

Electroquímica

Celdas galvánicas: Son dispositivos que permiten generar corriente eléctrica por medio de una reacción redox que ocurre en forma espontánea.

Una celda galvánica típica es la llamada “Pila de Daniell”:

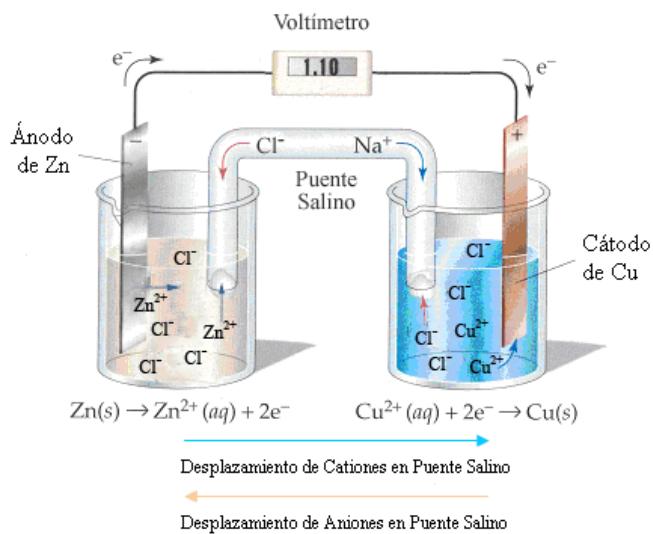


Fig. 1: Celda de Daniell

Las reacciones que ocurren en cada electrodo son las siguientes:



En el ánodo se producen los electrones, por eso es negativo, en el caso de las celdas galvánicas. En las celdas electrolíticas, como el proceso que ocurre es el inverso, el ánodo es positivo.

La oxidación, en cambio, ocurre **SIEMPRE, SIEMPRE**, en el ánodo, no importa si la celda es electrolítica o galvánica.

Al ocurrir ambas semireacciones, el electrolito del ánodo se va haciendo más positivo, porque el Zn, sólido deja dos electrones en el electrodo y pasa a la solución como Zn^{2+} . Por su parte el electrolito del cátodo se va haciendo más negativo, porque el Cu^{2+} , que estaba en solución, capta un par de electrones del electrodo y se deposita como Cu^0 .

sólido sobre él, por lo tanto estamos sacando carga positiva de una solución que estaba inicialmente neutra. Para mantener la neutralidad de ambas soluciones se coloca entre ambos vasos un puente salino, que permite el paso de iones de un vaso a otro. Si sacamos el puente salino el flujo de electrones se detiene debido a la acumulación de cargas que se produce en torno a los electrodos.

Como puede verse en la Figura 1 los iones del puente salino, constituido por nitrato de sodio migran para mantener la neutralidad de ambas soluciones y también lo hacen los iones de ambos electrodos. La información dada respecto a esto en los diferentes libros es confusa, porque no todos coinciden, algunos indican que migran sólo los iones del puente salino, otros que migran sólo los iones correspondientes de ambas soluciones y otros que migran todos. Para dilucidar esta controversia se determinó experimentalmente, utilizando espectroscopía de absorción atómica, que iones estaban presentes en cada solución antes de iniciar la reacción y que iones había después de un tiempo de hacer funcionar la pila y se determinó que efectivamente todos los iones que permitían mantener la neutralidad de ambas soluciones migraban a través del puente salino.

Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)

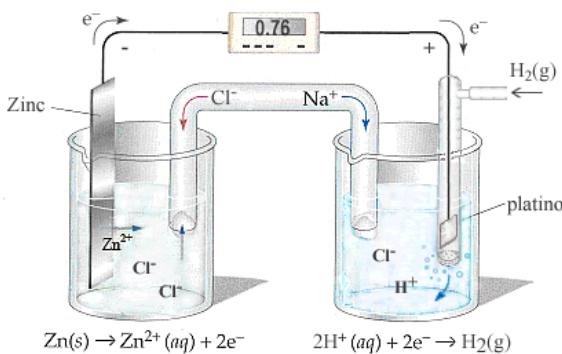


Fig. 2: Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH)

El EEH es el electrodo que se encuentra a la derecha y consiste en un tubo de vidrio al cual se le hace llegar hidrógeno gaseoso a la presión de 1,00 atm, este sale por una placa porosa que se encuentra en la parte inferior del tubo. En su interior contiene una placa de Platino (platinado) que está conectada al circuito externo. El platino platinado consiste en una placa metálica de platino sobre la cual se ha depositado platino finamente dividido, con el objeto de aumentar la superficie de contacto entre el platino metálico y el hidrógeno. Este electrodo se encuentra sumergido en una solución 1,00 M de H^+ .

Las Condiciones Estándar corresponden a una presión de 1,00 atm para los gases, una concentración de 1,00 M para las soluciones y una temperatura de 25°C.

Como es imposible medir el potencial de una sola semireacción, ya que para que una especie se oxide tiene que haber otra especie que se reduzca y viceversa, se utiliza el EEH como patrón y se le asigna arbitrariamente un potencial de reducción estándar igual a 0,00V y se miden todas la otras semireacciones utilizándolo como patrón.

Como la tendencia a reducirse del Zn es menor que la del H, el Zn se oxida y el hidrógeno se reduce:



Si, en vez de Zn ponemos Cu en la otra celda, como éste tiene más tendencia a reducirse que el H⁺, el Cu²⁺ se reduce a Cu⁰ y el H₂ se oxida a H⁺.

Las especies que tienen menor tendencia a reducirse que el hidrógeno presentan un potencial estándar de **reducción negativo** y las especies que tienen mayor tendencia a reducirse que el hidrógeno presentan un potencial estándar de **reducción positivo**.

Así, los potenciales de las siguientes semiecuaciones son:



Considerando los potenciales anteriores si se hace una pila con ambas especies el Cu²⁺ se reduce y el Zn⁰ se oxida.

Por lo tanto cuando se tiene dos especies y se desea saber cuál se oxida y cuál se reduce se buscan los potenciales estándar de reducción y la especie que tenga el **E° más positivo (o menos negativo) se va a reducir y la que tenga el E° más negativo (o menos positivo) se va a oxidar.**

Características de los potenciales estándar de reducción (PER)

- 1.- El PER nos indica la tendencia a reducirse que tiene una especie determinada, entre **más positivo mayor tendencia a reducirse** y entre **más negativo mayor** es la tendencia que tiene, la especie de la derecha de la semireacción, **a oxidarse**.
- 2.- **Entre más positivo es el PER, mejor agente oxidante** es la especie que se encuentra a la izquierda, en la lista de potenciales estándar de reducción y entre **más negativo es el PER mejor agente reductor** es la especie que se encuentra a la derecha en la ecuación de reducción.
- 3.- Si se invierte la semiecuación el potencial sigue siendo el mismo y con igual signo.
- 4.- Los potenciales de electrodo son propiedades intensivas, esto es, no dependen de la cantidad de sustancia, por lo tanto cuando una semiecuación se multiplica por algún factor, para igualar los electrones, **el potencial no varía**.

Pilas: Una pila es un par redox, es decir una especie que se oxida y otra que se reduce. A la reacción global del par redox se le llama reacción de la pila y al potencial correspondiente, potencial de la pila, el cuál siempre debe ser positivo, para que la pila funcione como tal, es decir, que produzca corriente eléctrica en forma espontánea.

Para determinar el potencial de la pila se utiliza la ecuación:

$$\Delta E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

Diagrama de Celdas:

Con el objeto de no tener que dibujar una celda cada vez que queramos referirnos a una de ellas se utiliza el diagrama de celda que se escribe de la siguiente manera:

ÁNODO

CÁTODO

Electrodo negativo(s)/especie oxidada (ac) // especie oxidada (ac)/electrodo positivo (s)

La barra / indica separación de fase y la doble barra, // corresponde al puente salino, en los extremos siempre debe ir un electrodo sólido que sirve para captar o ceder electrones, los que son transportados, desde un electrodo al otro, por un cable eléctrico. Para el ejemplo anterior quedaría:



En este caso las concentraciones son 1M porque están en condiciones estándar. Para acordarnos como es el diagrama de la pila, podemos considerar que cuando funciona la pila el Zn pasa a Zn^{2+} y el Cu^{2+} pasa a Cu(s), es decir la reacción ocurre de izquierda a derecha, primero la oxidación (ánodo) y después la reducción (cátodo).

Ejercicio 1:

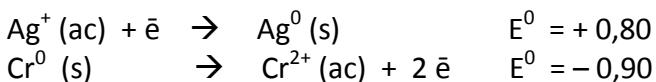
Dados los siguientes potenciales estándar de reducción:

Pb^{2+}	$+ 2 \bar{e}$	\rightarrow	Pb (s)	$E^0 = -0,13$
Fe^{2+}	$+ 2 \bar{e}$	\rightarrow	Fe (s)	$E^0 = -0,44$
Ag^+	$+ \bar{e}$	\rightarrow	Ag (s)	$E^0 = +0,80$
Cr^{2+}	$+ 2 \bar{e}$	\rightarrow	Cr (s)	$E^0 = -0,90$
Cu^{2+}	$+ 2 \bar{e}$	\rightarrow	Cu (s)	$E^0 = +0,34$

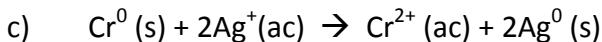
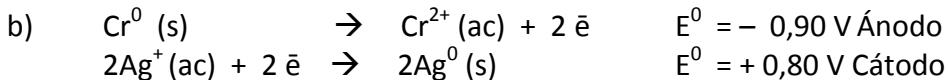
- ¿Escriba las semiecuaciones de la mejor pila que puede formar?
- ¿Cuál sería el ánodo y el cátodo?
- ¿Cuál es la reacción de la pila?
- ¿Cuál es el ΔE° de la pila?
- ¿Cuál es el flujo de los electrones?
- ¿Cuál es el diagrama resumido de la pila?

Resolución:

a) La mejor pila será aquella que tenga una mayor diferencia de potencial. Elegimos entonces las semiecuaciones que tengan el potencial de reducción más positivo (para que se reduzca) y el más negativo (para que se oxide):



La primera ecuación hay que multiplicarla por 2 para igualar los electrones, pero el E° no se multiplica, porque no depende del Nº de moles debido a que el E es una propiedad intensiva.

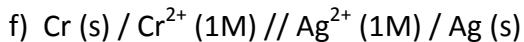


$$\text{d)} \quad \Delta E^{\circ} = E^{\circ} \text{ Cátodo} - E^{\circ} \text{ Ánodo} = 0,80 \text{ V} - (-0,90 \text{ V}) = 1,70 \text{ V}$$

e) Los electrones, como podemos ver en las ecuaciones anteriores, se forman en el ánodo y migran al cátodo donde son consumidos por la especie que se reduce. Para que en el cátodo pueda ocurrir la reducción primero debe haber una especie que se oxide, para que libere los electrones.

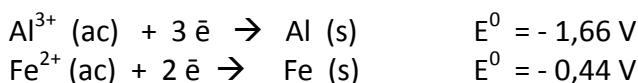
Primero se pone un electrodo sólido que se oxide, o si la oxidación se produce en fase acuosa, hay que poner un electrodo inerte, que no reaccione, como platino o carbono, a continuación, el producto de la oxidación del electrodo (o la especie reducida(ac) y oxidada(ac), separadas por una coma), luego el puente salino, la especie oxidada del otro electrodo (o la especie oxidada(ac) y reducida(ac), si la reducción ocurre en fase acuosa) y por último el otro electrodo metálico, que puede corresponder al producto de la reducción de la especie oxidada del cátodo, o si la reducción ocurrió en solución acuosa, a un electrodo inerte.

En resumen, primero la oxidación y después la reducción, separadas por un puente salino.



Ejercicio 2:

Considerando los siguientes potenciales estándar de reducción determine qué especie se oxida y cuál se reduce:



Solución:

Para que la reacción sea espontánea el **ΔEº debe ser positivo**, por lo tanto, el más negativo será el ánodo y el menos negativo será el cátodo:

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ} \text{ Cátodo} - E^{\circ} \text{ Ánodo} = -0,44 - (-1,66) = 1,22 \text{ V}$$

Ejercicio 3:

Dados los siguientes potenciales estándar de reducción:



Determine: a) ¿Cuál es el potencial estándar de la siguiente ecuación?



b) ¿Cuál es el oxidante más fuerte? y c) ¿Cuál es el reductor más fuerte?

d) ¿Cuál será la mejor pila?

Resolución: a) $E^{\circ} = 0,34$ ya que el E° no depende del N° de moles, sino de las especies involucradas.

b) Cu²⁺ porque se reduce espontáneamente

c) Zn⁰ porque se oxida con mayor facilidad que el Ni⁰, que también se oxida espontáneamente.

d) La pila Cu^{2+/Cu} (0,34 V); Zn^{2+/Zn} (-0,76 V) porque tiene una mayor diferencia de potencial.

Ejercicio 4:

Dada la siguiente tabla de potenciales estándar de reducción:

Pb^{2+} (ac) + 2 ē → Pb (s)	$E^{\circ} = -0,13 \text{ V}$
Fe^{2+} (ac) + 2 ē → Fe (s)	$E^{\circ} = -0,44 \text{ V}$
Ag^+ (ac) + ē → Ag (s)	$E^{\circ} = +0,80 \text{ V}$
Cr^{2+} (ac) + 2 ē → Cr (s)	$E^{\circ} = -0,90 \text{ V}$
Cu^{2+} (ac) + 2 ē → Cu (s)	$E^{\circ} = +0,34 \text{ V}$
Mg^{2+} (ac) + 2 ē → Mg (s)	$E^{\circ} = -2,37 \text{ V}$
Ni^{2+} (ac) + 2 ē → Ni (s)	$E^{\circ} = -0,26 \text{ V}$

Indique ¿Cuál es el mejor oxidante? y ¿Cuál es el mejor reductor?

Solución:

El mejor oxidante es el que se reduce con mayor facilidad, o, lo que es lo mismo, el que tenga el potencial de reducción más positivo: Cr^{3+}

El mejor reductor es el que se oxida con mayor facilidad. Para encontrarlo buscamos la especie que tenga el potencial de reducción más negativo, que nos indica que la reacción espontánea es la inversa de la que está escrita, por lo tanto elegimos al Mg (s) que se va a oxidar a Mg^{2+} con mayor facilidad que el resto de las especies presentes.

Espontaneidad de reacciones electroquímica: El criterio de espontaneidad en Termodinámica es ΔG , Energía Libre de Gibbs, que está relacionado con el ΔE de la pila mediante la siguiente ecuación:

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

En donde ΔG se expresa en J, n corresponde a los moles de electrones transferidos, F a la constante de Faraday que corresponde a la carga contenida en un mol de electrones y ΔE , al voltaje de la pila en Volts. **El proceso es espontáneo si ΔG es negativo.**

En base a la relación anterior vemos que, si la diferencia de potencial de la pila es positivo, ΔG será negativo. Por consiguiente, es equivalente utilizar un criterio u otro.

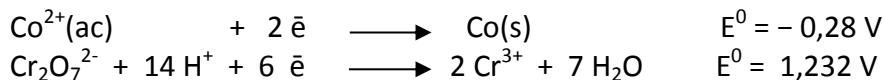
Si bien el criterio anterior puede ser utilizado para predecir si una reacción ocurrirá o no, nada nos indica sobre la velocidad con que la reacción se llevará a cabo.

Ejemplo 5: Determine si la siguiente ecuación redox es espontánea tal cual está escrita:



Resolución:

En esta ecuación el cromo pasa de +6 a +3, por lo tanto se está reduciendo (Cátodo) y el cobalto pasa de 0 a 2⁺ se está oxidando (Ánodo).



$$\Delta E^0 = E^0 \text{ Cátodo} - E^0 \text{ Ánodo} = 1,232 - (-0,28) = 1,51 \text{ V}$$

Positivo, por lo tanto la ecuación es espontánea tal cual está escrita

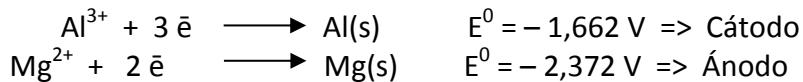
Ejemplo 6:

Calcule el ΔE^0 de la siguiente reacción a 25°C:



Resolución:

Las semiecuaciones correspondientes y sus potenciales estándar (sacados de la Tabla de Potenciales Estándar de Reducción) son:



Debido a que ambos potenciales son negativos, se oxida el más negativo de manera que al sacar el ΔE^0 de la pila se obtenga un valor positivo para que la celda galvánica pueda funcionar como tal.

Utilizando la ecuación: $\Delta E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}}$ queda:

$$\Delta E^0_{\text{celda}} = -1,662 \text{ V} - (-2,372 \text{ V}) = 0,710 \text{ V}$$

Que la pila tenga una diferencia de potencial positiva indica que la reacción global, tal cual como está escrita, ocurre en forma espontánea.

Celdas electrolíticas: Una celda electrolítica está constituida por una cuba electrolítica, que es el recipiente, donde se pone el electrolito que se desea electrolizar, (el cual puede ser una solución acuosa o un compuesto iónico fundido) un ánodo, que es donde SIEMPRE se produce la oxidación, un cátodo que es donde SIEMPRE se produce la reducción y una fuente de corriente continua, para aplicar una diferencia de potencial al electrolito y hacer que una reacción, que no ocurre espontáneamente, ocurra.

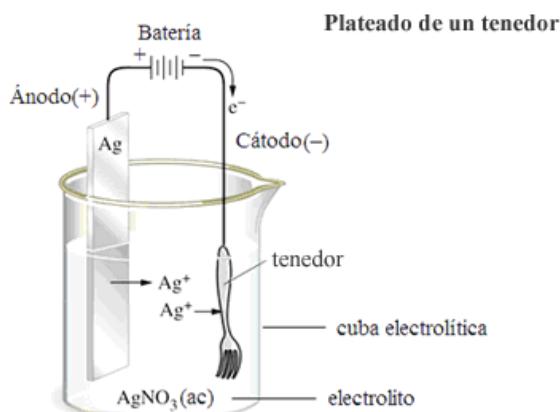


Fig. 3: Plateado de un tenedor

Electrólisis del cloruro de sodio

a) Fundido

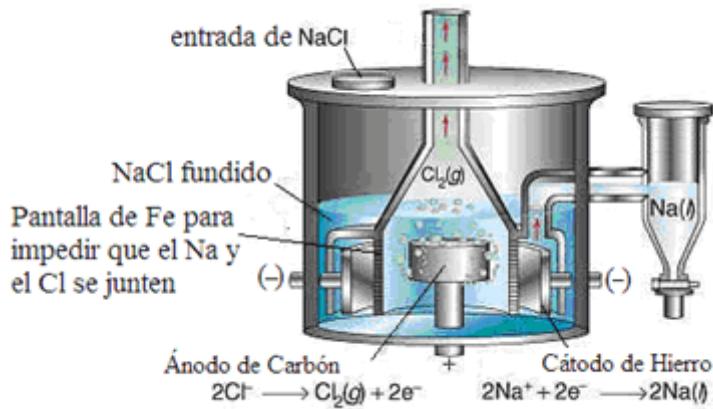
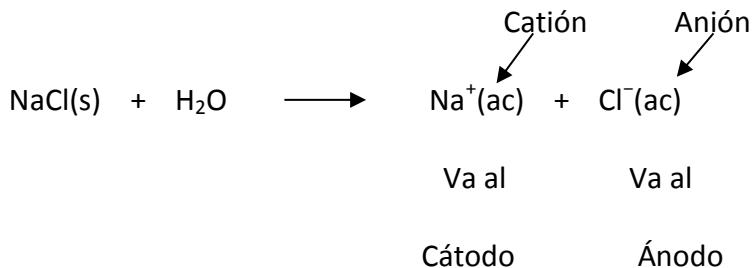


Fig. 4: Celda de Downs

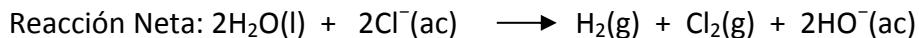
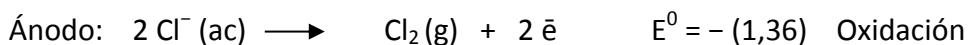
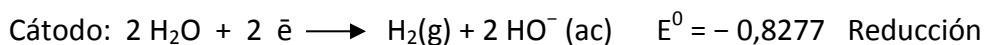
Para obtener sodio por electrólisis de NaCl , éste debe estar fundido y en ausencia de agua, porque si se hace la electrólisis de una solución acuosa de NaCl , se obtiene H_2 en el cátodo

(porque el agua se reduce con mayor facilidad que el Na, debido a que tiene un potencial de reducción menos negativo).

b) En Solución Acuosa



Como se necesita un potencial > que 2,71 V para reducir al Na y sólo > 0,828 para reducir el agua lo que ocurre es esto último:



De acuerdo a las ecuaciones anteriores al aplicar un potencial mayor que 2,19 V se obtendrá hidrógeno en el cátodo, cloro, en el ánodo y una solución acuosa de NaOH en el cátodo (ya que el Na^+ migró al cátodo y la reducción del agua produjo iones HO^-)

¿Por qué se produce Cl_2 en el ánodo si el potencial de oxidación del agua, para dar oxígeno es menor que 1,36, como vimos en la página anterior?

La razón es que, para que estas reacciones ocurran, se debe aplicar un sobrevoltaje, que corresponde a la diferencia entre el potencial de electrodo y el voltaje real necesario para que la reacción ocurra, y, en este caso el sobrevoltaje que hay que aplicar para obtener O_2 en el ánodo es muy grande y por eso se obtiene Cl_2 .

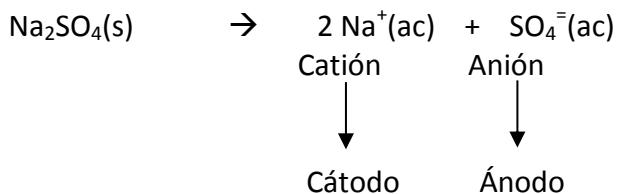
Este proceso resulta muy económico porque se realiza a temperatura ambiente, debido a esto, es el método más utilizado para producir Cl_2 , H_2 y NaOH.

Electrolisis de sulfato de sodio acuoso:

Como el sulfato de sodio es una sal soluble, al disolverla en agua ioniza completamente y al aplicarle una diferencia de potencial el anión migrará al ánodo, que es positivo en la electrólisis, y el catión migrará al cátodo, que es negativo:



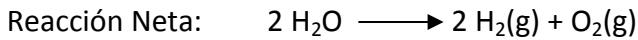
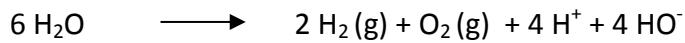
Química



Los cationes y los aniones reciben esos nombres, porque migran hacia el cátodo y hacia el ánodo, respectivamente, en una electrólisis, por lo tanto, el cátodo es negativo y el ánodo es positivo, ya que polos opuestos se atraen.

En este caso, ninguno de estos iones experimenta reacción en los electrodos, porque como están en solución acuosa, el agua se reduce en el cátodo, (porque su potencial de reducción es menos negativo que el del Na^+) y el agua se oxida en el ánodo, (porque su potencial de oxidación es menos negativo que el del ion sulfato)

Las reacciones que ocurren son las siguientes:



La solución se hace básica en torno al cátodo y ácida en torno al ánodo.

Refinación del cobre:

El cobre crudo, que se obtiene normalmente por métodos pirometalúrgicos, no es apropiado para utilizarse en aplicaciones eléctricas, porque las impurezas reducen considerablemente la conductividad del metal.

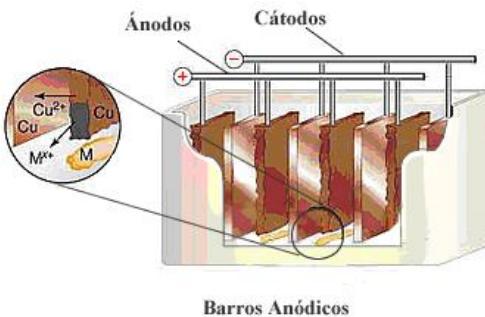


Fig. 5: Purificación o refinamiento de cobre

Grandes planchas de cobre crudo sirven como ánodos, en tanto que los cátodos son láminas delgadas de cobre puro. El electrólito es una solución ácida de sulfato de cobre (II). La aplicación de un voltaje adecuado a los electrodos produce la oxidación del cobre del ánodo y la reducción del Cu²⁺ para formar cobre metálico en el cátodo. Este proceso es factible porque el Cu se oxida y se reduce con mayor facilidad que el agua.

Las impurezas del ánodo de cobre incluyen Pb, Zn, As, Se, Ni, Te y varios metales preciosos como oro y plata. Las impurezas metálicas más activas que el cobre, se oxidan fácilmente en el ánodo, pero no se depositan. En cambio los metales menos activos no se oxidan en el ánodo, sino que se acumulan debajo del ánodo y reciben el nombre de barros anódicos, los que se tratan posteriormente para recuperar los metales preciosos.

Responsables académicos

Comité Editorial PAIEP y Lilian Bouyssières Mac-Leod.

Referencias y fuentes utilizadas

Balocchi, E.; Boyssières, L.; Martínez, M.; Melo, M.; Ribot, G.; Rodríguez, H.; Schifferli, R.; Soto, H. (2002). "Curso de Química General". (7a. ed.). Chile: Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología