Electroquímica

Estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química.

La electroquímica es la parte de la química que trata del uso de las reacciones químicas para producir electricidad y el uso de la electricidad para producir cambios químicos.

Los procesos electroquímicos son reacciones de óxidoreducción (redox), en las cuales, la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o viceversa: la energía eléctrica se aprovecha para provocar una reacción química no espontánea.

Reacciones redox: son aquellas en las cuales una o más de las sustancias intervinientes modifica su estado de oxidación. En la mayoría de las aplicaciones, el sistema reaccionante está contenido en una celda electroquímica.

Número de oxidación

También denominado estado de oxidación. Es un concepto teórico cuya asignación se realiza atendiendo a una serie de reglas:

Todos los elementos en estado libre tienen E.O. = 0. (H2, Cl2, etc.)

En una molécula neutra la suma de todos los E.O. debe ser = 0

El oxígeno (O) en óxidos, ácidos y sales oxácidas tiene E.O. –2. En los peróxidos se encuentra como -1.

El hidrógeno (H) tiene E.O. = +1 en la mayoría de los compuestos, salvo en los hidruros metálicos en los que se encuentra como -1

Los metales formando parte de moléculas tienen E.O. positivos. Los alcalinos E.O. +1, alcalinos térreos = +2.

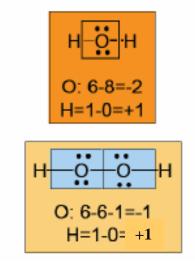
En los iones el E.O. es igual a la carga del ion. Ej Cl- = -1

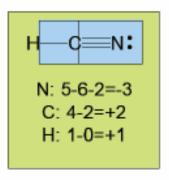
Determinación del número O ESTADO de oxidación

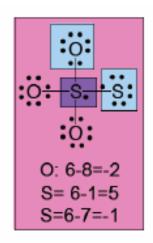
Una forma de calcularlo sería:

Dibujar la estructura de Lewis. Asumir que los electrones de enlace pertenecen exclusivamente al átomo más electronegativo.

E.O.= número de electrones de valencia del átomo menos los que posee el átomo en la molécula.







REACCIONES DE OXIDACION — REDUCCION

O REACCIONES REDOX

En una reacción redox, una sustancia se oxida y otra se reduce, el que se oxida es el reductor y el que se reduce es el oxidante. Un proceso redox puede pensarse como una combinación de una semirreacción de oxidación(1) y otra de reducción(2).

Oxidación: pérdida de electrones o aumento del N.O

Reducción: ganancia de electrones o disminución del N.O.

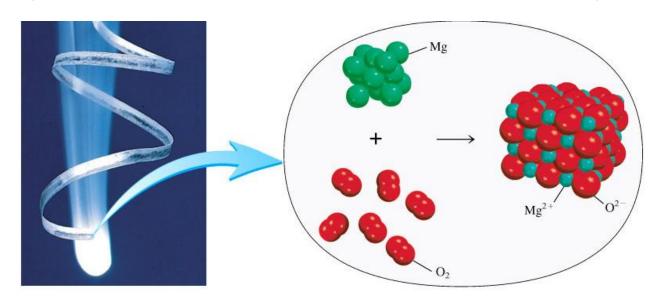
$$Zn^{o}_{(s)} + Cu^{+2}_{(ac)} \rightarrow Zn^{2+}_{(ac)} + Cu^{o}_{(s)}$$

Oxidación:
$$\operatorname{Zn}^{o}_{(s)} \longrightarrow \operatorname{Zn}^{2+}_{(ac)} + 2 e^{-}$$

Reducción:
$$Cu^{+2}_{(ac)} + 2 e^{-} \rightarrow Cu^{o}_{(s)}$$

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

(reacciones con transferencia de electrones)



2Mg
$$\longrightarrow$$
 2Mg²⁺ + 4e⁻ semireacción de oxidación (cede e⁻)
$$O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$$
 semiracción de reducción (acepta e⁻)
$$2Mg + O_2 + 4e^- \longrightarrow 2Mg^{2+} + 2O^{2-} + 4e^-$$

 $2Mg + O_2 \longrightarrow 2MgO$

TIPOS DE REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Reacción de formación

$$A + B \longrightarrow C$$

$$^{0}_{2AI + 3Br_{2}} \xrightarrow{+3 -1} ^{2AIBr_{3}}$$



Reacción de descomposición



$$C \longrightarrow A + B$$

$$+1+5-2$$
 $+1-1$ 0 $2KCIO_3$ \longrightarrow $2KCI + 3O_2$



Reacción de combustión

$$A + O_2 \longrightarrow B$$

$$0 \quad 0 \quad +4 -2$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

$$\begin{array}{ccc}
0 & 0 & +2 & -2 \\
2Mg + O_2 & \longrightarrow 2MgO
\end{array}$$



Reacciones de desplazamiento

$$A + BC \longrightarrow AC + B$$

$$Sr + 2H_2O \longrightarrow Sr(OH)_2 + H_2$$

$$^{+4}$$
 0 0 $^{+2}$ $TiCl_4 + 2Mg \longrightarrow Ti + 2MgCl_2$

Desplazamiento del hidrógeno

Desplazamiento del metal

Desplazamiento del halógeno

TIPOS DE REACCIÓN DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Reacción de desproporción

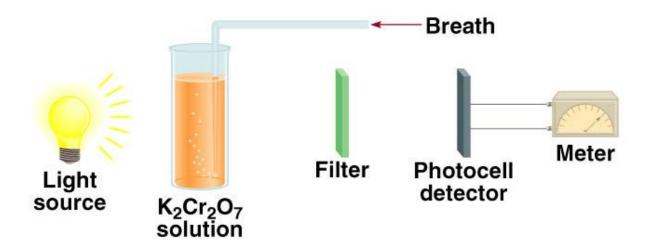
El elemento se oxida y se reduce simultáneamente.

$$O$$
 $CI_2 + 2OH$ \longrightarrow CIO $+ CI$ $+ H_2O$

ALCOHOLÍMETRO

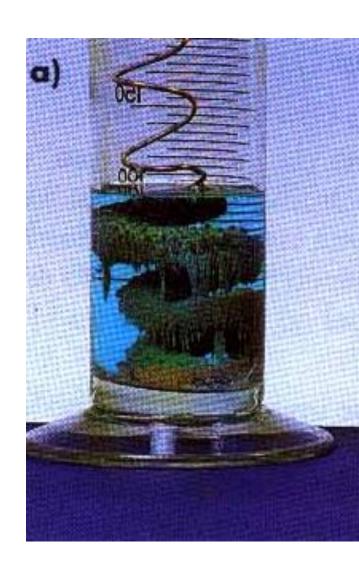
$$3CH_{3}CH_{2}OH + 2K_{2}Cr_{2}O_{7} + 8H_{2}SO_{4} \longrightarrow +3$$

 $3CH_{3}COOH + 2Cr_{2}(SO_{4})_{3} + 2K_{2}SO_{4} + 11H_{2}O$



EJEMPLO: Cu +AgNO₃

- Introducimos un electrodo de cobre en una disolución de AgNO₃,
- De manera espontánea el cobre se oxidará pasando a la disolución como Cu^{2+.}
- Mientras que la Ag⁺ de la misma se reducirá pasando a ser plata metálica:
- a) Cu → Cu2+ + 2e⁻ (oxidación)
- b) $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$ (reducción).



EJEMPLO: $Zn + Pb(NO_3)_2$

- Al introducir una lámina de cinc en una disolución de Pb(NO₃)₂.
- La lámina de Zn se recubre de una capa de plomo:
- a) Zn →Zn²⁺ + 2e⁻ (oxidación).
- b) Pb²⁺ + 2e⁻→ Pb (reducción).



EJEMPLO: Zn + HCl_(ac)

Al añadir HCl_(ac) sobre Zn_(s) se produce ZnCl₂ y se desprende H_{2(g)} que, al ser un gas inflamable, produce una pequeña explosión al acercarle un cerilla encendida.



BALANCES REDOX

¿Como se balancea una reacción en la que se oxida el Fe²⁺ a Fe³⁺ mediante Cr₂O₇²⁻ en una solución ácida?

1. Escribir la ecuación sin balancear en forma iónica.

$$Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$$

2. Separar la ecuación en dos semireacciones.

Oxidación:
$$+2 +3$$
 $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$

Reducción:
$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$$

3. Balancear por inspección todos los elementos que no sean ni oxígeno ni hidrógeno en las dos semireacciones.

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$$

4. Para reacciones en medio ácido, agregar H₂O para balancear los átomos de O y H⁺ para balancear los átomos de H.

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

14H+ + $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

5. Agregar electrones en el lado apropiado de cada una de las semireacciones para balancear las cargas.

Fe²⁺
$$\longrightarrow$$
 Fe³⁺ + 1e⁻
 $6e^{-}$ + 14H⁺ + Cr₂O₇²⁻ \longrightarrow 2Cr³⁺ + 7H₂O

6. Si es necesario, igualar el número de electrones en las dos semireacciones multiplicando cada una de las reacciones por un coeficiente apropiado.

$$6Fe^{2+} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 6e^{-}$$

 $6e^{-} + 14H^{+} + Cr_{2}O_{7}^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_{2}O$

7. Unir el lado izquierdo de una semireacción con el lado izquierdo de la otra y el derecho con el derecho y eliminar lo que sea posible. El número de electrones en ambas partes debe cancelarse.

Oxidación:
$$6Fe^{2+} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 8e^{-}$$

Reducción: $8e^{-} + 14H^{+} + Cr_{2}O_{7}^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_{2}O$
 $14H^{+} + Cr_{2}O_{7}^{2-} + 6Fe^{2+} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_{2}O$

8. Verificar que el número de átomos y las cargas estén balanceadas.

$$14x1 - 2 + 6x2 = 24 = 6x3 + 2x3$$

9. Para reacciones en solución básica, agregar (OH)⁻¹ en ambos lados de la ecuación por cada H⁺ que aparezca en la ecuación.

VALORACIONES REDOX

Equivalente-gramo de un oxidante: es el número de gramos de esa especie química que es capaz de aceptar un mol de electrones.

Equivalente-gramo de un reductor: es el número de gramos de esa especie química que es capaz de ceder un mol de electrones.

El peso equivalente redox o equivalente-gramo redox de una especie química se calcula dividiendo su masa (mlecular, atómica o iónica) entre el número de electrones ganados o perdidos en el proceso.

Las reacciones redox tienen lugar equivalente a equivalente

N° equivalente de oxidante = N° equivalente de reductor

$$V_{ox}$$
 N_{ox} = V_{red} N_{red}

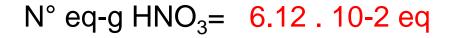
EJEMPLO: ¿qué volumen de disolución de ácido nítrico 0.05N se necesita para oxidar totalmente 2g de Zn según la siguiente reacción? Zn + $HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$

1°: plantear las dos semirreacciones y ajustar se obtendría: $4Zn + 10HNO_3 \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$ 2°: la reacción ocurre equivalente a equivalente N° eq-g de $Zn = N^\circ$ eq-g de HNO_3

$$N^{\circ}$$
 eq-g = $\frac{\text{masa de Zn}}{\text{Eq-g redox Zn}}$ Eq-g redox de $Zn = \frac{\text{masa atómica Zn}}{N^{\circ} \text{ electrones}}$

Eq-g redox de Zn =
$$\frac{65.37 \text{ g}}{2}$$
 = 32.68 g

$$N^{\circ} \text{ eq-g} = \frac{2 \text{ g}}{32.68 \text{ g/eq}} = 6.12 \cdot 10^{-2} \text{ eq}$$



N° eq-g HNO₃= V N = V x 0.05 N = 6.12 . 10-2 eq
$$\Rightarrow$$
 V = 1.22 L

CELDAS ELECTROQUÍMICAS

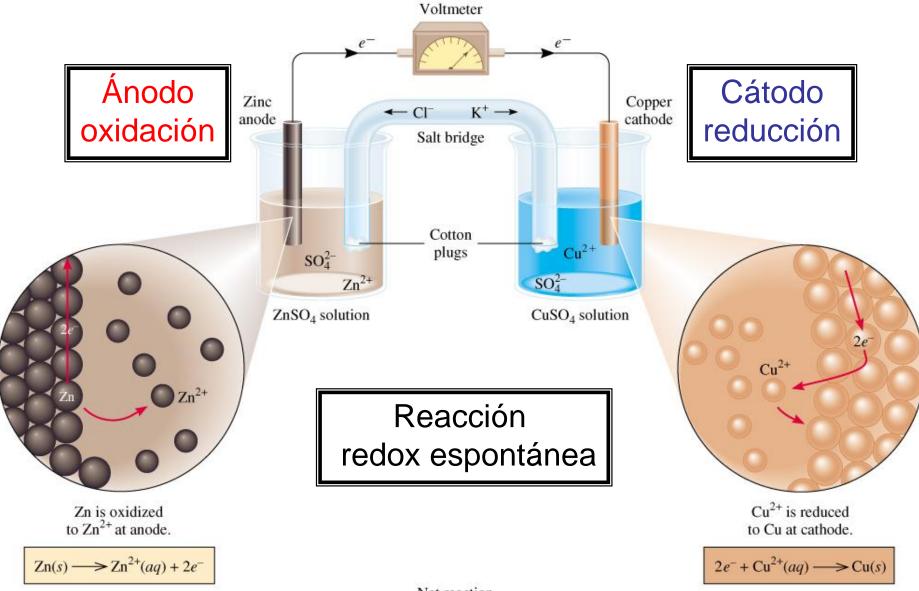




Clasificación de celdas electroquímicas

- Celdas electrolíticas: La energía eléctrica procedente de una fuente externa hace que tenga lugar una reacción química no espontánea.
- Celdas galvánicas o voltaicas:
 La energía que se libera en una reacción redox espontánea se puede usar, para realizar un trabajo eléctrico.

Celdas galvánicas



Net reaction

 $\operatorname{Zn}(s) + \operatorname{Cu}^{2+}(aq) \longrightarrow \operatorname{Zn}^{2+}(aq) + \operatorname{Cu}(s)$

Celdas electroquímicas, galvánicas o voltaicas

La diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se llama:

- -Voltaje de la celda
- -Fuerza electromotriz (fem) o
- Potencial de la celda



Diagramas de celdas

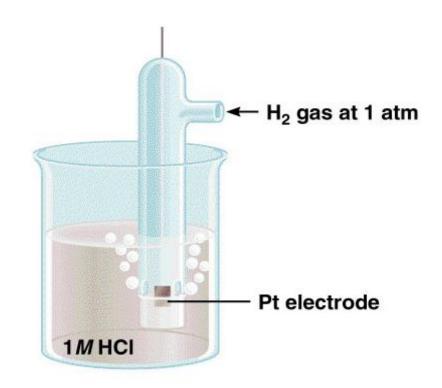
$$Zn (s) + Cu^{2+} (ac) \longrightarrow Cu (s) + Zn^{2+} (ac)$$
 $[Cu^{2+}] = 1 M \& [Zn^{2+}] = 1 M$
 $Zn (s) | Zn^{2+} (1 M) || Cu^{2+} (1 M) || Cu (s)$

Ánodo Cátodo

Electrodo normal de hidrógeno

- Si arbitrariamente se asigna el valor cero al potencial de un electrodo particular, este se puede usar para determinar los potenciales relativos de otros electrodos.
- El electrodo que se toma como referencia es el electrodo normal de hidrogeno (ENH).

CONSISTE EN: un alambre de platino (Pt) conectado a una hoja de platino cubierta de platino finamente dividido. Está encerrado en un tubo de vidrio de modo que burbujea H2 (g) sobre el platino con una presión parcial de 1 atm en una disolución de HCl 1 M a 25°C (condiciones estándar).



Potenciales estándar de reducción

$$E_{celda}^{0} = 0.76 \text{ V}$$

Voltmeter

 $E_{celda}^{0} = 0.76 \text{ V}$
 $E_{celda}^{0} = E_{celda}^{0} - E_{celda}^{0}$

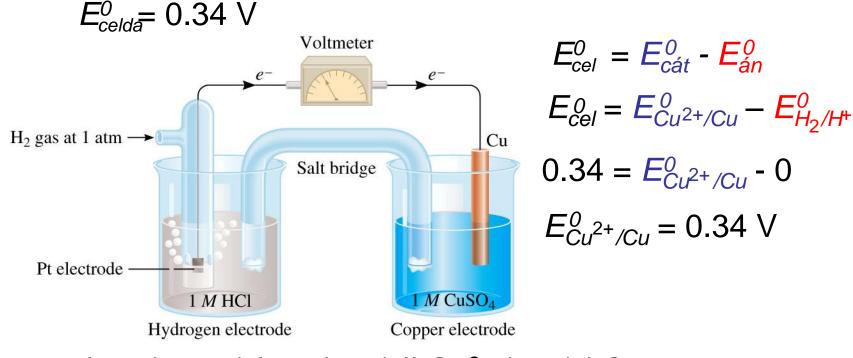
For example 1 M HCl Pt electrode

Hydrogen electrode

Hydrogen electrode

$$Zn_{(s)} | Zn^{2+} (1 M) | H^{+} (1 M) | H_{2} (1 atm) | Pt_{(s)}$$
 $E_{celda}^{0} = E_{H_{2}/H}^{0} + E_{Zn}^{0} + E_{Zn$

Potenciales estándar de reducción



Ánodo (oxidación):
$$H_2$$
 (1 atm) \longrightarrow 2H+ (1 M) + 2e⁻¹

$$H_2 (1 atm) + Cu^{2+} (1 M) \longrightarrow Cu (s) + 2H^+ (1 M)$$

Sistema	Semirreacción	E .º (<i>V</i>)
Li+ / Li	Li⁺ 1 e⁻ → Li	-3,04
K+/K	$K^+ + 1 e^- \rightarrow K$	-2,92
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ +2 e ⁻ → Ca	-2,87
Na+ / Na	Na++ 1 e ⁻ → Na	-2,71
Mg ²⁺ / Mg	$Mg^{2+}+ 2 e^- \rightarrow Mg$	-2,37
Al ³⁺ / Al	$AI^{3+} + 3 e^- \rightarrow AI$	-1,66
Mn ²⁺ / Mn	$Mn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Mn$	-1,18
Zn ²⁺ / Zn	$Zn^{2+}+2e^- \rightarrow Zn$	-0,76
C13+ / C1	$Cr^{3+} + 3 e^- \rightarrow Cr$	-0,74
Fe ²⁺ / Fe	$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$	-0,41
Cd ²⁺ / Cd	$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cd$	-0,40
Ni ²⁺ / Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,25
Sn ²⁺ / Sn	$Sn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Sn$	-0,14
Pb ²⁺ / Pb	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$	-0,13
H+ / H ₂	$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	0,00
Cu ²⁺ / Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,34
I ₂ / I ⁻	$I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$	0,53
MnO ₄ -/MnO ₂	MnO_4 ⁻ . + 2 H_2O + 3 $e^- \rightarrow MnO_2$ + 4 OH^-	0,53
Hg ²⁺ / Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	0,79
Ag+ / Ag	$Ag^+ + 1 e^- \rightarrow Ag$	0,80
Br₂/B⊏	Br ₂ + 2 e ⁻ → 2 Br	1,07
Cl₂/CI⁻	$Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
Au ³⁺ / Au	Au³+ + 3 e⁻ → Au	1,500
MnQ₄⁻/ Mn²+	MnO_4 ⁷ .+8 H ⁺ +5 e ⁻ → Mn^{2+} + 2 H ₂ O	1,51

El valor de E° para cada semireacción aparece en la tabla de potenciales de reducción.

Cuando E° sea más positivo mayor será la tendencia de la sustancia para ser reducida.

Las semireacciones son reversibles.

El signo de E° se cambia cuando la reacción se invierte.

La variación de los coeficientes estiquiométricos de una semireacción no altera el valor de E°

INTERPRETACIÓN Y USO DE LAS TABLAS DE POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN

Al combinar una pareja de electrodos, el de mayor potencial de reducción actúa como cátodo (semirreacción de reducción), y el de menor potencial como ánodo (semirreacción de oxidación).

ejemplo: tenemos como datos los potenciales de reducción de las siguientes parejas

Ánodo (oxidación): Al \rightarrow Al³⁺ + 3 e⁻

Cátodo (reducción): $NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow NO + 2 H_2O$

 E^{ϱ} pila = E^{ϱ} red-cátodo + E^{ϱ} oxid-ánodo = 0,96 + 1,66 = 2,62 V

Relación entre Eº y \(\Delta G^0 \)

Las celdas galvánicas realizan un trabajo eléctrico Welec= -nFE⁰,F constante de Faraday ,cuyo valor es 96500 C/mol.

La variación de energía libre es $\Delta G = -nFE$ y $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$

 $E^{o} > 0$: la reacción procede de modo espontáneo tal y como está escrita

E^o = **0**:la reacción está en equilibrio

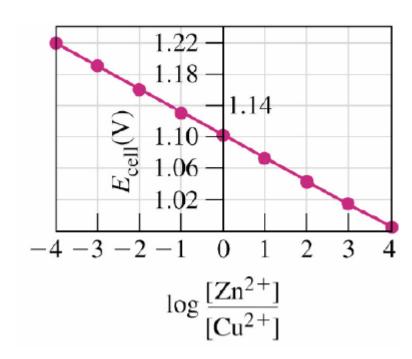
 E^{o} < 0: la reacción procede de modo inverso a como está escrita.

Ecuación de Nernst. Dependencia de E^o_{celda} de la concentración

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT In Q$$

$$-nFE_{celda} = -nFE_{cel}^{o} + RT In Q$$
Q

$$\mathsf{E}_{\mathsf{cel}} = \mathsf{E}_{\mathsf{cel}}^{\mathsf{0}} - \frac{\mathsf{RT}}{\mathsf{nF}} \mathsf{InQ}$$



Ecuación de Nernst

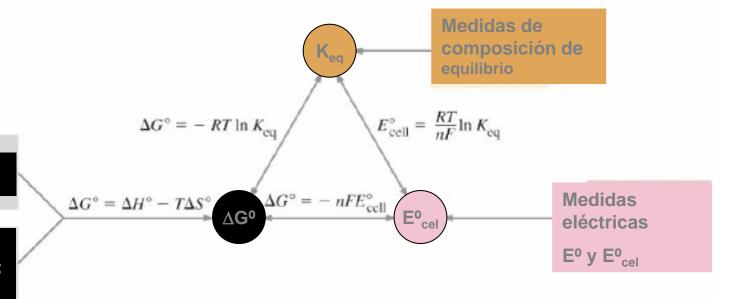
$$E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

Relación entre E^o y K_{eq}

En el equilibrio $\Delta G=0$, por tanto

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{eq}} = -nFE^{\circ}_{\text{cell}}$$

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}}$$



Calorimetría ∆Hº

Calorimetría y cálculos teóricos: Sº y △Sº

Espontaneidad de reacciones Redox

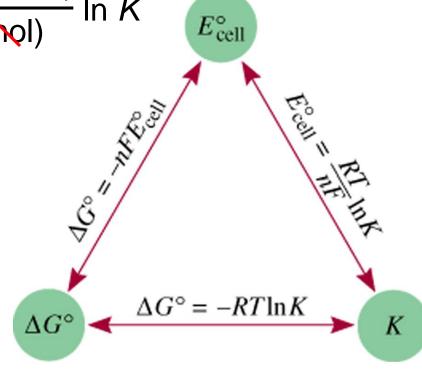
$$\Delta G = -nFE_{cell}$$
 $n = número de moles de electrones en la reacción
$$\Delta G^0 = -nFE_{cell}^0$$
 $F = 96,500 \frac{J}{V \cdot mol} = 96,500 \text{ C/mol}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cel}^0$$

$$E_{\text{cel}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n (96,500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

$$E_{\rm cel}^0 = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$

$$E_{\rm cel}^0 = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K$$



Espontaneidad de reacciones Redox

TABLE 19.2	Relationships Among ΔG° , K , and E°_{cell}		
Δ G °	κ	E °cell	Reaction Under Standard-State Conditions
Negative	>1	Positive	Favors formation of products.
0	=1	0	Reactants and products are equally favored.
Positive	<1	Negative	Favors formation of reactants.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cel}^0$$



¿Tendrá lugar la siguiente reacción de forma espontánea a 25° C si $[Fe^{2+}] = 0.60 \ M$ y $[Cd^{2+}] = 0.010 \ M$?

$$Fe^{2+}_{(ac)} + Cd_{(s)} \longrightarrow Fe_{(s)} + Cd^{2+}_{(ac)}$$

Oxidación:

$$Cd \longrightarrow Cd^{2+} + (2e^{-})$$

$$E^0 = E^0_{Fe^{2+}/Fe} - E^0_{Cd^{2+}/Cd}$$

$$E^0 = -0.44 - (-0.40)$$

$$E^0 = -0.04 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = -0.04 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.010}{0.60}$$

$$E = 0.013$$

$$E > 0$$
 Espontáneo



¿Tendrá lugar la siguiente reacción de forma espontánea a 25° C si $[Fe^{2+}] = 0.60 \ M \ y \ [Cd^{2+}] = 0.010 \ M$?

$$Fe^{2+}_{(ac)} + Cd_{(s)} \longrightarrow Fe_{(s)} + Cd^{2+}_{(ac)}$$

Oxidación:

$$Cd \longrightarrow Cd^{2+} + (2e^{-})$$

$$E^0 = E^0_{Fe^{2+}/Fe} - E^0_{Cd^{2+}/Cd}$$

$$E^0 = -0.44 - (-0.40)$$

$$E^0 = -0.04 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$E = -0.04 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.010}{0.60}$$

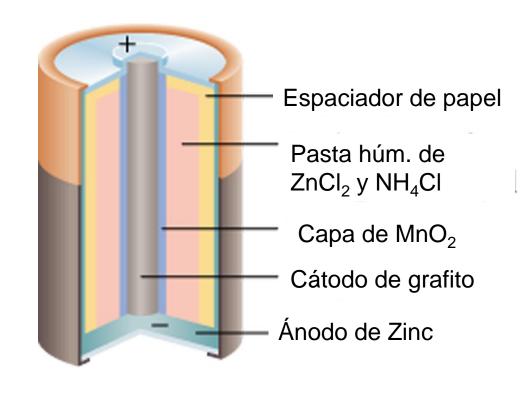
n=2

$$E = 0.013$$

$$E > 0$$
 Espontáneo

Distintos tipos de pilas

La pila seca más común se llama pila Leclanché. El ánodo es la cubierta exterior de cinc que está en contacto con dióxido de manganeso (MnO2) electrolito. El electrolito contiene cloruro de amonio (NH4Cl) y cloruro de cinc (ZnCl2) disueltos en agua a la cual se le agrega almidón para que la solución adquiera consistencia pastosa y no se escurra. El cátodo es una barra de grafito que está inmersa en la solución de electrolito en el centro de la pila.



Anódo:

Zn (s)
$$\frac{1}{2}$$
n²⁺ (ac) + 2e⁻¹

Catódo:

 $2NH_4$ (ac) + $2MnO_2$ (s) + $2e^2$

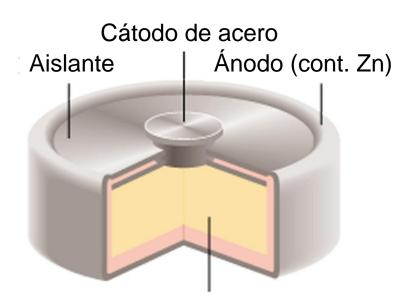
 $Mn_2O_3(s) + 2NH_3(ac) + H_2O(l)$

 $Zn(s) + 2NH_4(ac) + 2MnO_2(s)$

 $\frac{2n^2+1}{2}$ (ac) + 2NH₃ (ac) + H₂O (/) + Mn₂O₃ (s)

Baterías

Batería de mercurio



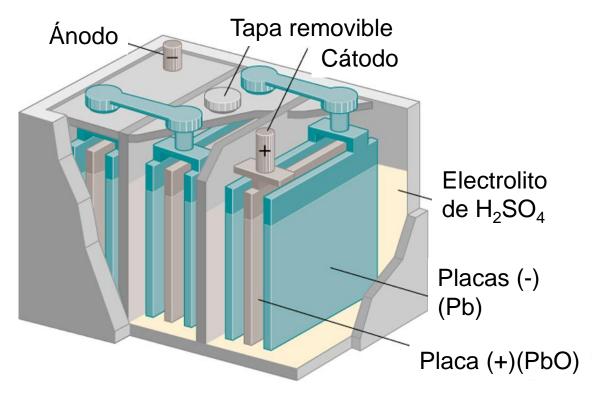
Disolución de electrolitos que contienen KOH y pasta de Zn(OH)₂ y HgO

Ánodo:
$$Zn(Hg) + 2OH^{-}(ac) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2e^{-l}$$

Cátodo
$$HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-(ac)$$

$$Zn(Hg) + HgO(s) \longrightarrow ZnO(s) + Hg(I)$$

Baterías



Acumulador de plomo

Anodo: Pb (s) + SO_4^{2-} (ac) \longrightarrow PbSO₄ (s) + $2e^{-}$

Cátodo: $PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

Pb (s) + PbO₂ (s) + 4H⁺ (ac) + 2SO₄²⁻ (ac) \longrightarrow 2PbSO₄ (s) + 2H₂O (l)

Electrólisis

 Se aplica un potencial eléctrico externo y se fuerza a que ocurra una reacción redox noespontánea.

 La reducción ocurre en el cátodo y la oxidación en el ánodo (igual que en las pilas).

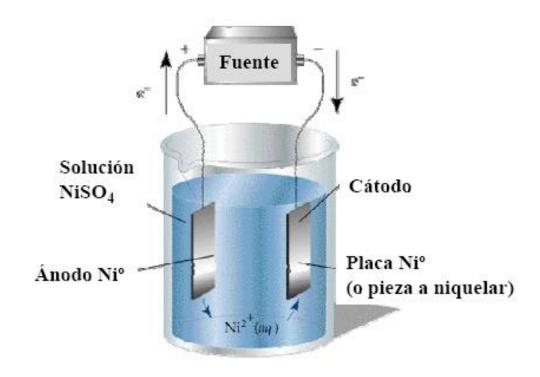
• En las celdas electrolíticas el cátodo es negativo y el ánodo es positivo (al revés que en las pilas).

Electrólisis

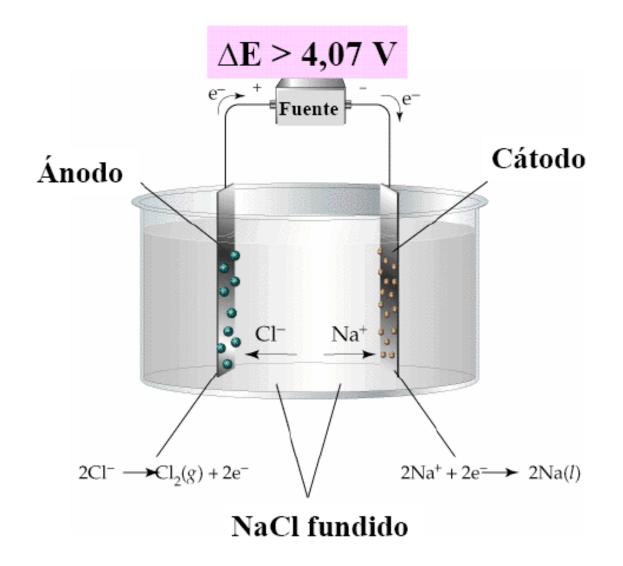
- La electrólisis es la descomposición de una sustancia o solución electrolítica por medio de la corriente eléctrica.
- La energía eléctrica induce una reacción química que no es espontánea y se lleva a cabo en una celda electrolítica.
- La reducción ocurre en el cátodo y la oxidación en el ánodo (igual que en las pilas).
- En las celdas electrolíticas el cátodo es negativo y el ánodo es positivo (al revés que en las pilas).

Posibles usos de las celdas electrolíticas

- Obtención de metales activos a partir de sales fundidas.
- · Refinación electrolítica de metales : Alº, Cuº, Niº, etc.
- Plateado o niquelado electrolítico.

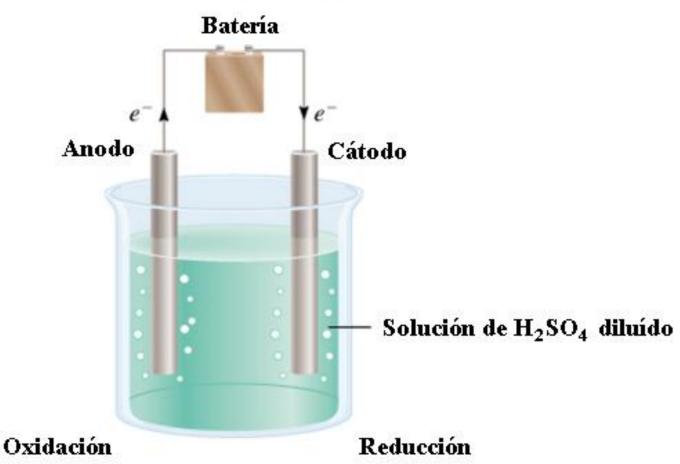


Electrólisis de NaCl fundido



ELECTROLISIS

Electrolisis del agua



 $2\mathrm{H}_2\mathrm{O}(l) \longrightarrow \mathrm{O}_2(g) + 4\mathrm{H}^+(aq) + 4e^- \qquad 4\mathrm{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2\mathrm{H}_2(g)$

Aspectos cuantitativos de la electrólisis

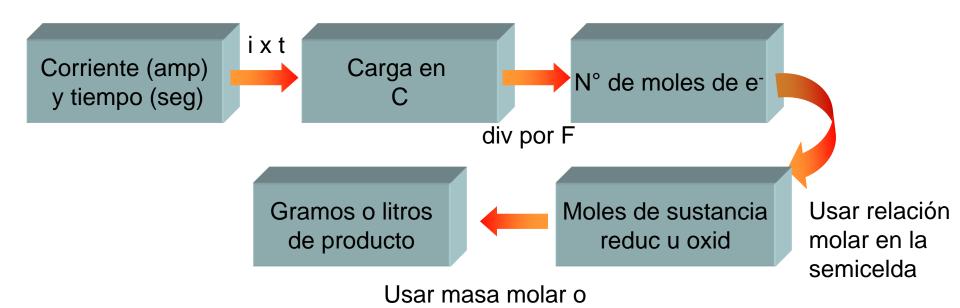
Leyes de la electrólisis o de Faraday

- El paso de la misma cantidad de electricidad a través de una celda produce siempre la misma cantidad de transformación química para una reacción dada.
- La masa de un elemento que se deposita o libera en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por él.
- Deben pasar 96485 C de electricidad para depositar o liberar 1 mol de una sustancia que fije o ceda un electrón durante la reacción de la celda.

Electrólisis y cantidad de masa

carga (C) = corriente (A) x el tiempo (s)

1 mol $e^- = 96,500 C$



ecuación de los gases



¿Cuánto calcio se producirá en una celda electrolítica de CaCl₂ fundido si se aplica una corriente de 0.452 A durante 1.5 horas?

Ánodo:

$$2Cl^{-}(I) \longrightarrow Cl_{2}(g) + 2e^{-}$$

Cátodo:

$$Ca^{2+}$$
 (/) $+ (2e^{-})$ Ca (s)

$$Ca^{2+}(I) + 2CI^{-}(I) \longrightarrow Ca(s) + CI_2(g)$$

 $2 \text{ mol } e^{-} = 1 \text{ mol } Ca$

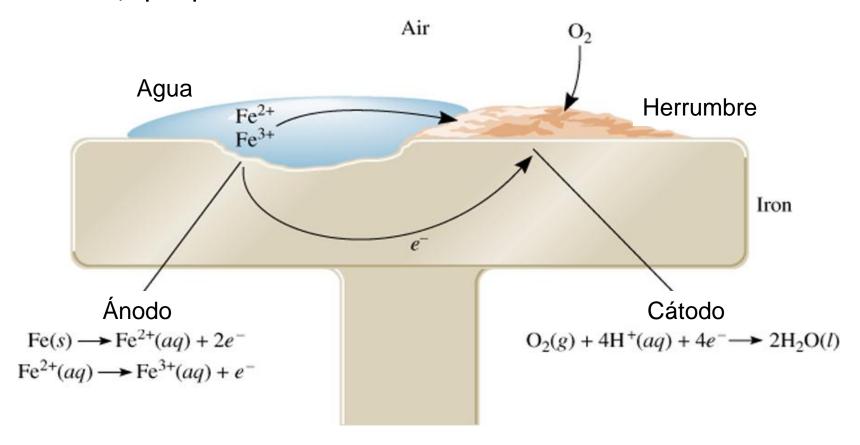
mol Ca =
$$0.452\frac{\cancel{c}}{\cancel{s}} \times 1.5 \cancel{b} \times 3600 \frac{\cancel{s}}{\cancel{b} \times 100} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{96,500 \cancel{c}} \times \frac{1 \text{ mol Ca}}{2 \text{ mol e}} \times \frac{1 \text{ mol ca}}{2 \text{ mo$$

= 0.0126 mol Ca

= 0.50 g Ca

Corrosión

- Corrosión: proceso redox por el cual los metales se oxidan en presencia de oxigeno y humedad.
- Hay otros factores como el pH de la solución, la presencia de sales, el contacto con metales mas difíciles de oxidar que el hierro, que pueden acelerar la oxidación.



Corrosión

Formación de herrumbre u oxidación del hierro.

 Se cree que una parte de la superficie del metal funciona como ánodo, donde se lleva a cabo la oxidación.

RA: Fe (s)
$$\rightarrow$$
 Fe²⁺(ac) + 2e-

 Los electrones donados por el Fe, reducen el O₂ atmosférico a OH⁻ en el cátodo que, a su vez es otra región de la misma superficie del metal.

RC:
$$O_2(g) + 2H_2O(\ell) + 4e^- \rightarrow 4 OH^-(ac)$$

la ecuación global:

$$2Fe(s) + O_2(g) + 2H_2O(\ell) \rightarrow 2Fe^{2+}(ac) + 4 OH^{-}(ac)$$

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{Cátodo} - E^{\circ}_{Anodo} = 1, 23 - (-0, 44) = 1, 67 \text{ V}$$

Corrosión

- Lo iones Fe²⁺ que se formaron en el ánodo se oxidan posteriormente por el oxigeno a Fe³⁺, el cual forma el oxido de hierro (III) hidratado que conocemos como herrumbre.
- El herrumbre se deposita en el cátodo zona de mayor disponibilidad de O₂.

$$4Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4H_2O(\ell) + 2xH_2O(\ell) \rightarrow 2Fe_2O_3.xH_2O(s) + 8H^+(ac)$$

 La mayor corrosión causada por la presencia de sales, se explica por el mecanismo voltaico: los iones de una sal aportan el electrolito necesario para completar el circuito eléctrico.

Protección catódica

- El hierro se suele recubrir con una capa de pintura o de otro metal como Sn, Zn o Cr, para proteger su superficie contra la corrosión.
- El Sn protege al Fe, solo en tanto la capa protectora permanezca intacta, una vez que se rompe, el Fe queda expuesto al aire y el H₂O, favoreciendo el Sn, de hecho, la corrosión del hierro.

$$Sn^{2+}$$
 (ac) +2e- \rightarrow Sn (s) E° = -0,14V
Fe²⁺ (ac) + 2e- \rightarrow Fe (s) E° = -0,44V

 El Fe actúa como ánodo y el Sn como cátodo, en la corrosión electroquímica

Protección catódica

- El Zn protege al Fe contra la corrosión incluso cuando la capa de protección se ha roto. En este caso el Fe actúa como cátodo porque el Zn se oxida con más facilidad que el Fe. El Zn actúa como ánodo y se corroe en lugar del Fe.
- La protección de un metal, convirtiéndolo en el cátodo de una celda electroquímica, se conoce como protección catódica. El metal que se oxida al proteger el cátodo, se denomina ánodo de sacrificio.

Protección catódica

