

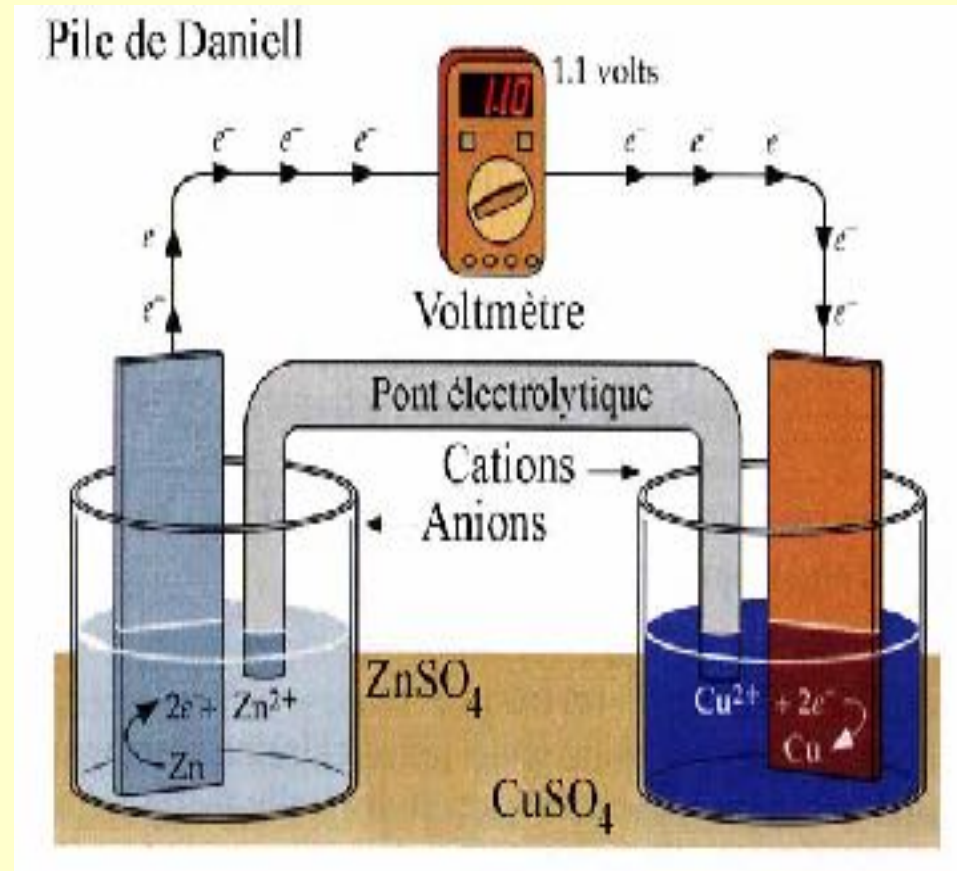
PILAS Y ELECTRÓLISIS



Foto: Gabriel Acquistapace

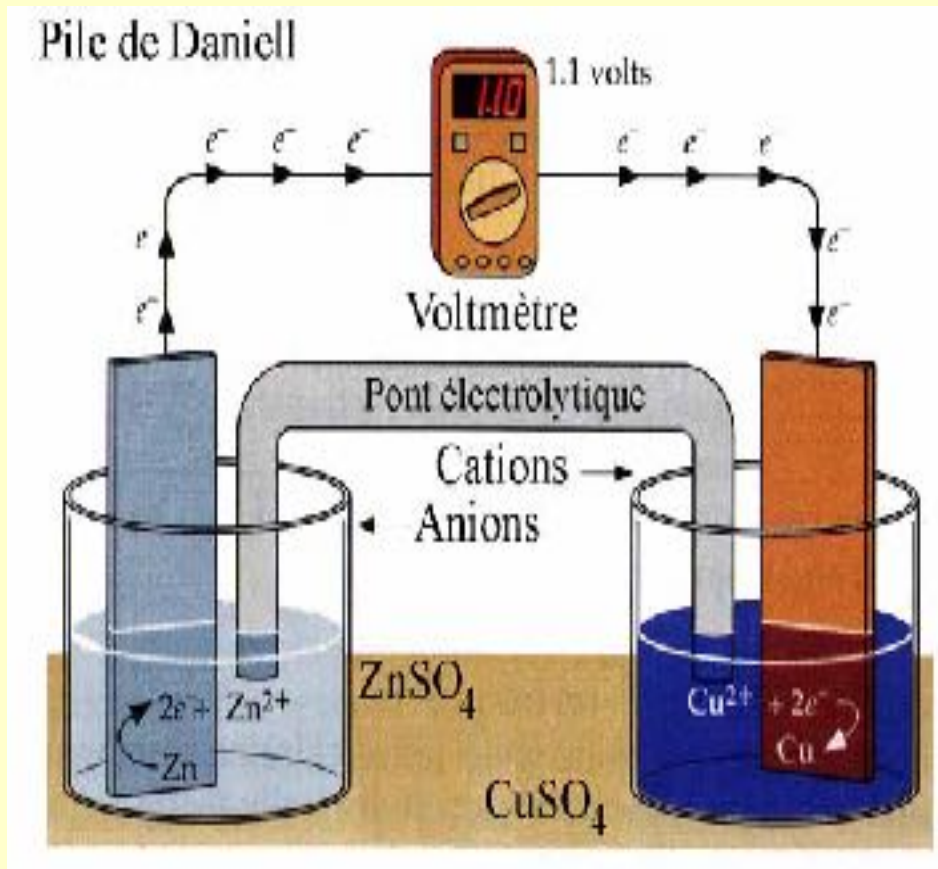
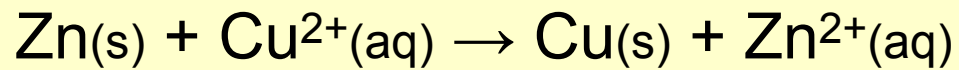
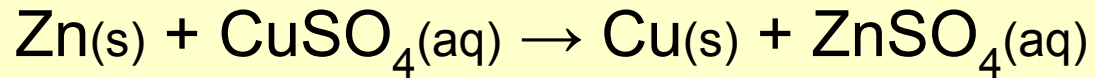
En las reacciones REDOX se produce un intercambio de electrones.

Para aprovechar esta circulación de carga es necesario separar las dos semireacciones y hacer que los electrones se intercambien a través de un cable.



Esto se puede realizar con un dispositivo como el de la figura: **Pila Daniell** (Pila galvánica o voltaica)

La reacción que tienen lugar es:



Elementos de la Pila.
(Semipilas)

- Electrodo
- Electrolito
- Conductor
- Voltímetro
- Puente salino

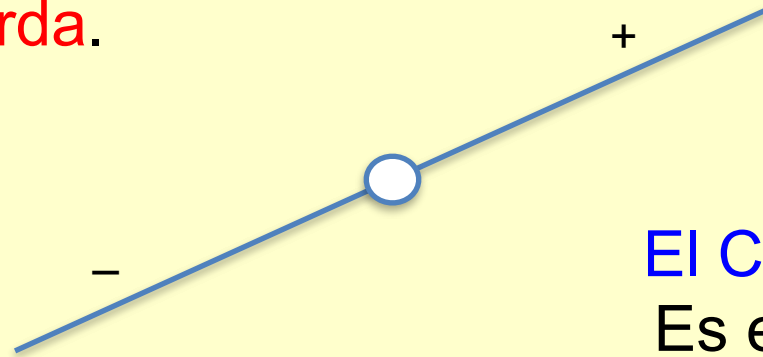
El Zn se oxida a Zn^{2+} .

Es el electrodo **negativo**.

Donde se produce la **oxidación**.

Se sitúa a la **izquierda**.

Es el **ánodo**.



El Cu^{2+} se reduce a Cu .

Es el electrodo **positivo**.

Donde se produce la **reducción**.

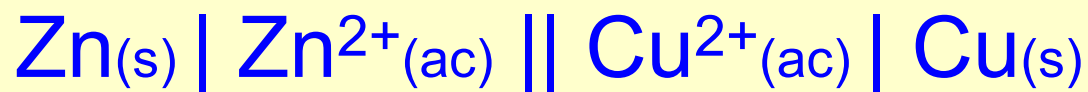
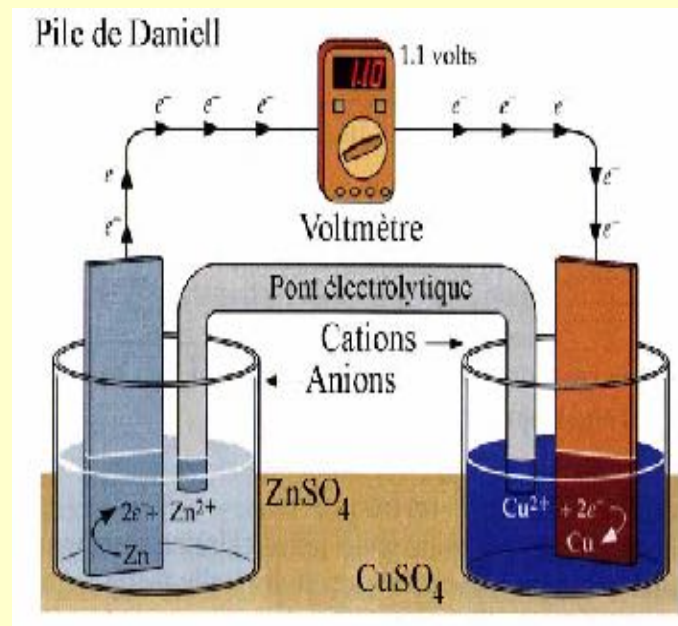
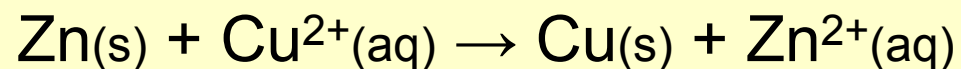
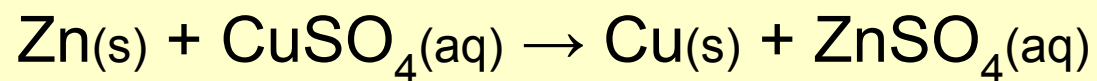
Se sitúa a la **derecha**.

Es el **cátodo**.

Podemos medir la diferencia de potencial entre los electrodos (voltios).

La diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo cuando no circula corriente es la llamada Fuerza Electromotriz (fem) de la pila E° .

Notación convencional de las Pilas



Fuerza Electromotriz

Depende de:

- ✓ Las dos semireacciones que tengan lugar.
- ✓ La concentración de los electrolitos.
- ✓ La temperatura.

Cuando la concentración de ambos electrolitos es de 1 M.
Y la temperatura es de 25°C, estaremos midiendo una fem estándar E° .

El Electrodo Normal de Hidrógeno

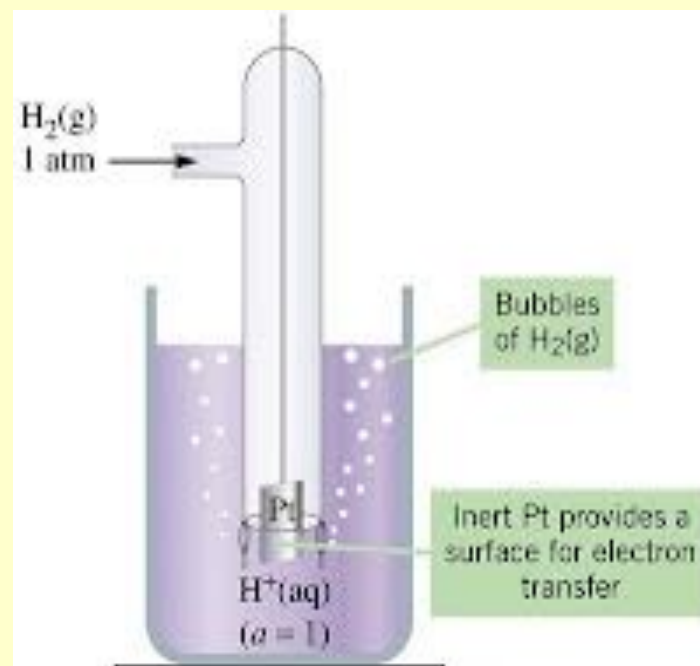
Es imposible medir el potencial de un electrodo aislado.

Es importante establecer una forma de comparar el poder oxidante/reductor de un par redox (electrodo) frente a otro distinto.

Si arbitrariamente asignamos el valor CERO a un electrodo concreto, éste nos puede servir de electrodo de referencia para determinar los potenciales relativos del resto de electrodos.

El Electrodo Normal de Hidrógeno

Llamaremos Potencial Normal de un Electrodo E° , a la diferencia de potencial entre dicho electrodo, sumergido en una disolución 1 molar de sus iones y el Electrodo Normal de Hidrógeno a 25°C .



<http://fisicoquimicaexp.blogspot.com.es/>

Serie Electroquímica

Combinando cada electrodo con el ENH en estas condiciones, podemos elaborar una tabla con valores de potenciales de ese electrodo.

Los potenciales tabulados hacen referencia al proceso de reducción (**potenciales de reducción**). Si invertimos el proceso tendremos el potencial de oxidación (con **signo opuesto**).

Cuanto mayor sea el potencial de reducción mayor será la tendencia a la reducción.

Un valor negativo indica que en ese electrodo se producirá una oxidación cuando se combine con el ENH.

Electrochemical Series

Reaction (Oxidised form + ne ⁻)	→ Reduced form)	E ⁰ /V
F ₂ (g) + 2e ⁻	→ 2F ⁻	2.87
Co ³⁺ + e ⁻	→ Co ²⁺	1.81
I ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	→ 2I ₂ O	1.70
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻	→ Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1.51
Au ³⁺ + 3e ⁻	→ Au(s)	1.40
Cl ₂ (g) + 2e ⁻	→ 2Cl ⁻	1.36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻	→ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	1.33
Cu ₂ (g) + 4H ⁺ + 4e ⁻	→ 2H ₂ O	1.23
MnO ₂ (s) + 4H ⁺ + 2e ⁻	→ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1.23
Br ₂ + 2e ⁻	→ 2Br ⁻	1.09
NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻	→ NO(g) + 2H ₂ O	0.97
2Hg ²⁺ + 2e ⁻	→ Hg ₂ ²⁺	0.92
Ag ⁺ + e ⁻	→ Ag(s)	0.80
Fe ³⁺ + e ⁻	→ Fe ²⁺	0.77
O ₂ (g) + 2H ⁺ + 2e ⁻	→ H ₂ O ₂	0.68
I ₂ + 2e ⁻	→ 2I ⁻	0.54
Cu ⁺ + e ⁻	→ Cu(s)	0.52
Cu ²⁺ + 2e ⁻	→ Cu(s)	0.34
AgCl(s) + e ⁻	→ Ag(s) + Cl ⁻	0.22
AgBr(s) + e ⁻	→ Ag(s) + Br ⁻	0.10
2H ⁺ + 2e ⁻	→ H ₂ (g)	0.00
Pb ²⁺ + 2e ⁻	→ Pb(s)	-0.13
Sn ²⁺ + 2e ⁻	→ Sn(s)	-0.14
Ni ²⁺ + 2e ⁻	→ Ni(s)	-0.25
Fe ²⁺ + 2e ⁻	→ Fe(s)	-0.44
Cr ³⁺ + 3e ⁻	→ Cr(s)	-0.74
Zn ²⁺ + 2e ⁻	→ Zn(s)	-0.76
2H ₂ O + 2e ⁻	→ H ₂ (g) + 2OH ⁻ (aq)	-0.83
Al ³⁺ + 3e ⁻	→ Al(s)	-1.66
Mg ²⁺ + 2e ⁻	→ Mg(s)	-2.36
Na ⁺ + e ⁻	→ Na(s)	-2.71
Ca ²⁺ + 2e ⁻	→ Ca(s)	-2.87
K ⁺ + e ⁻	→ K(s)	-2.93
Li ⁺ + e ⁻	→ Li(s)	-3.05

↑ Increasing strength of oxidising agent

↓ Increasing strength of reducing agent

Cálculo de la fem de una pila

La Fuerza Electromotriz de una Pila puede obtenerse como:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_C - E^{\circ}_A$$

Donde ...

E°_C es el potencial del cátodo y

E°_A es el potencial del ánodo

Cálculo de la fem de una pila

Debemos tener en cuenta que:

- Los potenciales que usaremos serán los tabulados. Estos son potenciales de reducción, por lo que si invertimos la reacción, es decir, se produce la oxidación, deberemos cambiar el signo del potencial.
- Al multiplicar la semireacción por un número varía la intensidad (quedando afectada por ese mismo factor). No así el potencial que permanece igual.
- Si el potencial obtenido es positivo la reacción será espontánea ($\Delta G < 0$)
- Si el potencial obtenido es negativo será espontánea la reacción inversa.

Ejercicio 1

En la tabla siguiente se indican los potenciales estándar de distintos pares en disolución acuosa

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0'44 \text{ V}$$

$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0'34 \text{ V}$$

$$\text{Ag}^{+}/\text{Ag} = 0'80 \text{ V}$$

$$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = 0'14 \text{ V}$$

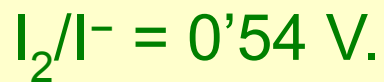
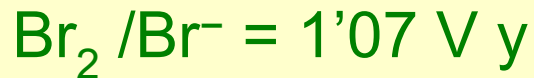
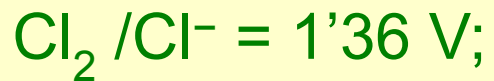
$$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2'34 \text{ V}$$

De estas especies, razone: ¿Cuál es la más oxidante? ¿Cuál es la más reductora? Si se introduce una barra de plomo en una disolución acuosa de cada una de las siguientes sales:

AgNO_3 , CuSO_4 , FeSO_4 y MgCl_2 , ¿en qué casos se depositará una capa de otro metal sobre la barra de plomo? Justifique la respuesta.

Ejercicio 2

Dados los valores de potencial de reducción estándar de los sistemas:



Indique razonadamente:

- ¿Cuál es la especie química más oxidante entre las mencionadas anteriormente?
- ¿Es espontánea la reacción entre el cloro molecular y el ion yoduro?
- ¿Es espontánea la reacción entre el yodo y el ion bromuro?

Ejercicio 3

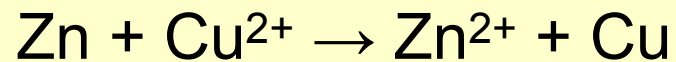
Se construye una pila conectando dos electrodos formados introduciendo una varilla de cobre en una disolución 1'0 M de Cu^{2+} y otra varilla de aluminio en una disolución de Al^{3+} 1'0 M.

- Escriba las semireacciones que se producen en cada electrodo, indicando razonadamente cuál será el cátodo y cuál el ánodo.
- Escriba la notación de la pila y calcule el potencial electroquímico de la misma, en condiciones estándar

Datos: $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1'67 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0'35 \text{ V}$.

Electrolisis

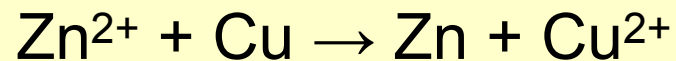
En una pila



El proceso se da de forma espontánea.

Podemos aplicar una corriente eléctrica con una diferencia de potencial ΔV , que se oponga a la de la pila.

Entonces se produciría



El fenómeno se denomina ELECTROLISIS

Cubas Electrolíticas

En las Cubas Electrolíticas se suministra energía eléctrica para que tenga lugar una reacción redox no espontánea.

El potencial de la F.A. debe ser $>$ que la fem de la pila.

En las Cubas Electrolíticas...

El **ánodo** es el electrodo **positivo**

El **cátodo** es el electrodo **negativo**

Aunque en el ánodo se sigue produciendo la oxidación y en el cátodo la reducción.

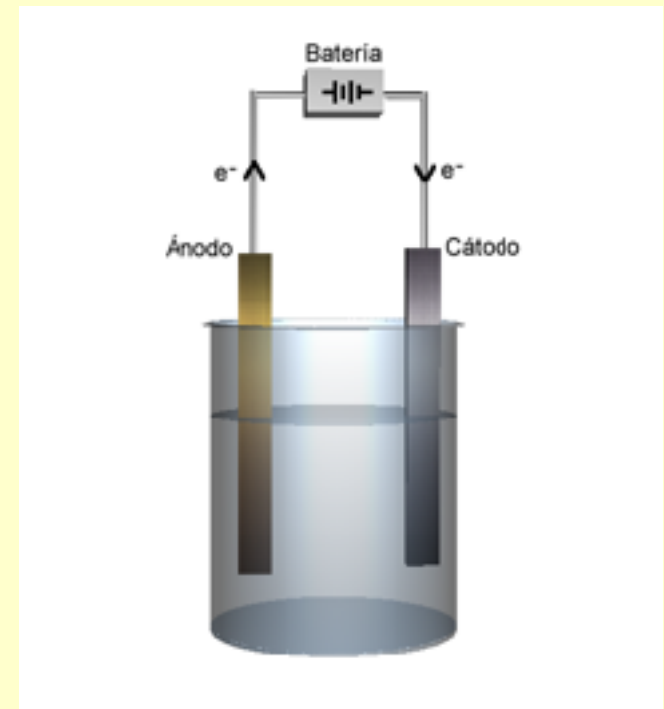
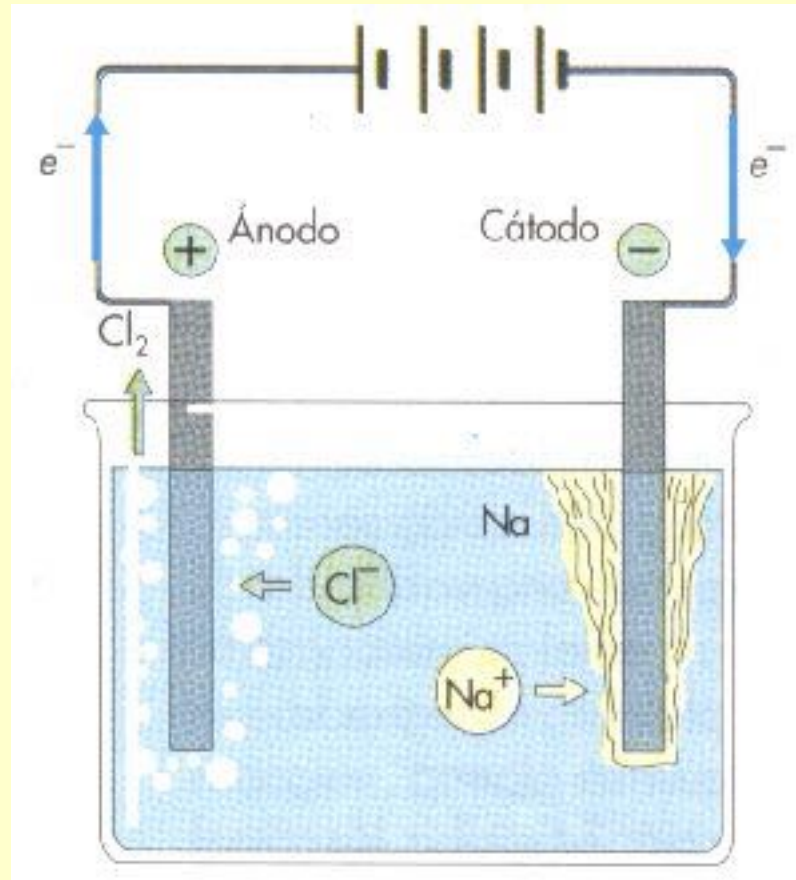


Foto: Mbarousse

Electrólisis del NaCl fundido

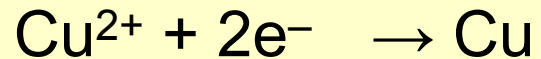
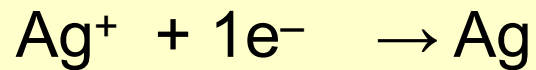


$T^a > 800^\circ\text{C}$

Leyes de Faraday

La masa de sustancia liberada en una electrólisis es proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado a través del electrolito.

Las masas de diferentes sustancias liberadas por la misma carga son proporcionales a sus pesos equivalentes



Si circula 1 mol de electrones se depositarán:

1 mol de Ag

1/2 moles de Cu

1/3 moles de Al

Leyes de Faraday

Para determinar la cantidad de sustancia que se depositará debido al paso de una corriente eléctrica...



$$n^{\circ} \text{ moles depositados} = \frac{Q}{n^{\circ}_e \cdot F} = \frac{I \cdot t}{n^{\circ}_e \cdot F}$$

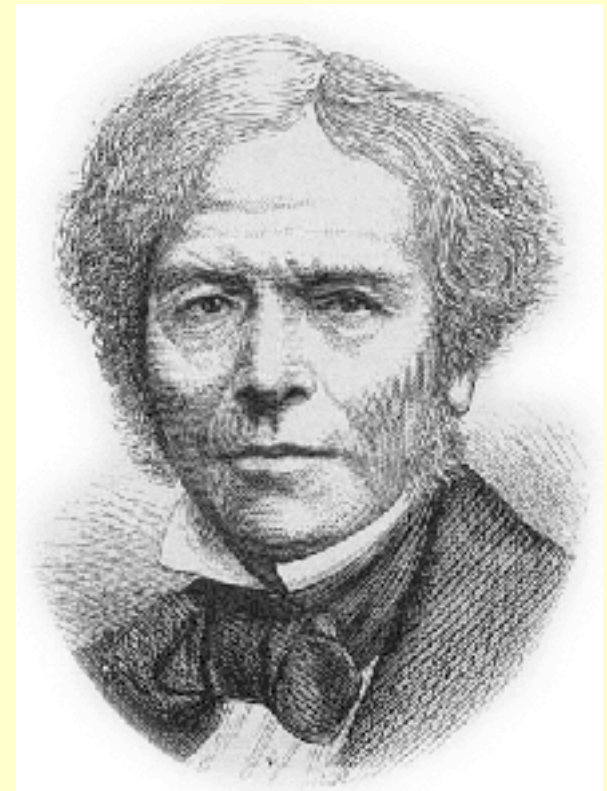
F es la constante de Faraday y vale 96.500 C/mol

Constante de Faraday

Calcula la carga que circulará por el paso de 1 mol de electrones.

Datos: $e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ culombios

Calcula la carga que circulará durante 20 segundos por un conductor que transporta una corriente eléctrica de una intensidad de 16 amperios.



Ejercicios

Por dos cubas electrolíticas que contienen disoluciones de nitrato de plata y sulfato de cobre (II), respectivamente, pasa la misma cantidad de corriente. Calcule:

- Los gramos de cobre depositados en la segunda cuba, si en la primera se han depositado 10 g de plata.
- El tiempo que dura el proceso si la corriente que circula es de 5 amperios.

Datos: $F = 96500 \text{ C}$. Masas atómicas: $\text{Cu} = 63,5$; $\text{Ag} = 108$.

Se realiza la electrodeposición completa de la plata que hay en 2 L de una disolución de AgNO_3 . Si fue necesaria una corriente de 1,86 amperios durante 12 minutos, calcule:

- La molaridad de la disolución de AgNO_3
- Los gramos de plata depositados en el cátodo.

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

Fin de la Segunda Parte
Y ya casi...

