

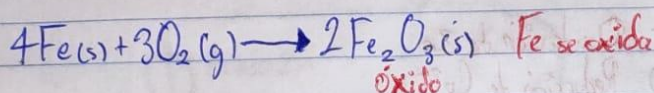
01/06/2022

Electroquímica

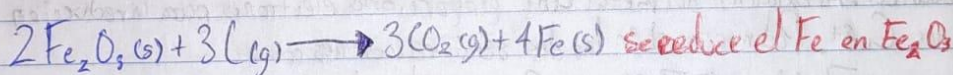
La electroquímica es el estudio de las relaciones químicas. Incluye el estudio de los procesos espontáneos y de los no espontáneos.

Oxidación-reducción: transferencia de electrones.

Cuando ves un clavo oxidado, una cuchara de plata que pierde su lustre o la corrosión en un metal, observas la oxidación. Históricamente, el término oxidación se usó para las reacciones de los elementos con oxígeno para formar óxidos.



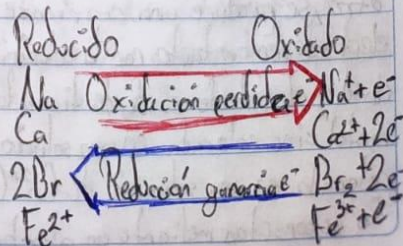
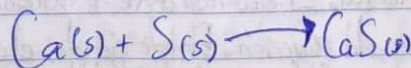
El término reducción se usó originalmente para reacciones que quitaban oxígeno de los compuestos. Los óxidos metálicos en los minerales se reducen para obtener el metal puro. Por ejemplo, el metal hierro se obtiene al reducir el hierro en el mineral de hierro con carbono.



Energía eléctrica a partir de reacciones de oxidación-reducción

En toda reacción de oxidación-reducción, los electrones se transfieren de una sustancia a otra. Si una sustancia pierde electrones, otra debe ganarlos. La oxidación se define como la pérdida de electrones; la reducción es la ganancia de estos.

En general, los átomos de los metales pierden electrones para formar iones positivos; mientras que los no metales ganan electrones para formar iones negativos. En términos de oxidación y reducción, los átomos de un metal se oxidan y los átomos de un no metal se reducen.

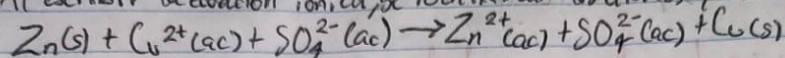


Norma

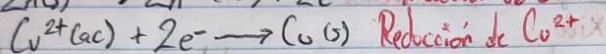
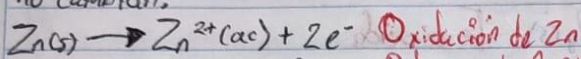
01/04/2022

Considera la reacción de zinc y sulfato de cobre (II)

Al escribir la ecuación iónica, se identifican los átomos y los iones que reaccionan.

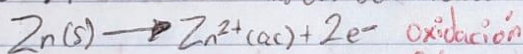


En esta reacción, los átomos de Zn experimentan oxidación para formar iones Zn^{2+} al perder 2 electrones. Al mismo tiempo, los iones Cu^{2+} experimentan reducción a átomos de Cu al ganar 2 electrones. Los iones SO_4^{2-} son iones espectadores y no cambian.

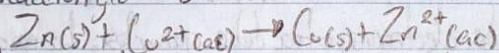


Celdas voltaicas

Cuando un trozo de metal zinc se coloca en una solución de Cu^{2+} , el zinc plateado se recubre con una capa plateada de Cu, mientras el color azul (Cu^{2+}) de la solución se desvanece. La oxidación del metal zinc proporciona electrones para la reducción de los iones Cu^{2+} . Podemos escribir las dos semi-reacciones como



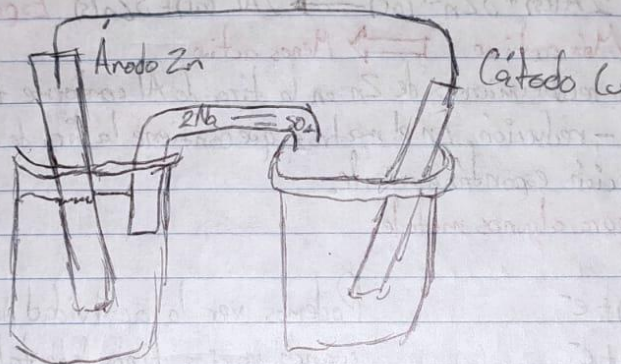
La reacción global es



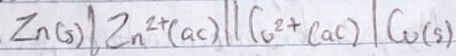
En tanto el metal Zn y los iones Cu^{2+} estén en el mismo contenedor, los electrones se transfieren directamente de Zn a Cu^{2+} . Sin embargo, los componentes de las dos semi-reacciones se pueden colocar en contenedores separados, llamados semi-celdas, conectadas mediante un circuito externo. Cuando los electrones fluyen de una semi-celda a la otra, se produce una corriente eléctrica. En cada semi-celda hay una tira de metal, llamado electrodo, en contacto con la solución iónica. El electrodo donde la oxidación tiene lugar se llama ánodo; el cátodo es donde tiene lugar la reducción. En este ejemplo, el ánodo es una tira de metal zinc colocada en una solución de Zn^{2+} (ZnSO_4). El cátodo es una tira de metal cobre colocada en una solución de Cu^{2+} (CuSO_4). En esta celda voltaica, el ánodo Zn y el cátodo Cu se conectan mediante un alambre que permite a los electrones moverse de la desoxidación a la reducción.

01/06/2022

El circuito se completa mediante un puente de salino que contiene iones positivos y negativos que se colocan en las soluciones de las semi-celdas. El propósito del puente de salino es proporcionar iones, como iones Na^+ y SO_4^{2-} , para mantener un balance eléctrico en cada solución de la semi-celda. Conforme ocurre la oxidación en el ánodo Zn, hay un aumento en iones Zn^{2+} , que se balancea mediante aniones SO_4^{2-} del puente de salino. En el cátodo hay una pérdida de carga positiva conforme Cu^{2+} se reduce a Cu, que se balancea mediante SO_4^{2-} en la solución que se mueve hacia el puente de salino y el Na^+ sale hacia la solución. El circuito completo implica el flujo



Mientras los electrones fluyen del ánodo, a través del alambre, al cátodo, se produce una corriente eléctrica. Con el tiempo, la pérdida de Zn reduce la masa del ánodo Zn, mientras la formación de Cu aumenta la masa del cátodo Cu. Podemos diagramar la celda usando una notación abreviada como la siguiente:

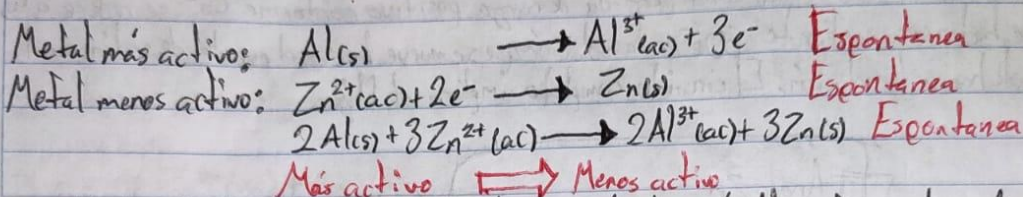


Los componentes de la semi-celda de oxidación (ánodo) se escriben en el lado izquierdo en esta notación abreviada, y los componentes de la semi-celda de reducción (cátodo) se escriben a la derecha. Una sola línea vertical separa el ánodo Zn sólido de la solución iónica Zn^{2+} y la solución Cu^{2+} del cátodo Cu. Una doble línea vertical separa las dos semi-celdas.

Norma

01/06/2022

Podemos usar la serie de actividad para ayudarnos a predecir la dirección de la reacción espontánea. Supón que tenemos dos matraces. En uno colocamos una tira de Zn en una solución con iones Al^{3+} . En el otro colocamos una tira de Al en una solución con iones Zn^{2+} . El Al es más activo y pierde electrones más fácilmente que Zn. Por tanto, predecimos las siguientes semi-reacciones y ocurrirá la reacción global:

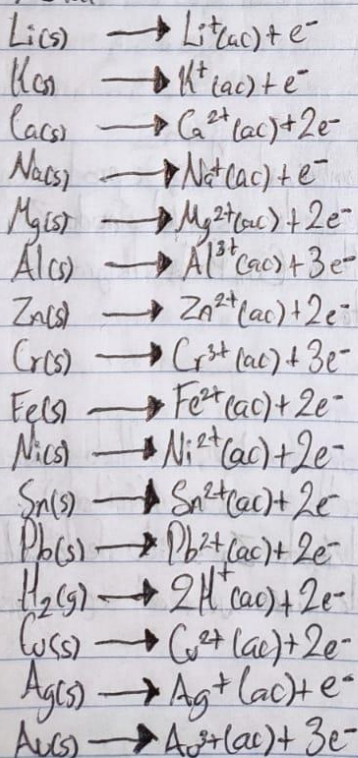


Más activo \rightleftharpoons Menos activo

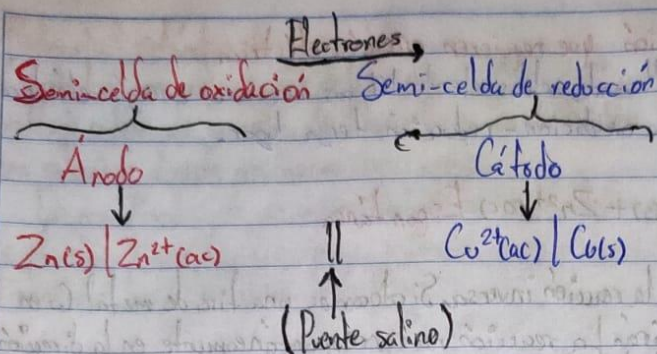
Por tanto, habrá un recubrimiento de Zn en la tira de Al conforme tenga lugar la reacción de oxidación-reducción. En el matraz que contiene la tira de Zn y los iones Al^{3+} no ocurrirá reacción espontáneamente.

Serie de actividad para algunos metales

Metal



Podemos ver la actividad de los metales cuando varios tipos de metales se colocan en ácido clorhídrico (HCl). Supón que colocamos una tira de Zn, una de Mg y una de Cu en tres matraces, cada uno con HCl. En la serie de actividad, Zn y Mg están arriba de H_2 , y Cu está abajo. Las tiras de Mg y Zn desaparecen conforme se oxidan, mientras que la reacción de H^+ produce muchas burbujas de H_2 . La tira de Cu no reacciona con HCl, lo que significa que el metal Cu pertenece intacto en la solución de HCl y no se forman burbujas de H_2 .



Para que una celda voltaica funcione, las disoluciones en las dos semiceldas deben permanecer eléctricamente neutras. Al oxidarse el Zn en la semicelda del ánodo, los iones Zn^{2+} entran a la disolución, alterando el balance de carga inicial Zn^{2+}/SO_4^{2-} . Para mantener la disolución eléctricamente neutra, debe haber algún medio para que los cationes Zn^{2+} migren hacia afuera de la semicelda del ánodo y los aniones migren hacia dentro. De igual forma, la reducción de Cu^{2+} en el cátodo elimina a estos cationes de la disolución, dejando un exceso de aniones SO_4^{2-} en esa semicelda. Para mantener la neutralidad eléctrica, algunos de esos aniones deben migrar hacia fuera de la semicelda del cátodo y los iones positivos deben migrar hacia dentro. En efecto, no ocurre un flujo de electrones medible entre los electrodos a menos que se proporcione un medio para que los iones migren a través de la disolución desde una semicelda a la otra y, de esta manera, se complete el circuito.

En algunas celdas voltaicas no hay componentes en las semi-reacciones que pueda usarse como electrodo. Cuando es el caso, para la transferencia de electrones se usen electrodos de grafito o platino. Si en una celda hay dos componentes iónicos, sus símbolos se separan mediante una coma. Por ejemplo, supón que en una celda voltaica consiste de un ánodo de platino colocado en una solución de Sn^{2+} como $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ y un cátodo de plata colocado en una solución de Ag^+ como AgNO_3 . La notación para la celda se escribiría como:

$$\text{Pt(s)} \mid \text{Sn}^{2+}(\text{ac}), \text{Sn}^{4+}(\text{ac}) \parallel \text{Ag}^+(\text{ac}) \mid \text{Ag(s)}$$

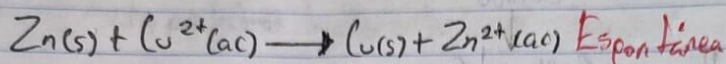
la reacción de oxidación en el ánodo es $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

La reacción de reducción en el cátodo es $\text{Ag}^+(\text{ac}) + e^- \rightarrow \text{Ag(s)}$

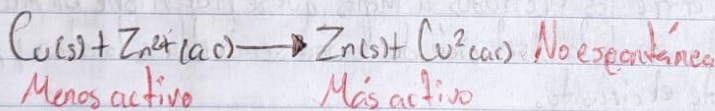
02/06/2022

Reacciones de oxidación-reducción que requieren energía eléctrica

Las celdas electroquímicas llamadas celdas electrolíticas requieren energía eléctrica para hacer que una reacción de oxidación-reducción tenga lugar.



Supón que queremos que ocurra la reacción inversa. Si colocamos una tira de metal Cu en una solución de Zn^{2+} , nada ocurrirá. La reacción no corre espontáneamente en la dirección inversa porque el Cu no pierde electrones tan fácilmente como Zn. Podemos determinar la dirección de una reacción espontánea a partir de la serie de actividad para los metales y $\text{H}_2(\text{g})$, que clasifica los metales, y H_2 en términos de cuán fácilmente pierden electrones. Los metales que pierden electrones más fácilmente se colocan en la parte superior, y los metales que no pierden electrones fácilmente están en la parte baja. También encontraríamos que los metales cuyos iones ganan electrones con facilidad están en la parte baja. Por tanto, los metales que se oxidan más fácilmente están sobre los metales cuyos iones se reducen más fácilmente. El metal que pierde electrones más fácilmente se llama metal más activo; el metal que pierde electrones con dificultad se considera menos activo.



Celdas voltaicas

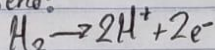
La energía liberada en una reacción redox espontánea se puede utilizar para generar energía eléctrica. Esta tarea se realiza a través de una celda voltaica (o galvánica), un dispositivo en el cual la transferencia de electrones se realiza mediante una ruta externa, en lugar de hacerlo directamente entre los reactivos presentes en el mismo vaso de reacción.

02/06/2022

Potencial estándar de reducción

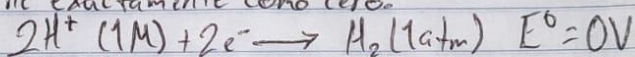
Cuando las concentraciones de los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} son de 1.0 M , encontramos que el voltaje o fem de la celda de Daniell es de 1.10 V a 25°C . Este voltaje debe tener una relación directa con las reacciones redox.

En una disolución de ácido clorhídrico se burbujea gas hidrógeno a 25°C . El electrodo de platino tiene dos funciones: primero, proporciona la superficie en que pueden disociarse las moléculas de hidrógeno:



Segundo, sirve como conductor eléctrico para el circuito externo.

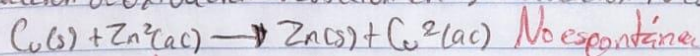
En condiciones de estado estándar (cuando la presión de H_2 es de 1 atm y la concentración de la disolución de HCl es de 1 M), el potencial para la reducción de H^+ a 25°C se define exactamente como cero:



El exponente "0" denota condiciones de estado estándar, y E° es el potencial estándar de reducción, o el voltaje en un electrodo asociado con una semirreacción de reducción cuando todos los solutos son de 1 M y todos los gases están a 1 atm .

Celdas electrolíticas

Supón que intentamos reducir Zn^{2+} a Zn en la presencia de Cu y Cu^{2+} . Cuando observamos la serie de actividad, vemos que Cu está abajo de Zn . Esto significa que la reacción de oxidación-reducción en esta dirección no es espontánea.



Menos activo

Más activo

Para hacer que tenga lugar una reacción no espontánea, necesitamos utilizar una corriente eléctrica, que es un proceso conocido como electrolysis. Una celda electrolítica es una celda electroquímica en la que la energía eléctrica se usa para impulsar una reacción de oxidación-reducción no espontánea.

