

ELECTROQUIMICA

Energía Química \rightleftharpoons Energía Eléctrica



Reacciones de Óxido-Reducción

Tipos de reacciones redox

Se pueden clasificar de acuerdo a su espontaneidad.

Reacciones espontáneas

Electrogénesis

Se produce energía eléctrica a partir de la energía liberada en una reacción química.

Las reacciones ocurren en una: **Celda electroquímica, pila voltaica o pila galvánica.**

Reacciones no espontáneas

Electrólisis

Se producen sustancias químicas a partir de energía eléctrica suministrada:
Las reacciones ocurren en una: **Celda Electrolítica**



ELECTROGÉNESIS

Corriente eléctrica:

Es la circulación de cargas (electrones) a través de un material. La corriente eléctrica se transporta a través de superficies denominadas **electrodos**.

Los electrodos pueden ser:

Activos: cuando participan en las reacciones. **Inertes:** Cuando no reaccionan

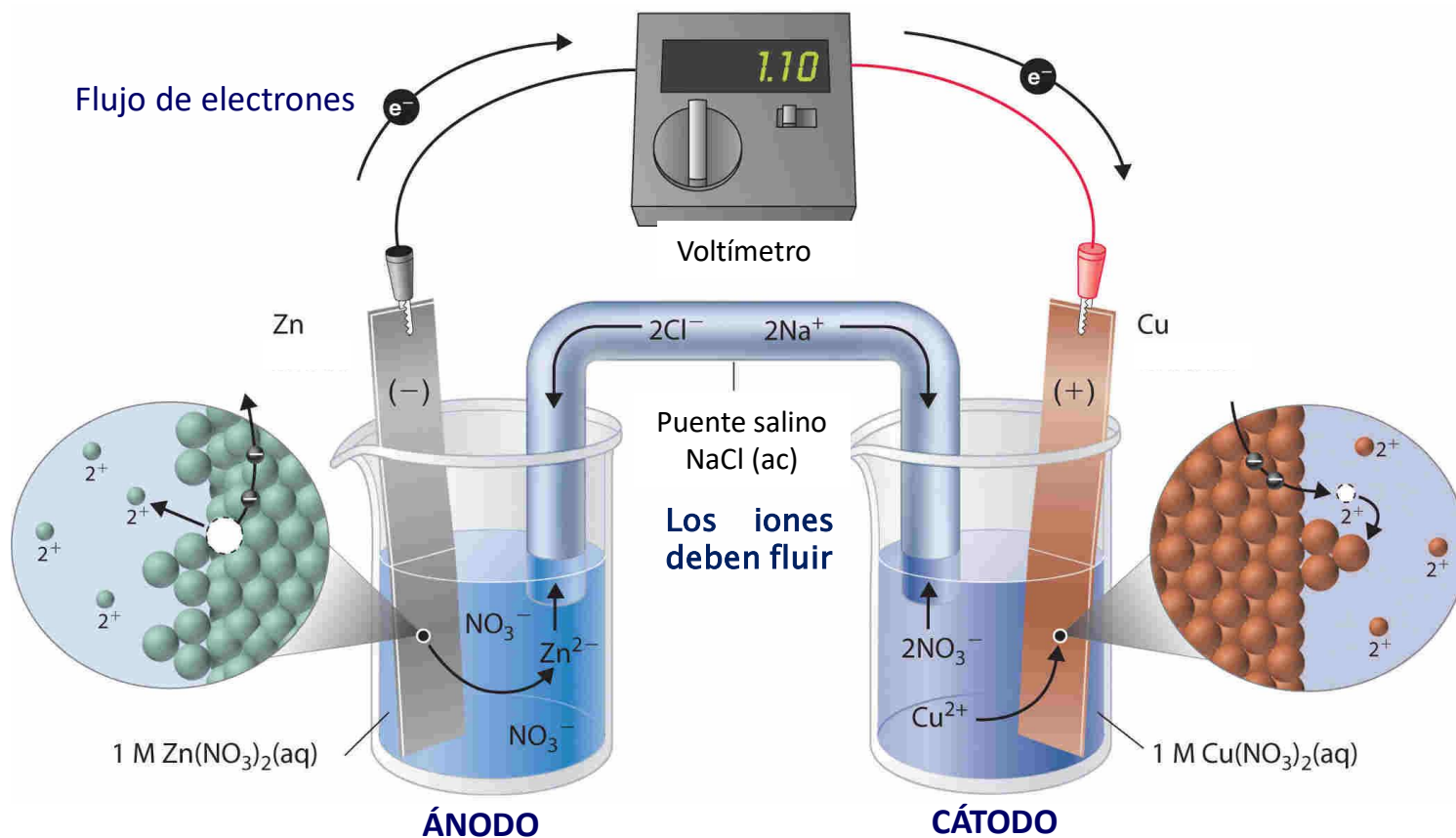
CELDA ELECTROQUÍMICA

- ▶ Es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea.
- ▶ Se la conoce también como celda o pila galvánica o voltaica



PILA GALVÁNICA O PILA VOLTAICA

La reacción $\text{Zn}^0(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}^0(\text{s})$ en una celda electroquímica



CONSIDERACIONES IMPORTANTES



La **reacción de reducción** siempre tiene lugar en el **cátodo**.

La **reacción de oxidación** siempre tiene lugar en el **ánodo**.

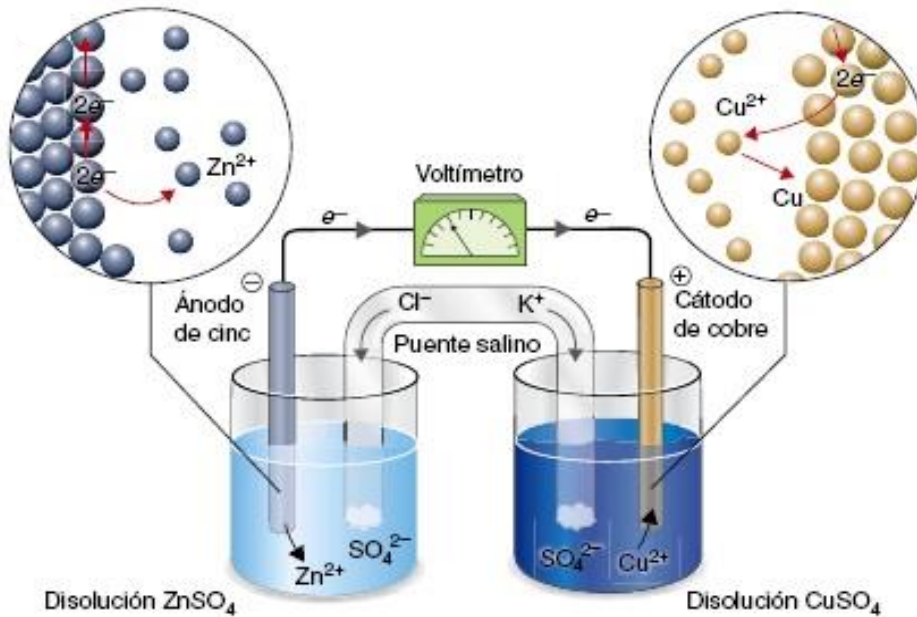
Por convención:

El **cátodo** corresponde al **polo positivo** de la pila.

El **ánodo** corresponde al **polo negativo** de la pila.

El puente salino se utiliza para mantener la electroneutralidad al unir los dos compartimentos de los electrodos y completar el circuito eléctrico. Las sales más utilizadas son KCl , KNO_3 y NaNO_3 .

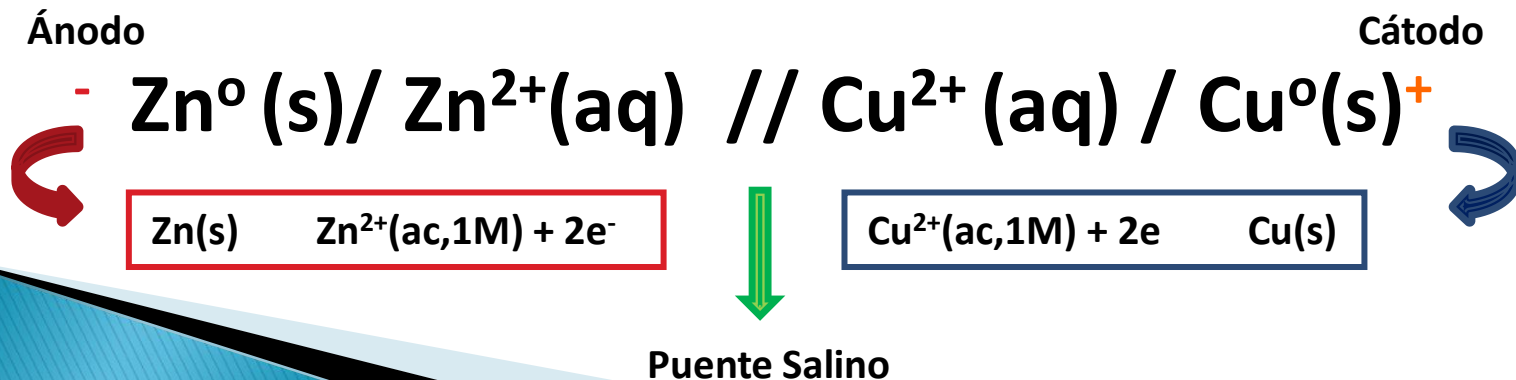
PILA DE DANIELL



Reacción



Diagrama de la celda



Determinación de la Fuerza Electromotriz de la pila

Potencial estándar, E° , es una medida de la fuerza ejercida sobre los electrones por un electrodo solo.

La **FEM** de una pila se determina con la siguiente ecuación utilizando la **Tabla de Potenciales de Reducción**.

$$\text{FEM} = E^\circ = E^\circ_{\text{Cátodo}} (\text{especie que se reduce}) - E^\circ_{\text{Ánodo}} (\text{especie que se oxida})$$

Para obtener valores numéricos de los potenciales estándar, se fija arbitrariamente el potencial de un electrodo, el electrodo de hidrógeno, con un valor de 0 a todas las temperaturas.

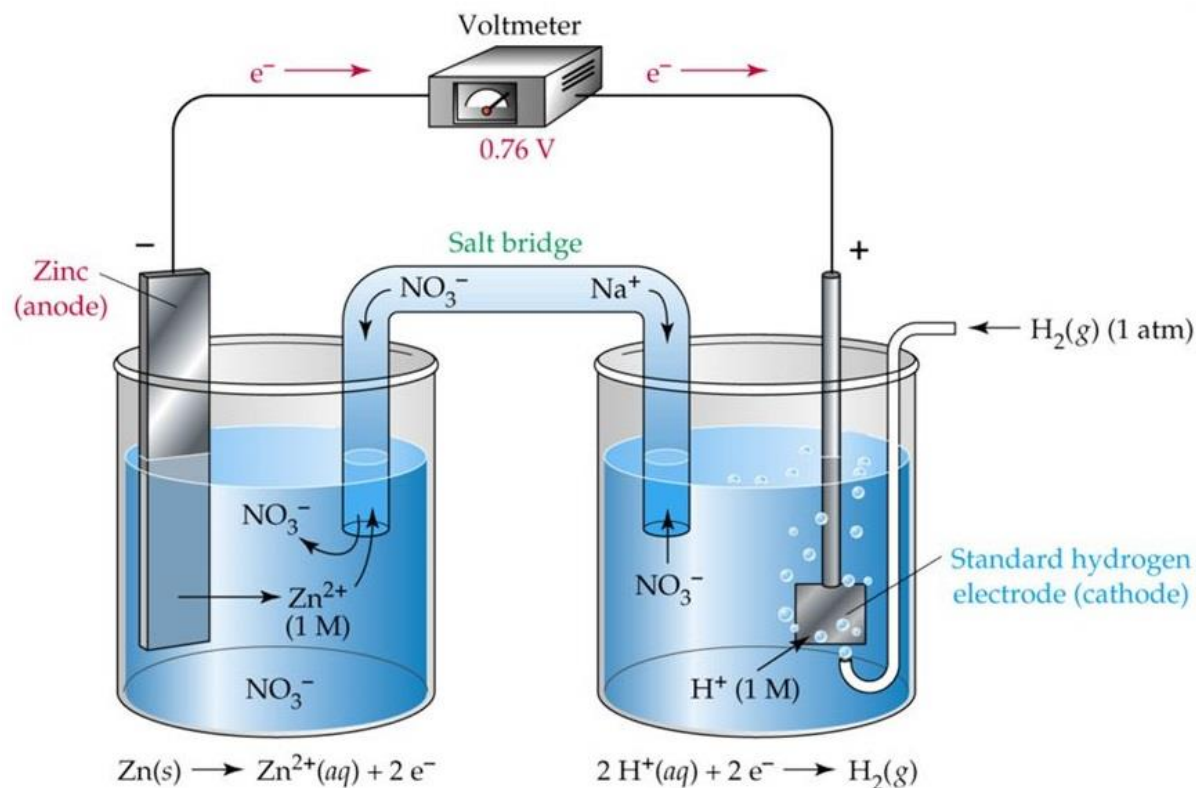
El potencial estándar de un par es la FEM (fuerza electro motriz) estándar de una pila (con su signo), en la cual el par está formado por un electrodo de una especie y el otro electrodo es el de hidrógeno.

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE ELECTRODO

Se construye una celda con el ENH y el electrodo de interés en condiciones estándar

Condiciones estándar:

- Concentración = 1M
- P gas = 1 atm
- T = 25 °C



$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,76 \text{ V}$$

Cuando el Hidrógeno se reduce frente a una especie:

Ejemplo, frente al Fe^{2+} :



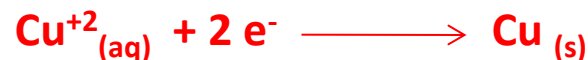
El esquema de la celda es: $\text{Fe}_{(\text{s})} / \text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})} // \text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})} / \text{Pt}_{(\text{s})}$

$$\text{FEM} = 0 - 0,44 = - 0,44 \text{ V}$$

Signo negativo, significa que esta especie reduce al Hidrógeno, es reductor

Cuando el Hidrógeno se oxida frente a una especie:

Ejemplo, frente al Cu^{2+} :



El esquema de la celda es: $\text{Pt}_{(\text{s})} / \text{H}_{2(\text{g})} / \text{H}^+_{(\text{aq})} // \text{Cu}^{+2}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$

$$\text{FEM} = 0,34 - 0 = 0,34 \text{ V}$$

Signo positivo, significa que esta especie oxida al Hidrógeno, es oxidante

TABLE 20.1 Standard Reduction Potentials in Water at 25°C

Standard Potential (V)	Reduction Half-Reaction
+2.87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$
+1.51	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$
+1.36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$
+1.33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
+1.23	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
+1.06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$
+0.96	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + H_2O(l)$
+0.80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0.77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0.68	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0.59	$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$
+0.54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$
+0.40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$
+0.34	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
-0.28	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
-0.44	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
-0.76	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
-0.83	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
-1.66	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
-2.71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
-3.05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

Oxidantes

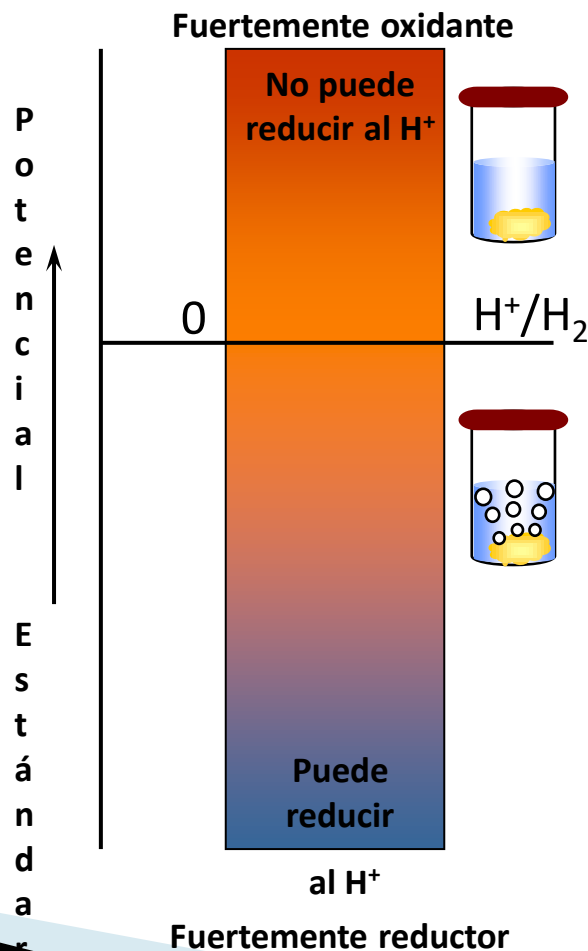
Mayor tendencia a reducirse

Mayor tendencia a oxidarse

Reductores

SERIE ELECTROQUÍMICA

Cuando los pares redox se ordenan por su potencial estándar, se obtiene una lista de agentes oxidantes y reductores ordenados según su fuerza. Cuánto más negativo es el potencial estándar de un par, mayor es su fuerza reductora. Cuanto más positivo es el potencial de reducción estándar, mayor su tendencia a reducirse y actuar como oxidante.



UTILIDAD DE LA TABLA DE POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN

- ✓ Predecir si una reacción redox puede ocurrir espontáneamente
- ✓ Calcular E° de pilas. Determinar qué electrodo actúa como ánodo y cual como cátodo

Cu/ CuSO₄ (1M) $E^\circ_R = 0,34 \text{ V} \Rightarrow \text{Ánodo}$

Ag/ AgNO₃ (1M) $E^\circ_R = 0,80 \text{ V} \Rightarrow \text{Cátodo}$

$$E^\circ_R = 0,80 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 0,46 \text{ V}$$

- ✓ Determinar poder oxidante o reductor de distintas sustancias.



$$E^\circ_R = (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

Aumento de la fuerza oxidante

Potencial de reducción:
Más positivo, Más oxidante
Más negativo, Más reductor

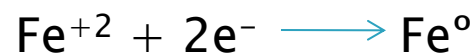
Si se comparan dos elementos, por ejemplo, Zn y Fe:

Basándonos en sus potenciales de reducción,

Zn: $-0,76\text{ v}$ y Fe: $-0,44\text{ v}$

Significa que el Zn, tiene mayor poder reductor que el Fe, entonces, El Zn se oxida para reducir al Fe.

Las hemiecuaciones son las siguientes:



En este caso la FEM de la celda será:

$$\text{FEM: } -0,44\text{ v} - (-0,76) = 0,32\text{v}$$

Reactividad química

Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Pb, Fe, H Cu, Ag, Au

Serie de actividad de los metales

Desplaza a:

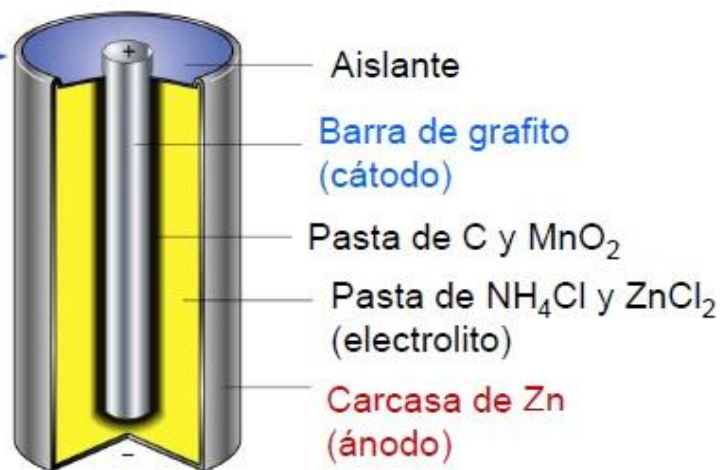
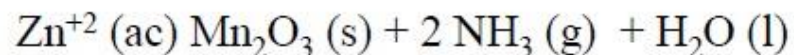
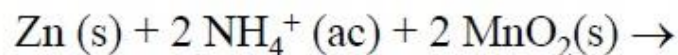
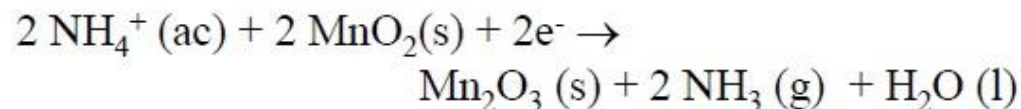
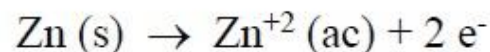


El plomo pierde con
el calcio

Celdas galvánicas prácticas

Pila seca

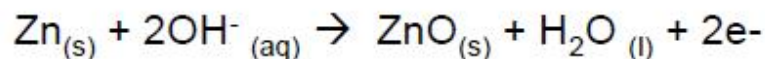
$E = 1,5 \text{ V}$



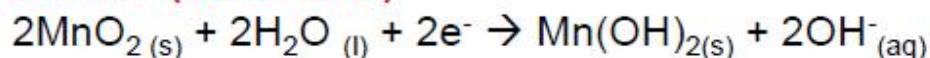
Pilas alcalinas:

Electrolito: NaOH

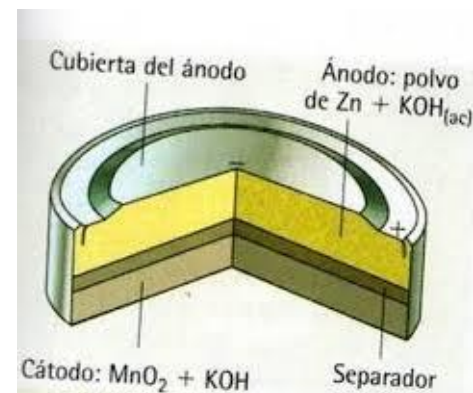
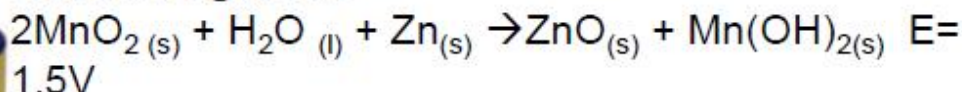
Ánodo (oxidación)



Cátodo (reducción)



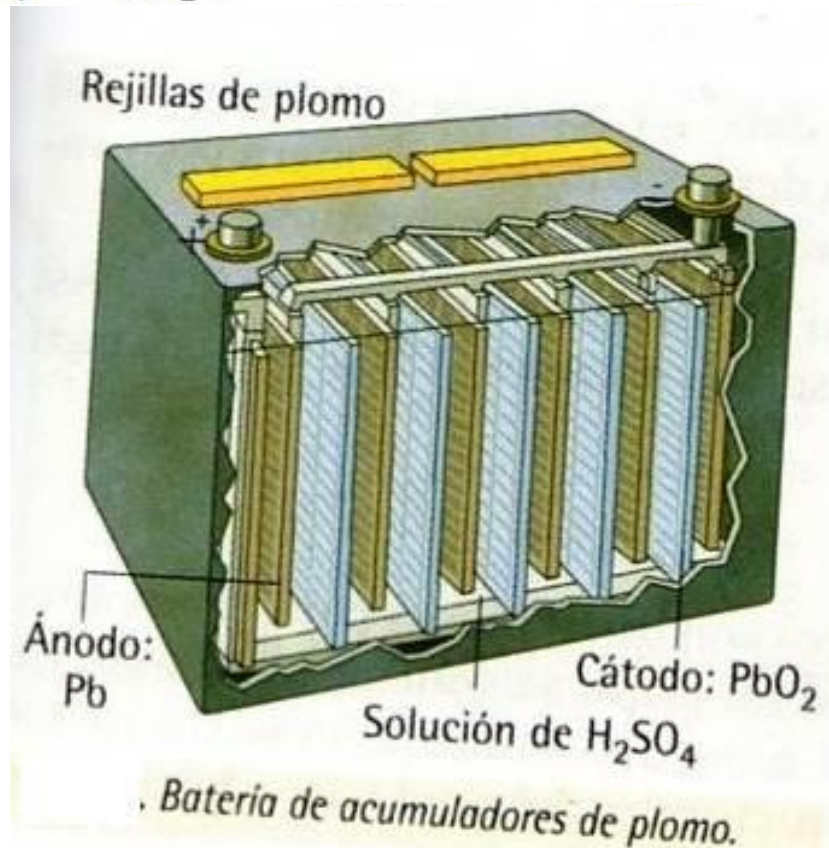
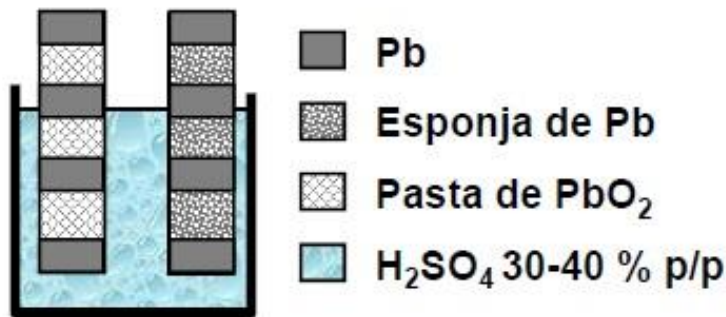
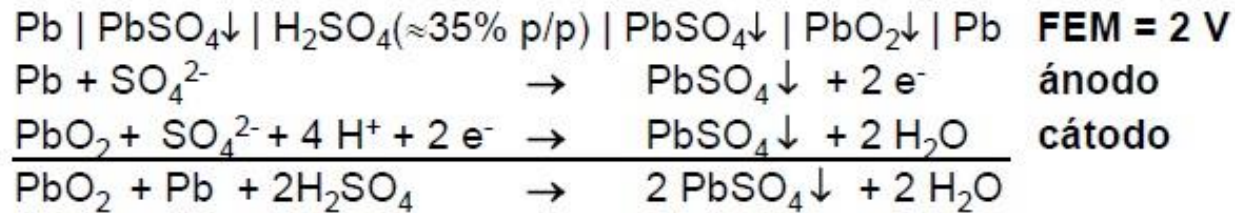
Reacción global:



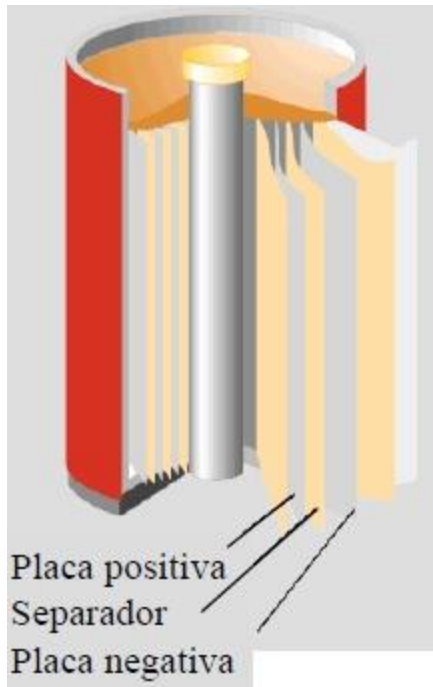
👍 **Ventaja:** mayor vida útil que las pilas comunes

👎 **Desventaja:** más caras que las pilas comunes

ACUMULADOR DE PLOMO: (100 años, es la tecnología más antigua del automóvil)



Pilas de níquel-cadmio (nicad)



- Son las más populares
- La solución electrolítica es una base
- No se forman gases
- Es recargable
- Tienen mayor vida útil



- S.E. Oxidación: $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$
 - S.E. Reducción: $2\text{NiO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$
-
- Ec. Total: $2\text{NiO}(\text{OH}) + \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$

Celda Electrolítica

Electrólisis

Es un dispositivo en el cual la energía eléctrica de una fuente externa hace que se produzca una reacción redox no espontánea.

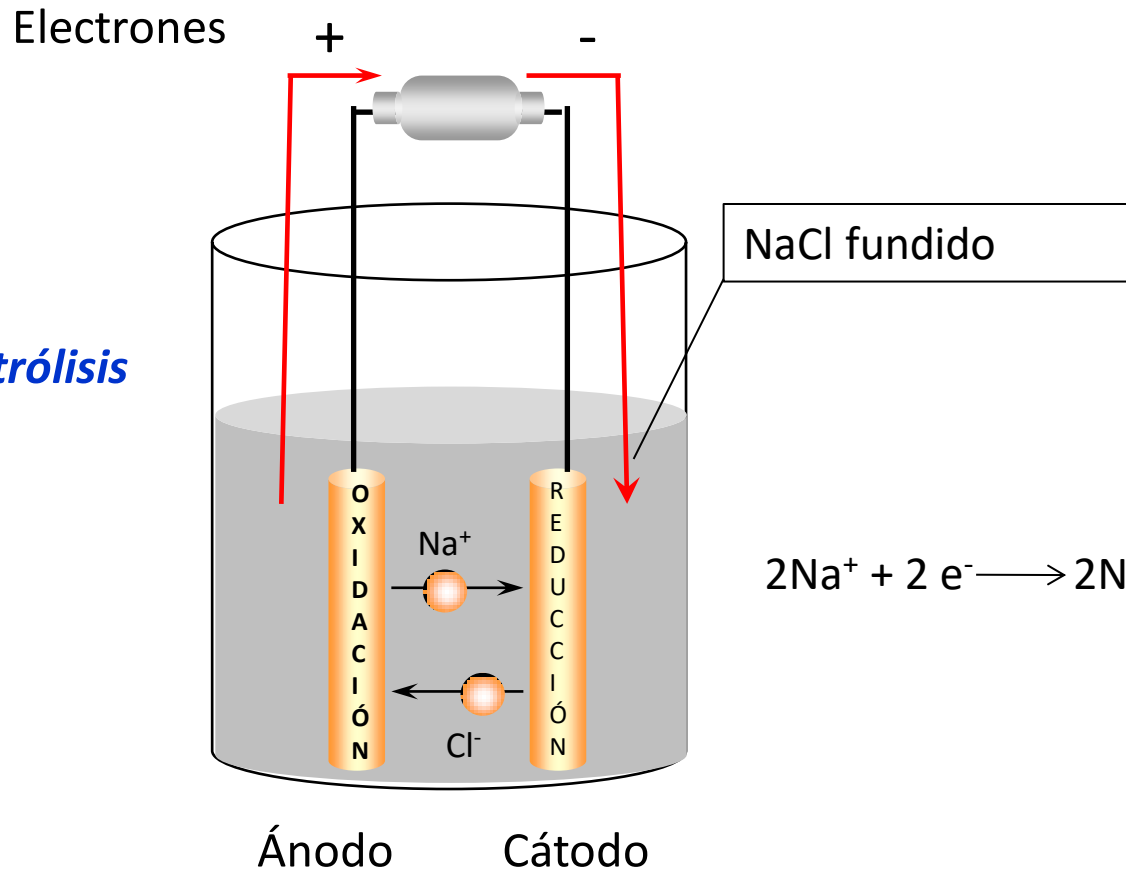
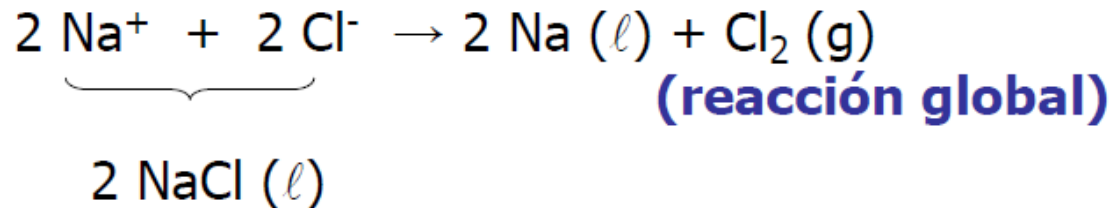
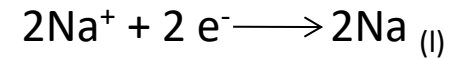
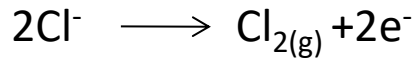
Para que se produzca el proceso de electrólisis las sustancias deben estar:

- Fundidas
- En solución

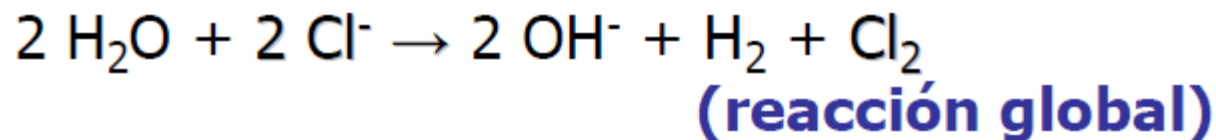
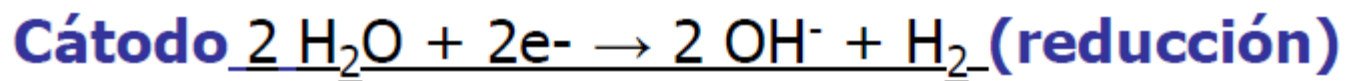
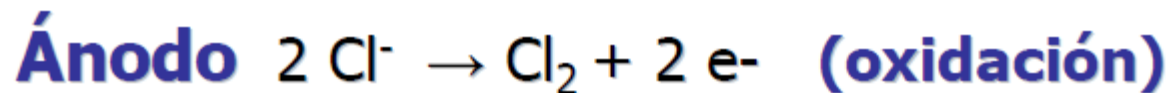
ELECTRÓLISIS del NaCl fundido

**Celdas
electrolíticas**

Productos de la electrólisis



ELECTRÓLISIS del NaCl en solución acuosa



Productos finales: $\text{Cl}_2 (\text{g})$, $\text{H}_2 (\text{g})$, NaOH

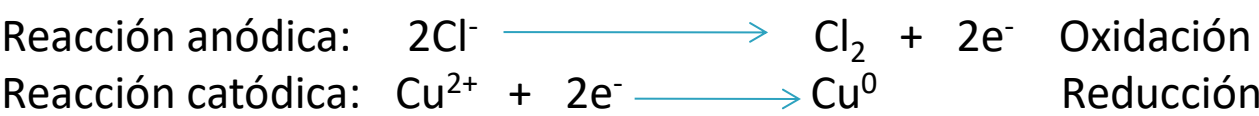
Predicción del comportamiento de los iones en solución acuosa

Es imprescindible determinar si es **el agua** o **el electrolito** el que se va a **oxidar** o **reducir**, en base a los potenciales estándar de reducción.

Como regla general se puede establecer que:

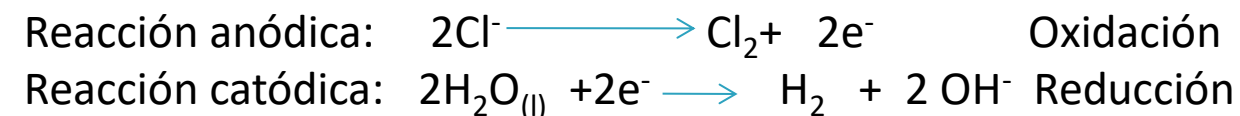
- Si el electrolito es un halogenuro (cloruro, bromuro o yoduro), en el ánodo se desprende el halógeno libre (X_2).
- Si el electrolito contiene un catión de metal menos reductor que el hidrógeno (Cu), en el cátodo se deposita el mismo.
- Si el electrolito contiene un catión de metal más reductor que el hidrógeno (Na), la que experimenta electrólisis es el agua, desprendiéndose hidrógeno gaseoso en el cátodo y la solución se alcaliniza.
- Si el electrolito contiene un oxoanión (SO_4^{-2}), la que experimenta electrólisis también es el agua, liberándose oxígeno gaseoso en el ánodo y la solución se acidifica.

Primer caso: electrólisis de una solución donde el anión es un halogenuro y el catión es un metal menos reductor que el hidrógeno: CuCl_2



Productos de la reacción: Cl_2 , Cu^0

Segundo caso: electrólisis de una solución donde el anión es un halogenuro y el catión es un metal más reductor que el hidrógeno: KCl



Como el electrolito tiene **catión potasio** que es **más reductor** que el **hidrógeno**, quien se **reduce** es el **agua**. El **potasio** se comporta como **ión expectador**.

Productos de reacción : Cl_2 , H_2 y KOH . La solución se alcaliniza

Tercer caso: electrólisis de una solución donde el anión es un oxoanión y el catión es un metal menos reductor que el hidrógeno: CuSO_4



Reacción anódica: $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ Oxidación

Como el electrolito tiene un **oxoanión**, la que sufre **oxidación** es el **agua** y el **sulfato** se comporta como **ión expectador**.

Reacción catódica: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^0$ Reducción

Productos de la reacción: O_2 , Cu^0 y H_2SO_4 y se acidifica la solución

Cuarto caso: electrólisis de una solución donde el anión es un oxoanión y el catión es un metal más reductor que el hidrógeno: Na_2SO_4



Reacción anódica: $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ Oxidación

Reacción catódica: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ Reducción.

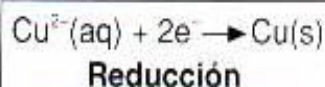
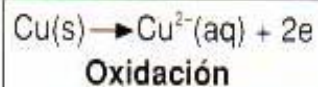
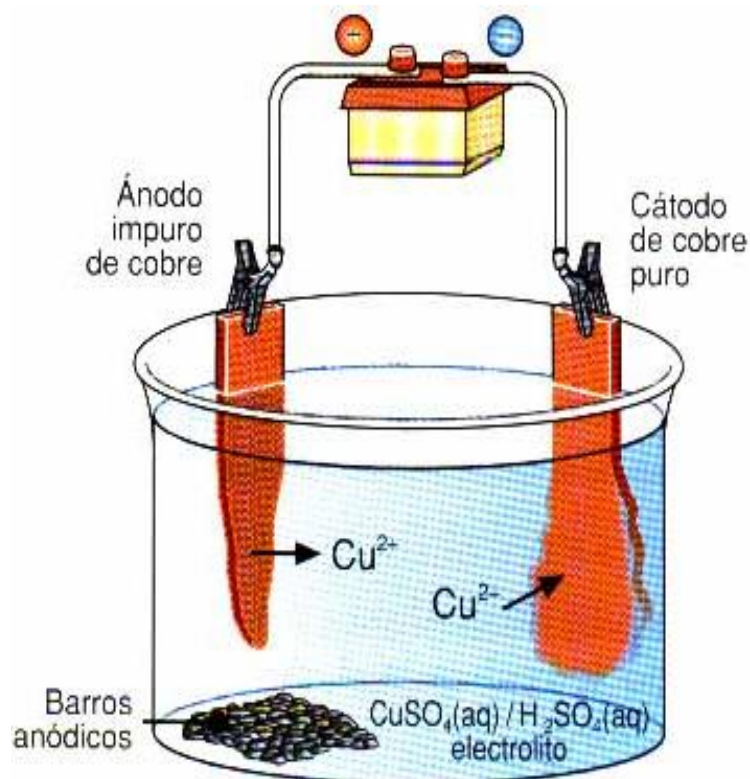
Como el **electrolito** tiene un **oxoanión**, el **agua** es la que **se oxida a $\text{O}_{2(\text{g})}$** y como el **electrolito** tiene un **metal más reductor** que el **hidrógeno**, también es **el agua** la que **se reduce a $\text{H}_{2(\text{g})}$**

Productos de reacción: O_2 , H_2

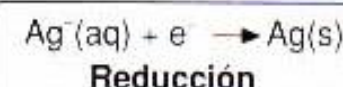
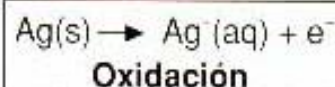
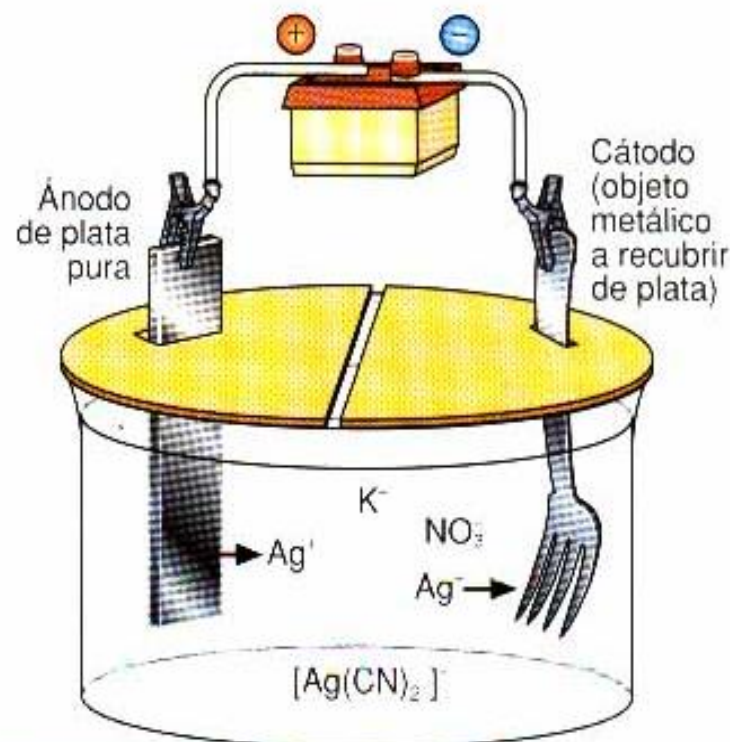
Aplicaciones de la electrólisis

- Se utiliza industrialmente para obtener metales a partir de sales de dichos metales utilizando la electricidad como fuente de energía.
- Se llama galvanoplastia al proceso de recubrir un objeto metálico con una capa fina de otro metal.

Electrorrefinado del Cu



Electrodeposición de Ag



Celdas galvánicas

- Ánodo \Rightarrow Oxidación
- Cátodo \Rightarrow Reducción
- Ánodo \Rightarrow (-)
- Cátodo \Rightarrow (+)
- E química \Rightarrow E eléctrica
- Realiza W
- Espontáneo
- 2 compartimientos

Celdas electrolíticas

- Ánodo \Rightarrow Oxidación
- Cátodo \Rightarrow Reducción
- Ánodo \Rightarrow (+)
- Cátodo \Rightarrow (-)
- E eléctrica \Rightarrow E química
- Recibe W
- No espontáneo
- 1 compartimiento

Ecuación de Faraday

Ley de Faraday: La cantidad de sustancia oxidada o reducida durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de corriente eléctrica continua que pasa a través de la celda electrolítica

Un **faraday (F)** es la cantidad de electricidad que corresponde a la ganancia o pérdida y, por tanto, al paso de $6,02 \times 10^{23}$ electrones, o un mol de electrones

Un **coulomb (C)** se define como la cantidad de carga que pasa por un punto dado cuando **1 ampere (A)** de corriente eléctrica fluye por **1 segundo (s)**

Un **ampere** de corriente es igual a **1 coulomb** por **segundo**: **$1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$**

La carga de un mol de electrones es el producto de la carga del electrón ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$) y la de 1 mol de electrones ($6,02 \times 10^{23}$) igual a 96485 C. Por lo tanto, un **faraday** es igual a **96485 coulombs** de carga.

$$96485 \text{ C} = 1 \text{ F} = 1 \text{ mol de e}^- = 6,02 \times 10^{23} \text{ e}^-$$

Con un mol de electrones puede reducir 1 mol de metal monovalente o $\frac{1}{2}$ mol de metal divalente, es decir, un equivalente del metal.

Un equivalente precisa 96500 C

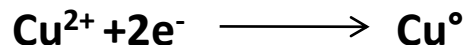
Cálculo de la cantidad de producto obtenido en la electrólisis:

Ley de Faraday: El número de moles de producto formado por una corriente eléctrica es estequiométricamente equivalente al número de moles de electrones suministrados.



Ejemplo: Calcular la masa de cobre producida por el pasaje de 2,5 A a través de una solución de CuSO_4 durante 50 minutos

Primero: escribir la hemiecuación de reducción



Segundo:

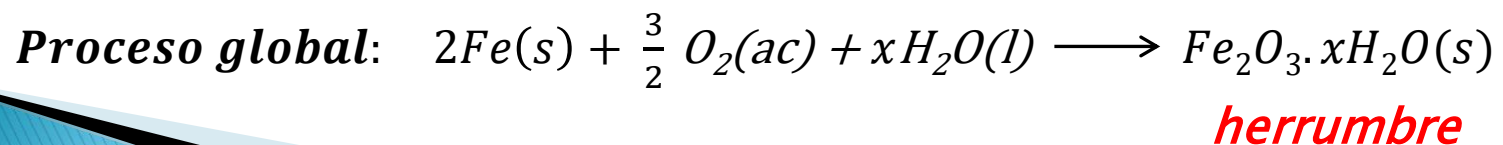
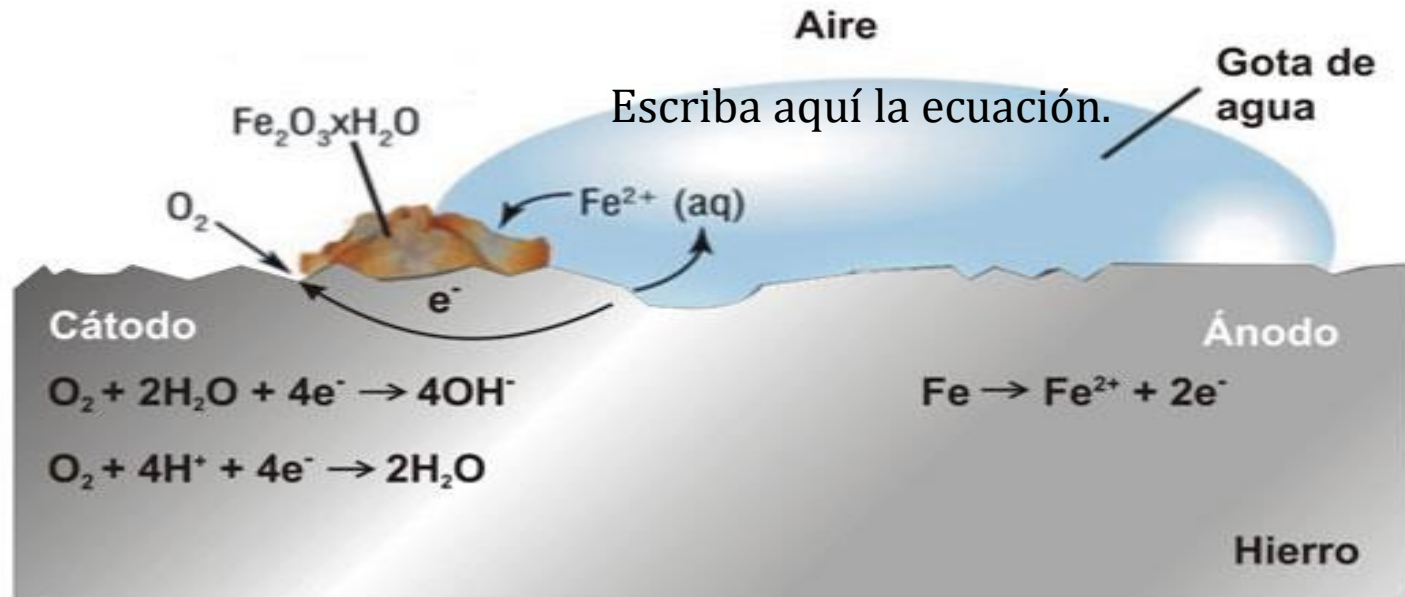
$$2,5 \text{ A} \cdot 3000 \text{ s} \cdot \frac{1 \text{ mole}}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mole}} \cdot \frac{63 \text{ g}}{1 \text{ mol Cu}} = 2,45 \text{ g}$$

Respuesta: Se depositan 2,45 g de Cobre.

Corrosión

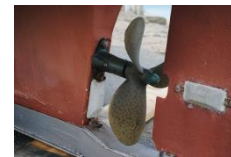


- *Es el proceso redox por el cual los metales se oxidan con oxígeno, O_2 , en presencia de humedad.*



Protección contra la corrosión:

- ▶ Platinado del metal con una capa de un metal que se oxide con menos facilidad (Sn).
- ▶ Conectar al metal en forma directa a un ánodo de sacrificio, una pieza de otro metal más activo (Mg, Zn, Ti), para que se oxide de preferencia.
- ▶ Hacer que se forme de manera natural una película protectora, tal como un óxido metálico (Al_2O_3) sobre la superficie del metal.
- ▶ Galvanizar o cubrir el acero con Zn, que se oxide con más facilidad.
- ▶ Aplicar un recubrimiento protector como una pintura.



Potenciales de reducción estándar:

$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,02
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Mg}$	-2,37
$\frac{1}{2}\text{Mn}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Mn}$	-1,18
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Zn}$	-0,76
$\frac{1}{3}\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{3}\text{Cr}$	-0,74
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Fe}$	-0,44
$\frac{1}{2}\text{Ni}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Ni}$	-0,24
$\frac{1}{2}\text{Sn}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Sn}$	-0,14
$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Pb}$	-0,13
$2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\frac{1}{2}\text{Sn}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,15
$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,20
$\frac{1}{2}\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cu}$	0,34
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,52
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80

BIBLIOGRAFÍA

- Whitten, K.W., Davis, R. E., Peck, M.L. General chemistry, 5^{ta} edición (1996). Ed. Saunders College Publishing, Capítulo 21.
- Brown, T.L., Le May, H.E., Bursten, B.E. Química: la ciencia central. 7^{ma} edición (2001) . Ed Prentice- Hall. Capítulo 20.
- Atkins P.W, Jones L. Química. 3^{ra} edición (1999). Ed. Omega. Capítulo 17.