

## UNIDAD N° 10: REACCIONES REDOX Y CELDAS ELECTROQUÍMICAS

### 10.1. INTRODUCCIÓN

#### 10.1.1. CONTENIDOS TEÓRICOS

Reacciones redox. Estados de oxidación. Potenciales de electrodo. Potencial estándar de reducción. Tendencias periódicas. Celdas galvánicas. Celdas de concentración. Ecuación de Nernst. Espontaneidad y constantes de equilibrio. Electrólisis y celdas electrolíticas. Leyes de Faraday.

#### 10.1.2 RESUMEN DE LOS CONTENIDOS

##### 10.1.2.1 ¿Qué es una reacción redox?

Habitualmente identificamos a las reacciones químicas como procesos que involucran la ruptura y/o formación de enlaces. Sin embargo, la más elemental y ubicua de las reacciones químicas consiste simplemente en la transferencia de uno o más electrones desde una especie química donora (D) hacia una especie aceptora (A), sin que esto implique necesariamente reordenamientos de enlaces. Se define reducción al proceso de ganancia de electrones, y oxidación al proceso de pérdida de los mismos. En base a estas definiciones, también es posible definir a una especie oxidante o reductora, como se resume en la Figura 1.

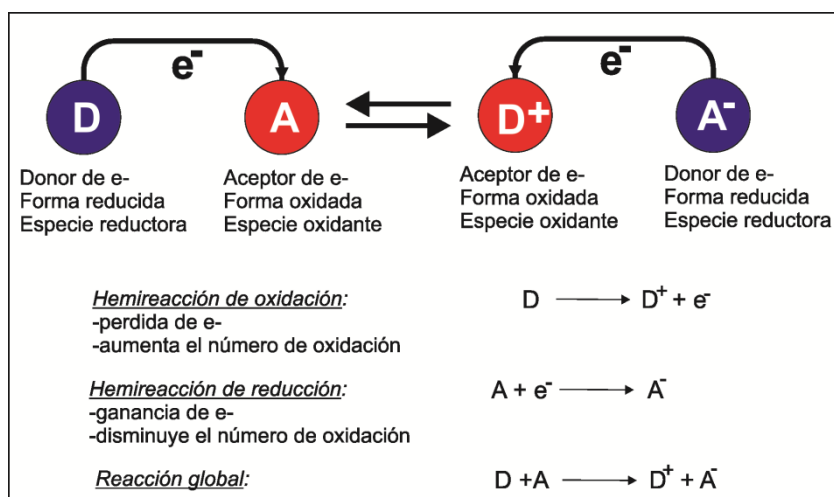


Figura 1. Esquema de una reacción redox.

Dado que el proceso de **transferencia electrónica** implica la **reducción** del aceptor y la **oxidación** del donador, a estas reacciones se las denomina **redox**.

Las reacciones redox son centrales en procesos y fenómenos tan diversos como la síntesis de compuestos químicos, la producción, transducción y almacenamiento de energía, la electrónica molecular, la fotosíntesis natural y

artificial, la respiración celular, la metalurgia, la orfebrería, la minería, la formación y movilización de minerales, los procesos de corrosión y el análisis químico, entre otros muchos ejemplos.

El estudio sistemático de este tipo de reacciones se remonta hasta los tiempos de Michael Faraday (1791-1867) medio siglo antes de que J. J. Thomson (Nobel de física 1906) descubriera la existencia misma del electrón. Los premios Nobel de química de 1983 y 1992 fueron otorgados a H. Taube y R. Marcus, respectivamente, por sus contribuciones al entendimiento de las reacciones de transferencia electrónica. Otros 11 científicos recibieron ese mismo galardón en 1961, 1978, 1988, 1996 y 2000 por contribuciones a la química y la biología en las que las reacciones redox juegan un rol protagónico.

### 10.1.2.2 ¿Muy oxidado o poco oxidado?

Intuitivamente podríamos intentar contestar esta pregunta analizando la cantidad de electrones intercambiados en un proceso redox. A mayor cantidad de electrones cedidos más oxidada resultará la especie donora y, consecuentemente, más reducida resultará la especie aceptora.

Este concepto puede formalizarse mediante el llamado **número de oxidación**: un parámetro definido arbitrariamente que nos permite dar una respuesta cuantitativa a nuestra pregunta sin necesidad de analizar la reacción redox que da origen a la especie de interés.

El número de oxidación de un elemento en un compuesto determinado depende de los átomos con los que se halla combinado y se establece mediante una operación imaginaria que consiste en exagerar el desplazamiento electrónico en los enlaces covalentes polares del compuesto al extremo de considerarlos completamente iónicos. IUPAC lo define como que “el número de oxidación en una especie coordinada, es la carga que tendría si se removieran todos los ligandos así como los pares de electrones compartidos con el átomo central”.

Una serie de reglas permite la asignación del número de oxidación:

- El número de oxidación de cualquier átomo en su estado elemental (es decir, combinado sólo consigo mismo o sin combinar) es cero.
- El número de oxidación del flúor es -1 en todos sus compuestos.
- El número de oxidación de los metales alcalinos es siempre +1, el de los alcalino-térreos es siempre +2 y el de los elementos del Grupo 13 (IIIA) es siempre +3 (excepto para el B).
- El oxígeno tiene número de oxidación -2 salvo en los peróxidos (p.ej.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), donde su número de oxidación es -1, o cuando está combinado con F.
- La suma de los números de oxidación de una especie química es igual a la carga eléctrica de esa especie.

### 10.1.2.3 ¿Cómo igualar una reacción redox?

Como para cualquier otro proceso químico, una reacción redox sólo da información cuantitativa (estequiométrica) si se la escribe correctamente balanceada o igualada. Un procedimiento sencillo habitualmente utilizado para la igualación de reacciones redox en medio acuoso es el llamado **método del ión-electrón**.

En este procedimiento se deben escribir separadamente las hemirreacciones de oxidación y reducción a las que se balancea individualmente sumando del lado que corresponda  $H^+$ ,  $H_2O$  y  $e^-$  si la reacción se desarrolla en medio ácido, o bien  $OH^-$ ,  $H_2O$  y  $e^-$ , si lo hace en medio básico.

Para una descripción metodológica más detallada consulte los libros de texto. Este es un método de balancear reacciones químicas, no incorpora ningún concepto nuevo más que la conservación de los elementos en cualquier cambio y por lo tanto sólo requiere ejercitación (ver problemas 1 y 2).

Pregunta: ¿En qué situaciones es válido utilizar el método ion-electrón para balancear reacciones redox? En el caso de que no pudiera utilizarse ¿Cómo lo haría?

### 10.1.2.4 ¿Es posible aprovechar los electrones transferidos en una reacción redox para realizar trabajo?

La mayoría de las reacciones químicas que hemos estudiado hasta el momento involucran especies en solución o en estado gaseoso. Esto es así ya que en estas condiciones los reactivos pueden moverse libremente aumentando la posibilidad de un encuentro y por lo tanto la generación de nuevos enlaces, o simplemente el intercambio de electrones. Como es bien sabido los metales son conductores eléctricos y este fenómeno se debe a que los electrones se mueven con relativa facilidad entre los átomos que forman su estructura cristalina (Unidad 3). Si los electrones en un metal pueden moverse de una punta de un cable a otra, ¿podrá utilizarse este material como medio para promover reacciones que involucren el intercambio de electrones? La respuesta es “sí, pero...”

El “pero” tiene que ver con el hecho que vamos a necesitar algo más que un cable que conecta a las especies que queremos hacer reaccionar. Tomemos el caso de la oxidación de  $Fe(II)$  a  $Fe(III)$  utilizando como oxidante  $Ce(IV)$  que pasa  $Ce(III)$ . Esta reacción es espontánea y se desarrolla en forma rápida en soluciones acuosas. Supongamos que en un vaso de precipitados ponemos la solución de  $Fe(II)$  y en otro la solución de  $Ce(IV)$  y unimos ambas soluciones con un alambre de  $Pt$  (un excelente conductor y un metal inerte a la acción del oxígeno, el agua y otras sustancias). Uno podría pensar que el  $Ce(IV)$  toma electrones del  $Pt$  y que este a su vez del  $Fe(II)$ . Un problema que se origina con este razonamiento es que a medida que avance la reacción se acumularán cargas negativas en el recipiente que contiene iones cerio (gana un electrón); y cargas positivas en el recipiente que contiene iones hierro (pierde un electrón). Esto va en contra de la electroneutralidad de una fase homogénea y por lo tanto la reacción no podrá avanzar. Microscópicamente, puede pensarse que el

trabajo requerido (costo energético) para acercar muchas cargas del mismo signo (positivas o negativas) es muy alto ( $\Delta G$  muy positivo), y esto no deja avanzar la reacción.

Una forma de evitar la acumulación de cargas del mismo signo es agregar, además del alambre, un elemento (un papel grueso, una tela) embebido en una solución salina (por ej. KCl en agua) que permite el intercambio de cargas a través del mismo. A este elemento se lo denomina coloquialmente puente salino. Ahora la reacción puede avanzar ya que las cargas en exceso (negativas y positivas) están siendo compensadas. En estas condiciones se lleva a cabo la reacción química con la correspondiente corriente eléctrica generada por el flujo de electrones a través del alambre.

Desde el punto de vista termodinámico se puede llevar a cabo la misma reacción mezclando Fe(II) con Ce(IV) en un recipiente. La diferencia radica en que en un caso se consigue trabajo eléctrico (corriente), mientras que, con la mezcla, se obtiene calor. Este resultado es de una gran implicancia tecnológica para la obtención de energía en forma limpia y eficiente, sin embargo mucho queda por hacer ya que no todas las especies químicas pueden intercambiar electrones eficientemente con un metal. Las baterías (pilas) son una aplicación exitosa del manejo de este fenómeno, las celdas de combustibles (baterías basadas en el uso de oxígeno, hidrógeno, etanol, entre otras especies) son una alternativa aún sigue siendo materia de estudio.

¿Qué pasa ahora si dejamos el puente salino y cortamos el alambre? La reacción se detiene nuevamente. Pero si se mide con un voltímetro la diferencia de potencial entre los dos alambres aun sumergidos en la solución vamos a encontrar un valor distinto de cero. La diferencia de potencial entre dos puntos de un circuito eléctrico indica el trabajo que se realizaría por unidad de carga eléctrica que pasa por el circuito.

$$W_{\text{electrico}} = -q \cdot \Delta E \quad (1)$$

donde  $q$  es la cantidad de carga que pasa por un circuito y  $\Delta E$  es la diferencia de potencial entre los dos alambres. La unidad de carga es el Coulomb (96500 Coulombs es la carga de 1 mol de electrones) y la diferencia de potencial tiene unidades de Volts ( $1 \text{ V} = 1 \text{ Joule/Coulomb}$ )

Volviendo a nuestro experimento, el voltímetro es un dispositivo con una resistencia muy alta, como consecuencia la corriente que circula es muy pequeña y por lo tanto la reacción bajo estudio ocurre muy lentamente, tanto que puede considerarse como un proceso reversible (Unidad 5). En estas condiciones (proceso reversible, presión y temperatura constantes), la diferencia en energía libre que va ser entregada al medio cuando se complete la reacción entre el recipiente que contiene la solución de Ce(IV) y el que contiene la de Fe(II) va ser en forma de trabajo eléctrico:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = W_{\text{electrico}} \quad (2)$$

Utilizando la ecuación (1), el valor experimental de la diferencia de potencial multiplicado por el número de electrones que se intercambian en la reacción permite calcular la diferencia de energía libre de Gibbs entre la especie oxidante y la reductora presentes en los distintos recipientes, esto implica un modo muy sencillo de medir una función de estado,  $\Delta G$ .

Experimentalmente se podrían realizar combinaciones de distintas hemirreacciones y medir la diferencia de potencial entre los dos compartimientos. Sin embargo, no todas las hemirreacciones que ocurren sobre un electrodo son lo suficientemente rápidas y por lo tanto no se pueden hacer buenas mediciones. Para los casos en los que el experimento ocurre a una velocidad apreciable, la diferencia de potencial medida en cada combinación dependerá de las especies presentes en los distintos recipientes y sus concentraciones. Estas experiencias fueron sistematizadas por Nernst (y es parte del trabajo experimental de esta unidad) dando origen a la **Tabla de Potenciales Standard de Reducción**.

Para construir esta Tabla fue necesario elegir una hemirreacción de referencia a la cual se le asignó el valor arbitrario de  $E^\circ = 0,000 \text{ V}$ . Esta es la reducción de protón a hidrógeno **en condiciones standard**.

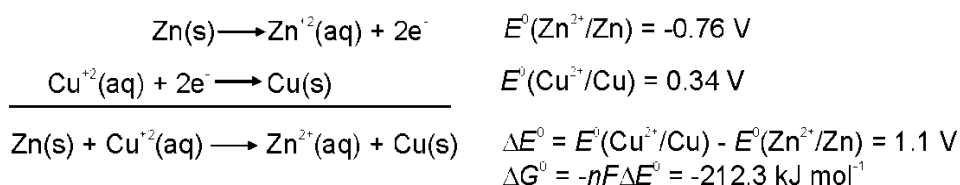


La Tabla de Potenciales Standard de Reducción nos permite conocer rápidamente cuál sería la diferencia de potencial si se combinan dos hemirreacciones en una celda (dibujada en un papel!). Esto es de gran utilidad para predecir el sentido espontáneo de una reacción redox.

El hecho que una especie pueda tomar o ceder electrones de un conductor eléctrico nos permite construir fuentes de tensión, dispositivos que pueden aplicar una diferencia de potencial, por ejemplo, una batería de 1,5 V. Con ellas se pueden realizar reacciones químicas como la descomposición de agua, la purificación de Cu, la obtención de cloro, de sodio y de aluminio, entre otras reacciones. Todos estos procesos involucran el intercambio de electrones entre un conductor y una determinada especie. Las bases teóricas que describen estas reacciones fueron enunciadas por Faraday en la primera mitad del siglo XIX, volveremos sobre esto más adelante.

#### 10.1.2.5 Celdas galvánicas

Supongamos que se introduce una chapita de  $\text{Zn}_{(\text{s})}$  en un vaso de precipitados que contiene una solución acuosa 1 M de  $\text{CuSO}_4$  (condiciones standard). Teniendo en cuenta que se conocen los potenciales de reducción  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$  y  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$  versus el electrodo normal de hidrógeno, el proceso favorecido termodinámicamente es la transferencia electrónica del  $\text{Zn}_{(\text{s})}$  al  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ :



es decir que la disolución de la chapita de Zn será fuertemente exergónica, (tendrá  $\Delta_R G$  muy negativo), pero la disminución de energía libre asociada no se aprovechará para realizar un trabajo útil sino que se desperdiciará en calentar al medio ambiente.

La misma reacción podría llevarse a cabo en un dispositivo tal que cada hemirreacción ocurra en un recipiente separado como se propone en el siguiente esquema:

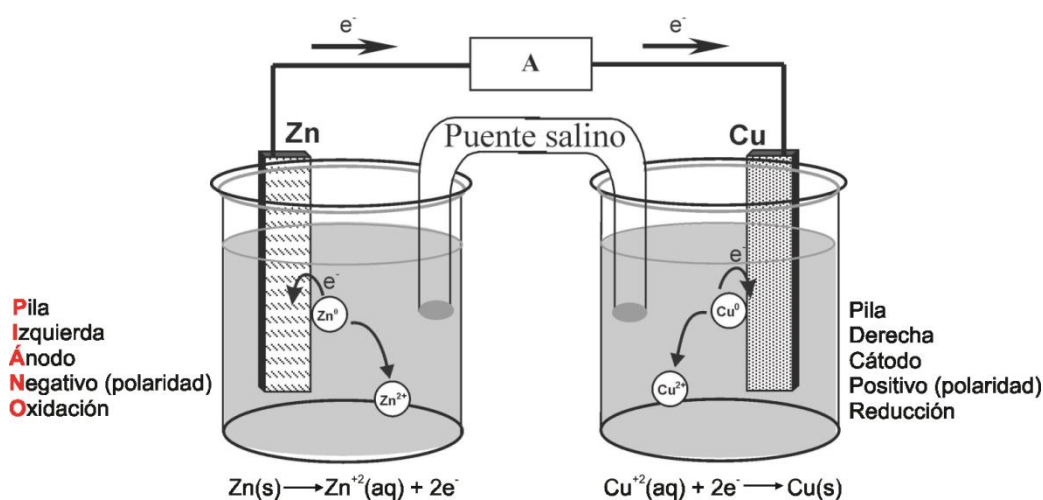


Figura 2. Esquema de una celda galvánica.

El dispositivo de la Figura 2 es una típica **pila o celda galvánica**. Ésta en particular es la llamada pila de Daniell (químico inglés, 1790-1845).

Al recipiente (hemicelda) de la izquierda se lo denomina ánodo y consiste en una barra (electrodo) de Zn(s) sumergida en una solución acuosa de ZnSO<sub>4</sub> 1 M. La hemicelda derecha (cátodo) consta de un electrodo de Cu(s) sumergido en una solución 1 M de CuSO<sub>4</sub>. Ambos electrodos metálicos se encuentran conectados mediante un cable capaz de conducir los electrones que libera el Zn(s) en su proceso de oxidación, y que son transferidos a los iones Cu<sup>2+</sup> de la hemicelda derecha que, consecuentemente, se reducen a Cu(s) depositándose sobre el electrodo metálico. Por convención se asigna polaridad negativa al ánodo y positiva al cátodo.

El proceso de oxidación en el ánodo tendría como consecuencia la acumulación de carga positiva en ese electrodo, mientras que la reducción en el cátodo conduciría a una acumulación de carga negativa en el cátodo. Como se indicó anteriormente, para mantener la electroneutralidad de las soluciones se utiliza un puente salino, que habitualmente consiste en un tubo invertido en forma de U relleno con una solución saturada de una sal (generalmente KCl)



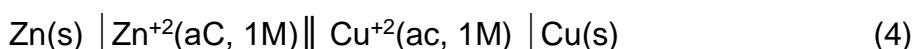
inmovilizada en un gel, aunque hay diversos diseños posibles. A medida que progresa la transferencia electrónica, se produce la liberación de aniones  $\text{Cl}^-$  y cationes  $\text{K}^+$  desde el puente salino hacia el ánodo y cátodo, respectivamente.

La circulación de electrones desde el ánodo hacia el cátodo constituye una corriente eléctrica que puede aprovecharse para realizar un trabajo eléctrico (p.ej. para encender una lámpara).

Por lo tanto, una pila o celda galvánica es un dispositivo en el que se verifica una reacción redox espontánea y que, debido a que ambas hemirreacciones se realizan en compartimientos separados vinculados por un conductor de electrones, permite generar electricidad.

Los electrodos pueden participar directamente en la reacción, como en el caso de la pila de Daniell, o ser metales inertes, cuya función es coleccionar los electrones de la especie que se oxida en la solución y/o permitir su llegada a la especie que se reduce en la otra hemicelda.

La convención en base a la que se suele escribir abreviadamente una celda electroquímica consiste en indicar con una línea simple (|) la separación entre dos fases y con una línea doble (||) el puente salino. Se comienza escribiendo a la izquierda la hemirreacción de oxidación (ánodo), luego la indicación del puente salino || y finalmente a la derecha las especies que participan de la reducción. Por ejemplo, para la celda de Daniell:



Técnicamente el puente salino puede ser un tubo relleno con una gelatina conteniendo sales como  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ , etc. o bien una membrana porosa que permita la circulación de iones, evitando la mezcla total de las soluciones de ambos compartimientos.

### ¿Qué es la fuerza electromotriz de una pila?

A la diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo de una celda galvánica ( $\Delta E = E_{\text{cát}} - E_{\text{án}}$ ) se la denomina **fuerza electromotriz (fem)**, si bien no es una fuerza en el sentido clásico de la palabra. Esta misma representa la cantidad máxima del trabajo eléctrico que se podría conseguir del sistema por unidad de carga eléctrica  $q$  transportada ( $q$  se toma positiva):

$$\Delta E = - \frac{W_{el}^{rev}}{q} \quad (5)$$

La convención de signos de la definición anterior está pensada para que si la celda hace un trabajo eléctrico hacia el circuito externo (circulación de  $e^-$  desde ánodo hacia cátodo pasando por un circuito externo), o sea si  $W_{el}^{rev} < 0$ , entonces resulta que  $\Delta E > 0$ .

$\Delta E$  es una magnitud intensiva. Por otra parte la energía eléctrica que resulta de aplicar 1 Volt y hacer circular una carga de 1 Coulomb es igual a 1 Joule ( $1 \text{ J} = 1 \text{ C} \times 1 \text{ V}$ )

La carga que circula en una celda es proporcional al número de moles de electrones transferidos en la reacción por mol de reacción:

$$q = zF \quad (6)$$

donde  $z$  es el número de electrones intercambiados en la reacción y  $F$  es la constante de Faraday ( $F = N_A \cdot e = 96485,34 \text{ C mol}^{-1}$  corresponde a la carga de 1 mol de electrones). Como se discutió en la Unidad 5, y se ve en la ecuación 2 de esta unidad,  $\Delta G$  representa la cantidad máxima de trabajo que puede realizar un sistema en condiciones reversibles. Esto nos permite establecer una relación directa entre la energía libre de Gibbs y la *fem* de una pila ya que:

$$\Delta G = W_{el}^{rev} = -q\Delta E = -zF\Delta E = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (7)$$

Lo que inmediatamente nos conduce a la **ecuación de Nernst**:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (8)$$

donde  $\Delta E^0 = E_{cát}^0 - E_{án}^0 = E^0(A/A^-) - E^0(D^+/D)$  es la diferencia de potencial estándar de la pila, correspondiente a la situación en que las concentraciones de todas las especies en solución que aparecen en  $Q$  son iguales a 1 M y las presiones parciales de los gases 1 bar (estrictamente deben tomarse actividades en lugar de concentraciones).

Por lo tanto, una pila funcionará espontáneamente en la dirección tal que  $\Delta E > 0$  ( $\Delta G < 0$ ) y su *fem* está determinada tanto por la diferencia intrínseca de tendencia a la reducción entre donador y aceptor ( $\Delta E^0$ ) como por las concentraciones de las especies ( $\ln Q$ ) a través de la ecuación de Nernst.

Notar que aún en condiciones en que se lleve a cabo la misma hemirreacción en el ánodo y en el cátodo (por supuesto, en sentido inverso), si existe diferencia de concentración de las especies participantes entre los compartimientos anódico y catódico, la diferencia de potencial es no nula (ver problema 11).

Cuando se cierra el circuito conectando la celda a una carga externa se “dispara” una reacción espontánea que consume a los reactivos hasta alcanzar el equilibrio ( $\Delta G = 0$  ;  $\Delta E = 0$ ), lo que implica el agotamiento de la pila.

En esas condiciones:

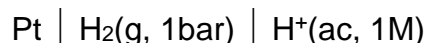
$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_{eq} \quad (9)$$

de modo que  $K_{eq}$  puede obtenerse fácilmente a partir de una medida potenciométrica (de diferencia de potencial).



## Potencial de referencia: Electrodo normal de hidrógeno

Como mencionamos antes, a la hemirreacción de reducción de protón a hidrógeno en condiciones standard (ecuación 3) se le asignó el valor  $E^\circ=0,000\text{V}$ . Experimentalmente, esto significa reemplazar uno de los compartimientos de la Figura 2 por



como se esquematiza en la Figura 3. A este compartimiento se lo denomina **electrodo normal de hidrógeno** (ENH o NHE) para el cual se adopta  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{ V}$  a todas las temperaturas.

Para evitar la dependencia de la concentración con la temperatura, en forma estricta la concentraciones deberían expresarse en molalidad, sin embargo, dado que las diferencias observadas se encuentran dentro del error experimental, en muchas determinaciones las concentraciones se expresan en molar.

Este es un electrodo de referencia (contra el que se miden las otras hemirreacciones) internacionalmente adoptado como patrón. Un electrodo de referencia tiene la cualidad de no cambiar la composición (y por lo tanto el potencial) en el transcurso de la reacción. Se han desarrollado diversos electrodos de referencia entre los cuales el de plata/cloruro de plata que se utilizará en el trabajo de laboratorio que presenta la ventaja de no involucrar gases.

En la Figura 3 se muestra esquemáticamente una pila o celda galvánica en la que un ENH oficia de cátodo, mientras el ánodo puede representarse como:

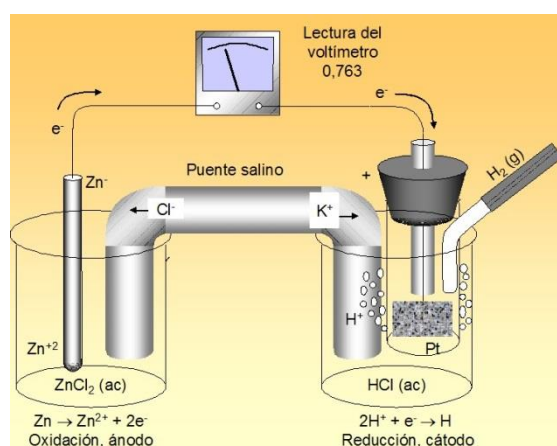
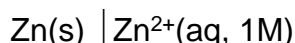


Figura 3. Esquema de una celda galvánica con un cátodo de ENH.

La lectura del voltímetro ( $\Delta E$  o *fem*) es +0,763 V. Dado que la medida se realiza en condiciones estándar, entonces

$$\Delta E = \Delta E^0 = E_{cat}^0 - E_{án}^0 = -E_{án}^0 \quad (10)$$

y por lo tanto  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$ . Siguiendo esta estrategia pueden obtenerse valores de  $E^0$  para distintas cuplas redox y tabularlos convenientemente para su posterior consulta.

Ejercicio: buscar otros electrodos que se emplean como electrodos de referencia

### ¿Quién oxida a quién?

Al igual que para otras reacciones, la respuesta a esta pregunta requiere contemplar dos aspectos: (1º) determinar si la reacción redox de interés es **termodinámicamente factible** y (2º) estudiar la **cinética de la reacción** para establecer las condiciones que permitan realizarla en una escala de tiempo adecuada. En este curso nos limitaremos al estudio formal de los aspectos termodinámicos de las reacciones redox (que están gobernados por la ecuación de Nernst), y ofrecemos una breve introducción a la cinética de transferencia electrónica al final de esta introducción.

### ¿Cuál es el criterio de espontaneidad para una reacción redox?

En las condiciones habituales de laboratorio ( $T$  y  $p$  constantes) la factibilidad termodinámica de una reacción se evalúa a través de la variación de energía de Gibbs asociada al proceso ( $\Delta G < 0$ : reacción espontánea). Teniendo en cuenta la relación entre la variación de energía de Gibbs y la diferencia de potencial eléctrico (ecuación 7), este mismo criterio de espontaneidad se puede considerar como  $\Delta E > 0$  para una reacción redox.

A modo de ejemplo, un valor positivo de potencial de reducción  $E^0$  indica que la especie en cuestión tiene mayor tendencia a la reducción que los  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ , mientras que un valor negativo implica lo contrario. En otras palabras, en condiciones estándar la transferencia electrónica será termodinámicamente favorable desde la especie con menor valor de  $E^0$  (mayor tendencia a la oxidación) hacia la especie con mayor valor de  $E^0$  (mayor tendencia a la reducción).

El criterio de espontaneidad en condiciones estándar es entonces  $\Delta E^0 = E^0_{\text{cat}} - E^0_{\text{án}} = E^0(\text{A}/\text{A}^-) - E^0(\text{D}^+/\text{D}) > 0 \text{ V}$ , donde  $E^0(\text{A}/\text{A}^-)$  es el potencial de reducción de la especie que se reduce (el aceptor) y  $E^0(\text{D}^+/\text{D})$  es el potencial de reducción de la especie que se oxida (el donador).

Esto explica, por ejemplo, el hecho de que una chapa de  $\text{Zn}_{(\text{s})}$  pueda ser disuelta en  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  mientras que una chapa de  $\text{Au}_{(\text{s})}$  no (verifíquelo consultando tablas de potenciales).

Es importante recordar que en condiciones no estándar ( $C \neq 1 \text{ M}$  y  $p \neq 1 \text{ bar}$ ) la fuerza impulsora de cualquier reacción química es función de las concentraciones (y/o presiones parciales) de las especies, de acuerdo con la ecuación de Nernst (ecuación 8).

En condiciones no estándar, entonces, **los criterios termodinámicos de espontaneidad redox serán  $\Delta G < 0$  y  $\Delta E > 0$**  (y dependerán de las concentraciones), mientras que en condiciones estándar éstos se simplifican a  $\Delta G^0 < 0$  y  $\Delta E^0 > 0$ .

El uso del potencial standard, si bien es termodinámicamente correcto y está directamente relacionado con la constante de equilibrio de la reacción redox, no es operativamente útil cuando se quiere comparar procesos que se realizan en ciertas condiciones específicas. En estos casos se suele emplear el **potencial formal** que es el potencial de reducción reversible definido en condiciones particulares. En bioquímica, por ejemplo, se utiliza el potencial formal,  $E^0$  ("E cero prima") que es el potencial a pH 7 ya que el pH en el interior de una célula viva es cercano a 7 y por lo tanto el potencial definido a pH 7 es el que tiene relevancia en la química de la célula donde la mayoría de las reacciones redox que ocurren involucran protones.

Ejercicio. Para proteger el acero de la corrosión se usan distintos tipos de recubrimientos. Uno de ellos es el galvanizado, que consiste en recubrir la superficie con una capa de zinc, como en las chapas que se utilizan para techar las casas. Discuta en forma cualitativa las reacciones químicas que ocurrirán si el recubrimiento de la chapa galvanizada resultara dañado en un ambiente húmedo y rico en oxígeno indicando claramente, respecto de la zona dañada, dónde tiene lugar cada reacción.

### Tendencias del potencial de reducción

Es posible analizar las tendencias de una dada especie química de actuar como oxidante o como reductor, en base a los conocimientos que hemos visto en el curso en las unidades anteriores. Este tema se desarrolla en más detalle en el curso de Química General e Inorgánica 2.

A modo de ejemplo, podemos mencionar las tendencias para los iones metálicos en solución acuosa. En este caso, existe una relación directa entre el potencial de reducción estándar y la electronegatividad: los metales más electropositivos son más reductores. Los metales de los grupos 1, 2 y 3, los lantánidos y los actínidos son buenos reductores. Aún en agua neutra reducen al  $H^+$ , a pesar que el mismo se encuentra en muy baja concentración, liberándose  $H_{2(g)}$ . Estos metales tienen electronegatividad por debajo de 1,4 y potenciales estándar de reducción inferiores a  $-1,6$  V. Los metales del 4º período del bloque *d* y los metales del 3º y 4º períodos del bloque *p* son moderadamente reductores y pueden reducir a los  $H^+$  del agua sólo en medio ácido. Estos elementos presentan  $-1,6$  V  $< E^0 < 0$  V y electronegatividades entre 1,4 y 1,9. Los metales electronegativos (electronegatividad entre 1,9 y 2,54) tienen potenciales de reducción positivos, sus cationes son oxidantes y se reducen fácilmente con hidrógeno gaseoso. Pertenecen a este conjunto los elementos del 5º y 6º períodos del bloque *d* y los del 6º período del bloque *p*. Los no metales no siguen una tendencia con la electronegatividad como los metales, aunque se puede generalizar diciendo que cuanto mayor es la electronegatividad, más difícil es la oxidación del elemento.

### 10.1.2.6 Electrólisis (celdas electrolíticas)

Como vimos en los apartados precedentes, una pila es un dispositivo que permite generar una corriente eléctrica a partir de una reacción redox espontánea. ¿Será posible realizar reacciones no espontáneas proveyendo una diferencia de potencial? La respuesta la tenemos en varios procesos industriales, como la producción de aluminio donde haciendo circular electrones (aplicando una diferencia de potencial) se reduce el óxido de aluminio. Hacer este proceso por vía térmica (ver problema en la Unidad 5) requeriría trabajar a temperaturas muy altas. Este proceso, en el cual se fuerza una reacción redox no espontánea aplicando al sistema una diferencia de potencial mediante una fuente externa, se denomina **electrólisis**, y el dispositivo en el que se realiza la operación se llama **celda o cuba electrolítica**. La recarga de pilas y baterías (varias pilas conectadas en serie) es sólo una de las aplicaciones posibles de la electrólisis, pero existen muchas otras.

Imaginemos que se dispone de un recipiente (celda o cuba) que contiene una solución de un electrolito o un compuesto iónico fundido. Si se sumergen dos electrodos inertes (por ejemplo de platino o grafito) y, mediante una fuente externa, se aplica una diferencia de potencial suficientemente grande se verificará circulación de corriente eléctrica debido al movimiento de los iones dentro de la cuba y al de electrones en los cables conductores. Los cationes se dirigirán hacia el polo negativo (cátodo) y los aniones hacia el polo positivo (ánodo). Sobre cada interfaz electrodo/electrolito tendrán lugar reacciones heterogéneas de transferencia electrónica: del electrodo hacia los cationes en el cátodo (reducción) y de los aniones hacia el electrodo en el ánodo (oxidación). Naturalmente, la diferencia de potencial que debe aplicarse para que efectivamente ocurra la reacción dependerá del potencial estándar de reducción de cada especie y de su concentración.

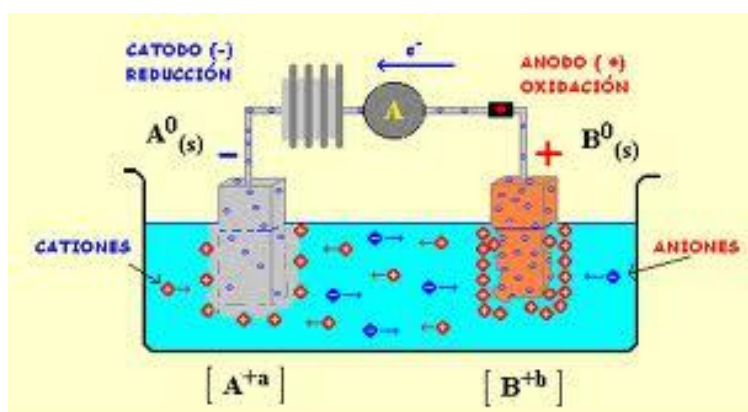
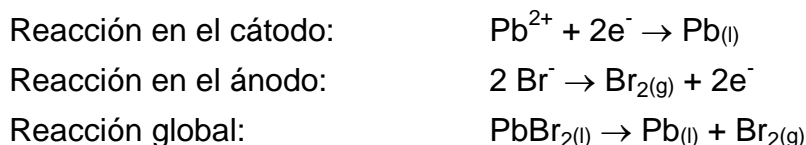


Figura 4. Esquema de circulación de cargas en una celda electrolítica.

Veamos algunos ejemplos.

(i) *Electrólisis de una sal fundida:  $\text{PbBr}_2$*



Pregunta: ¿Qué valor de  $\Delta E$  aplicaría en este caso para que ocurra la electrólisis?

Pregunta: ¿Es imposible realizar la electrólisis de la sal sólida?

(ii) *Electrólisis de una sal disuelta en agua:* cuando se electroliza una sal fundida no hay dudas respecto de las reacciones que ocurrirán en cada electrodo ya que hay un solo tipo de anión y de catión. En la electrólisis de sales disueltas en agua la situación no es siempre tan sencilla ya que, además del anión y el catión provenientes de la sal, se debe considerar la presencia de  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$  y de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Es decir que las reacciones redox de los iones provenientes de la sal disuelta deberán competir con otros posibles procesos de electrodo:

Reacciones catódicas	Reacciones anódicas
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$4\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
$2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	

La prevalencia de una u otra reacción en cada electrodo estará determinada tanto por factores termodinámicos como cinéticos. Por ejemplo, en la electrólisis de una solución acuosa de NaCl las posibilidades a considerar son:

Posibles reacciones catódicas	$E^0(\text{V})$	Ocorre	Posibles reacciones anódicas	$E^0(\text{V})$	Ocorre
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71	No	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	0,40	No
$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	0,83	Si	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	1,36	Si

¿Es posible prever cuál de los procesos prevalecerá? En una primera aproximación, se puede utilizar como criterio cualitativo la comparación de los potenciales de reducción determinados mediante la ecuación de Nernst.

Si suponemos una concentración analítica 1 M de NaCl, pH = 7 y  $p(\text{H}_2) = 1$  bar obtendremos  $E(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71$  V y  $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,41$  V, de modo que la evolución de  $\text{H}_{2(\text{g})}$  se encuentra termodinámicamente más favorecida que la deposición de  $\text{Na}_{(\text{s})}$ .

En este caso el resultado observado experimentalmente coincide con la predicción termodinámica. Sin embargo, este criterio no siempre es aplicable en forma directa, pues el depósito de un sólido o el desprendimiento de un gas en una celda electrolítica suele requerir la aplicación de un potencial superior al de equilibrio (**sobrepotencial**) para vencer la barrera cinética que suelen presentar estos procesos. En este curso no se estudia la cinética de reacciones donde

participan electrodos. Sí vamos a tener en cuenta que algunas reacciones requieren sobrepotenciales elevados y, por lo tanto, su ocurrencia no puede predecirse en base a criterios termodinámicos (potencial de Nernst). Un ejemplo de esto es la electrólisis de una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  donde la única reacción neta que se verifica es la electrólisis del agua:  $2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ .

¿Qué esperaríamos que ocurriera al intentar electrolizar agua? El proceso es virtualmente imposible ya que el agua contiene una cantidad muy pequeña de iones y prácticamente no conduce la corriente eléctrica. Por esta razón, para que se pueda electrolizar el agua es necesario agregar alguna sal o un ácido o una base para que la solución sea conductora (¿es posible utilizar cualquier sal o cualquier ácido?)

### ¿Cómo hacer una electrólisis cuantitativa?

Michael Faraday descubrió que existe una relación simple entre la cantidad de sustancia que se produce o consume en un electrodo durante la electrólisis, y la carga eléctrica que circula por la celda. Las conclusiones a las que llegó pueden resumirse en dos leyes:

1) *La cantidad de reacción química (consumo de reactivos, formación de productos) producida durante la electrólisis es proporcional a la carga eléctrica que circula por los electrodos.*

2) *La carga eléctrica requerida para depositar o liberar una masa  $w$  de un ion es proporcional a su carga  $z$  y a la masa  $w$ , e inversamente proporcional a su masa iónica relativa,  $M_r$ :*

$$q = zF \frac{w}{M_r} = zFn \quad (11)$$

donde  $n$  es el número de moles del ión depositado y  $F$  es la carga de un mol de electrones.

Es importante notar que las leyes de la electrólisis no son otra cosa que una forma de enunciar algo conceptualmente tan simple como es la estequiometría de las reacciones redox, de modo que cualquier persona que sepa balancear ecuaciones redox y resolver problemas de estequiometría está en condiciones de hacer cálculos de electrólisis sin necesidad de conocer formalmente la leyes de Faraday. Lo verdaderamente asombroso desde un punto de vista histórico es que Faraday dedujo estas leyes mucho antes de conocer siquiera la existencia de los electrones.

Típicamente, en un experimento de electrólisis se regula el  $\Delta E$  aplicado de modo de mantener constante la corriente. Recordemos que la corriente  $I = q/t$  es la cantidad de carga ( $q$ ) que circula por unidad de tiempo ( $t$ ), y su unidad MKS es el Ampere (Ampere = Coulomb/segundo;  $A = C/s$ ). Por lo tanto la carga  $q$  puede determinarse fácilmente multiplicando la corriente por el tiempo de electrólisis. De esta manera se obtiene que la masa electrolizada será:



$$m = \frac{qM_r}{zF} = \frac{ItM_r}{zF} \quad (12)$$

Ejercicio: Discuta las diferencias en el diseño de una celda electrolítica y celda galvánica. ¿Qué consideraciones debe tener en cuenta?

### Baterías recargables

El potencial de la pila está determinado por la ecuación de Nernst y dependerá de las concentraciones de las especies. A medida que la pila se utiliza para realizar trabajo eléctrico, el agotamiento paulatino de los reactivos y la acumulación de productos hará que el sistema se acerque al equilibrio ( $\Delta E \rightarrow 0$  V) y, por lo tanto, la pila dejará de funcionar. Si la pila en cuestión es la de Daniell, la *fem* inicial será de 1.1 V, e irá acercándose gradualmente a 0 V a medida que la reacción progresa.

Una de las aplicaciones de la electrólisis es el desarrollo de **baterías recargables** como la de los automóviles, notebooks, celulares, etc. Cuando operan como pilas va disminuyendo la diferencia de potencial porque los reactivos se consumen. Al conectarlas a una fuente eléctrica, los reactivos se regeneran a partir de los productos por electrólisis.

#### 10.1.3 OBJETIVOS

Cuando Ud. termine de leer esta introducción y los libros, ejercite a través de los problemas propuestos, y desarrolle el TP de laboratorio, deberá ser capaz de:

- Reconocer y balancear una reacción redox
- Diseñar y describir una celda electroquímica a partir de reacciones redox
- Relacionar la corriente que circula por un circuito con la estequiometría de la reacción redox
- Relacionar trabajo eléctrico reversible con *fem*
- Utilizar tablas de potenciales estándar
- Predecir la espontaneidad de una reacción redox
- Relacionar diferencia de potencial standard con constante de equilibrio
- Relacionar *fem* con concentraciones (Nernst)
- Calcular  $\Delta E^\circ$  a partir de datos termodinámicos
- Reconocer al ENH como referencia en la escala de potenciales
- Describir una electrólisis
- Calcular cantidades de productos generados y reactivos consumidos en una celda electroquímica.

#### 10.1.4 BIBLIOGRAFÍA

- QUÍMICA GENERAL. Petrucci, Herring, Madura, Bissonnette. 10ª Edición. Pearson. ISBN: 9788483226803.

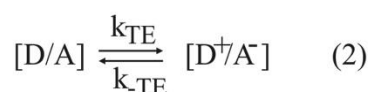
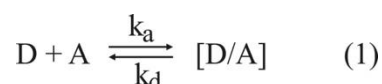
- PRINCIPIOS DE QUÍMICA: LOS CAMINOS DEL DESCUBRIMIENTO. Atkins, Jones. 3° Edición. Editorial Médica Panamericana. ISBN: 9789500601672.
- QUÍMICA. Chang. 9° Edición. McGraw-Hill. ISBN: 970106111X.
- QUÍMICA. CURSO UNIVERSITARIO. Mahan, Myers. 4° Edición. Addison Wesley. ISBN: 9684443595.

### 10.1.5 PARA PROFUNDIZAR UN POCO MAS

#### ¿De qué depende la velocidad de la transferencia electrónica?

La respuesta detallada a esta pregunta excede el nivel del curso. Sin embargo, **para aquellos que tengan la inquietud de saber más**, ofrecemos a continuación una respuesta simplificada pero conceptualmente correcta.

Imagine una reacción redox entre dos especies en solución: un donador D y un aceptor A. El mecanismo de la reacción puede escribirse como:



donde el primer paso representa la formación de un complejo de encuentro donador/aceptor como prerequisite para que ocurra la reacción; el segundo corresponde a la transferencia electrónica propiamente dicha y el tercero es la separación de las especies luego de la reacción redox. La velocidad global del proceso dependerá de la eficiencia de cada uno de estos pasos elementales.

La constante de velocidad del paso de transferencia electrónica puede obtenerse como una extensión de la teoría de estado de transición introduciendo algunos elementos de la mecánica cuántica:

$$k_{TE} = A \exp\left[-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right] = A \exp\left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda RT}\right] \quad (13)$$

donde A es un parámetro que cuantifica el solapamiento orbital donador-aceptor,  $\Delta G^\ddagger$  es la energía libre de activación del proceso (conceptualmente comparable a la  $E_a$  de Arrhenius), R es la constante de los gases,  $\lambda$  es una constante característica de cada reacción, T es la temperatura y  $\Delta G^0$  tiene su significado habitual.

Un resultado muy interesante de esta ecuación (que se verifica al graficar  $\ln(k_{TE})$  versus  $-\Delta G^0$ ) es la predicción de que el proceso se acelera al aumentar la

fuerza impulsora termodinámica ( $-\Delta G^0$ ) de la reacción. Si bien este resultado parece natural e intuitivo, tiene el enorme valor de formalizar una relación directa entre termodinámica y cinética. Mucho más sorprendente (y menos intuitiva) es la predicción de que este comportamiento se revierte para valores muy negativos de  $\Delta G^0$ .

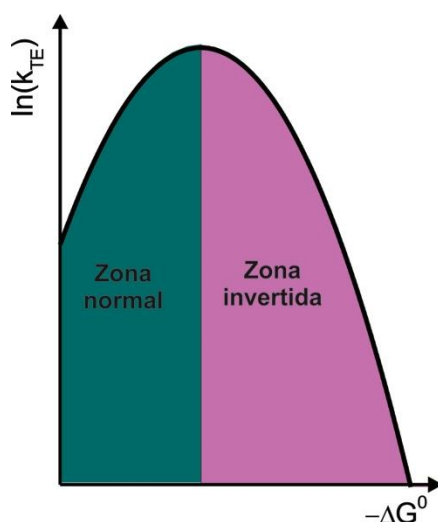


Figura 5.  $\ln(k_{TE})$  vs  $\Delta G^0$  para las reacciones de transferencia de electrones

Es decir, cuando la reacción redox es termodinámicamente demasiado favorable la velocidad alcanza un máximo y a partir de ese punto se hace cada vez más lenta a medida que  $\Delta G^0$  se hace más negativo ( $-\Delta G^0$  más positivo; zona invertida). Esta predicción le valió a R. Marcus el premio Nobel de Química, y se requirieron más de 40 años para su verificación experimental.

## Química Bioinorgánica

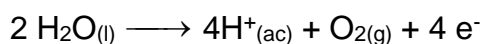
Un gran número de biomoléculas, en especial las proteínas, contienen en su estructura iones metálicos, como por ejemplo hierro, cobre, zinc, cobalto, etc. Muchas veces las funciones específicas de estas proteínas dependen de la presencia en la molécula de un par redox, como en el caso del hierro,  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ , y del cobre,  $\text{Cu(I)/Cu(II)}$ .

Los citocromos son proteínas redox (algunos son enzimas) que forman parte del transporte de electrones de la cadena de reacciones que ocurre en la mitocondria. En este aparato celular se produce la oxidación de hidratos de carbono por el oxígeno, reacción que libera una gran cantidad de energía. Estas oxidaciones se producen en una serie de etapas, y en algunas de ellas se utiliza la energía liberada para formar el compuesto rico en energía, ATP (adenosina trifosfato). Varias de estas etapas son catalizadas por diversos citocromos (a, b, c,  $c_1$ ), cuyo funcionamiento está basado en la transferencia de electrones entre

los estados de oxidación +2 y +3 del hierro. En ellos, el ion metálico está rodeado por una molécula orgánica compleja (porfirina) y enlazado a una proteína. Las diferencias de estructura de la porfirina y de la proteína son la causa de los diferentes potenciales de reducción de los diversos citocromos, lo que los hace tan específicos para cada etapa de la cadena de reacción.

Así como los citocromos aprovechan el proceso redox del par Fe(II) / Fe(III), hay muchas proteínas que contienen el par Cu (I) / Cu (II), de propiedades similares. Cumplen diversas funciones, como por ejemplo el transporte de electrones en bacterias y vegetales, la oxidación de fenoles en vegetales, etc.

La fotosíntesis es la conversión de agua y dióxido de carbono en hidratos de carbono y oxígeno. Esto involucra formalmente la reducción de CO<sub>2</sub> y la oxidación de 2 moléculas de agua a oxígeno:



Esta oxidación se logra a través de una serie compleja de reacciones que utiliza las reacciones redox de una enzima cuyo centro activo contiene manganeso, el que puede oscilar entre los estados de oxidación + II y + IV.

## 10.2 SERIE DE PROBLEMAS

Para todos los problemas considere  $R = 8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $F = 96484,6 \text{ C mol}^{-1}$  y  $T=298\text{K}$  a menos que se especifique otra temperatura.

### 10.2.1 Balanceo de ecuaciones redox (Repaso). Potenciales standard

#### Problema 1 (para resolver en forma autónoma)

Dadas las siguientes reacciones redox:

- i)  $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Br}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{ac}) + \text{Br}_2(\text{l})$
- ii)  $\text{Zn}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{ac}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$
- iii)  $\text{I}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{ac}) \rightarrow \text{H}^+(\text{ac}) + \text{I}^-(\text{ac}) + \text{S}(\text{s})$
- iv)  $\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac}) + \text{Ce}^{3+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Ce}^{4+}(\text{ac})$
- v)  $\text{Ag}(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{ac}) \rightarrow \text{AgNO}_3(\text{ac}) + \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- vi)  $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + \text{Co}(\text{s}) \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{ac})$
- vii)  $\text{Mn}^{3+}(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + \text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+$
- viii)  $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{ClO}^-(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$

- a) Balancee las mismas empleando el método del ion-electrón.
- b) Indique cuáles son el agente reductor y el oxidante en cada una de ellas.
- c) A partir de los potenciales estándar correspondientes a cada hemirreacción, calcule  $\Delta E^\circ$ .
- d) En base a los resultados obtenidos en el ítem c) decida si las reacciones serán espontáneas en condiciones estándar.

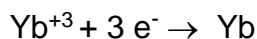
Notar que en las reacciones vii) y viii) el reactivo se oxida y se reduce. A estas reacciones se las llama *reacciones de dismutación*.

#### Problema 2 (puede requerir alguna guía extra, en clase)

Teniendo en cuenta los potenciales de las siguientes hemireacciones:

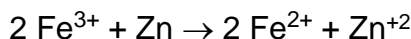
	$E^\circ$
$\text{Yb}^{+2} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Yb}$	-2,797 V
$\text{Yb}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Yb}^{+2}$	-1,207 V

Calcule el potencial de reducción estándar para la siguiente hemireacción:



**Problema 3 (para resolver en forma autónoma)**

Calcule  $\Delta E^\circ$  para la reacción en solución acuosa:



sabiendo que:

	$E^\circ$ (V)
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0,04
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0,76

[https://youtu.be/lbgSB5r\\_AgE?t=5](https://youtu.be/lbgSB5r_AgE?t=5)

**10.2.2 Cálculos termodinámicos y espontaneidad de reacciones redox****Problema 4 (desafío adicional)**

La corrosión del hierro es un proceso electroquímico complejo. En un primer paso el metal se oxida a Fe(II) en ambiente húmedo y el oxígeno se reduce sobre la superficie de la estructura metálica.

- Escriba la reacción química balanceada correspondiente a este proceso.
- Decida si el proceso es espontáneo en condiciones estándar, a 25 °C.
- En condiciones atmosféricas reales la presión de oxígeno es inferior a 1 atm y la concentración de Fe (II) es distinta a 1 M. ¿Es correcto predecir si la corrosión del hierro resultará espontánea en condiciones atmosféricas reales en base al resultado obtenido en el ítem b)? Escriba la expresión que permite determinar la diferencia de potencial para esta reacción en concentraciones distintas a las estándar.

**Problema 5 (puede requerir alguna guía extra, en clase)**

Para la reacción química  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{Cu}_{(\text{s})}$

- Calcule la relación de concentraciones  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$  que se obtiene cuando se alcanza el equilibrio de la reacción a 25 °C.
- ¿Cuánto vale  $\Delta G^\circ$  para esta reacción a 25 °C?

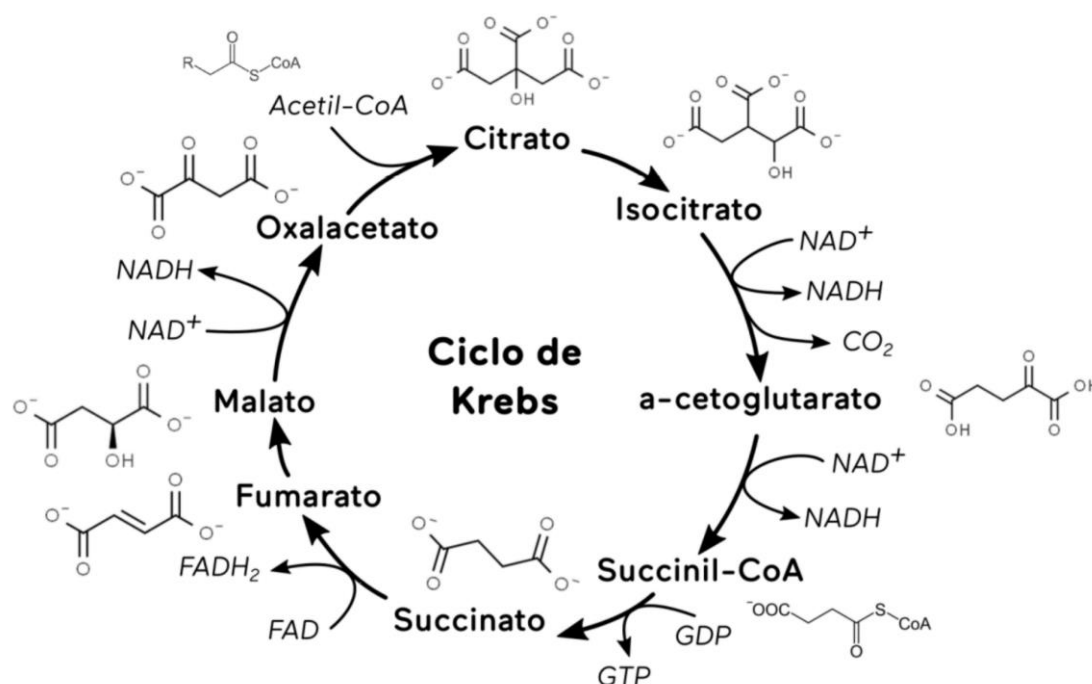
**Problema 6 (puede requerir alguna guía extra, en clase)**

El ciclo de Krebs es una ruta metabólica, en la cual se lleva a cabo la degradación final de carbohidratos, grasas y proteínas con la consecuente generación de energía química. El mismo ocurre en el interior de la mitocondria de las células animales. Muchas de las reacciones involucradas son reacciones redox.

Como es sabido el pH dentro de una célula viva es cercano a 7, pero los potenciales estándares ( $E^\circ$ ) se encuentran a pH = 0 (en el caso de  $\text{H}^+$ ,  $[\text{H}^+] = 1$



M => pH 0), por lo cual resulta imposible de medir dado que a ese pH las células se alteran considerablemente.



a) Complete la siguiente tabla:

	$E^{\circ}$ (V)	$E_{(pH=7)}$ (V)
$NAD^{+} + H^{+} + 2e^{-} \rightarrow NADH$	-0,105	
$Oxalacetato + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow Malato$	0,330	

b) Escriba la reacción global correspondiente a la oxidación del Malato.

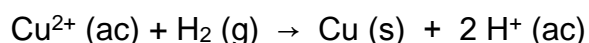
c) Calcule  $\Delta E^{\circ}$  y  $\Delta E_{(pH=7)}$ . ¿Es espontánea la reacción en condiciones estándar?

d) Se sabe que en condiciones fisiológicas  $[NAD^{+}] / [NADH] = 8$  y el pH = 7. Calcule la relación mínima  $[l\text{-malato}]/[oxalacetato]$  para que la reacción sea espontánea.

<https://youtu.be/wLv06ccTpuE?t=132>

### Problema 7 (para resolver en forma autónoma)

Para la siguiente reacción:



a) Calcule  $\Delta E$  para pH = 1, 3 y 5 si  $[Cu^{2+}] = 1 \text{ M}$  y  $p(H_2) = 1 \text{ bar}$

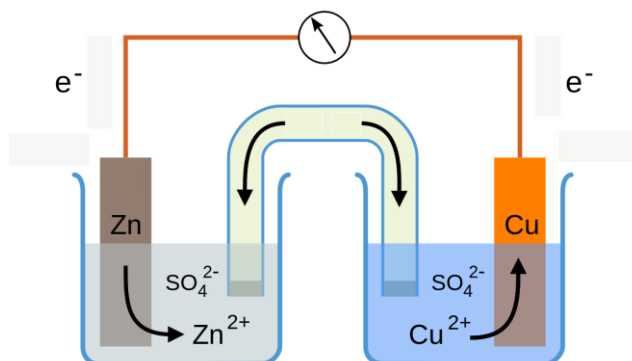
b) Describa cualitativamente la tendencia hallada.

c) ¿Podría haber predicho la tendencia sin hacer uso de la ecuación de Nernst? ¿Qué explicación propondría?

## 10.2.3 Celdas galvánicas (Pilas)

## Problema 8 (puede requerir alguna guía extra, en clase)

Dada la siguiente celda galvánica, comúnmente conocida como la pila de Daniell:



- Escriba las hemirreacciones de oxidación y reducción.
- Escriba la reacción global y determine el  $\Delta E^0$
- Indique la dirección del flujo de electrones, el sentido de circulación de iones en el puente salino e identifique cuál de las celdas corresponde al cátodo y cuál al ánodo.
- El valor hallado para  $\Delta E^0$  ¿es válido solamente para la reacción que tiene lugar en la celda galvánica (pila), o también vale para la reacción química que tiene lugar al agregar granallas de zinc a una solución de sulfato de cobre? En este último caso ¿se realiza trabajo eléctrico?
- Si el circuito de la pila es cerrado, circula corriente a través de la misma. Para estudiar lo que ocurre con el voltaje y la concentración de los iones en las fases acuosas, la pila descrita anteriormente es conectada y se deja evolucionar. En distintos intervalos de tiempo, se detiene el paso de corriente, se deja equilibrar el sistema (temperatura y concentraciones) y se determina el cociente de concentración de los iones involucrados. Complete la siguiente tabla con los potenciales que tendrá la pila para las distintas relaciones de concentración. Realice un gráfico de  $\Delta E$  vs  $[\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$ .

$[\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$	$\Delta E$
1	
$1 \times 10^{10}$	
$1 \times 10^{20}$	
$1 \times 10^{27}$	
$1 \times 10^{37}$	

- ¿Cuánto valdrá  $\Delta E$  cuando se agote la pila? ¿Qué ocurrirá con las masas de los electrodos sólidos a medida que la pila funciona?

**Problema 9** (para resolver en forma autónoma)

Se construye la siguiente celda galvánica:

- un compartimiento tiene un electrodo de platino sumergido en una solución acuosa de  $[\text{MnO}_4^-] = 0,1 \text{ M}$  y  $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$  a  $\text{pH} = 2$

- en el otro compartimiento hay otro electrodo de platino sumergido en una solución de  $[\text{ClO}^-] = 10^{-5} \text{ M}$  y  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$  a  $\text{pH} = 11$

- Escriba las hemireacciones y la reacción global que tiene lugar.
- Calcule el potencial de cada electrodo (hemireacción) y el  $\Delta E$  de la pila.
- Si se desea invertir el sentido de la reacción sólo modificando los valores de  $\text{pH}$  de cada compartimiento. ¿En cuál debería aumentarse y en cuál disminuirse?

Datos:

$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn(II)}} (\text{medio ácido}) = 1,50\text{V}$$

$$E^\circ_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} (\text{medio básico}) = 0,90\text{V}$$

**Problema 10** (puede requerir alguna guía extra, en clase)

Para cada una de las siguientes celdas escritas en notación simbólica:

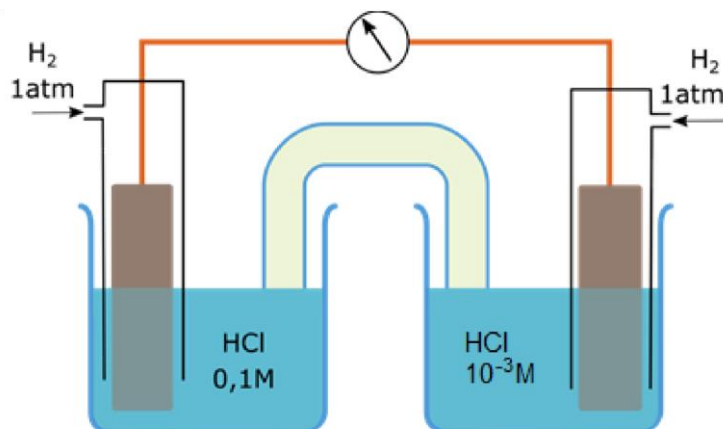
- $\text{Al} / \text{AlCl}_3 (\text{ac}) // \text{CdSO}_4 (\text{ac}) / \text{Cd}$
- $\text{Pb} / \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (\text{ac}) // \text{FeCl}_3 (\text{ac}), \text{FeCl}_2 (\text{ac}) / \text{Pt}$

- Escriba las ecuaciones de los procesos anódicos y catódicos correspondientes.
- Escriba la ecuación química balanceada total del proceso.
- Utilizando tablas de potenciales de reducción estándar a  $25^\circ\text{C}$ , calcule la *f.e.m* estándar y el  $\Delta G^\circ$  correspondiente.
- Calcule el trabajo eléctrico máximo (a intensidad de corriente nula) que puede obtener de las correspondientes celdas galvánicas.
- ¿Por qué el valor de  $\Delta G^\circ$  es función de cómo ha sido balanceada la ecuación total?

<https://youtu.be/LnNvA9iqDkE?t=5>

**Problema 11** (para resolver en forma autónoma)

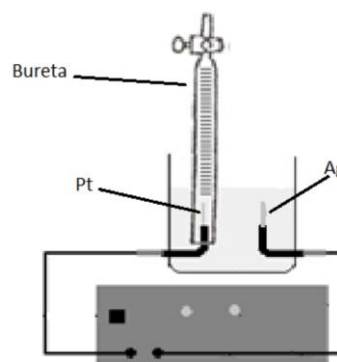
Dada la siguiente celda de concentración,



- Sin hacer cuentas, indique el sentido de circulación de los electrones.
- Escriba la pila en notación simbólica
- Calcule la *fem* de la pila.

**10.2.5 Electrólisis****Problema 12** (puede requerir alguna guía extra, en clase)

En un vaso de precipitados conteniendo ácido nítrico diluido se sumergen una barra de plata y un alambre de platino ubicado dentro de una bureta invertida para recoger gases, ambos se utilizarán como electrodos conectados a una fuente. Los metales se conectan exteriormente a una fuente de corriente continua y se hace circular por el sistema una corriente constante de 0,5 A durante un cierto tiempo  $t$ . Al cabo de ese tiempo se recogen en la bureta de gases 11 cm<sup>3</sup> de hidrógeno (H<sub>2</sub>) medidos en a 25 °C y 1 atm.



- En el esquema del sistema indique (i) el signo y nombre de cada electrodo y (ii) el sentido de circulación de los electrones.
- Escriba las hemirreacciones que ocurren en cada electrodo indicando si corresponden a una oxidación o a una reducción. Escriba la reacción química global.
- Calcule cuál es el tiempo  $t$  de duración de la electrólisis bajo estas condiciones para saber si puede llevarse a cabo durante un turno de laboratorio.
- Calcule el número de moles de plata disueltos. ¿Podría determinar la diferencia de masa con una balanza del laboratorio?

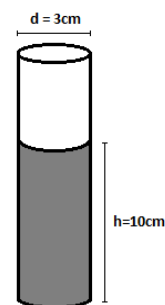
<https://youtu.be/7GBaLkN4LFC?t=1>

**Problema 13 (desafío adicional)**

El cromado es una metodología muy utilizada para obtener piezas metálicas resistentes al óxido; el mismo consiste en depositar una fina capa de Cr metálico sobre la pieza de interés.

a) Considerando que en una fábrica necesitan cromar, a partir de una solución de  $\text{Cr}^{3+}$ , un conjunto de piezas sobre las cuales se deben depositar un total de 0,75 g de Cr y que el proceso no puede durar más de 30 min. ¿Cuál es la corriente mínima que debe hacerse circular?

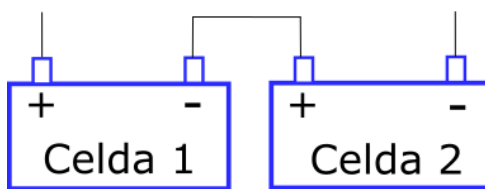
b) Se desea cromar parcialmente una pieza cilíndrica de 3 cm de diámetro, generando un depósito de 0,15 mm de espesor, que cubra una base y alcance 10 cm de altura (ver figura). Como el acabado debe ser sumamente uniforme, el proceso debe ser lento, durando no menos de 45 minutos. ¿Cuál es la corriente máxima que se puede hacer circular para cumplir esas condiciones?



Dato:  $\delta_{\text{Cr}} = 7,14 \text{ g.cm}^{-3}$

**Problema 14 (puede requerir alguna guía extra, en clase)**

Dos celdas electrolíticas están conectadas en serie. En el cátodo de la celda 1 se deposita plata metálica desde una solución de  $\text{AgNO}_3$  mientras que en el cátodo de la celda 2, se deposita Cr a partir de una solución de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . ¿Cuántos gramos de Cr se depositan en la celda 2, si se han depositado 0,50 g de Ag en la Celda 1?

**Conexión en Serie****Problema 15 (para resolver en forma autónoma)**

Una batería recargable de Níquel-Cadmio (Ni-Cd) está formada por un electrodo de cadmio en medio alcalino y un electrodo de  $\text{NiO}(\text{OH})$  sólido. Esta batería puede recargarse cuando se agota, al entregársele trabajo eléctrico desde el exterior. Los potenciales de reducción de las cuplas (hemirreacciones) redox que participan en la batería, a 25 °C, son:

$$E^\circ(\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}^0) = -0,809 \text{ V}; \quad E^\circ(\text{NiO}(\text{OH})/\text{Ni}(\text{OH})_2) = 0,490 \text{ V}$$

donde todos los compuestos se encuentran en estado sólido. Suponga que el electrolito de esta batería es una solución de pH 13.

- a) Identifique el estado de oxidación de las especies involucradas. Escriba simbólicamente la celda galvánica y las reacciones electroquímicas espontáneas que ocurren durante el funcionamiento de la celda y las que ocurren durante la recarga de la misma. En ambos casos indique cuál es el ánodo y cuál el cátodo y sus respectivos signos.
- b) El voltaje de funcionamiento de una filmadora es de alrededor de 9,0 V. ¿Cuántas celdas de Ni-Cd deben conectarse en serie para lograr aproximadamente una batería con dicho voltaje?
- c) ¿Cuál es el trabajo eléctrico máximo que puede extraerse de una celda de Ni-Cd? ¿En qué condiciones de funcionamiento de la batería puede obtenerse este trabajo?
- d) Una batería de Ni-Cd contiene 0,1 mol de los correspondientes reactivos. Si esta batería se considera agotada cuando el 80% del reactivo limitante se transforma en productos, ¿durante cuánto tiempo deberá circular una corriente de 0,5 A para recuperar el 100% de los reactivos, es decir, para recargar completamente la batería?

Nota: La resolución del problema muestra que la diferencia de potencial va a ser constante mientras la batería opere. Cuando se agote algún reactivo habrá un cambio muy brusco en la diferencia de potencial. Comparar con el resultado obtenido en el ítem e) del problema 8.

<https://drive.google.com/file/d/1fPJr2FcnC1t70KcEBf5oINLSx2U4znlu/view?usp=sharing>



### **Respuestas a ejercicios seleccionados:**

*Algunos de los valores pueden diferir según el origen de los datos de tablas.*

#### **Problema 2**

$$E^0(\text{Yb}^{+3}/\text{Yb}^{+2}) = -2,267 \text{ V}$$

#### **Problema 5**

- a)  $4,922 \times 10^{-38}$   
b)  $-212,8 \text{ kJ/mol}$

#### **Problema 7**

- pH = 1: 0,399 V  
pH = 3: 0,517 V  
pH = 5: 0,635 V

#### **Problema 8**

e)

$[\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$	$\Delta E$
1	1,10
$1 \times 10^{10}$	0,80
$1 \times 10^{20}$	0,51
$1 \times 10^{27}$	0,31
$1 \times 10^{37}$	0

#### **Problema 9**

- b)  $E(\text{Mn}) = 1,35 \text{ V}$ ,  $E(\text{Cl}) = 0,93 \text{ V}$ ,  $\Delta E = 0,42 \text{ V}$   
c) Se debe aumentar el pH en {Mn} y disminuir el pH en {Cl}

#### **Problema 10**

- c) i)  $\Delta E^0 = 1,273 \text{ V}$ ,  $\Delta G^0 = -736,9 \text{ kJ/mol}$   
ii)  $\Delta E^0 = 0,897 \text{ V}$ ,  $\Delta G^0 = -173,1 \text{ kJ/mol}$   
e) i)  $W = -736,9 \text{ kJ/mol}$   
ii)  $W = -173,1 \text{ kJ/mol}$ .

#### **Problema 12**

- c) 174 segundos  
d)  $9 \times 10^{-4}$  moles

#### **Problema 15**

- a) ánodo de Cd, cátodo de  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ;  $\Delta E^0 = 1,299 \text{ V}$   
b) 7 celdas  
c)  $-250,7 \text{ kJ/mol}$  (en condiciones reversibles!)  
d) 4 hs 17 min

## 10.3 TRABAJO PRÁCTICO: REACCIONES RÉDOX Y CELDAS ELECTROQUÍMICAS

### 10.3.1 OBJETIVOS

- Reconocer reacciones redox espontáneas
- Determinar la fuerza relativa de oxidantes y reductores.
- Construir una escala relativa de potenciales de electrodo y utilizarla para interpretar la tendencia de los metales a disolverse en solución ácida.
- Realizar experiencias de electrólisis y comprobar las leyes de Faraday.
- Utilizar un acumulador de plomo y analizar su funcionamiento.

**ADVERTENCIA DE SEGURIDAD:** el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y el ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) son corrosivos. Pueden causar quemaduras severas de la piel y grave daño ocular. Su inhalación produce irritación del sistema respiratorio. Extremar las medidas de precaución: use siempre guantes y gafas de seguridad.

### 10.3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 10.3.2A: Espontaneidad de reacciones redox; oxidantes y reductores.

En todos los experimentos observe y registre los cambios que ocurran a lo largo de algunos minutos. Preste particular atención a posibles cambios de color y en el punto (i) a las alteraciones en la integridad de las piezas metálicas (dos de esos ensayos ya los llevó a cabo en el TP8. Aproveche esta instancia para observar las señales con mayor detalle, capitalizando lo ya aprendido).

(i) En 6 tubos de ensayo limpios colocar los siguientes reactivos:

**Tubo 1:** 3 mL de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M + una chapita de cobre pulido y brillante

**Tubo 2:** 3 mL de  $\text{CuSO}_4$  0,1 M + una chapita de cinc

**Tubo 3:** 3 mL de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M + una granalla de plomo

**Tubo 4:** 3 mL de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M + una chapita de cinc

**Tubo 5:** 3 mL de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M + una granalla de plomo

**Tubo 6:** 3 mL de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M + una chapita de cobre

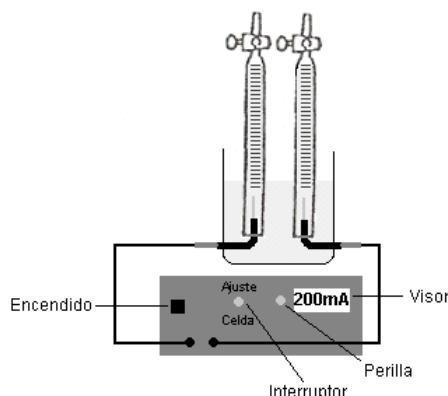
(ii) En un tubo de ensayos, colocar 5 mL de una solución acuosa de  $\text{FeCl}_3$  0,07 M y observar su color. Agregar, gota a gota, una solución 0,1 M de  $\text{SnCl}_2$  agitando hasta desaparición del color.

(iii) Disolver uno o dos cristales pequeños de  $\text{KMnO}_4$  en unos 10 ml de agua. En otro tubo de ensayo disolver 2 ó 3 cristallitos de  $\text{FeSO}_4$  en 5 ml de agua y acidificar esta solución agregando 2 o 3 gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Agregar la solución de  $\text{KMnO}_4$  a la solución de  $\text{FeSO}_4$  lentamente, agitando y hacia el final gota a gota hasta que el color permanezca.

Discuta si le es posible establecer una escala de potenciales de acuerdo a sus resultados.

### 10.3.2.B: Electrólisis de agua acidulada - Leyes de Faraday.

Dispositivo a utilizar:



En la celda provista por los docentes para la práctica, colocar 250 mL de agua acidulada (solución de ácido sulfúrico 5%) y colocar, haciendo uso de pies de hierro, nueces y agarraderas, dos buretas invertidas y sumergidas en la solución (ver figura del Dispositivo a utilizar).

Coloque los robinetes de las buretas tal que quede abierto el paso. Llene las buretas con solución succionando con una perita o propipeta colocada en el pico de la bureta, procure enrasar a 25 mL y cierre el robinete. **Verifique que el volumen de líquido en la bureta no varíe.** Si es necesario vuelva a enrasar y ajuste más la rosca del robinete.

Se le dará una fuente de corriente, verifique que la misma esté apagada y que el interruptor esté en *AJUSTE* (NO EN *CELDA*), luego enchúfela.

Conecte ambos electrodos a la fuente. Enciéndala. Esta fuente trabaja a corriente constante (¿por qué?). En modo *AJUSTE* usted podrá elegir la corriente a la cual trabajar girando la perilla: colóquela a 200 mA. Tenga listo un cronómetro y verifique que todo está bien conectado. Mida la temperatura de la solución antes del paso siguiente. Pase el interruptor a modo *CELDA* y empiece a tomar el tiempo (la electrólisis debería empezar al mover el interruptor).

Deje circular corriente durante el tiempo necesario para que el volumen de una de las buretas varíe lo suficiente como para llegue a 10 mL. Pase el interruptor a *AJUSTE* y detenga el cronómetro. Tome nota del tiempo. Mida el volumen recogido en cada bureta (¿cuál es oxígeno y cuál es hidrógeno?) y vuelva a medir la temperatura de la solución.

Calcule el número de moles de cada producto suponiendo que son gases ideales (analice la razonabilidad de esta suposición); calcule la relación estequiométrica. Calcule cuántos moles de cada producto esperaría haber obtenido en base a la carga que circuló por el circuito, y compare estos valores con los experimentales, analizando para ello las diferencias relativas porcentuales.

### 10.3.2C: Generación de energía eléctrica. Acumulador de plomo.

En un vaso de precipitados de 100 cm<sup>3</sup> de capacidad coloque 80 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico 10 % p/v y dos placas de Pb (previamente pulidas con tela esmeril).

Conecte las placas (siempre sumergidas en la solución ácida) a una fuente de corriente continua a 250 mA durante 10 minutos hasta que se observe la formación de  $\text{PbO}_2$  en una de las placas.

Desconecte las placas de la fuente de tensión y mida la *f.e.m.* entre ambas placas. Compare el valor obtenido con el que surge de los datos de tablas para las hemipilas (hemiceldas descritas por una hemirreacción).

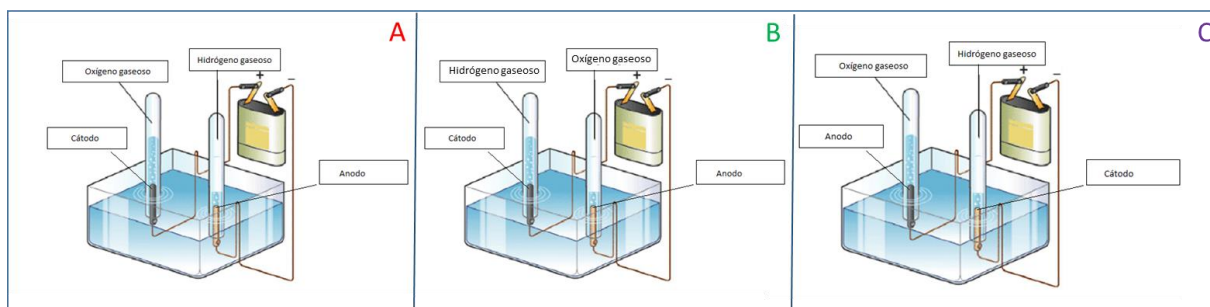
Conecte una lamparita (o un LED) de 1,5 V para verificar si se enciende.

Finalmente, coloque en un vaso de precipitados 100 cm<sup>3</sup> de agua destilada, unas gotas de solución de almidón y gotas de solución de KI y sumerja la placa de Pb que tiene  $\text{PbO}_2$ . Repetir el ensayo anterior con la otra placa de Pb.

Observe e interprete los resultados en base a las reacciones involucradas en cada paso.

### 10.3.3 PREGUNTAS ADICIONALES PARA AFIANZAR CONOCIMIENTOS (se sugiere discutir las en grupo)

- Defina los siguientes términos e indique sus unidades:
  - Fuerza electromotriz (*f.e.m.*)
  - Resistencia eléctrica. ¿Cómo está relacionada la resistencia de un conductor metálico con su longitud y su sección?
  - Carga eléctrica.
  - Diferencia de potencial.
  - Intensidad de corriente.
- Averigüe el enunciado de la ley de Ohm y su formulación cuantitativa e identifique los términos del punto anterior que ésta vincula.
- ¿En qué condiciones puede utilizar la ecuación de Nernst para calcular el potencial de una celda galvánica?
- ¿Cuál de los tres diagramas siguientes describe apropiadamente la electrólisis de agua acidulada llevada a cabo en el laboratorio? Fundamente brevemente su respuesta; escriba las semirreacciones correspondientes correctamente balanceadas.



## 10.4 MODELO DE INFORME

Comisión No.:

Integrantes:

Fecha:

## REACCIONES REDOX Y CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Objetivos:

.....

.....

.....

.....

.....

### 10.3.2A: Espontaneidad de reacciones redox; oxidantes y reductores.

Complete el siguiente cuadro indicando **SI**, si ocurre algún cambio en la cupla utilizada o **NO** si no se observan cambios:

	Cu°	Pb°	Zn°
Cu(II)	X		
Pb(II)		X	
Zn(II)			X

Tubo	Aspecto inicial	Aspecto final	Interpretación
1			
2			
3			
4			
5			
6			

Para los casos en que hubo cambios, escriba las reacciones involucradas, correctamente balanceadas.

.....

.....

.....

Poder reductor de los metales en orden creciente:

.....

Poder oxidante de los iones metálicos en orden creciente:

.....

**(ii) Cambios observados:**

.....

.....

.....

Interpretación de los cambios:

.....

.....

.....

Reacciones químicas involucradas:

.....

.....

.....

Análisis de los resultados:

.....

.....

**(iii) Cambios observados:**

.....

.....

.....

Interpretación de los cambios:

.....

.....

.....

Reacciones químicas involucradas:

.....

.....

.....

Análisis de los resultados:

.....

.....

**Discuta si es posible establecer una escala de potenciales en base a sus resultados.**

.....

.....

.....



## Conclusiones:

.....

.....

.....

.....

### 10.3.2 B: Electrólisis de agua acidulada - Leyes de Faraday.

#### Esquema del dispositivo utilizado

#### Reacción química balanceada:

.....

Electrodo	Hemirreacción	Polaridad

Temperatura inicial:

Temperatura final:

Presión:

Corriente (mA)	
Tiempo (s)	
Cantidad de carga (experimental) (C)	
Volumen inicial bureta 1 (mL)	
Volumen final bureta 1 (mL)	
Volumen de hidrógeno generado (mL)	
Nº de moles de hidrógeno generado (g.i.)	
Cantidad de carga (C) requerida para generar ese nº moles	
Nº de moles de H <sub>2</sub> (g) esperados en base a la cantidad de carga que circuló	
Diferencia relativa porcentual entre $n_{H_2}^{exper}$ y $n_{H_2}^{calc}$ (%)	
Volumen inicial bureta 2 (mL)	
Volumen final bureta 2 (mL)	
Volumen de oxígeno generado (mL)	
Nº de moles de oxígeno generado (g.i.)	
Cantidad de carga requerida para generar ese nº moles (C)	
Nº de moles de oxígeno esperados en base a la cantidad de carga que circuló	
Diferencia relativa porcentual entre $n_{H_2}^{exper}$ y $n_{H_2}^{calc}$ (%)	
Relación estequiométrica experimental	

Informar cada magnitud con una incerteza apropiada. Explicitar los cálculos de las incertezas en un Apéndice adjunto.

**Discusión y conclusiones:**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

**10.3.2 C: Generación de energía eléctrica. Acumulador de plomo.**

**Esquema del dispositivo utilizado**

**Reacción química balanceada correspondiente a la carga:**

.....

Electrodo	Hemirreacción	Polaridad

**Reacción química balanceada correspondiente a la descarga:**

.....

Electrodo	Hemirreacción	Polaridad

**Discusión y conclusiones:**

.....

.....

.....

.....

.....