (plata, oro, platino) y otros menos nobles (zinc, hierro). Con este cobre impuro se fabrican láminas que se usan como ánodos, y con cobre de mayor pureza se fabrican los cátodos. Durante el proceso, se consigue que el cobre y las impurezas menos puras pasen a la disolución en forma de iones, mientras que las más nobles no se oxidan, sino que se depositan al fondo de la cubeta conforme el cobre se disuelve, formando los *barros anódicos*, de los que se recuperan posteriormente los metales valiosos. En los cátodos se deposita sólo el cobre, porque los metales menos nobles necesitarían potenciales más negativos para depositarse.

También se refinan de manera parecida el oro y la plata, entre otros.