

# Electroquímica

## Capítulo 6

La rama de la química que se refiere a las relaciones entre electricidad y reacciones químicas es la **electroquímica**.

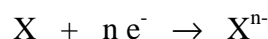
Aquellas reacciones químicas en las que el número de oxidación (también denominado estado de oxidación) de una o más sustancias cambia, se llaman reacciones de **oxidación-reducción** (o reacciones redox)

### 6.1. OXIDACIÓN – REDUCCIÓN

- *Un átomo, ion o molécula se oxida cuando en un proceso químico pierde electrones, aumentando el número de oxidación; esos electrones son transferidos a otra sustancia denominada **oxidante**. La ecuación de oxidación es:*

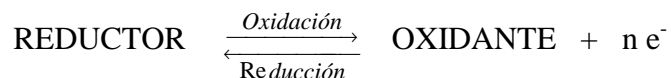


- Un átomo, molécula o ion se reduce cuando en un proceso químico gana electrones, disminuyendo el número de oxidación; los electrones son transferidos desde otra sustancia denominada agente **reductor**. La ecuación de reducción es:

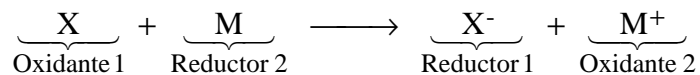


- Por tanto, para que una sustancia gane electrones, otra tiene que perderlos. La reacción que tiene lugar entre un oxidante y un reductor se denomina reacción de óxido-reducción, o más frecuentemente, **reacción redox**.

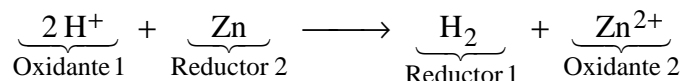
Ambos procesos se pueden sintetizar en la expresión:



- Estas reacciones ocurren entre parejas de óxido-reducción, llamadas **pares conjugados redox**. En general:



*Ejemplo:* Cuando el Zn se pone en contacto con ácido sulfúrico se produce la reacción:



- Hay reacciones en las que la misma sustancia se oxida y se reduce; estos procesos reciben el nombre de **dismutación** o **desproporción**.

## 6.2. NÚMERO DE OXIDACIÓN

A cada átomo de un compuesto se le asigna un número de oxidación (N.O.), que se define como el número de electrones ganados o perdidos con respecto al átomo aislado. En su asignación se asume que en un enlace, el elemento más electronegativo retiene los electrones de enlace. Por tanto el número de oxidación no es una carga real, ya que en enlaces covalentes o parcialmente covalentes los electrones no son completamente transferidos.

En vez de ocupar las estructuras de Lewis y las electronegatividades, es más rápido determinar los números de oxidación mediante las siguientes reglas:

1. *El número de oxidación de un átomo en su forma elemental es cero.* Por ejemplo, Na, Ca, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, P<sub>4</sub> tienen N.O. igual a cero
2. *El N.O. de un ion monoatómico coincide con su carga.* Por ejemplo, Na<sup>+</sup>, S<sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> tienen N.O. igual a +1, -2 y +2, respectivamente.
3. *La suma algebraica de los números de oxidación es igual a cero en un compuesto eléctricamente neutro y es igual a la carga general para una especie iónica.* Por ejemplo, en el NH<sub>3</sub>, la suma de los N.O. es cero, mientras que en el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> es +1.
4. *El número de oxidación del H en sus compuestos es +1, excepto en los hidruros metálicos, que es -1.*
5. *El número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es -2, excepto en los peróxidos, que es -1.*
6. *El número de oxidación de los metales alcalinos en sus compuestos, es siempre +1. Para los alcalino-térreos es siempre +2.*
7. *En los halogenuros, el número de oxidación de los halógenos es siempre -1.*

*Ejemplo 1* : Para determinar el número de oxidación del azufre en el CaS, hay que tener en cuenta que es una especie neutra, por lo tanto:

$$\text{N.O.}_{\text{Ca}} + \text{N.O.}_{\text{S}} = 0$$

El calcio es un metal alcalino-térreo, por lo tanto su número de oxidación es +2, entonces:

$$+2 + X = 0$$

$$X = -2$$

*Ejemplo 2*: Para determinar el número de oxidación del azufre en el ion sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ , hay que tener en cuenta que es una especie iónica de carga 2-, por lo tanto:

$$\text{N.O.}_{\text{S}} + 4(\text{N.O.}_{\text{O}}) = -2$$

$$\text{N.O.}_{\text{S}} + 4(-2) = -2$$

$$\text{N.O.}_{\text{S}} = -2 + 8 = +6$$

De los dos ejemplos se concluye que un mismo elemento puede tener distinto número de oxidación en distintos compuestos.

Por otra parte, no se debe confundir número de oxidación con valencia. En los siguientes compuestos, el carbono tiene valencia 4, pero su número de oxidación es distinto en cada uno de ellos:  $\text{CH}_4$  (-4),  $\text{CH}_3\text{I}$  (-2),  $\text{CH}_2\text{I}_2$  (0) y  $\text{CHI}_3$  (+2).

### 6.3. AJUSTE DE ECUACIONES REDOX

El ajuste estequiométrico de reacciones redox puede lograrse a través de diversas formas. Una de ellas es el denominado **método del ion-electrón**, que se describe a continuación por ser el más utilizado.

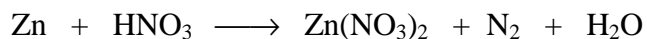
- **Método del Ion-Electrón**

La base de este método consiste en separar la reacción completa en semirreacciones que representan los cambios de oxidación y de reducción.

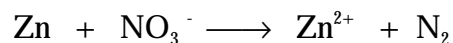
Las etapas a seguir se resumen como sigue:

1. Escribir la ecuación a ajustar, teniendo en cuenta la disociación iónica de aquellas sustancias que la experimenten

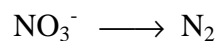
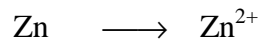
*Ejemplo*: La reacción:



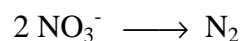
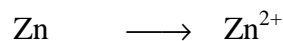
se puede expresar como:



2. Se escriben por separado ambas semirreacciones



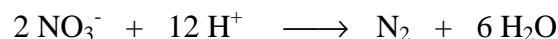
3. Se ajustan los átomos de los elementos distintos de H y O:



3.1. *Ajuste de oxígeno e hidrógeno en medio ácido.* Cuando en un miembro de la semirreacción hay un exceso de n átomos de oxígeno, se ponen en el otro miembro n moléculas de agua. Los átomos de H introducidos al agregar agua se ajustan con los iones  $\text{H}^+$  que se agregan en el miembro contrario, es decir, donde existía inicialmente un exceso de átomos de O.

3.2. *Ajuste de oxígeno e hidrógeno en medio básico.* En el miembro de la semirreacción con exceso de átomos de oxígeno se agregan tantas moléculas de agua como átomos de oxígeno en exceso haya. El excedente de O y de H se compensa agregando iones  $\text{OH}^-$  en el miembro contrario.

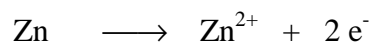
El ejemplo que se está desarrollando para ir mostrando cada uno de los pasos a seguir está en medio ácido ( $\text{HNO}_3$ ), por lo tanto:



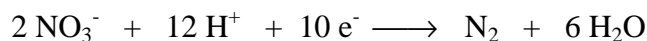
La otra semirreacción ya está ajustada en átomos.

4. *Ajuste de la carga en cada semirreacción.* Cuando la semirreacción está ajustada en átomos, se iguala la carga entre los dos miembros de la semirreacción. Para realizar esta operación se contabilizan todas las cargas en cada lado de la semirreacción y entonces se agrega electrones (cargas negativas) en el miembro que tenga exceso de cargas positivas (o déficit de cargas negativas).

En la primera semirreacción, la carga al lado izquierdo es 0 y al lado derecho es +2, por lo tanto se agregan 2 electrones al lado derecho para que la suma algebraica resulte 0, igual que al lado izquierdo:



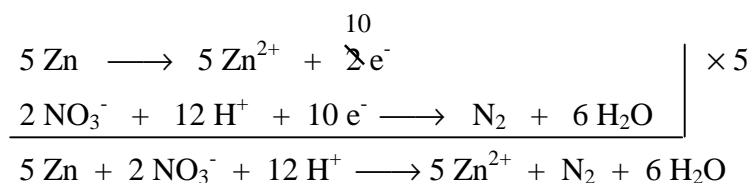
En la otra semirreacción, la carga total al lado izquierdo es +10, mientras que al lado derecho no existen especies cargadas (carga cero), por lo cual se debe agregar 10 electrones al lado izquierdo:



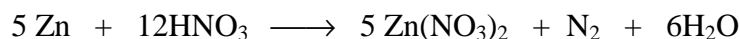
5. Se iguala el número de electrones de ambas semirreacciones. Para ello se multiplican por un factor tal que:

$$N^\circ \text{ de electrones captados} = N^\circ \text{ de electrones cedidos}$$

Para obtener la ecuación iónica ajustada, se suman ambas semirreacciones. Los electrones, que aparecen en igual número en ambos miembros, se eliminan.



6. Los coeficientes de las especies se trasladan a la ecuación original:



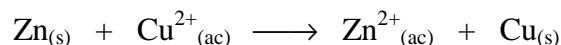
7. Obsérvese que, debido a los  $12 \text{H}^+$ , se puso un coeficiente 12 al  $\text{HNO}_3$ , aunque en la semirreacción de reducción aparecían sólo  $2 \text{NO}_3^-$ . En la semirreacción sólo aparecen aquellos iones nitrato que se reducen para convertirse en  $\text{N}_2$ , pero habrá otros 10 iones nitrato necesarios para compensar los nitratos que aparecen formando la sal de zinc.
8. Al final se debe verificar que todos los átomos quedaron igualados en número. Algunas veces es necesario igualar por tanteo alguna especie que aparece en la ecuación global, pero que no interviene directamente en el proceso redox.

#### 6.4. PILAS

Las pilas voltaicas (o galvánicas) son células electroquímicas en las que tiene lugar espontáneamente un proceso de oxidación-reducción que produce energía eléctrica.

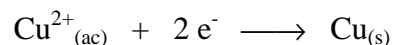
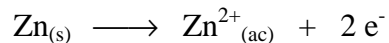
Para que se produzca un flujo de electrones es necesario separar físicamente las dos semirreacciones del proceso.

Una de estas reacciones ocurre al introducir la lámina de Zn en una disolución que contiene iones cúpricos (por ejemplo sulfato cúprico, de color azul) Se observa que la disolución se decolora y, simultáneamente, cobre metálico se deposita sobre la lámina. Por otra parte, analizando el contenido de la disolución se detecta la presencia de iones  $\text{Zn}^{2+}$ . Todo ello pone de manifiesto que ha tenido lugar espontáneamente la siguiente reacción redox:



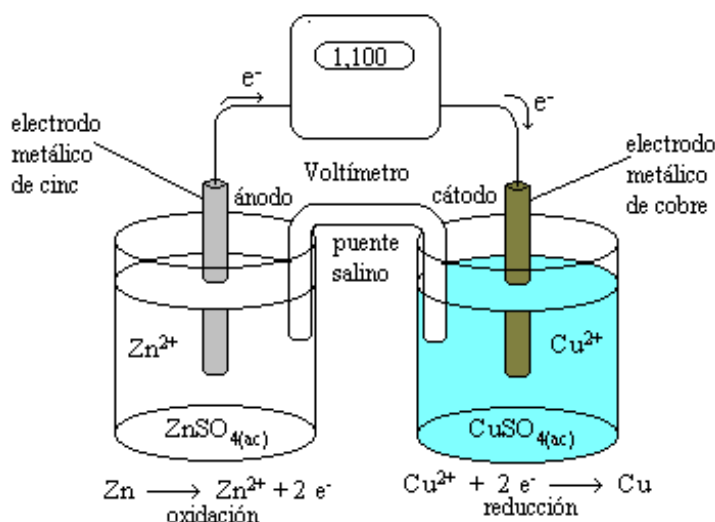
Esta reacción, en la que está basada la pila de Daniell, se produce por una mayor tendencia de los iones  $\text{Zn}^{2+}$  a estar en disolución que los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . Cada ion  $\text{Zn}^{2+}$  que se

disuelve deja libres dos electrones en la lámina que son captados por un ion  $\text{Cu}^{2+}$  de la disolución, reduciéndose a Cu metálico. Los iones sulfato quedan como “espectadores” del proceso. Para que se produzca una corriente continua es necesario que los electrones pasen por un circuito eléctrico externo, lo que ocurre cuando se separan las dos semirreacciones en diferentes compartimientos:



De esta forma, los electrones liberados en la reacción de oxidación del Zn pasan por un conductor para reducir al ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

La separación de ambos procesos puede realizarse utilizando un tabique poroso, o utilizando dos recipientes unidos por un **punto salino** (ver Fig. 6.2)



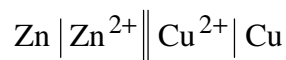
**Fig.6.2.** El potencial normal de la pila Zn/Cu es 1,10 V.

Un puente salino es un tubo en forma de U que contiene una disolución concentrada de electrolito inerte respecto al proceso redox (por ejemplo, KCl). El puente salino cumple 3 funciones: permite el contacto eléctrico entre las disoluciones, impide que se mezclen y mantiene la neutralidad eléctrica en cada semipila.

A medida que transcurre el proceso, la lámina de zinc se va disolviendo y perdiendo peso, mientras que lo gana la de cobre al depositarse cobre metálico sobre ella. En las disoluciones, la concentración de iones  $\text{Zn}^{2+}$ , va aumentando, mientras que la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$  va disminuyendo. Al cabo de cierto tiempo la pila se agota.

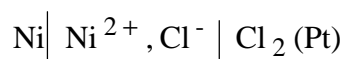
Se debe tener cuidado respecto a los signos de los electrodos de la celda voltaica. Los electrones se liberan en el ánodo y fluyen fuera de él. Como los electrones tienen carga negativa, se otorga al **ánodo un signo negativo**. Por el contrario, los electrones fluyen desde el cátodo a la solución. De esta manera se da un **signo positivo al cátodo**, porque atrae a los electrones negativos.

La pila descrita se representa mediante la notación:



A la izquierda se coloca el electrodo negativo (ánodo), donde se produce la oxidación. A la derecha, la semipila que contiene el electrodo positivo (cátodo), donde tiene lugar la reducción. Los electrodos pasan del ánodo al cátodo, a través del conductor.

La barra vertical  $\mid$  representa el contacto del electrodo con su disolución y la doble barra  $\parallel$  representa la comunicación líquida entre las disoluciones de las dos semipilas. Si no existe separación física de las disoluciones, las semirreacciones se separan con una coma, por ejemplo:



Aquí la pila está constituida por un electrodo de níquel sólido y un electrodo de cloro gaseoso, que consta de un tubo de vidrio con un soporte sólido, generalmente de platino, donde tiene lugar la transferencia de electrones.

## 6.5. POTENCIAL NORMAL DE ELECTRODO

La diferencia de potencial entre los electrodos de una pila,  $E_{\text{pila}}$ , en circuito abierto se denomina **fuerza electromotriz** (fem) o potencial de celda y se expresa en voltios (V) en el sistema internacional de unidades.

La fuerza electromotriz de una pila depende de las sustancias que intervienen en las reacciones de los electrodos y de las concentraciones de las mismas. Si la concentración de las disoluciones es 1 M y la temperatura 25°C, la fem medida se denomina **fem normal o estándar** y se designa como  $E_{\text{pila}}^{\circ}$  (comúnmente  $E^{\circ}$ ).

A efectos prácticos, la fem de una pila puede considerarse como la suma de dos potenciales denominados **potenciales de electrodo**. Los potenciales de electrodo no se pueden medir en forma absoluta, se miden en relación a otro que se toma como referencia y por tanto, son potenciales relativos.

Para construir la escala de potenciales relativos se toma como electrodo de referencia el electrodo normal de hidrógeno. A este electrodo se asigna un potencial de 0 voltios.

El **electrodo normal de hidrógeno** (ENH) es un electrodo de gas que tiene como soporte una lámina de platino en contacto con  $\text{H}_2$  gaseoso a la presión de 1 atm y sumergido en una disolución 1 M de iones  $\text{H}^{+}$ .

Según actúe como ánodo o como cátodo, las reacciones que se producen son:

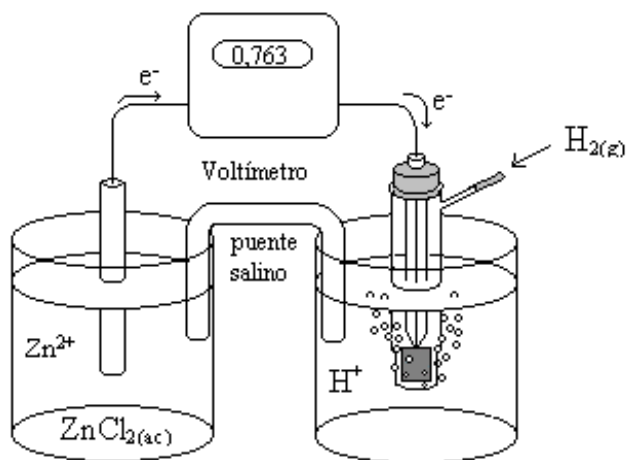


Para determinar el potencial relativo de un determinado electrodo, se debe conocer la fem de la pila formada por dicho electrodo y el electrodo normal de hidrógeno, de donde se

deduce el valor numérico. Además, hay que saber si el electrodo actúa como ánodo o como cátodo de la pila, de donde se deduce el signo del potencial del electrodo.

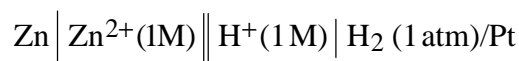
Un electrodo sumergido en una disolución 1 M de sus iones se denomina **electrodo normal** y su potencial respecto al potencial normal del ENH, **potencial normal o estándar**.

*Ejemplo:* Para determinar el potencial normal del electrodo normal de Zn se construye la pila de la fig.6.3.

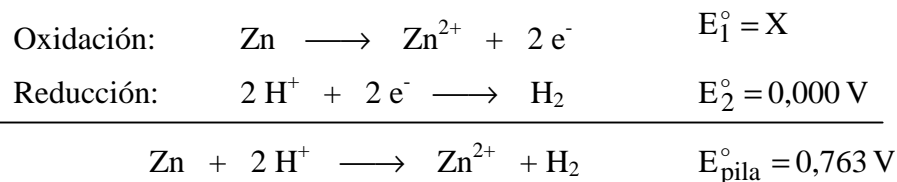


**Figura 6.3.** Pila de electrodos de Zn e H<sub>2</sub>

De forma abreviada se representa por:



La fem de esta pila es  $E_{\text{pila}}^{\circ} = 0,763\text{ V}$ . Las semirreacciones de la pila son:



$$E_{\text{pila}}^{\circ} = E_1^{\circ} + E_2^{\circ}$$

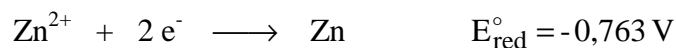
$$0,763\text{ V} = X + 0,000\text{ V}$$

de donde

$$X = E_1^{\circ} = 0,763\text{ V}$$

$E_1^\circ$  es el potencial normal de oxidación del electrodo de Zn.

El potencial normal de reducción del electrodo de Zn será el de la reacción inversa, y por tanto, cambia el signo:



Para expresar el potencial de reducción de un electrodo se escriben las especies oxidada y reducida del proceso como subíndice de  $E^\circ$ :

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,763 \text{ V}$$

Los potenciales estándar para otras semirreacciones se pueden establecer a partir de otras fem en forma semejante y los datos quedan recogidos en Tablas (ver Apéndice E) donde figuran como potenciales de reducción normales o estándar.

Estas tablas de potenciales, también llamadas series electromotrices nos indican el valor del potencial de una reducción, así como las formas oxidada y reducida de una especie. En dichas tablas se puede observar que una misma especie puede reducirse a formas distintas y con potenciales diferentes, que dependen del pH del medio.

## 6.6. CÁLCULO DE LA FEM DE UNA PILA

En la tabla de potenciales de reducción se observa que los valores de potencial estándar,  $E^\circ$ , varían entre +2,97 V para el par  $\text{F}_2/\text{F}^-$  y -3,05 V para el par  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

*Cuanto más positivo sea el valor de  $E^\circ$  para una semirreacción, mayor es la tendencia a que la reacción ocurra como está escrita.*

Un potencial de reducción negativo indica que la especie es más difícil de reducir que el  $\text{H}^+_{(\text{ac})}$ .

De esta forma se deduce que el  $\text{F}_2$  es la especie que se reduce con mayor facilidad, en consecuencia es el agente oxidante más fuerte de la lista.

Por otra parte el ion  $\text{Li}^+$  es el más difícil de reducir y por consiguiente es el agente oxidante más pobre. A su vez el Li es el agente reductor más fuerte y el ion  $\text{F}^-$  es el agente reductor más débil.

Teniendo en cuenta que las reacciones redox se consideran como la suma de dos semirreacciones, entonces la fem de la celda es la suma de los potenciales de dos semiceldas.

El potencial de semicelda debido a la pérdida de electrones en el **ánodo**, se llama **potencial de oxidación** ( $E^\circ_{\text{ox}}$ ) y el potencial debido a la ganancia de electrones en el **cátodo** se llama **potencial de reducción** ( $E^\circ_{\text{red}}$ )

Por lo tanto

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{ox}}^{\circ} + E_{\text{red}}^{\circ}$$

## 6.7. ENERGÍA LIBRE Y FUERZA ELECTROMOTRIZ

La energía libre de Gibbs (G) es una función de estado que permite predecir la espontaneidad de una reacción.

Para cualquier proceso químico, la relación general entre el cambio de energía libre bajo condiciones estándar,  $\Delta G^{\circ}$ , y el cambio de energía libre bajo cualquier condición,  $\Delta G$ , está dado por:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2,303 RT \log Q$$

donde R es la constante de la ecuación de gas ideal, 8,314 J/(mol K); T es la temperatura absoluta y Q es el cociente de las concentraciones de productos y reactantes de la reacción.

Dado que la fem de una celda indica si una reacción es espontánea, existe una relación entre la fem de una celda, E y el cambio de energía libre,  $\Delta G$  de una reacción:

$$\Delta G = -n F E$$

donde n es el número de electrones transferidos en la reacción y F es la constante de Faraday

## 6.8. EFECTO DE LAS CONCENTRACIONES EN LOS POTENCIALES DE ELECTRODO. ECUACIÓN DE NERNST

En la práctica, las celdas voltaicas no siempre se pueden operar en condiciones de estado estándar.

Para calcular la fem generada en condiciones no estándar, se hace la siguiente deducción, partiendo de

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2,303 RT \log Q$$

reemplazando  $\Delta G$  por  $-n F E$ , se obtiene:

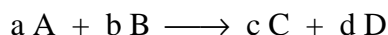
$$-n F E = -n F E^{\circ} + 2,303 RT \log Q$$

resolviendo para E, da:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log Q$$

Esta relación se conoce como la ecuación de Nernst

Q es similar a la expresión de la constante de equilibrio, pero con las concentraciones que tenga la pila que, generalmente son distintas de las de equilibrio. Si la reacción de la pila viene dada por:



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación de Nernst, a 25°C:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

La ecuación de Nernst se puede aplicar a una reacción redox completa, siendo  $E^{\circ}$  la fem normal de la pila, o bien a un electrodo aislado, siendo entonces  $E^{\circ}$  su potencial normal de reducción.

## 6.9. RELACIÓN ENTRE FEM Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Cuando la reacción de la pila alcanza el estado de equilibrio, ésta deja de funcionar y no puede proporcionar energía eléctrica al no haber transferencia de electrones. En este caso, la fem de la pila es cero y el coeficiente Q es igual a la constante de equilibrio, K. Por lo tanto la ecuación de Nernst se expresa como:

$$0 = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log K$$

reordenando

$$\log K = \frac{n E^{\circ}}{0,059}$$

o bien  $\log K = 16,92 n E^{\circ}$

Esta expresión se puede aplicar al cálculo de constantes de equilibrio a partir de potenciales normales.

## 6.10. PESO EQUIVALENTE DE OXIDANTES Y REDUCTORES

El peso (o masa) equivalente de una sustancia que interviene en un proceso redox como oxidante o como reductor es la masa molar (atómica o molecular) dividida por el número de electrones perdidos o ganados por cada mol de sustancia

$$\text{P.Eq} = \frac{M}{n^\circ \text{ electrones}}$$

*Ejemplo* : El peso equivalente para el  $\text{H}_2\text{S}$  cuando actúa como reductor oxidándose a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se calcula de la forma siguiente:

Primero se escribe la ecuación de oxidación:



donde se puede observar que el número de electrones cedidos es 8, por lo tanto el peso equivalente del  $\text{H}_2\text{S}$  es:

$$\text{P.Eq}_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{34}{8} = 4,25 \text{ g/eq}$$

## Valoraciones en Procesos Redox

En las determinaciones volumétricas basadas en procesos redox se cumple que:

$$N^\circ \text{ equivalentes de oxidante} = N^\circ \text{ equivalentes de reductor}$$

$$V_{\text{ox}} \times N_{\text{ox}} = V_{\text{red}} \times N_{\text{red}}$$

## 6.11. ELECTRÓLISIS

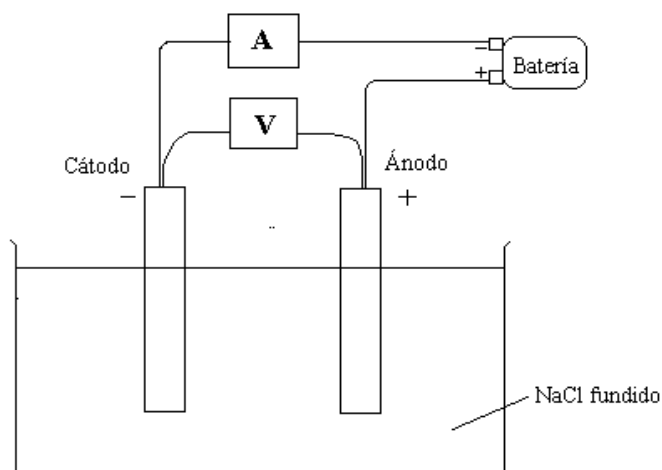
Hay reacciones redox que sólo tienen lugar si se les suministra energía por medio de una corriente eléctrica aplicada desde el exterior. Este proceso recibe el nombre general de electrólisis, que significa separación por electricidad.

La electrólisis se realiza en las celdas electrolíticas, que son unos depósitos que contienen el electrolito disuelto o fundido y dos electrodos. Los electrolitos disueltos o fundidos conducen la corriente eléctrica por medio de los iones positivos y negativos, al mismo tiempo que se produce algún cambio químico en los electrodos.

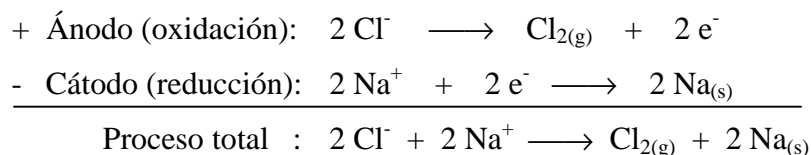
En cada electrodo de una celda electrolítica se produce una de las semirreacciones del proceso redox:

- en el **ánodo** o electrodo positivo se descargan los aniones. Se produce la **oxidación**.
- en el **cátodo** o electrodo negativo se descargan los cationes. Se produce la **reducción**.

Por ejemplo, en la electrólisis del NaCl fundido (ver figura 6.1) cuando pasa la corriente eléctrica se producen las siguientes semirreacciones en los electrodos:



**Figura 6.1.** Electrólisis del NaCl fundido. V = Voltímetro. A = amperímetro. Los electrones migran del polo negativo hacia el polo positivo



Este no es un proceso espontáneo, excepto a temperaturas superiores a 1.074 K. La energía suministrada por la corriente eléctrica es la que produce el proceso.

## 6.12. LEYES DE FARADAY

La cantidad de sustancia depositada o desprendida en cada electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa la celda.

Para una cantidad de electricidad dada, las masas de las diferentes sustancias liberadas son directamente proporcionales a los pesos equivalentes redox de las mismas.

La cantidad de electricidad necesaria para liberar una masa en gramos igual al peso equivalente redox (equivalente-gramo) de cualquier sustancia es 1 Faraday. Esto es

evidente si se tiene en cuenta que para liberar 1 equivalente-g (mol/n° de cargas) se necesita 1 mol de electrones, es decir:

$$1 F = N_A \text{ cargas de electrones} = 6,023 \times 10^{23} e^- \times 1,602 \times 10^{-19} \text{ C/e}^- = 96.487 \text{ C} \cong 96.500 \text{ C}$$

De las leyes de Faraday se deduce la relación existente entre la masa de un elemento depositado en un electrodo y la cantidad de electricidad que ha pasado por el circuito.

$$\frac{\text{masa depositada}}{\text{equivalente gramo}} = \frac{\text{número de Coulombs}}{96.500 \text{ C/Eq - g}} = \frac{I \times t}{96.500 \text{ C/Eq - g}}$$

de donde :

$$m = \frac{\text{Eq - g} \times I \times t}{96.500}$$

siendo

m = masa de sustancia depositada

I = la intensidad de la corriente expresada en Ampere

t = tiempo en segundos durante el cual circula dicha intensidad

Eq-g= el peso equivalente en gramos de la sustancia depositada.