

## 28 TEORIA DE LOS PROCESOS ELECTROLITICOS

El objetivo de este capítulo es el de considerar los principios fundamentales de los procesos electrolíticos que constituyen la base de diversos métodos analíticos. Algunos de éstos se discuten en los siguientes capítulos. La electrólisis se produce al aplicar un voltaje externo a una celda electroquímica para forzar que se verifique una reacción electroquímica no espontánea. A los electrodos conectados a las terminales positiva y negativa de la fuente de voltaje se les llama ánodo y cátodo, respectivamente. La oxidación ocurre en el primero y la reducción en el segundo. (En la Sec. 22.4 se explicaron las posibles ambigüedades de los términos ánodo y cátodo.) La solución de la celda es la solución electrolítica, o en breves palabras, el electrólito.

### Voltaje de descomposición 28.1

Considérese el dispositivo experimental que se ilustra en la Fig. 28-1. El vaso contiene una solución acuosa 0.10  $F$  en yoduro de cadmio, que actúa como electrólito. Dos electrodos de platino idénticos están sumergidos en la solución. Los electrodos izquierdo y derecho están conectados, por medio del circuito externo, a las terminales negativa y positiva de la fuente de voltaje, por lo que corresponden al cátodo y al ánodo, respectivamente. El circuito externo consiste de la batería,  $B$ , el interruptor,  $S$ , la resistencia variable,  $R_v$ , el amperímetro,  $A$  y el voltímetro,  $V$ . La resistencia  $R_v$  permite ajustar el voltaje aplicado a la celda.

Antes de cerrar el interruptor, el voltímetro muestra cero volts, pues los electrodos son idénticos y están sumergidos en la misma solución homogénea. Después de cerrar el circuito se aplica un pequeño voltaje (unas cuantas décimas de volt) a la celda, ajustando apropiadamente la resistencia variable. Este voltaje queda indicado por el voltímetro.

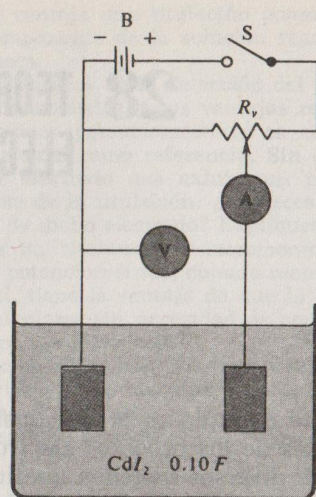
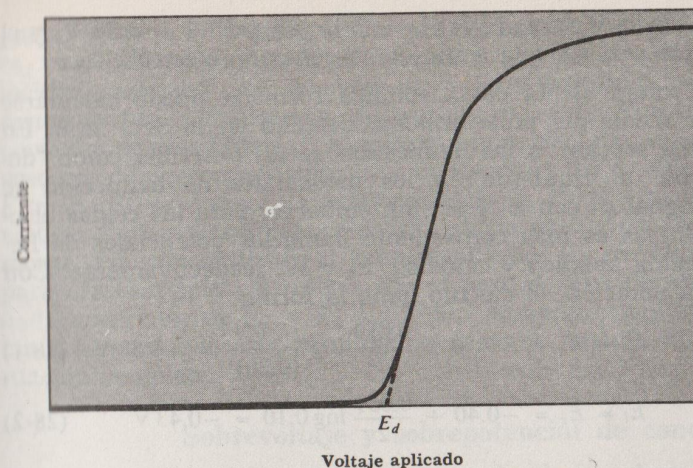


Fig. 28-1. Diagrama esquemático de una celda electrolítica

tro. Sin embargo, el amperímetro muestra que no fluye corriente alguna, y al inspeccionar los electrodos se ve que no se están verificando las reacciones.

Al aumentar progresivamente el voltaje aplicado a la celda, al principio se observará que comienza a fluir una corriente muy débil. Después, al llegar a cierto valor, la corriente aumenta de súbito y se hacen evidentes las reacciones de electrodo. El cadmio se deposita en el cátodo y el ánodo cambia de color por el depósito de yodo elemental. El yodo se disuelve ligeramente en la solución que rodea al electrodo pero, por simplicidad, no se considerará este hecho y se supondrá que todo el yodo se deposita en el ánodo.

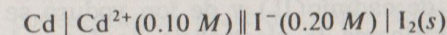
Obviamente, cuando la corriente comienza a fluir y se observan las reacciones de electrodo, el voltaje aplicado debe ser suficiente para causar una apreciable descomposición del electrólito, por lo que se dice que se ha alcanzado el voltaje de descomposición. Este voltaje, así como otro cualquiera de una celda electroquímica, consiste de dos porciones: los potenciales de descomposición anódico y catódico. Puesto que existe cierta ambigüedad en la decisión de cuándo "comienza a fluir la corriente", se acostumbra definir el voltaje de descomposición,  $E_d$ , como la intersección con la línea de corriente cero, obtenida al extrapolar la curva de la corriente en función del voltaje aplicado, tal como se muestra en la Fig. 28-2.

Fig. 28-2. Gráfica de la corriente en función del voltaje aplicado ( $E_d$  = voltaje de descomposición)

### Fuerza contraelectromotriz 28.2

Si se deja fluir la corriente de electrólisis durante un tiempo y después se abre el interruptor, se verá que el voltímetro indica un voltaje en los electrodos, con la misma polaridad que durante la electrólisis. Este voltaje, que se origina en la celda y se opone al voltaje aplicado, se llama fuerza electromotriz de retroceso o contraelectromotriz, abreviada fcem. Esta fcem consiste de dos porciones: la fuerza contraelectromotriz reversible y el sobrevoltaje de concentración.

La fuerza contraelectromotriz (fcem) se origina debido a la formación de una celda voltaica al verificarse los depósitos electrolíticos. Uno de los electrodos de platino queda recubierto de cadmio y el otro de yodo; junto con la solución que lo rodea forman una celda voltaica constituida por una celda cadmio(II)-cadmio y otra yodo-yoduro. Puesto que una solución 0.10 F en  $\text{CdI}_2$  es 0.10 M en  $\text{Cd}^{2+}$  y 0.20 M en  $\text{I}^-$ , la celda formada se representa como



Esta presentación esquemática de la celda puede relacionarse a la celda electrolítica de la Fig. 28-1, al considerar que esta última consiste formalmente de tres partes. El tercio izquierdo, que incluye al cátodo, y para el cual  $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$  y  $E^0 = -0.40 \text{ V}$ ; el tercio derecho, que incluye

al ánodo, y para el cual  $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$  y  $E^0 = +0.54$  V; y el tercio central, que actúa como conexión electrolítica.

El voltaje de la celda voltaica formada puede calcularse por medio del procedimiento descrito en la Sec. 22.8. En dicha sección, a las hemiceldas se les describía como "derecha" e "izquierda", y los potenciales de hemicelda se designaban con  $E_r$  y  $E_l$ . Sin embargo, para las celdas electrolíticas es más conveniente llamarlos potenciales de hemicelda anódico y catódico,  $E_a$  y  $E_c$ , respectivamente. Con esta notación, el cálculo toma la forma

$$E_r = E_a = +0.54 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(0.20)^2} = +0.58 \text{ V} \quad (28-1)$$

$$E_l = E_c = -0.40 + \frac{0.059}{2} \log 0.10 = -0.43 \text{ V} \quad (28-2)$$

y

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}} &= E_r - E_l = E_{\text{rev}} = E_a - E_c \\ &= +0.58 - (-0.43) = (+)1.01 \text{ V} \end{aligned} \quad (28-3)$$

Nótese que es común escribir  $E_{\text{rev}} = E_a - E_c$ , para obtener un valor positivo para la fcm reversible. El signo positivo del voltaje de celda indica que la hemicelda derecha, esto es, la de yodo, es el polo positivo. Puesto que este electrodo está conectado a la terminal positiva de la fuente de voltaje y, por lo tanto, se opone al voltaje externo, y puesto que la reacción de celda  $Cd^{2+} + 2I^- \rightarrow Cd + I_2$  es reversible, el término fuerza contraelectromotriz reversible resulta muy apropiado.

Podrá apreciarse que para una electrólisis, el voltaje aplicado a la celda debe ser cuando menos igual a la fcm reversible de la celda voltaica que se forma al iniciarse el proceso electrolítico. Para el sistema de yoduro de cadmio que se está considerando, el voltaje de descomposición es esencialmente idéntico a la fcm calculada con la ecuación de Nernst. Tal como puede deducirse al estudiar las Ecs. (28-1) a (28-3), la fuerza contraelectromotriz reversible y, en consecuencia, el voltaje de descomposición, aumenta a medida que las concentraciones de los iones correspondientes van disminuyendo. Puesto que las concentraciones de cadmio(II) y de ion yoduro se van reduciendo al verificarse la electrólisis, la fcm de retroceso aumenta progresivamente.

### 28.3 Voltaje IR y voltaje aplicado

378

El voltaje de descomposición,  $E_d$ , tal como se acaba de definir, es en esencia el voltaje aplicado que se requiere

para iniciar la electrólisis. Para que ésta se verifique, esto es, para que el cadmio y el yodo se depositen a una velocidad razonable, se requiere un voltaje adicional para contrarrestar la resistencia eléctrica de la celda. Con una corriente de electrólisis,  $I$ , el voltaje que se necesita, en exceso del de descomposición, está dado por la ley de Ohm:  $E = IR$ . Si se conoce la resistencia de la celda,  $R$ , este voltaje, llamado también caída  $IR$ , puede calcularse fácilmente. Por consiguiente, el voltaje aplicado,  $E_{\text{ap}}$ , requerido para efectuar una electrólisis con el paso de una determinada corriente, es  $E_{\text{ap}} = E_d + IR$ . Sin embargo, más adelante se verá que esta fórmula no describe todavía la situación completa.

### Sobrevoltaje y sobrepotencial de concentración 28.4

En base a las consideraciones presentadas hasta ahora se podría pensar que, una vez que se ha alcanzado el voltaje de descomposición, la corriente debe aumentar en forma lineal con respecto a los incrementos del voltaje aplicado. Los resultados experimentales muestran que esto solamente es cierto para una elevación moderada del voltaje. A voltajes más altos, el aumento de corriente se vuelve cada vez menor que lo que corresponde a una proporción lineal, hasta que se llega a un punto en el cual los aumentos de voltaje aplicado no producen cambios de corriente apreciables, a menos que se logre la descomposición de otro sistema, especialmente el del disolvente. Esta situación se ilustra en la Fig. 28-2.

Para explicar la nivelación de la curva corriente-voltaje aplicado, es necesario examinar más en detalle el proceso que se verifica en los electrodos. Considérese primero la situación en el cátodo. El cadmio metálico se deposita y la solución en los alrededores del electrodo se empobrece en iones cadmio. En el cálculo del potencial de hemicelda correspondiente a la  $E_c$  (28-2), se empleó la concentración masiva del  $Cd^{2+}$ , es decir, 0.10 M. Sin embargo, la ecuación de Nernst solamente es aplicable a la situación en la superficie del electrodo, en la cual la concentración del cadmio es más reducida. Por consiguiente, el valor basado en la concentración masiva es una fuente de error. Son varios los procesos que se verifican para reemplazar los iones cadmio que salen de la solución durante la electrólisis. Los iones cadmio son transportados a la región del electrodo por difusión, desde las zonas más concentradas. Otros mecanismos de transporte incluyen la atracción electrostática entre los iones cadmio, de carga posi-

379

va, y el electrodo, cuya carga es negativa, así como las corrientes de convección y la agitación de la solución. Si una corriente de, por ejemplo, 0.1 A (que por definición es igual a 0.1 C/seg), se mantiene en forma constante, se deben transportar al electrodo 0.1/96 500, o, aproximadamente,  $10^{-6}$  equivalentes de cadmio cada segundo. Mientras el voltaje aplicado, y consecuentemente, la corriente, sea moderado, los iones cadmio se van reemplazando con suficiente rapidez por medio de estos procesos. No obstante, cuando los voltajes son altos, la corriente no puede seguir linealmente el aumento de voltaje, pues el transporte iónico es insuficiente. Se llega finalmente a un punto en el que la corriente está dictada por la velocidad a la cual se transportan los iones, y cualquier aumento del voltaje aplicado deja de afectar en forma apreciable a la corriente.

La situación del ánodo es totalmente análoga.

Para examinar con más detalle la relación voltaje-corriente, es necesario calcular la  $i_{c\text{em}}$  "efectiva", empleando las concentraciones que en realidad prevalecen en los electrodos. Supóngase, por ejemplo, que estas concentraciones son  $1 \times 10^{-3}$  y  $2 \times 10^{-3}$  M, para los iones cadmio y yoduro, respectivamente; se obtiene un voltaje de 1.19 V (se deja el cálculo al estudiante). Por consiguiente, la  $i_{c\text{em}}$  efectiva es 0.18 V mayor que la  $i_{c\text{em}}$  reversible. Este voltaje adicional puede interpretarse diciendo que es una consecuencia de los efectos de las concentraciones, por lo que recibe el nombre de sobrevoltaje de concentración. Se compone de dos porciones: los sobrepotenciales de concentración anódico y catódico. Algunos autores prefieren el término "polarización de concentración".

Esto hace posible la presentación de una fórmula completa para el cálculo del voltaje que se debe aplicar:

$$E_{\text{ap}} = E_d + IR + E_{\text{sobr. conc.}} \quad (28-4)$$

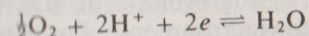
donde, en el caso del yoduro de cadmio,  $E_d$  es igual a la  $i_{c\text{em}}$  reversible. Es importante comprender que el sobrevoltaje de concentración *no* es un componente del voltaje de descomposición, pues solamente se presenta durante el paso de corriente. Desafortunadamente, es muy difícil determinar la concentración de las soluciones adyacentes a los electrodos, por lo que no es posible calcular sobrepotenciales de concentración por medio de la ecuación de Nernst. Esta restricción es válida no sólo para el presente ejemplo, sino que es de carácter general. En los cálculos

basados en la Ec. (28-4), lo único que se puede hacer es despreciar el sobrevoltaje de concentración y obtener así un valor mínimo para el voltaje aplicado que se requiere, y que se obtendrá en la práctica en la medida que se pueda reducir dicho sobrevoltaje. Existen varias técnicas para este fin. La elevación de la temperatura aumenta la velocidad de difusión y, por consiguiente la transportación de partículas al electrodo. La agitación de la solución produce el mismo efecto. El sobrevoltaje de concentración se puede disminuir también reduciendo la densidad de corriente, que se define como la corriente de celda dividida entre el área de la superficie del electrodo, y generalmente se expresa en amperes por centímetro cuadrado (o decímetro cuadrado). La densidad de corriente a una determinada intensidad de corriente disminuye al aumentar el área superficial, lo cual se logra por ejemplo, introduciendo un electrodo más grande. Este electrodo estará en contacto con más solución, de la que podrá extraer un mayor número de iones.

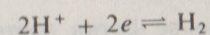
### Sobrevoltaje cinético y sobrepotencial cinético 28.5

Si el experimento de electrólisis descrito con yoduro de cadmio como electrolito, se efectúa con otros tipos de electrolitos, la situación resulta ligeramente diferente. Considérese el mismo dispositivo experimental (Fig. 28-1), pero en solución 0.10 F de ácido sulfúrico. Como se verá más adelante, este ácido no tiene efecto alguno sobre la reacción de celda general, que es la descomposición del agua de acuerdo a  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ .

Antes de aplicar el voltaje externo no existe un voltaje de celda, pues, como en el caso anterior, los dos electrodos son idénticos y están sumergidos en la misma solución. Al aplicar un determinado voltaje, la corriente empieza a fluir y el ánodo y el cátodo se recubren de pequeñas burbujas de oxígeno e hidrógeno, respectivamente. Es obvio que se ha vuelto a formar una celda voltaica, que en este caso consiste de una hemicelda de oxígeno y otra de ion hidrógeno-hidrógeno. Las reacciones de electrodo y las correspondientes ecuaciones de Nernst son



$$E_a = +1.23 + \frac{0.059}{2} \log [\text{H}^+]^2 \sqrt{p_{\text{O}_2}} \quad (28-5)$$



$$E_c = 0.00 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (28-6)$$

donde las concentraciones de los componentes gaseosos están expresadas en términos de sus presiones parciales. Con esto se puede proceder a calcular la fcm reversible. La concentración del ion hidrógeno es  $2.0 \times 10^{-1} M$  y, por simplicidad, se supone que  $p_{O_2} = p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ . El cálculo toma la forma

$$E_a = +1.23 + \frac{0.059}{2} \log(2 \times 10^{-1})^2 = +1.19 \text{ V} \quad (28-7)$$

$$E_c = 0.00 + \frac{0.059}{2} \log(2 \times 10^{-1})^2 = -0.04 \text{ V} \quad (28-8)$$

y

$$E_{rev} = E_a - E_c = +1.19 - (-0.04) = 1.23 \text{ V} \quad (28-9)$$

Nótese que el término de la concentración de ion hidrógeno desaparece en la sustracción. En consecuencia, mientras las presiones parciales de los dos gases sean 1 atm, la fcm reversible será 1.23 V, cualquiera que sea el pH de la solución. Esto quiere decir que 1.23 V también es válido para el agua. Sin embargo, este medio contiene una proporción de iones muy reducida y exhibe, por lo tanto, una resistencia eléctrica muy alta. Para disminuir la resistencia y facilitar de esta forma el flujo de corriente, se añade ácido sulfúrico. Cualquier otro electrólito que no se descomponga por la acción de la corriente (por ejemplo, sulfato de sodio, hidróxido de sodio, etc.) podría emplearse con los mismos resultados.

Si, análogamente al caso del yoduro de cadmio, el voltaje de descomposición fuera igual a la fcm reversible, un voltaje aplicado de 1.23 V sería suficiente para iniciar la descomposición del agua. No obstante, el voltaje experimental necesario es aproximadamente 1.7 V. Por lo tanto, existe un sobrevoltaje de 0.5 V ( $1.7 - 1.23$ ).

Se podría sospechar la presencia de un sobrevoltaje de concentración. Sin embargo, esta suposición no es lógica, pues el voltaje de descomposición se estableció en condiciones de corriente esencialmente cero; esto es, sin flujo de corriente no pueden ocurrir cambios de concentración alrededor del electrodo. Además, el sobrevoltaje de 0.5 V persiste aunque la solución se agite vigorosamente. Por consiguiente, el sobrevoltaje debe ser causado por fenómenos ajenos a los efectos de concentración.

Este tipo adicional de sobrevoltaje se llama sobrevoltaje cinético o sobrevoltaje de activación. Consta también de efectos catódicos y anódicos que se denominan sobrepoten-

ciales cinéticos anódico y catódico. Los mecanismos involucrados en estos sobrepotenciales son bastante complicados y no han sido totalmente explicados.

Cuando en la reacción de electrodo se producen gases diatómicos, los sobrepotenciales son especialmente altos. Algunos sistemas que no producen gases diatómicos también muestran sobrepotenciales cinéticos, aunque en mucho menor grado. Por ejemplo, en la electrodeposición de cobalto, cromo y níquel, existe un sobrepotencial. El molibdeno exhibe un sobrepotencial cinético tan alto que hace imposible depositarlo de un medio acuoso en condiciones normales. Otro ejemplo interesante es el potencial más alto que se requiere para depositar bismuto o plata en un electrodo de cobre que en uno de platino. Los sobrepotenciales cinéticos por lo general no se presentan cuando la reacción de electrodo consiste simplemente en un cambio de estado de oxidación sin que se efectúe un depósito.

La magnitud de los sobrepotenciales cinéticos depende de diversos factores. El material del electrodo y la naturaleza de la superficie de éste tienen una gran influencia. Por lo común, los metales blandos (como plomo y estaño, y especialmente mercurio) causan sobrepotenciales cinéticos más altos que los metales duros. El sobrepotencial aumenta al incrementar la densidad de corriente y disminuye al elevar la temperatura.

En la Tabla I del Apéndice se muestran los valores del sobrepotencial cinético del hidrógeno con respecto a diversos materiales de electrodo. La influencia de la naturaleza de la superficie del electrodo se manifiesta claramente en la diferencia entre los sobrepotenciales sobre platino de superficie lisa y sobre platino platinizado. Este último es platino metálico en el cual se ha depositado platino finamente dividido, llamado "negro de platino". Esta diferencia se debe en gran parte a la mayor área superficial del electrodo platinizado, lo que produce una menor densidad de corriente. Con esto, el estudiante apreciará las ventajas del uso de platino platinizado en el electrodo de hidrógeno. Los valores que se dan en la Tabla I del Apéndice y otros datos análogos, son válidos en las condiciones especificadas y varían si se producen desviaciones de éstas.

### Voltaje de descomposición y sobrevoltaje cinético 28.6

En los casos en los que no existen sobrepotenciales cinéticos (como en el ejemplo del yoduro de cadmio), el voltaje de descomposición es esencialmente igual a la fcm rever-

sible, y puede calcularse a partir de potenciales normales de electrodo y datos de concentración, por medio de la ecuación de Nernst. Esto se demostró en la Sec. 28.2. Cuando sí se producen sobrepotenciales cinéticos, éstos deben considerarse en el cálculo, además de la  $E_{cm}$ .

La estimación del voltaje de descomposición tiene cierto interés para efectuar una electrólisis. Los potenciales de descomposición tienen una importancia especial cuando se necesita tomar una decisión sobre cuál de las dos o más posibles reacciones de electrodo se verificará en las condiciones prevalecientes. Las fórmulas para estas determinaciones se obtienen como sigue.

Denotando el sobrevoltaje cinético con la letra griega eta,  $\eta$ , la relación entre el voltaje de descomposición, la  $E_{cm}$  reversible y el sobrevoltaje cinético es

$$E_d = E_{rev} + \eta \quad (28-10)$$

Tanto el voltaje de descomposición como el sobrevoltaje cinético consisten de porciones anódicas y catódicas. Por lo tanto, se puede escribir,

$$E_d = E_{d,a} - E_{d,c} \quad (28-11)$$

y

$$\eta = \eta_a - \eta_c \quad (28-12)$$

Cuando se usa una combinación de estas expresiones en los cálculos reales, es necesario prestar atención a los signos, especialmente cuando no se ha adquirido suficiente práctica. El sobrepotencial cinético anódico es siempre positivo e incrementa la magnitud tanto del potencial de descomposición anódico,  $E_{d,a}$ , como del voltaje de descomposición. El sobrepotencial catódico,  $E_{d,c}$ , es siempre negativo y actúa de tal modo que hace más negativo el valor del potencial de descomposición catódico, pero aumenta el valor del voltaje de descomposición total (se trata de la sustracción de un número negativo). Por lo tanto, para el ánodo

$$E_{d,a} = E_{rev} + \eta_a \quad (\text{donde } \eta_a \text{ es un número positivo}) \quad (28-13)$$

y para el cátodo

$$E_{d,c} = E_c + \eta_c \quad (\text{donde } \eta_c \text{ es un número negativo}) \quad (28-14)$$

Al combinar estas expresiones se obtiene

$$E_d = \overbrace{E_a - E_c}^{E_{rev}} + \overbrace{\eta_a - \eta_c}^{\eta} \quad (28-15)$$

La Ec. (28-15) permite evaluar el voltaje de descomposición. Para decidir cuál de las posibles reacciones de electrodo es la que se verificará, se emplea la Ec. (28-13) o la (28-14). De dos o más posibles reacciones anódicas, la que tenga el potencial de descomposición positivo más bajo es la que se verificará. Análogamente, en el caso del cátodo, ocurrirá la reacción con el potencial de descomposición con el menor valor negativo.

Algunos ejemplos ayudarán a poner en claro estos conceptos.

**Ejemplo 28-1.** Considérese una solución  $1.0 \times 10^{-1} M$  en  $Co^{2+}$  y  $1.0 \times 10^{-1} M$  en  $H^+$ . Si esta solución se electroliza, ¿se formará hidrógeno gaseoso o cobalto metálico empleando (a) platino brillante y (b) mercurio, como cátodo? El sobrepotencial cinético catódico del hidrógeno gaseoso a  $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$  es  $-0.09 V$  y  $-1.04 V$ , sobre platino brillante y mercurio, respectivamente.

(a) Con el cátodo de platino, para el hidrógeno:

$$E_{d,c} = E_c + \eta_c = 0.00 + \frac{0.059}{2} \log(1.0 \times 10^{-1})^2 - 0.09 = -0.15 V$$

para el cobalto:

$$E_{d,c} = E_c = -0.28 + \frac{0.059}{2} \log(1.0 \times 10^{-1}) = -0.31 V$$

Puesto que la formación de  $H_2$  tiene el potencial de descomposición más positivo, se producirá hidrógeno gaseoso.

(b) Con el cátodo de mercurio, para el hidrógeno:

$$E_{d,c} = E_c + \eta_c = 0.00 + \frac{0.059}{2} \log(1.0 \times 10^{-1})^2 - 1.04 = -1.10 V$$

para el cobalto:

$$E_{d,c} = -0.31 V, \text{ igual que en la parte (a)}$$

El excepcionalmente alto sobrepotencial cinético del hidrógeno sobre el mercurio, tiene una gran importancia en la química analítica. El cátodo de mercurio permite la separación de muchos iones metálicos en soluciones acuosas, que no pueden depositarse con un electrodo de platino. Además, las numerosas aplicaciones del cátodo de gotas de mercurio en la polarografía (Cap. 29) se basan en parte en el alto sobrepotencial del hidrógeno sobre el mercurio.

Es importante comprender que el sobrevoltaje cinético no se puede emplear para suministrar energía eléctrica; actúa

solamente como impedimento para la corriente electrolítica y no contribuye a la fcm. Si a los electrodos de una celda electrolítica se conecta un voltímetro de bulbo de vacío (o un potenciómetro), el voltaje aplicado quedará indicado por el medidor. Si después se desconecta esta fuente externa, el voltaje indicado disminuirá inmediatamente en una magnitud igual a la suma del sobrevoltaje cinético y el voltaje  $IR$ . El voltaje remanente es una combinación de la fcm reversible y del sobrevoltaje de concentración. Sin embargo, el sobrevoltaje de concentración se desvanecerá rápidamente, a medida que vayan desapareciendo los gradientes alrededor de los electrodos por los efectos de la difusión, y el medidor indique sólo la fcm reversible.

### 28.7 Estimación del voltaje aplicado necesario para la electrólisis

Para poder estimar el voltaje aplicado necesario para una electrólisis, es menester considerar los siguientes parámetros: las concentraciones de todas las especies que intervienen en las reacciones de electrodo, el voltaje  $IR$  de la celda, la temperatura, el sobrevoltaje de concentración, el sobrevoltaje cinético, el pH y la presencia de agentes formadores de complejos. Los efectos de estos parámetros, a excepción del sobrevoltaje de concentración, pueden evaluarse por medio de cálculos o tomando sus valores de tablas. Sin embargo, la estimación del sobrevoltaje de concentración es difícil, debido a que no se conocen las concentraciones de las especies en los alrededores de los electrodos. Por esta razón, en la estimación del voltaje aplicado generalmente se omite el término de sobrevoltaje de concentración, suponiéndose que una vigorosa agitación durante la electrólisis, así como el calentamiento de la solución, lo reducirán a un grado insignificante. El valor para el voltaje aplicado así obtenido, aún no siendo exacto, es de todas formas una guía valiosa para establecer las condiciones experimentales en las cuales se debe llevar a cabo la electrólisis. En base a las consideraciones y fórmulas explicadas en las secciones precedentes, se llega a la siguiente ecuación para este cálculo:

$$\begin{aligned} E_{ap} &= E_d + IR + (E_{\text{sobr. conc.}}) \\ &= E_d - E_c + \eta_a - \eta_c + IR + (E_{\text{sobr. conc.}}) \quad (28-16) \end{aligned}$$

Algunos ejemplos ilustrarán el uso de estas expresiones.

**Ejemplo 28-2.** ¿Qué voltaje aplicado se necesita para electrolizar  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $5.0 \times 10^{-3} F$  con electrodos de platino brillante y una corriente de 2.0 A? La resistencia de la celda es 0.20  $\Omega$  y se suminis-

tra una buena agitación al electrolito. Supóngase que  $\eta_c$  para el  $\text{H}_2$  es  $-0.44 V$ ,  $\eta_a$  para el  $\text{O}_2$  es  $+0.40 V$  y  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ .

La sustitución de los datos en la Ec. (28-16) produce

$$\begin{aligned} E_{ap} &= 1.23 + \frac{0.059}{2} \log(1.0 \times 10^{-2})^2 - 0.00 \\ &\quad - \frac{0.059}{2} \log(1.0 \times 10^{-2})^2 + 0.40 - (-0.44) + 2.0 \times 0.20 \\ &= +2.47 \approx 2.5 V \end{aligned}$$

**Ejemplo 28-3.** ¿Qué voltaje aplicado se necesita para depositar cobre de una solución  $1.0 \times 10^{-1} M$  en  $\text{Cu}^{2+}$  y  $1.0 \times 10^{-1} M$  en  $\text{H}^+$ , con electrodos de platino brillante y una corriente de 2.0 A? La resistencia de la celda es 0.30  $\Omega$ . Supóngase que  $\eta_a$  para el  $\text{O}_2$  es  $+0.40 V$  y  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ .

Al sustituir en la Ec. (28-16) se obtiene

$$\begin{aligned} E_{ap} &= +1.23 + \frac{0.059}{2} \log(1.0 \times 10^{-1})^2 - 0.34 \\ &\quad - \frac{0.059}{2} \log(1.0 \times 10^{-1}) + 0.40 - 0 + 2.0 \times 0.30 \\ &= +1.86 \approx 1.9 V \end{aligned}$$

### Potenciales formales 28.8

El término de la concentración de un ion metálico en la ecuación de Nernst está relacionado con el ion libre, esto es, con el complejo acuoso. Sin embargo, en muchos casos, el ion no está presente en esta forma, y el resultado del cálculo es erróneo si no se modifica la ecuación de Nernst. Por ejemplo, el ion metálico puede hidrolizarse parcialmente, esto es, formar un complejo hidroxido, o bien producir un complejo con algún agente presente en la solución. Lo mismo sucede con las especies no metálicas. Las variaciones de potencial causadas por la formación de complejos pueden ser considerables, tal como lo muestran los siguientes ejemplos.

**Ejemplo 28-4.** Una solución  $1.0 \times 10^{-1} M$  en  $\text{Cu}^{2+}$  y regulada a un pH de 5, se somete a un proceso de electrólisis. Calcúlese el potencial de descomposición catódico del cobre con y sin hacer la solución 1.0 F en EDTA. La constante condicional de estabilidad del complejo de cobre y EDTA a un pH 5, es  $2.0 \times 10^{12}$ .

Puesto que el cobre no exhibe sobrepotencial cinético, el potencial de descomposición es igual al potencial de electrodo y, en ausencia de EDTA, está dado por

$$E_{d,c} = E_c = +0.34 + \frac{0.059}{2} \log(1.0 \times 10^{-1}) = +0.31 V$$

Con la inclusión del EDTA, el cálculo toma la siguiente forma. La constante condicional de estabilidad del complejo, basada en la Ec. (20-11), es

$$K_{st}^H = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][Y]^*} = 2.0 \times 10^{12}$$

donde  $[Y]^*$  representa la concentración molar del EDTA sin combinar con el cobre, cualquiera que sea su estado de protonación.

Al sustituir los datos numéricos,

$$\frac{0.10 - [Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}](1.0 - 0.1)} = 2.0 \times 10^{12}$$

Despreciando el término  $[Cu^{2+}]$  en el numerador, se obtiene

$$[Cu^{2+}] = \frac{0.10}{0.9 \times 2.0 \times 10^{12}} = 5.6 \times 10^{-14} M$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst se llega al potencial de descomposición:

$$E_{d.c} = +0.34 + \frac{0.059}{2} \log(5.6 \times 10^{-14}) = -0.05 V$$

Por lo tanto, la adición de un agente formador de complejos, reduce el potencial de descomposición catódico en 0.36 V!

El Ej. 28-4 representa un caso relativamente simple. Se conocen todos los datos necesarios (esto es, constante de estabilidad del complejo, pH de la solución y concentración del agente formador de complejos), y los procesos que se verifican son simples y definidos. No obstante, las situaciones experimentales casi nunca son tan favorables. Aun cuando se disponga de todos los datos, los cálculos pueden ser bastante complicados. Por lo general, se trabaja con soluciones altamente concentradas, para las cuales sería necesario considerar coeficientes de actividad si se requiere un mediano grado de confiabilidad en los resultados obtenidos. Sin embargo, también suele suceder que no se conozcan las especies complejas formadas, o los equilibrios en los que intervienen. En tales casos, es posible encontrar un camino evitando estas dificultades, empleando el potencial formal,  $E^f$ , del par redox. Se usan entonces las concentraciones formales de las especies, en lugar de las concentraciones molares. Considérese por ejemplo la semirreacción estaño(IV)/estaño(II) en un medio con ácido clorhídrico. El estaño(IV) no puede estar presente como  $Sn^{4+}$ , pues se sabe que esta especie muestra una fuerte tendencia a hidrolizarse y también forma complejos cloro de composición  $SnCl_n^{4-n}$ , donde  $n$  puede ser cualquier número entre 1 y 6, dependiendo de la concentración del ion cloruro. Para complicar las cosas aún más, esta solu-

ción puede contener además especies polinucleares. El estaño(II) también puede comportarse de esta forma, aunque en menor grado. Para subsanar estas dificultades y permitir el cálculo de resultados útiles en las aplicaciones prácticas, no queda más remedio que despreciar las diversas especies que pueden formar el estaño(IV) y el estaño(II), y emplear solamente los dos estados de oxidación. La ecuación de Nernst es

$$E = E^f + \frac{0.059}{2} \log \frac{C_{Sn(IV)}}{C_{Sn(II)}} \quad (28-17)$$

Debe comprenderse que el potencial formal depende en alto grado de las condiciones de la solución, incluyendo su acidez o alcalinidad, la concentración del agente formador de complejos y la temperatura. Por consiguiente, el valor de un potencial formal debe expresarse en conjunción con este tipo de información y, cuando se utilice en cualquier cálculo, se tendrá que tomar en cuenta que los resultados sólo serán satisfactorios cuando se mantengan condiciones iguales o, cuando menos, muy similares. Por ejemplo, el potencial formal del par estaño(IV)/estaño(II), se expresa como  $E^f = +0.14 V$  (25°C, HCl 1 F). Nótese que el potencial normal de este par es  $-0.140 V$ . El estudiante debe apreciar la sutil diferencia que existe entre escribir  $Sn(IV)$  y  $Sn^{4+}$ , detalle que quizá no había comprendido en todo su significado. Los cálculos basados en potenciales formales no difieren de los que emplean potenciales normales, y un solo ejemplo será suficiente para demostrarlo.

Ejemplo 28-5. ¿Cuál será el potencial de una hemicelda que se obtiene disolviendo 7.9 g de cloruro de estaño(IV) pentahidratado (350.6), en 150 ml de solución 0.010 F de estaño(II) en ácido clorhídrico 1 F?

$$E_{Sn(IV)/Sn(II)}^f = +0.14 V (25^\circ C, HCl 1 F)$$

El cálculo consolidado toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned} E &= +0.14 + \frac{0.059}{2} \log \frac{(7.9 \times 10^3)/350.6}{150 \times 0.010} \\ &= +0.14 + \frac{0.059}{2} \log 15 = 0.19 V \end{aligned}$$

Las ventajas del concepto de potenciales formales son bastante obvias; desafortunadamente, es necesario calcular y determinar un gran número de datos indispensables para cada sistema.

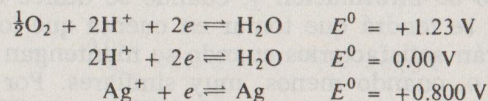
28-1. ¿Existe alguna relación entre el voltaje de descomposición y el sobrevoltaje de concentración?



- 28-2. Discútanse las diferencias entre el sobrepotencial de concentración y el sobrepotencial cinético.
- 28-3. Defínanse los términos ánodo, cátodo, fcm reversible, voltaje IR y voltaje aplicado, para una celda electrolítica.
- 28-4. ¿Cómo se origina la fcm reversible al sumergir dos electrodos de platino idénticos en un electrólito?
- 28-5. ¿Qué es un electrodo polarizado? ¿Se polarizan los electrodos durante la electrólisis?
- 28-6. ¿Se puede producir una electrólisis por debajo del potencial de descomposición?
- 28-7. ¿En qué tipos de sistemas es de esperarse que exista un sobrevoltaje cinético alto?

## 28.10 Problemas

- 28-1. Dos celdas electrolíticas, A y B, se llenan con una solución  $1.0 \times 10^{-3} F$  en  $\text{AgNO}_3$  y  $1.0 \times 10^{-1} F$  en  $\text{HNO}_3$ . La celda A tiene un cátodo de plata y ánodo de platino; la celda B tiene ánodo de plata y cátodo de platino. Se cuenta con la siguiente información:



El sobrepotencial anódico del oxígeno es  $+0.40 \text{ V}$ ; el sobrepotencial catódico del hidrógeno es  $-0.09 \text{ V}$  sobre el platino y  $-0.46$  sobre la plata. Supóngase que  $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ . (a) Escribanse las ecuaciones de las reacciones en el cátodo y en el ánodo de ambas celdas, usando una flecha simple para indicar la dirección. (b) Calcúlese el voltaje de descomposición de cada celda. (c) Suponiendo que las electrólisis se efectúan con un voltaje aplicado de  $1.00 \text{ V}$  y que la resistencia de ambas celdas es  $2.0 \Omega$ , estimense las corrientes de las celdas. Se pueden despreciar los sobrepotenciales de concentración.

Resps. (a) Celda A:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e$  en el ánodo,  $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ , en el cátodo; celda B:  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$  en el ánodo,  $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ , en el cátodo. (b) Para la celda A,  $E_d = +0.95 \text{ V}$ ; para la celda B,  $E_d = 0.00 \text{ V}$ . (c) Para la celda A,  $I = 0.025 \text{ A}$ ; para la celda B,  $I = 0.50 \text{ A}$ .

- 28-2. Diversas porciones de una solución  $1.0 F$  en  $\text{CuSO}_4$  y  $0.50 F$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se introducen en cuatro diferentes celdas electrolíticas, A, B, C y D. La celda A tiene dos electrodos de platino, los de la celda B son de cobre, la celda C tiene un ánodo de cobre y un cátodo de platino y la celda D tiene un ánodo de platino y un cátodo de cobre. Escribanse las ecuaciones de las reacciones electroquímicas en el cátodo y en el ánodo de cada celda, empleando una flecha simple para indicar la dirección. Calcúlese el voltaje de descomposición de cada celda. Supóngase por simplicidad que no existe sobrepotencial cinético y que  $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ .  $E^0$  para el cobre(II) es  $+0.34 \text{ V}$  y para el oxígeno en solución ácida es  $+1.23 \text{ V}$ .

Resp.  $E_d$  para las cuatro celdas es  $+0.89, 0.00, 0.00$  y  $+0.89 \text{ V}$ , respectivamente.

- 28-3. Calcúlese el voltaje necesario para electrolizar  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.50 F$  usando cátodo de cobre y ánodo de platino, cuando la celda electrolítica tiene una resistencia de  $1.0 \Omega$  y se desea pasar una corriente de  $0.10 \text{ A}$ . El sobrepotencial anódico del oxígeno sobre el platino es  $+0.40 \text{ V}$  y el sobrepotencial catódico del hidrógeno sobre el cobre es  $-0.82 \text{ V}$ . Supóngase que  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ .  $E^0$  para el oxígeno en solución ácida es  $+1.23 \text{ V}$ .

Resp.  $E_{ap} = +2.55 \text{ V}$

- 28-4. Calcúlese el potencial de descomposición para la formación de hidrógeno con una solución de pH 10.0, cuando el sobrepotencial cinético catódico es  $-0.40 \text{ V}$ .
- 28-5. Dos celdas electrolíticas se llenan con una solución  $1.5 \times 10^{-2} F$  en  $\text{AgNO}_3$  y  $1.0 \times 10^{-2} F$  en  $\text{HNO}_3$ . La celda A tiene un cátodo de plata y un ánodo de platino, mientras que la celda B tiene un ánodo de plata y un cátodo de platino. El sobrepotencial del  $\text{H}_2$  es  $-0.09 \text{ V}$  sobre el platino y  $-0.46 \text{ V}$  sobre la plata. (a) Calcúlese el voltaje de descomposición de cada celda. (b) Escribanse las reacciones de electrodo en la dirección en que se verifican.

$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0.799 \text{ V}$ ,  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.229 \text{ V}$ .

- 28-6. Dos celdas electrolíticas se llenan con una solución  $1.00 F$  en  $\text{CuSO}_4$  y  $0.05 F$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La celda A tiene un ánodo de cobre y un cátodo de platino; la celda B tiene un ánodo de platino y un cátodo de cobre. (a) Calcúlese el voltaje de descomposición de cada celda en base a un sobrepotencial del  $\text{O}_2$  de  $+0.40 \text{ V}$  sobre cualquiera de los dos metales y un sobrepotencial del  $\text{H}_2$  de  $-0.09 \text{ V}$  sobre el platino y  $-0.60 \text{ V}$  sobre el cobre. (b) Escribanse las reacciones de electrodo en la dirección en la que se verifican.

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$ ,  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = +1.229 \text{ V}$ .

- 28-7. Dos celdas electrolíticas se llenan con una solución  $1.0 \times 10^{-3} F$  en  $\text{CuSO}_4$  y  $1.0 \times 10^{-1} F$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La celda A tiene un ánodo de cobre y cátodo de platino; la celda B tiene un ánodo de platino y un cátodo de cobre. El sobrepotencial del hidrógeno es  $-0.09 \text{ V}$  sobre el platino y  $-0.60 \text{ V}$  sobre el cobre. El sobrepotencial del oxígeno es  $+0.40 \text{ V}$  sobre los dos metales. (a) Calcúlese el voltaje de descomposición de cada celda. (b) Escribanse las reacciones de electrodo en la dirección en la que se verifican.

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.337 \text{ V}$ ,  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = +1.229 \text{ V}$ .