



ELECTROQUÍMICA

Nº DE OXIDACIÓN

REDOX

PILAS

ECUACIÓN DE NERST

ELECTRÓLISIS

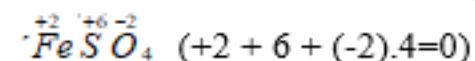
ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones redox (oxidación-reducción) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o donde la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química no espontánea

REGLAS PARA ASIGNAR N° DE OXIDACIÓN

1. El número de oxidación de un elemento en una sustancia simple siempre es cero. Ej.: Fe, Zn, O₂

2. En las sustancias compuestas, la suma algebraica de los números de oxidación de los elementos involucrados, multiplicados por sus respectivas atomicidades, es igual a cero.



3. El número de oxidación de un ion sencillo (monoatómico) es igual a la carga del ion.

Ejemplos: Fe⁺², Na⁺¹, Cl⁻¹

4. Para iones complejos poliatómicos, la suma algebraica de los números de oxidación de los elementos involucrados, multiplicados por sus respectivas atomicidades, es igual a la carga neta

del ion. $\left(\overset{+5}{N} \overset{-2}{O}_3 \right)^-$ (ya que $+5 + (-2) \cdot 3 = -1$)

5. El hidrógeno presenta habitualmente número de oxidación +1 (excepción en los hidruros,

metálicos donde el H actúa con N° de oxidación -1. Ejemplo de esta excepción: $\overset{+1}{Na} \overset{-1}{H}$, $\overset{+2}{Ca} \overset{-1}{H}_2$

6. De ordinario, el número de oxidación del oxígeno es -2, a excepción de los peróxidos donde trabaja con N° de oxidación -1. $(\overset{+1}{H}_2 \overset{-1}{O}_2)$

7. Todos los elementos del grupo IA de la Tabla Periódica presentan número de oxidación +1.

8. Todos los elementos del grupo IIA presentan número de oxidación +2.

9. El Flúor siempre presenta número de oxidación -1.

10. Los halógenos (Cl, Br, I) actúan con N° de oxidación o valencia -1 cuando se combinan con H o con un metal. Pero, si se combinan con oxígeno, su N° de oxidación puede ser +1, 3, +5, +7.

REACCIONES DE ÓXIDO - REDUCCIÓN

Se denominan REDOX. En ellas una especie se oxida y otra se reduce:

OXIDACIÓN: pérdida de e^- y aumento de número de oxidación aumenta

REDUCCIÓN: ganancia de e^- y disminución del número de oxidación



Ej.: Cuando dejamos un clavo de acero (aleación de Fe y C) expuesto al aire, se oxida:



Ambas sustancias simples:

Al combinarse el Fe actúa con N° de oxid +2 y el O, -2

Actúan con N° de oxidación cero

MÉTODO ION – ELECTRÓN: BALANCEO

1°. Coloco los números de oxidación de todas las especies

2°. Escribo la ecuación disociada (ocurre en medio acuoso). No se disocian: óxidos y sustancias simples

3°. Identifico la especie que se oxida y la que se reduce (disociada)

4°. Las escribo aparte. Cada una se llamará hemi o semireacción.

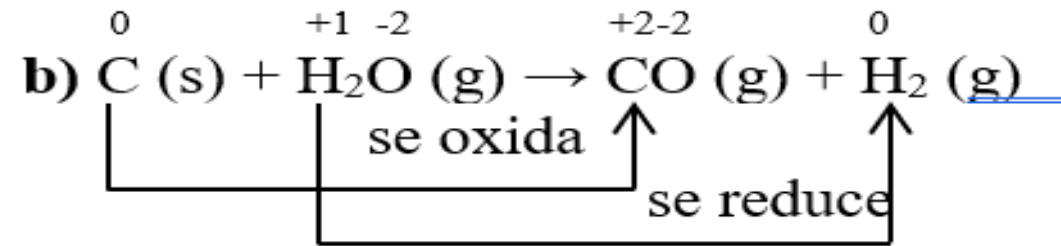
5°. Balanceo masas y cargas de cada hemirreacción. La masa se balancea en primer lugar. Los O y los H se equilibran usando agua. Las cargas, usando H^+ (si la reacción ocurre en medio ácido) u oxhidrilos OH^- (si ocurre en medio básico) y con e^-

6°. La cantidad de e^- de ambas hemirreacciones debe ser el mismo. Si eso no sucede, busco el M.C.M. y multiplico ambas hemirreacciones para equilibrar los e^- .

7°. Sumo ambas hemirreacciones y restituyo la ecuación original.

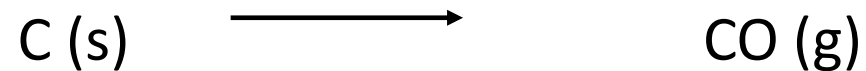
EJEMPLO: EJ. 6.b

1°. 2° y 3°. Escribo los N° de oxidación e identifico especie que se oxida y que se reduce. Ninguna especie se disocia en agua

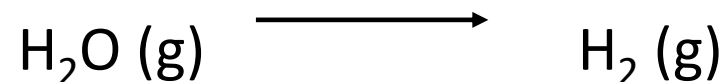


4°. Escribo hemirreacciones:

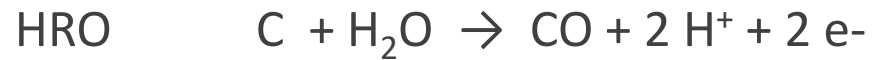
HRO (hemirreacción de oxidación)



HRR (hemirreacción de reducción)



5°. Balanceo masas y cargas:



6°. La cantidad de e^- es la misma en ambas hemirreacciones. Por lo tanto, pasamos el punto

7°. Sumo ambas hemirreacciones:



Quedó balanceada: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

(Ya estaba balanceada)

AGENTE OXIDANTE Y REDUCTOR

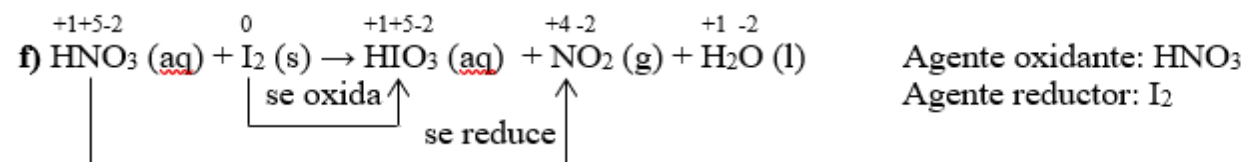
Se denomina **agente oxidante** a aquel que se reduce, porque acepta e^- y permite que otra especie se oxide al cederlos

H_2O (el hidrógeno) como se redujo, es el agente oxidante

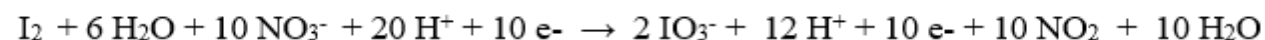
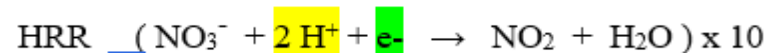
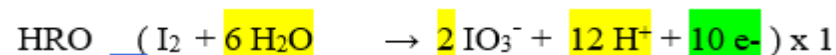
El agente reductor es aquella especie que se oxida, el perder e^- y cederlos, permitiendo que otra especie se reduzca.

C: al oxidarse, se trata del agente reductor

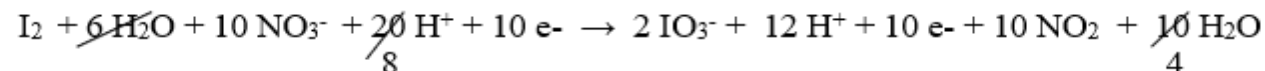
EJERCICIO 6



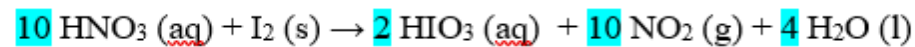
La reacción es redox, en medio ácido (están presentes el ácido nítrico HNO_3 y el ácido yódico HIO_3).

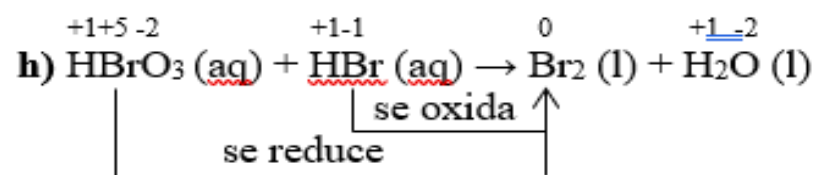


Se tienen que simplificar las sustancias que se repitan en ambas partes de la reacción, H_2O y H^+



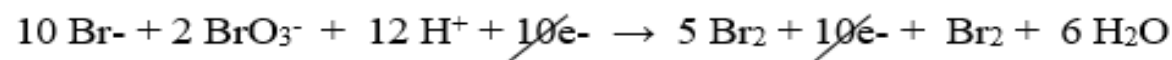
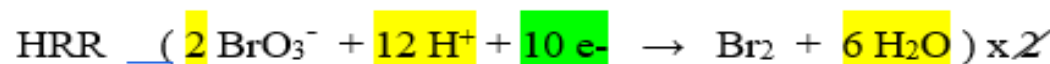
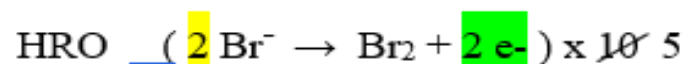
Cuando trasladamos los coeficientes de NO_3^- y H^+ , como ambos están en la misma sustancia, tomamos el de mayor valor. Aquí los 8 H^+ están contemplados en los 10 HNO_3 .





Caso especial: reacción de dismutación, un mismo elemento se oxida y reduce a la vez. Agente oxidante: HBrO_3
Agente reductor: HBr

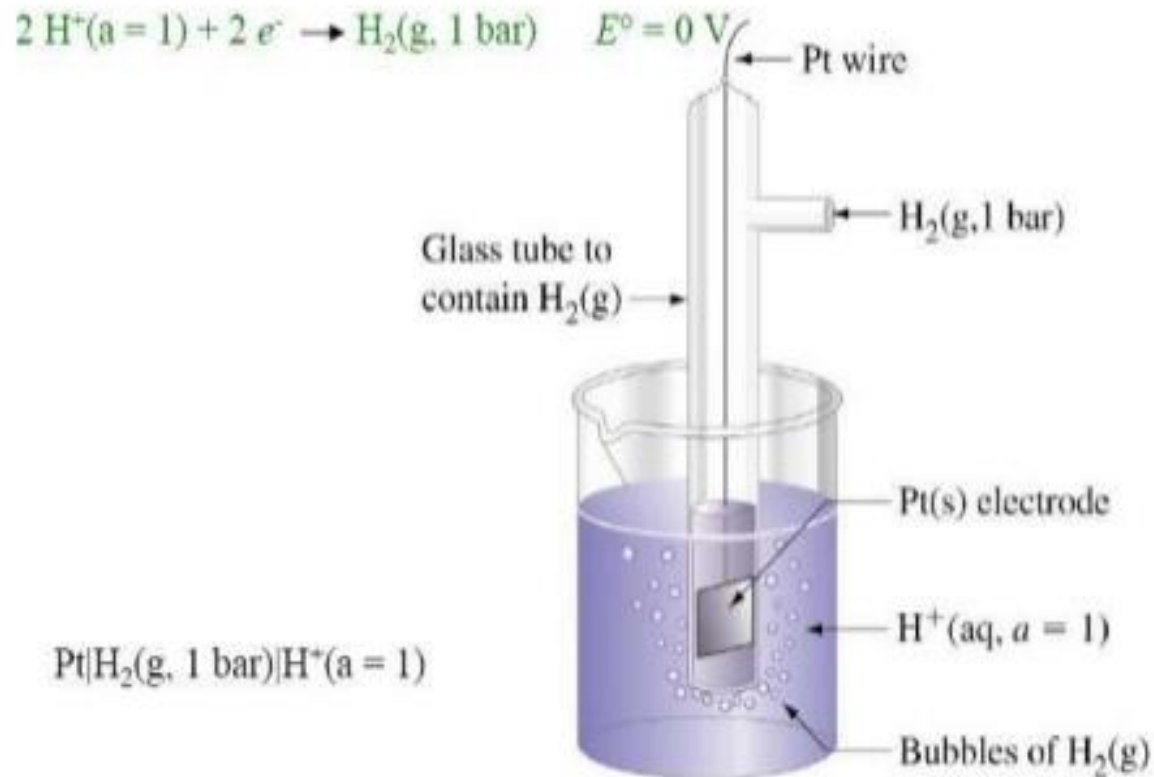
La reacción es redox, en medio ácido (están presentes el ácido brómico HBrO_3 y el ácido bromhídrico HBr).



Toda reacción debe quedar expresada en su menor proporción, por lo tanto dividimos por 2 ya que los coeficientes son múltiplos.



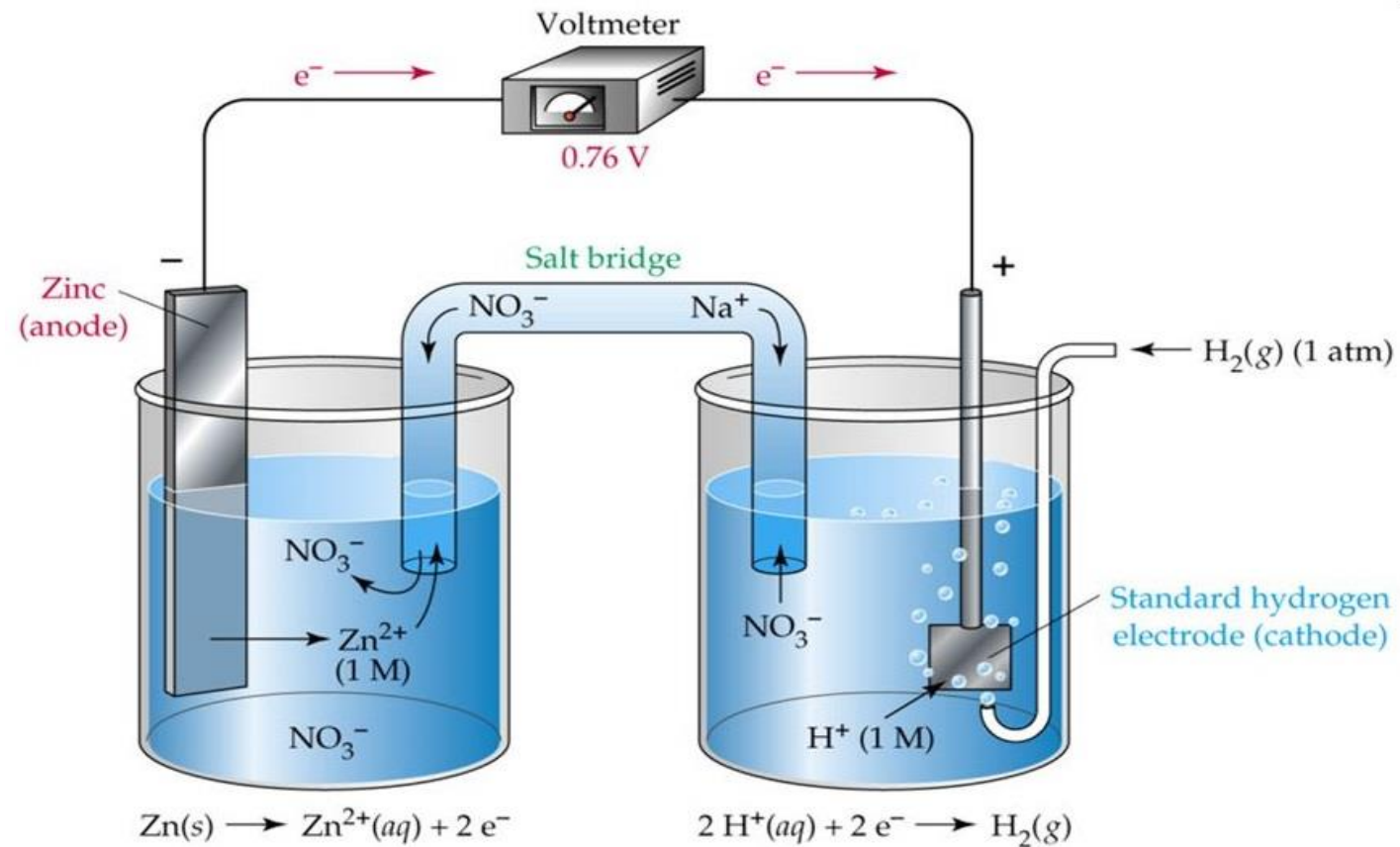
ELECTRODO NORMAL DE HIDRÓGENO: ENH: El cero de los potenciales de reducción



NORMAL: EN CONDICIONES ESTÁNDAR:
25°C, 1 atm y concentraciones= 1M

No se puede conocer el potencial
absoluto de un electrodo

DETERMINACIÓN DE LOS E^0



¿Por qué el Zn se oxida en presencia de H^+ (un ácido)?

CÁLCULO DEL POTENCIAL DE UNA PILA: $\Delta E_{PILA}^0 = E_{REDUCCIÓN}^0 - E_{OXIDACIÓN}^0$

EN LA PILA, EL Zn se oxida y el H^+ se reduce, por lo tanto

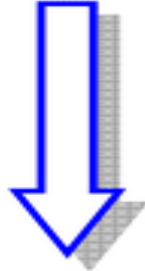
$$\Delta E_{PILA}^0 = E_{REDUCCIÓN}^0 - E_{OXIDACIÓN}^0 = 0 - 0,76 \text{ v (este dato fue medido experimentalmente)}$$

Se toma como potencial de reducción estándar (a 25°C, 1 atm y concentraciones molares 1M), al electrodo de hidrógeno

Entonces:

$$\text{Como } E_{Zn}^0 = -0,76V$$

POTENCIALES DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR

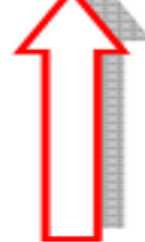


P
O
D
E
R

O
X
I
D
A
N
T
E



Li^+ / Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}$	- 3,045
Cs^+ / Cs	$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cs}$	- 3,02
Rb^+ / Rb	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Rb}$	- 2,99
K^+ / K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}$	- 2,92
$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}$	- 2,90
$\text{Sr}^{2+} / \text{Sr}$	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}$	- 2,89
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}$	- 2,87
Na^+ / Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$	- 2,71
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}$	- 2,34
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$	- 1,67
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}$	- 1,18
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$	- 0,76
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}^{2+}$	- 0,41
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}$	- 0,40
Ti^+ / Ti	$\text{Ti}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}$	- 0,34
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}$	- 0,13
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$	- 0,04
$\text{H}^+ / \text{H}_2 (\text{Pt})$	$2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	0,34
Cu^+ / Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	0,52
I_2 / I^-	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-$	0,53
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Hg}$	0,79
Ag^+ / Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$	0,80
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}$	0,85
$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-$	1,07
$\text{H}^+ / \text{O}_2 (\text{Pt})$	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^+$	$\text{Ti}^{3+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}^+$	1,25
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}$	1,50
$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51
Au^+ / Au	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Au}$	1,69
$\text{Pb}^{4+} / \text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}$	1,693
$\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}$	1,81
F_2 / F^-	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^-$	2,87



P
O
D
E
R

R
E
D
U
C
T
O
R



ESPONTANEIDAD DE UNA REDOX

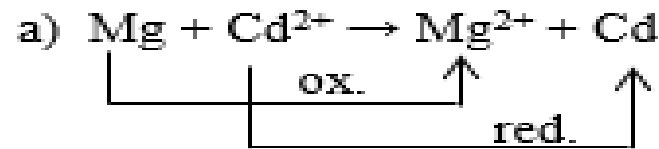
Si la especie con mayor potencial se reducción, es la que se reduce y aquella cuyo potencial de reducción sea menor, se oxide, la reacción química REDOX será espontánea.

O sea: Si $\Delta E^0_{reacción\ química} = E^0_{REDUCCIÓN} - E^0_{OXIDACIÓN} > 0$, la reacción será espontánea

Si $\Delta E^0_{reacción\ química} = E^0_{REDUCCIÓN} - E^0_{OXIDACIÓN} < 0$, la reacción no será espontánea

Si $\Delta E^0_{reacción\ química} = E^0_{REDUCCIÓN} - E^0_{OXIDACIÓN} = 0$, la reacción estará en equilibrio

8.- Utilizar los potenciales estándar para predecir si las siguientes reacciones son posibles:



$$\Delta \mathcal{E}^0 = \mathcal{E}^0_{\text{Red}} - \mathcal{E}^0_{\text{Ox}}$$

$\Delta \mathcal{E}^0$ = diferencia de potencial

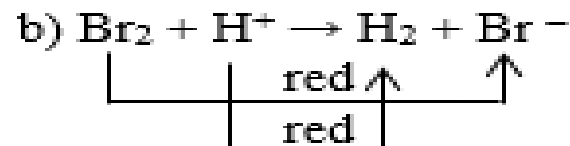
\mathcal{E}^0 = potencial estándar de reducción

$$\Delta \mathcal{E}^0 = \mathcal{E}^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} - \mathcal{E}^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}$$

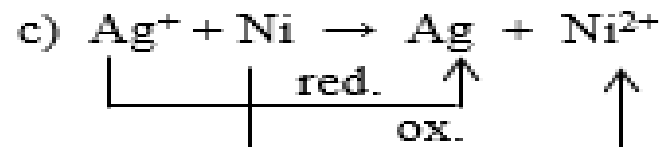
De la tabla de potencial estándar de reducción, tomamos los potenciales respectivos

$$\Delta \mathcal{E}^0 = \underline{-0,40 \text{ V}} - (-2,37 \text{ V}) = \underline{1,97 \text{ V}}$$

Como $\Delta \mathcal{E}^0$ es positivo, la reacción es posible



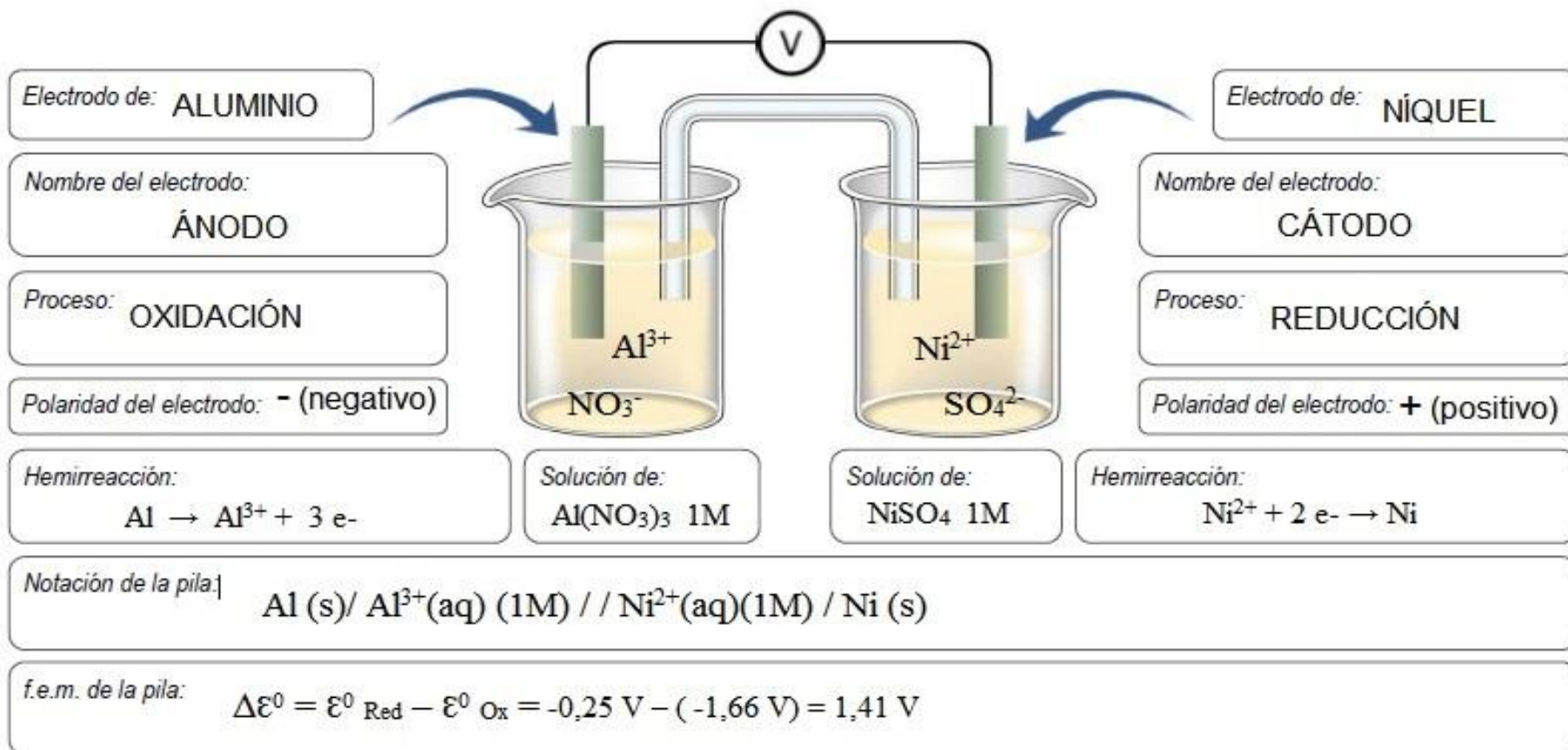
no es posible, ambos reactivos se reducen



$$\Delta \mathcal{E}^0 = \mathcal{E}^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \mathcal{E}^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$$

De la tabla de potenciales estándar de reducción, tomamos los potenciales respectivos

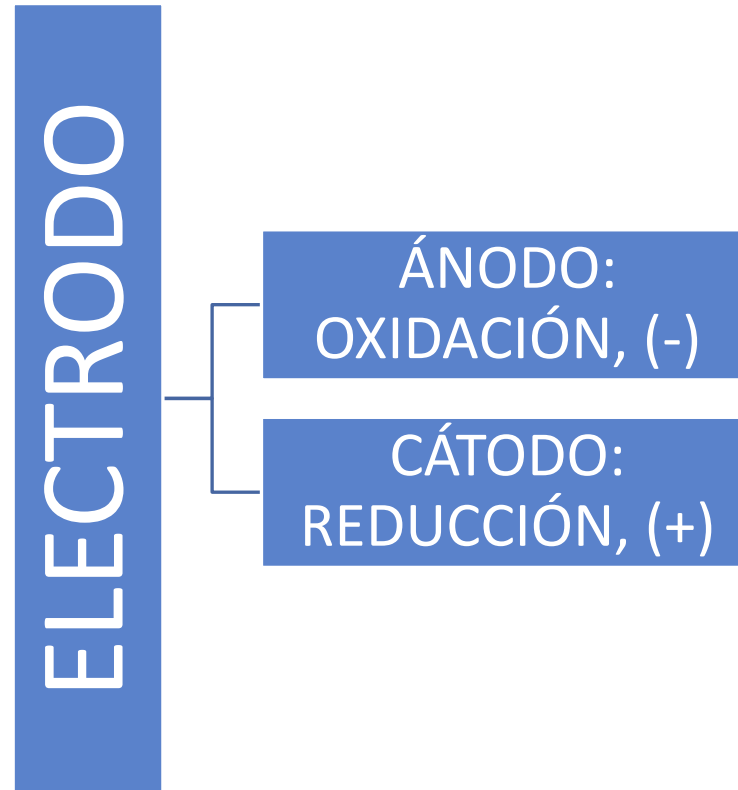
PILAS: REDOX ESPONTÁNEAS



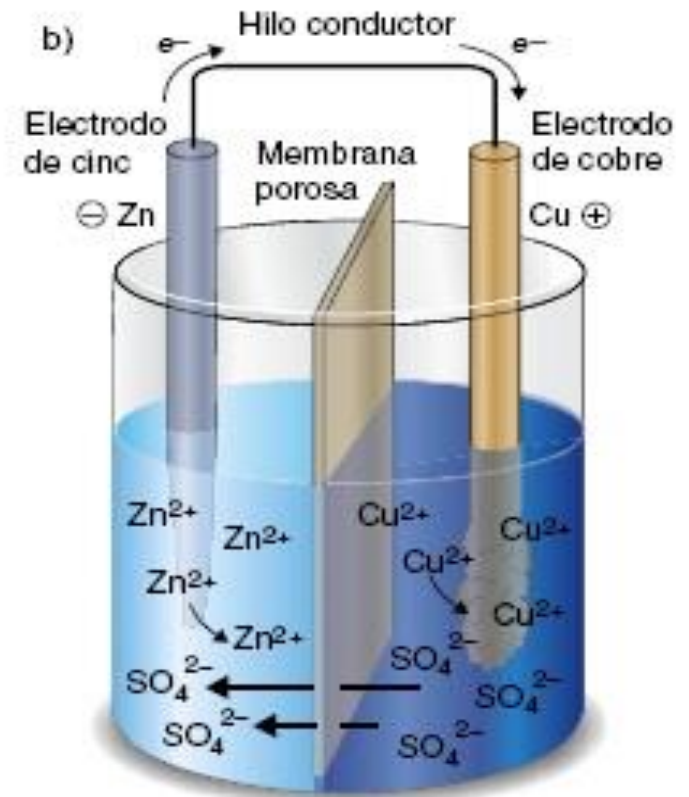
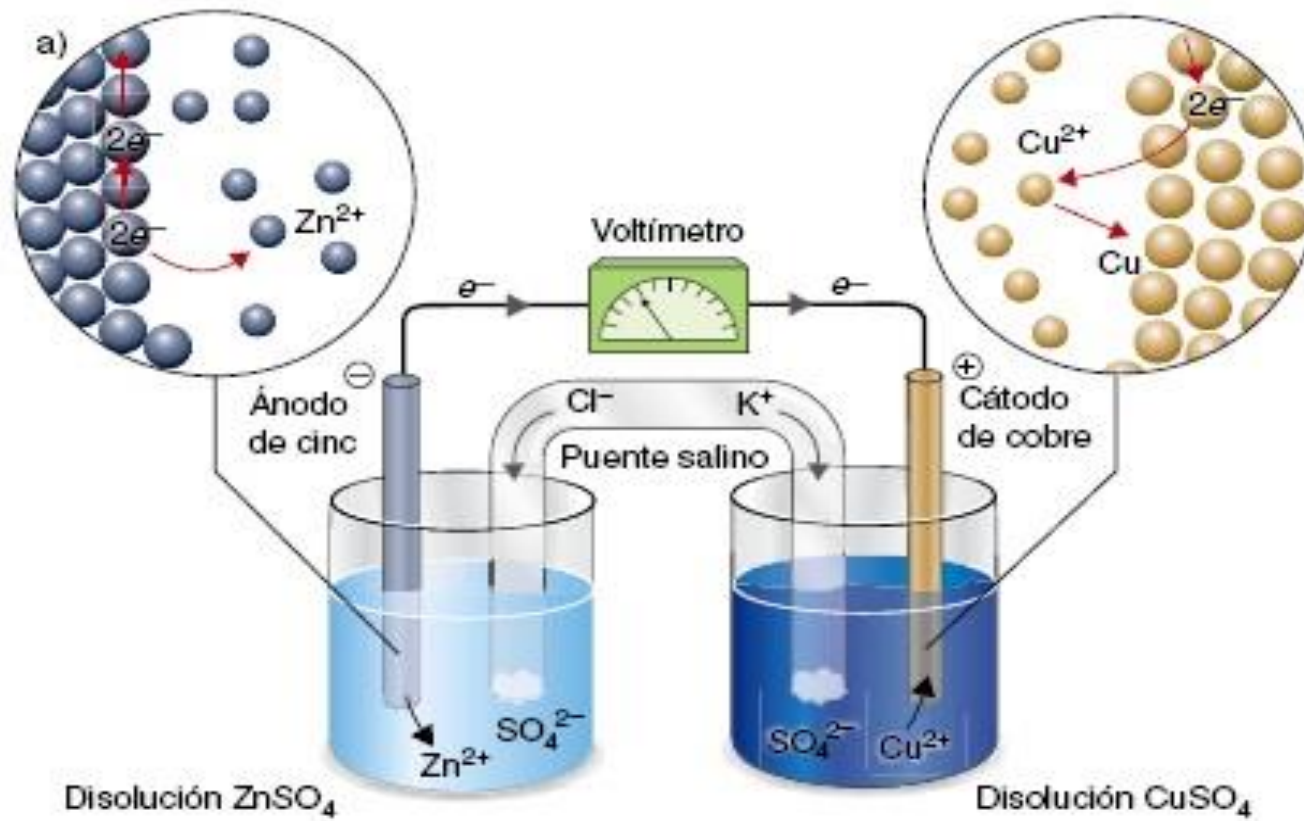
PILAS

- ✓ La especie que se oxida, se escribe a la izquierda. Será la de menor potencial de reducción
- ✓ La especie que se reduce, se coloca a la derecha. Será el de mayor potencial de reducción
- ✓ ELECTRODOS: Sitio donde ocurre la oxidación y la reducción
- ✓ Los e⁻ fluyen del ÁNODO al CÁTODO
- ✓ PUENTE SALINO: Solución acuosa de un electrolito que permite balancear las cargas que se generan en cada electrodo. Las aniones de la sal fluyen hacia el ÁNODO y los cationes, hacia el CÁTODO.
- ✓ ÁNODO: Ocurre la oxidación. Por lo tanto se acumulan cargas +, que son neutralizadas por los aniones procedentes del puente salino.
- ✓ CÁTODO: Ocurre la reducción. Por tal motivo, se acumulan cargas -, y son neutralizadas por los cationes provenientes del puente salino.

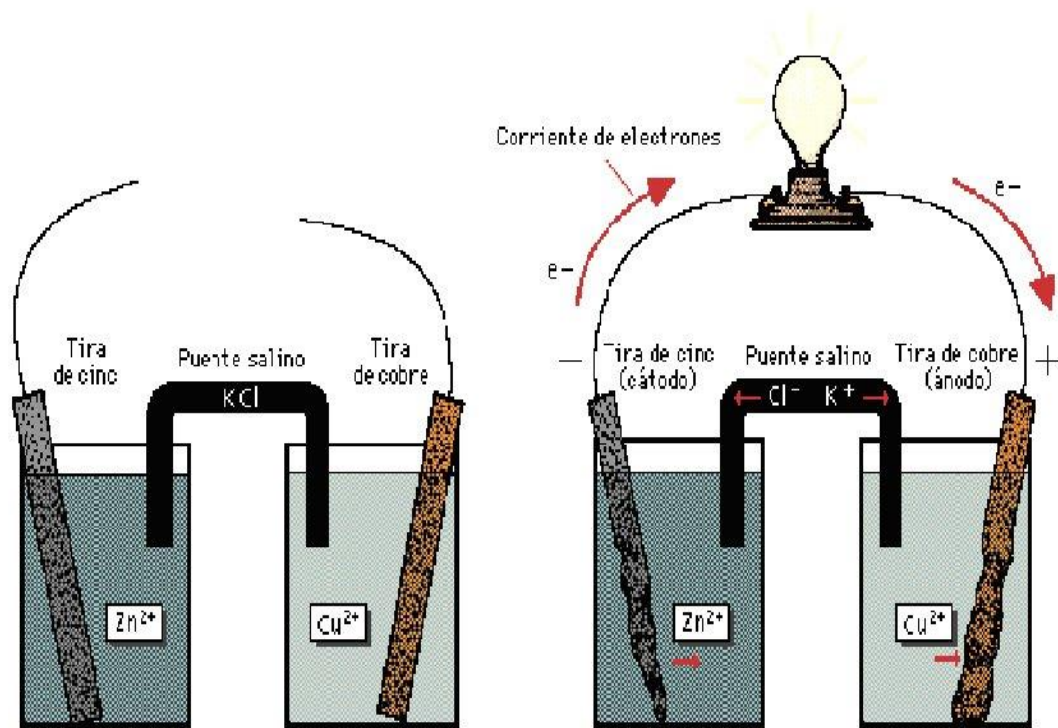
ELECTRODOS



PILA DE DANIELS

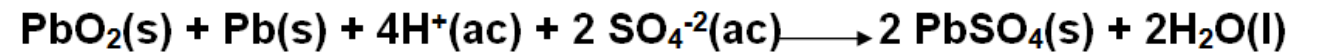
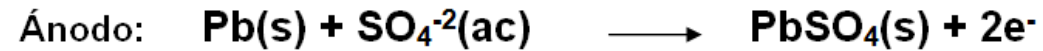


EXPERIENCIAS



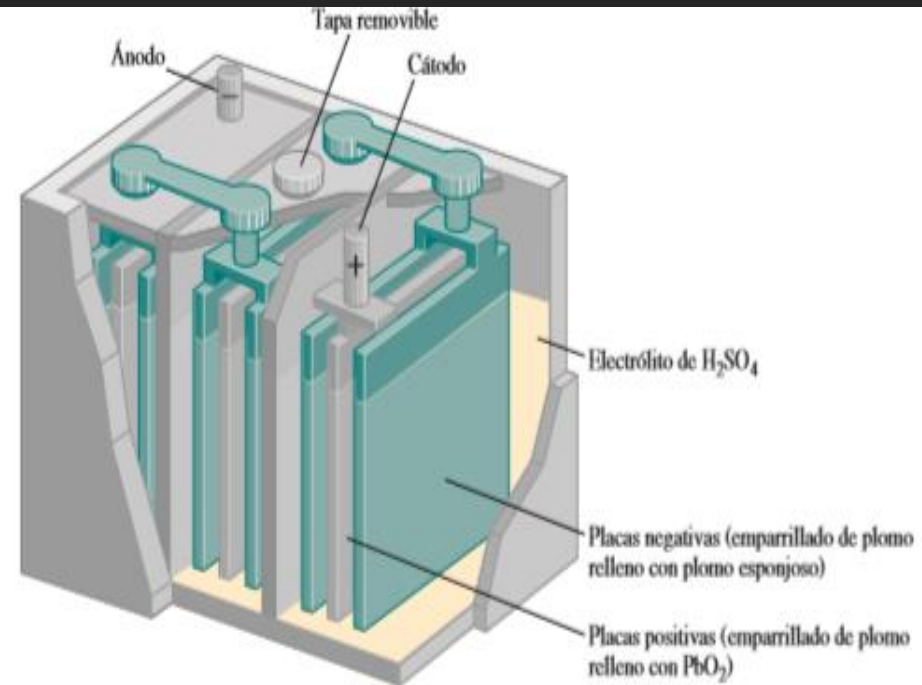
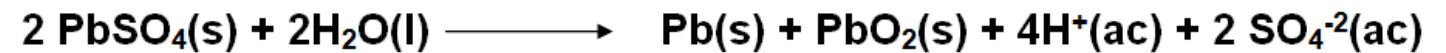
BATERÍAS: Pilas en Serie.

DESCARGA:

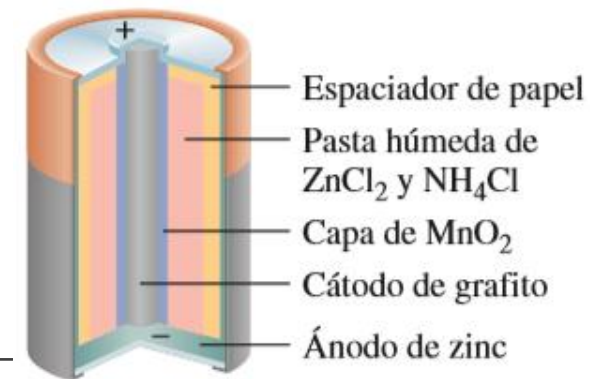


$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{red}}(\text{cátodo}) - E^0_{\text{red}}(\text{ánodo}) = (+1.685\text{V}) - (-0.356\text{V}) = +2.041 \text{ V}$$

Carga:

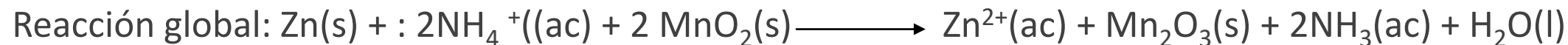
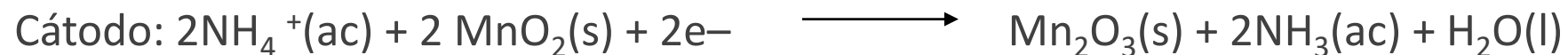
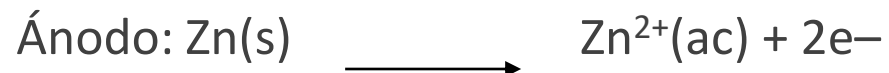


CELDA LECLANCHÉ



El ánodo: cinc en contacto con dióxido de manganeso (MnO_2) y un electrólito. El electrólito es una disolución de cloruro de amonio y cloruro de cinc en agua mezclada con almidón para que adquiera una consistencia pastosa espesa y no haya fugas.

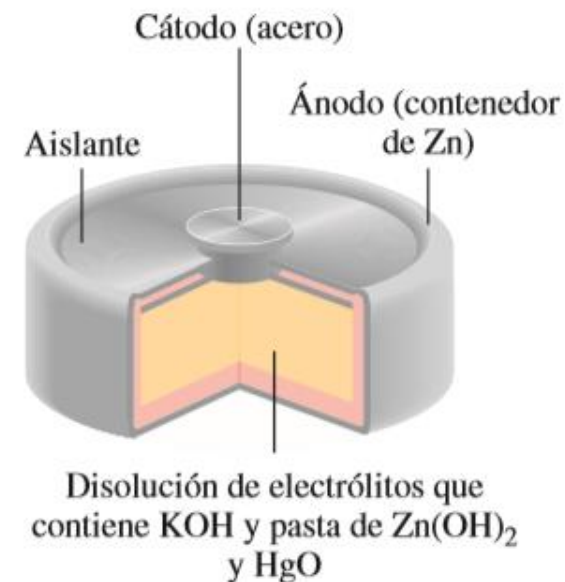
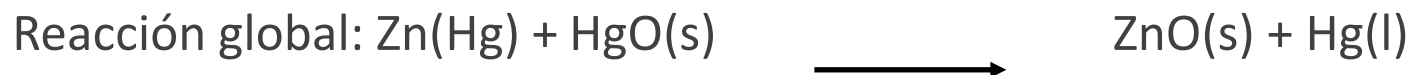
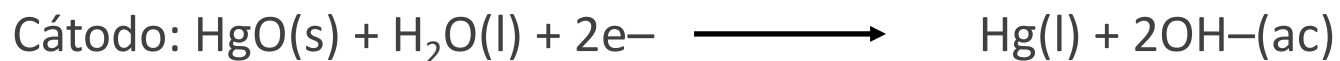
El cátodo: es una barra de carbón inmersa en el electrólito en el centro de la celda.



LA BATERÍA DE MERCURIO

Se usa medicina y en la industria electrónica, pero es más costosa que la celda seca común.

Está contenida en un cilindro de acero inoxidable y consta de un ánodo de cinc (amalgamado con mercurio), que está en contacto con un electrolito fuertemente alcalino de óxido de cinc y óxido de mercurio(II)



20.- Calcular, a 25°C, el potencial de reducción del electrodo $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ (0,1 M) / $\text{Cu}^0(\text{s})$.
Dato: $\mathcal{E}^0 \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0 = + 0,34 \text{ V}$

Cuando las condiciones no son estándar, para calcular el nuevo potencial del electrodo se aplica la Ecuación de Nernst

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}^0 - \frac{0,059}{n} \text{ V} \cdot \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

[Red] = concentración molar de la forma reducida

[Ox] = concentración molar de la forma oxidada

n = número de electrones intercambiados



$$\Delta\mathcal{E} = 0,34 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \text{ V} \cdot \log \frac{[\text{Cu}^0]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad \text{Para los sólidos, la concentración equivale a 1}$$

$$\Delta\mathcal{E} = 0,34 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \text{ V} \cdot \log \frac{1}{0,1} = 0,34 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \text{ V} \log 10 = 0,34 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \text{ V} \cdot 1$$

$$\Delta\mathcal{E} = 0,34 \text{ V} - 0,0295 \text{ V} = 0,31 \text{ V}$$

ECUACIÓN DE NERNST

Corrige el potencial estándar de la reacción REDOX, si las condiciones no son estándar. Es decir, si T no es 25°C, P no es 1 atm o la concentración de las especies no vale 1M (molar).

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

reemplazando por las constantes R, F y suponiendo que T= 25°C= 298K, y convirtiendo la base el logaritmo:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$$

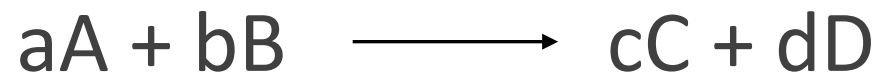
ECUACIÓN DE NERNST

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Donde ΔE es el potencial de la reacción en condiciones no estándar

n = es el N° de e- intercambiados en la reacción global

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



22.- Se tienen 2 (dos) electrodos de Zn, uno en contacto con una solución 0,9 M de ZnSO_4 y el otro en una solución 0,002 M de la misma sal. Calcular el potencial de la pila formada por estos dos electrodos. Dato: $\mathcal{E}^0 \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0 = -0,76 \text{ V}$.

Se trata de 2 electrodos contruidos con los mismos componentes, solo se diferencian en la concentración de la solución. Para hallar el potencial de la pila en condiciones no estándar, primero calculamos los potenciales de electrodo (individuales) y, luego de conocer sus valores, con la diferencia entre ellos se obtendrá el potencial buscado.

$$\Delta\mathcal{E} (\text{pila}) = \Delta\mathcal{E} (\text{Zn x}) - \Delta\mathcal{E} (\text{Zn y}) \qquad \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0 (\text{s})$$

Recordar que $\Delta\mathcal{E}$ de la pila, debe ser positivo para que funcione, por lo que en la ecuación anterior debemos ubicar los potenciales hallados para llegar a esa condición.

Electrodo 1 Zn/ Zn^{2+} 0,9 M

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}^0 - \frac{0,059}{n} \text{ V} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^0]}{[\text{Zn}^{2+}]} = -0,76 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \text{ V} \cdot \log \frac{1}{0,9} = -0,76 \text{ V} - 1,35 \cdot 10^{-3} = -0,7613 \text{ V}$$

Electrodo 2 Zn/ Zn^{2+} 0,002 M

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}^0 - \frac{0,059}{n} \text{ V} \cdot \log \frac{[\text{Zn}^0]}{[\text{Zn}^{2+}]} = -0,76 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \text{ V} \cdot \log \frac{1}{0,002} = -0,76 \text{ V} - 0,0796 = -0,8396 \text{ V}$$

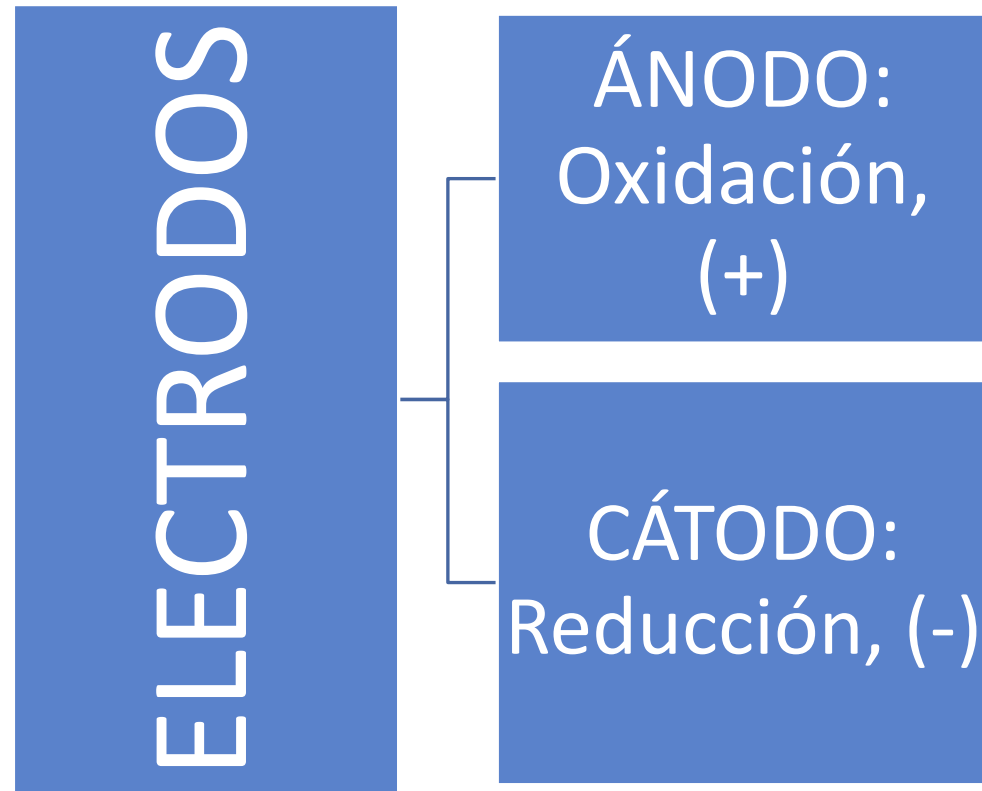
Entonces: $\Delta\mathcal{E} (\text{Zn x}) = -0,7613 \text{ V}$ y $\Delta\mathcal{E} (\text{Zn y}) = -0,8396 \text{ V}$

$$\Delta\mathcal{E} (\text{pila}) = \Delta\mathcal{E} (\text{Zn x}) - \Delta\mathcal{E} (\text{Zn y}) = -0,7613 \text{ V} - (-0,8396 \text{ V}) = 0,0783 \text{ V}$$

ELECTRÓLISIS

- ✓ Se utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química no espontánea.
- ✓ Se lleva a cabo en una celda electrolítica.
- ✓ La electrólisis se basa en los mismos principios en que se fundamentan los procesos que se realizan en las celdas galvánicas.
- ✓ En general, los electrodos son inertes (no intervienen en la reacción)

PARA TENER EN CUENTA



ANÁLISIS

Analizo RQ que
sucederá

ELECTRODOS

ÁNODO: Oxid.
CÁTODO: Red.

ÁNODO

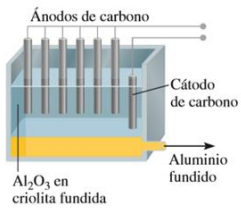
CÁTODO

COMPARO E^0

Ocurre la
reacción más
favorable: Menor
 E^0

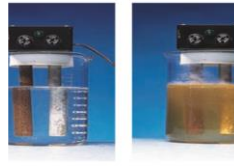
Ocurre la
reacción más
favorable: Mayor
 E^0

TIPO DE ELECTRÓLISIS



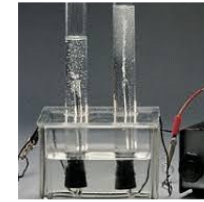
PRODUCTOS

- Sustancias fundidas
- Se reduce el metal y se oxida el no metal



PRODUCTOS

- Soluciones acuosas
- Hay que tener en cuenta la presencia de H_2O



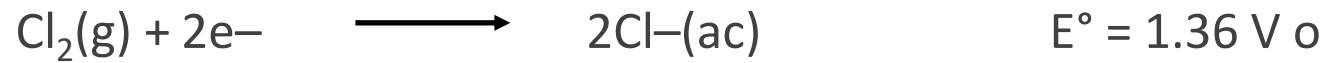
AGUA

- Se obtiene H_2 y O_2 , pero es necesario agregar un electrolito

ELECTRÓLISIS DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE CLORURO DE SODIO

Especies presentes: H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- y H_2O

Posibles reacciones de oxidación del ánodo:



Debería oxidarse el O del agua, ya que su potencial de reducción es menor. Pero la formación de $\text{O}_2(\text{g})$ presenta un sobrepotencial muy grande. Se formará $\text{Cl}_2(\text{g})$.

PARA EL CÁTODO:

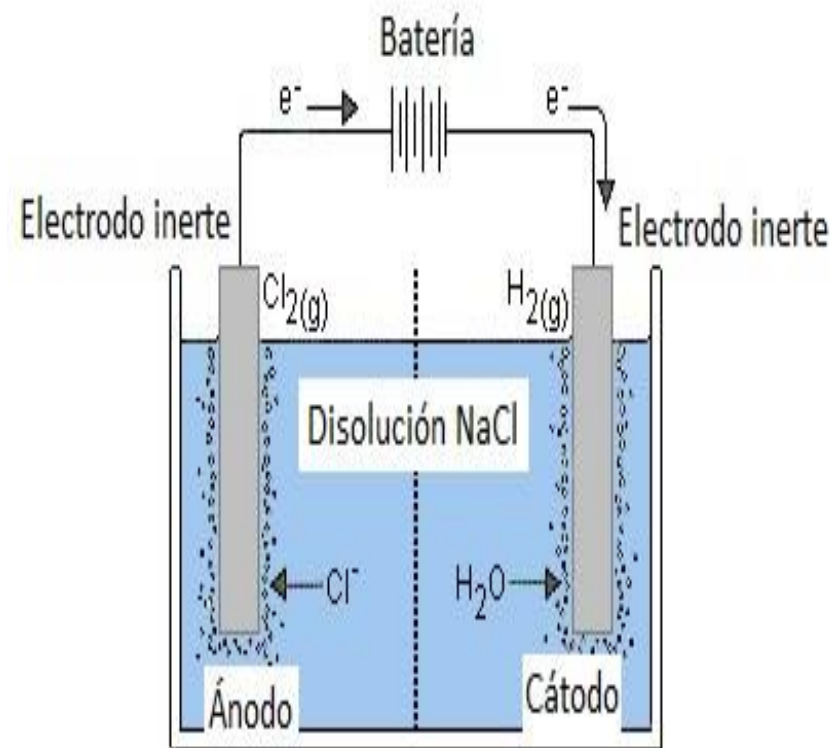
Las reducciones que podrían darse son:

- | | |
|---|-----------------------------|
| 1) $2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$ | $E^\circ = 0.00 \text{ V}$ |
| 2) $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$ | $E^\circ = -0.83 \text{ V}$ |
| 3) $\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$ | $E^\circ = -2.71 \text{ V}$ |

Se reducirá el de mayor potencial de reducción:

En este caso: Se formará H_2

PRODUCTOS OBTENIDOS: $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{OH}^-(\text{ac})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$



ELECTRÓLISIS DE SOLUCIÓN ACUOSA DE Na_2SO_4 :

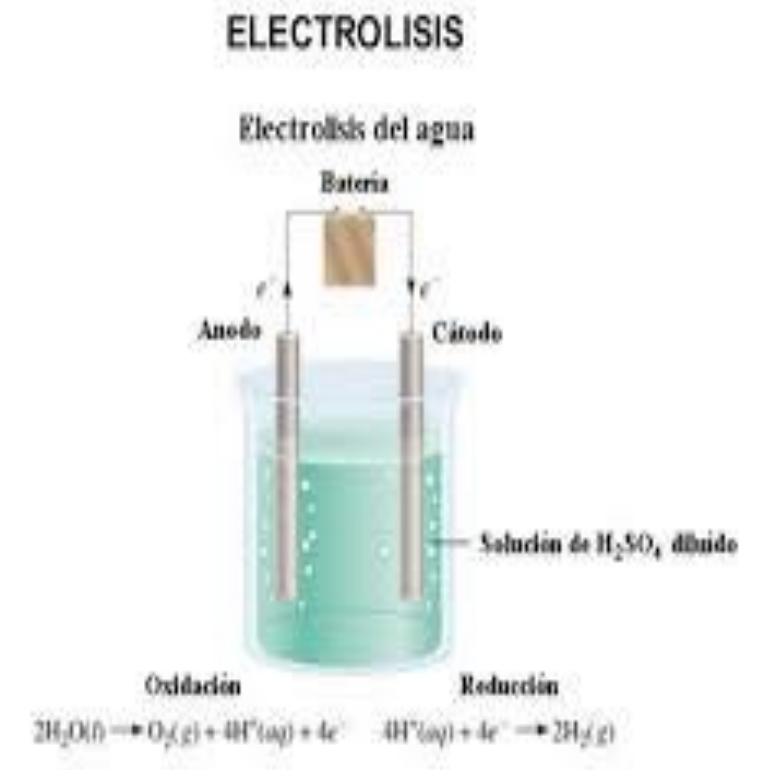
Especies presentes: H^+ , OH^- , Na^+ , SO_4^{2-} y H_2O



Se oxidará aquel cuyo potencial de reducción es menor. Ocurre la 2ª reacción



Se reducirá aquel cuyo potencial de reducción sea mayor. Ocurre la 1ª



CONCLUSIÓN

En ANIONES POLIOXIGENADOS: Ej: SO_4^{2-} NO_3^- PO_4^{3-}

Como el no metal actúa con su mayor N° de oxidación, consideramos que no se oxidan en el ánodo. Por lo tanto, se oxidará el O del H_2O y se formará O_2

Los metales de los grupos IA y IIA y el Al, al tener un potencial de reducción muy bajo (valores altos, pero negativos), no se reducirán en medio acuoso. Por lo tanto, en el cátodo se reducirá el H del H_2O y se formará H_2

ANÁLISIS CUANTITATIVO: LEYES DE FARADAY

1° Ley de Faraday: La masa de producto obtenido en los electrodos es directamente proporcional a la corriente administrada.

F: carga de 1 mol de e⁻ = 96500C

Meq = masa que libera/acepta 1 mol de e⁻ = M (masa molar/ n e⁻)

Con 96500 C se depositan (M_{at}/n) gramos
Con I.t C se depositarán m (g)

$$m(g) = \frac{M_{eq} \times I \times t}{96500} = \frac{M_{at} \times I \times t}{n^{\circ} e^{-} \times 96500}$$

27.- Durante 20 horas se efectúa la electrólisis de NaCl fundido utilizando electrodos inertes. Si la intensidad de corriente es 0,5 A; indicar las masas de los productos obtenidos.

1° Forma de resolución: Empleando las definiciones y resolviendo a través de regla de tres simple

A) Por relaciones proporcionales, con regla de tres simple

1°: calculamos la carga eléctrica que circuló Q

$$Q = i \cdot t$$

i = intensidad de corriente eléctrica (en ampere)

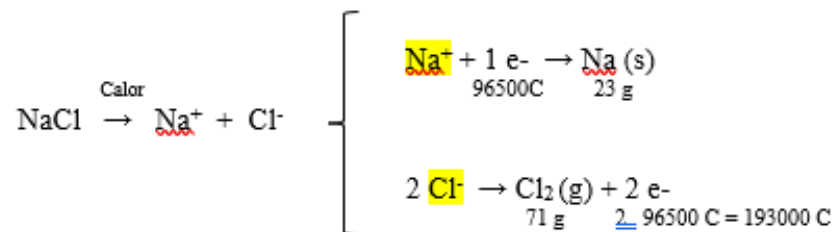
t = tiempo transcurrido (en segundos)

$$Q = 0,5 \text{ A} \cdot 72000 \text{ s} \quad \text{tiempo} \rightarrow 1 \text{ hora} = 3600 \text{ segundos} ; \text{ unidades} \rightarrow \text{A} \cdot \text{s} = \text{C (Coulomb)}$$

$$Q = 36000 \text{ C}$$

2°: comparamos la información que nos aportan las hemirreacciones.

Tener en cuenta que se trata de una sal fundida, no hay presencia de agua



Recordar que 1 mol de electrones tiene una carga de 1 F (Faraday) = 96500 C

$$\text{Entonces:} \quad \begin{array}{rcl} \text{masa de Na que se obtiene} & 96500 \text{ C} & \text{-----} 23 \text{ g Na} \\ & 36000 \text{ C} & \text{-----} x = 8,58 \text{ g Na} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{masa de Cl}_2 \text{ que se obtiene} & 193000 \text{ C} & \text{-----} 71 \text{ g Cl}_2 \\ & 36000 \text{ C} & \text{-----} x = 13,24 \text{ g Cl}_2 \end{array}$$

2° forma: Usando la 1° Ley de Faraday (la masa obtenida se puede denominar m o w según el autor)

B) Aplicando la ecuación de Faraday

$$m = \frac{Eq}{F} \cdot i \cdot t = \frac{Eq}{F} \cdot Q$$

W(x) = masa de la sustancia

$Eq(x)$ = equivalente electroquímico de la sustancia

F = Faraday = 36500C

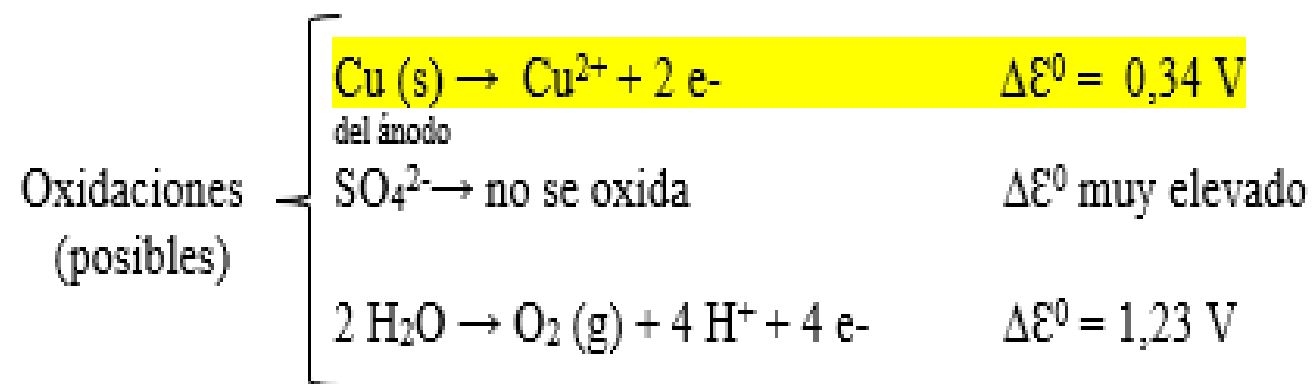
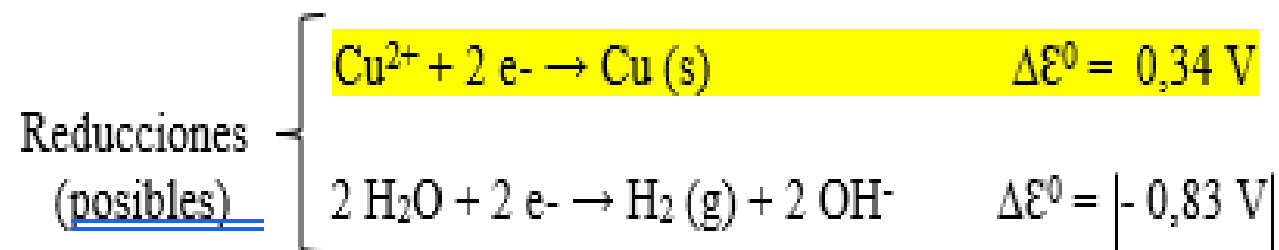
El equivalente electroquímico se define como la carga eléctrica que produce un mol de sustancia. Para hallarlo se divide la masa atómica del elemento por la carga de su ion en la electrólisis o número de oxidación.

$$Eq \text{ Na} = 23 \text{ g} / 1 = 23 \text{ g} \quad Eq \text{ Cl}_2 = 35,5 \text{ g} / 1 = 35,5 \text{ g}$$

$$W \text{ Na} = 23 \text{ g} \cdot \frac{36000 \cancel{\text{C}}}{96500 \cancel{\text{C}}} = 8,58 \text{ g Na} \quad W \text{ Cl}_2 = 35,5 \text{ g} \cdot \frac{36000 \cancel{\text{C}}}{96500 \cancel{\text{C}}} = 13,24 \text{ g Cl}_2$$

36.- Si circula 1 Faraday por dm³ de una solución de CuSO₄ cuya concentración inicial es 2,5 M, ¿cuál es la concentración molar de Cu²⁺ (simbólicamente, [Cu²⁺]) en la solución al cabo de ese pasaje:
a) con ánodo de cobre?
b) con ánodo de platino?

a) Si el ánodo es de cobre, se oxidará



Análisis
cualitativo

Análisis cuantitativo

Como el Cu^{2+} en solución se deposita como Cu(s) , y el Cu^0 del ánodo genera Cu^{2+} , y siendo la misma carga, se recupera el Cu depositado. Por este motivo no habrá cambio en la concentración de Cu^{2+} en la solución, y será **2,5 M**.

b) Si el ánodo es de platino, no participa de la electrólisis ya que es inerte.

Carga que circula: $1F = 96500 \text{ C}$, en 1 dm^3 de la solución.

$$W_{\text{Cu}} = E_{\text{g Cu}} \cdot \frac{Q}{F} = \frac{63,5 \text{ g}}{2} \cdot \frac{96500 \cancel{\text{C}}}{96500 \text{ C}} = 31,75 \text{ g Cu} \quad (\text{que corresponde al } E_{\text{g}} \text{ del Cu})$$

31,75 g de Cu, equivalen a 0,5 moles de Cu

Si la concentración es 2,5 M \rightarrow hay 2,5 mol en 1 dm^3

Si la electrólisis deposita 0,5 mol de Cu, en solución quedarán: $2,5 - 0,5 = 2 \text{ mol}$

Siendo el volumen 1 dm^3 , la solución final será **2M**.