

Unidad Temática 10

Rocas Sedimentarias II

Clase 4

1^{ra} parte



TEMARIO

Electroquímica

- Definición
- Unidades
- Desarrollo:
 - Conceptos de oxidación y reducción
 - Potencial de electrodo (E)
 - Potencial normal de electrodo de Hidrógeno y determinación del Potencial de electrodo estándar (E°)
 - Serie electroquímica de los elementos
 - Relación entre ΔG° y K_e con E°
 - Ecuación de Nerst

Electroquímica

Definición

La Electroquímica estudia los cambios causados mediante la producción de corriente eléctrica en una celda electrolítica y los cambios causados mediante la energía generada por reacciones químicas en una celda galvánica o voltaica o electroquímica, o sea:

“estudia la conversión de energía eléctrica en energía química o viceversa”

Los procesos electroquímicos son reacciones redox en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad, o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química.

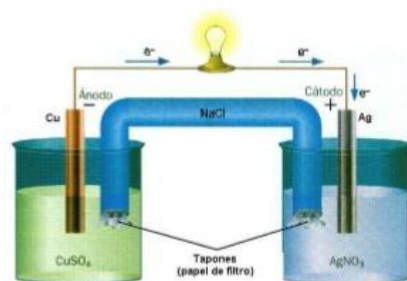
- En las *celdas electrolíticas* (baterías) se produce la electrólisis. Para ello se debe introducir una corriente de e^- en un sistema químico y luego retirarlo. El sistema químico reaccionante está en una celda y la corriente eléctrica entra y sale por los electrodos.

Un electrodo es el extremo de un conductor en contacto con un medio, al que transmite o del que recibe una corriente eléctrica.

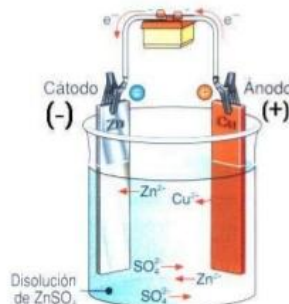
- En las *celdas galvánicas o voltaicas o electroquímicas* (pilas) una reacción química genera transferencia de electrones y, por ende, corriente eléctrica, la cual puede suministrarse a un circuito exterior (y encender una lamparita, por ejemplo).

CUBA ELECTROLÍTICA vs GALVÁNICA

• ¿Cuál es una pila galvánica y cuál una celda electrolítica?



Pila galvánica



Cuba electrolítica

En las celdas electrolíticas las reacciones no son espontáneas, se producen cuando se les suministra una corriente eléctrica.

En las celdas voltaicas, galvánicas o electroquímicas mediante un proceso espontáneo se genera corriente eléctrica

La cantidad de energía producida o consumida puede medirse con gran exactitud.

La corriente eléctrica puede ser transportada a través de:

- líquidos puros que sean electrolitos (como el agua)
- disoluciones de electrolitos (sales disueltas)
- alambres o superficies metálicas (en el metal no se producen cambios)

En las *celdas electroquímicas* se dan ambos tipos de conducción (metálica e iónica).

Los iones positivos (+) migran hacia el electrodo negativo (-) y los iones (-) migran hacia el electrodo (+).

Ánodo: electrodo donde se produce la oxidación.

Cátodo: electrodo donde se produce la reducción.

En una *celda electrolítica* el ánodo es (+) y el cátodo (-)

En una *celda voltaica* el ánodo es (-) y el cátodo (+)

Unidades

Coulomb (unidad de electricidad, símbolo *c*)

Es la cantidad de carga transferida cuando un ampere de corriente fluye durante un segundo.

Es equivalente a una cantidad de electricidad que depositan 0,001118 g de plata en el cátodo durante la electrólisis de una disolución acuosa de iones Ag^+ sin límite de tiempo.

(cantidad de electricidad = carga eléctrica = cantidad de carga eléctrica).

[Coulomb = Ampère x segundo]

Ampère (Unidad de intensidad de la corriente eléctrica, símbolo *A*)

Equivale a la intensidad de una corriente eléctrica constante que, al fluir por dos conductos paralelos de longitud infinita situados en el vacío y separados entre sí 1 metro, produce una fuerza de $2 \cdot 10^{-7}$ newtons por metro.

[1 A = 1c/s]

Faraday (unidad cuantitativa de electricidad, símbolo \mathcal{F})

Es la cantidad de electricidad que reduce un peso- equivalente gramo de una sustancia en el cátodo y oxida un peso-equivalente gramo de una sustancia en el ánodo.

Esto corresponde a la ganancia o pérdida, respectivamente, y por lo tanto al paso de un mol de e^- ($6,023 \times 10^{23} e^-$)

Michael Faraday (1832) observó que *la cantidad de sustancia oxidada o reducida durante la electrólisis es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la celda.*

Esta es la 1^{ra} ley de Faraday de la electrólisis, cuyo enunciado es: *“durante la electrólisis, un \mathcal{F} de electricidad (96500 c) reduce y oxida respectivamente 1 peso equivalente-gramo de los agentes oxidante y reductor”. Esto se corresponde con el paso de $6,023 \times 10^{23} e^-$ por la celda.*

$$1 \text{ Faraday } (\mathcal{F}) = 96487 \text{ coulombs de carga (c)} \approx 96500 \text{ c} \rightarrow 6,023 \times 10^{23} e^- = 1 \text{ mol de } e^-$$

Ej.: Por cada Cu^{+2} (63,59g) reducido a Cu^0 el Cu^{+2} pierde (96.500×2) coulombios (2 Faradios).

Por cada Zn^0 (65,39g) oxidado a Zn^{+2} , el Zn^0 gana (96.500×2) coulombios (2 Faradios).

Electronvoltio (unidad de energía, símbolo eV)

Representa la *variación de energía cinética que experimenta un electrón al moverse desde un punto de potencial V_a hasta un punto de potencial V_b cuando la diferencia $V_{ba} = V_b - V_a = 1 \text{ V}$* , es decir, cuando la diferencia de potencial del campo eléctrico es de 1 voltio

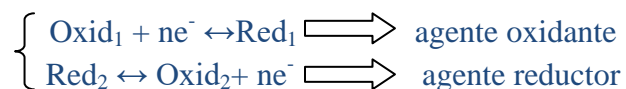
$$[1\text{eV} = 1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ J}]$$

Desarrollo

Aquí vamos a estudiar un **nuevo concepto que define la capacidad de reacción de una sustancia**. En la Unidad Temática 5 hemos visto la determinación y el significado del cambio de energía libre o trabajo útil (ΔF) y de la constante de equilibrio (K_e), ahora se le suma el **Potencial Redox** (E) para decidir *en qué sentido se producirá una reacción redox*.

Conceptos de oxidación y reducción

En un proceso de óxido-reducción se produce la transferencia de electrones y, por ende, *la simultaneidad de los procesos de oxidación y de reducción*:



Potencial de electrodo (E)

Hay sustancias que tienen *mayor tendencia a oxidarse y otras a reducirse*. Se simbolizan:

- Tensión de disolución o presión electrolítica = **P**.
- Presión osmótica = **p**.

Ejemplo: consideremos un electrodo (barra metálica) de Zn^0 sumergido en una solución diluida de HCl con iones Zn^{+2} : los fenómenos que suceden en este caso vienen dados porque la carga eléctrica de este electrodo es tal que $P > p$, es decir, el Zn^0 tiene tendencia a disolverse. Se establece una cierta diferencia de cargas eléctricas [(-) el electrodo, (+) la solución] como consecuencia de la cual aparece una diferencia de potencial que podemos designar en una primera definición como potencial de electrodo (E).

$$E = P - p \quad (+) \text{ para el Zn } \text{ o } \text{ bien } E = p - P \quad (-) \text{ para el Zn}$$

ya que tiende a oxidarse, es decir, a disolverse

La magnitud del potencial eléctrico (E) de una celda es una medida directa de la espontaneidad de una reacción redox: a mayor potencial mayor espontaneidad.

El potencial de electrodo *E* es el trabajo eléctrico necesario para transferir una unidad de carga eléctrica positiva de la solución al electrodo.

Cuando se sumerge un electrodo en una solución de sus iones de concentración molar puede suceder lo siguiente:

- 1- $P > p$. Ej.: elementos alcalinos, alcalino – térreos, Zn, Cd, Pb, Fe.
- 2- $P < p$. Ej.: metales nobles, Ag, Cu, Hg.
- 3- $P = p$. Ej.: caso hipotético que no existe.

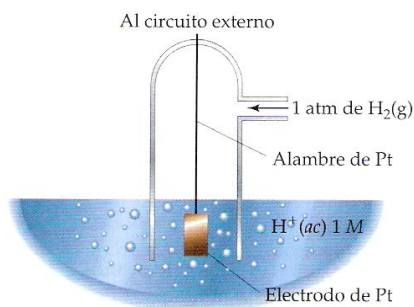
Para medir la diferencia de potencial se utiliza un Voltímetro.

Para medir el flujo de electricidad se utiliza un Amperímetro.

Potencial normal de electrodo de Hidrógeno y determinación del Potencial de electrodo estándar (E°)

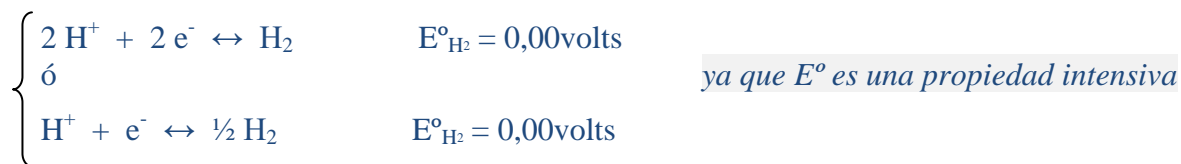
Este potencial de electrodo no puede medirse como valor absoluto y se hace necesario medirlo por comparación con un **electrodo de referencia**, construyéndose así una **pila**. Por convención se establece como **electrodo de referencia el del Hidrógeno** que se considera como **potencial de electrodo cero o potencial normal de electrodo**.

Al ser el H_2 un gas, necesita un conductor metálico, para esto se usa el Pt, que es un metal noble, por lo tanto, inerte. El conductor de Pt y el gas H_2 deben estar contenidos en un recipiente de vidrio, la forma más común es la “Campana de Hildebrand”. Este tubo tiene una entrada para el H_2 gaseoso y su fondo es una placa perforada o de vidrio poroso que permite el contacto del electrodo con la solución en la cual se sumerge. Ésta debe tener $[H^+] = 1M$, o más correctamente, tener actividad unitaria ($a = 1m$).



En una disolución de HCl se hace burbujear H_2 gaseoso a $25^\circ C$ y 1 atm.

El *electrodo de Pt* tiene 2 funciones: proveer la *superficie en la que se disocian las moléculas de H_2* : $H_{2(g)} \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$, y como *conductor eléctrico* para el circuito externo.



Esquema del electrodo: $Pt, H_2 / H^+ (a_{H^+} = 1M) //$

Por *comparación del comportamiento electroquímico* de los distintos elementos y especies químicas con el hidrógeno, surge la **serie electroquímica de los elementos**. A continuación parte de esta serie:

$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Li}(\text{s})$	-3.05 v
$\text{Rb}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Rb}(\text{s})$	-2.98v
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Na}(\text{s})$	-2.71v
$\text{Al}^{+3}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Al}(\text{s})$	-1.66v
$\text{Zn}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Zn}(\text{s})$	-0.76v
$\text{Fe}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Fe}(\text{s})$	-0.44v
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{H}_2(\text{g})$	0.00v
$\text{Sn}^{+4}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Sn}^{+2}(\text{aq})$	$+0.15\text{v}$
$\text{Cu}^{+2}(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Cu}^+(\text{aq})$	$+0.16\text{v}$
$\text{Cu}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Cu}(\text{s})$	$+0.34\text{v}$
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$+0.70\text{v}$
$\text{Fe}^{+3}(\text{aq}) + \text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Fe}^{+2}(\text{aq})$	$+0.77\text{v}$
$\text{Au}^{+3}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Au}(\text{s})$	$+1.52\text{v}$
$\text{Pb}^{+4}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$\text{Pb}^{+2}(\text{aq})$	$+1.69\text{v}$

Como se ha mencionado, *el electrodo de referencia es el de Hidrógeno, cuyo potencial es 0,00V (en rojo)*. Por lo tanto, todos aquellos electrodos que tengan *potenciales de reducción con valores positivos* tendrán tendencia a *reducirse* (ej. $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} = (+) 0,77\text{v}$, en turquesa),

Esquema de una hemipila

$$\text{Zn}^0 + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{H}_2 \quad E^\circ_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0} = -0,76\text{v} \quad (\text{tiende a la oxidación})$$

$\text{Zn}^0/\text{Zn}^{+2}$ (a = 1M) // H^+ (a = 1M) / Pt, H_2
 Reacción de reducción del Electrodo de cinc Puente salino Reacción de reducción del Electrodo de Hidrogeno

Para el caso del catión cúprico:



Relación entre ΔG° y K_e con E°

$$[\text{energía eléctrica}] = [\text{voltios} \times \text{coulombios}] = [\text{Joules}] \Rightarrow [1 \text{ J} = 1 \text{ coul} \times 1 \text{ v}]$$

9

$$W_{\text{máx}} = W_{\text{eléctrico}} = - n\mathcal{F} E_{\text{celda}}$$

El signo (-) significa que *el sistema realiza el trabajo eléctrico sobre los alrededores.*

Además, como se ha visto en la Unidad Temática 5, $\Delta G = W_{\text{útil máx.}}$, por lo tanto:

$$\Delta G = - n\mathcal{F} E_{\text{celda}}$$

En un *proceso espontáneo* ΔG es negativo (-) y $n\mathcal{F}$ es positivo (+), o sea, el E_{celda} es (+).

En *estado estándar*:

$$\Delta G^{\circ} = - n\mathcal{F} E^{\circ}_{\text{celda}}$$

y

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_e = - n\mathcal{F} E^{\circ}$$

Por lo tanto

$$E^{\circ} = \frac{-RT \ln K_e}{-n\mathcal{F}} \Rightarrow E^{\circ} = \frac{0,059}{n} \log K_e$$

¡Atención!

Para *calcular Ke* se consideran los valores *de ΔG° y de E°* .
En el equilibrio $\Delta G = 0$, no $\Delta G^{\circ} = 0$

De la misma forma que para el electrodo normal de Hidrógeno, el *cambio en los coeficientes estequiométricos* de una reacción de hemipila *no afecta el valor de E°* porque *los potenciales de electrodo son propiedades intensivas*. El valor del E° no se modifica con el tamaño del electrodo o por la cantidad de disolución.

Procesos espontáneos

En todo *proceso espontáneo* el coeficiente de reacción, L es menor que K_e y como

$$\Delta G = R \times T \times \ln L - R \times T \times \ln K_e$$

ΔG (-) en todo *proceso espontáneo*.

Sabemos que una *disminución de la energía libre* produce un *trabajo útil*, neto, que en este caso es un *trabajo eléctrico*:

$$-\Delta G = n\mathcal{F} E$$

Todo *proceso espontáneo* viene *definido por una disminución de la energía libre y por lo tanto E es positivo*.

Si consideramos las condiciones de actividad 1 en L $\Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ$, así

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K_e$$

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ$$

Ecuación de Nerst

No siempre los productos y los reactivos se encuentran en condiciones estándar (T = 25°C, P = 1 atm y [1M]), no obstante existe una relación matemática entre la f.e.m. de una celda y la concentración molar de productos y reactivos cuando las condiciones no son estándar. A partir de la isoterma de reacción se llega a la *ecuación de Nerst*:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G = -nFE \quad \text{y} \quad \Delta F^\circ = -nFE^\circ \\ \Delta G = -RT \ln K_e + RT \ln L \end{array} \right\} -nFE = -RT \ln K_e + RT \ln L$$

$$\Rightarrow \Delta G = -nFE = RT \times \ln L - RT \times \ln K_e$$

$$E = \frac{-RT \times \ln K_e + RT \times \ln L}{-nF}$$

$E = E^\circ - \frac{R \times T}{nF} \times \ln L$	siendo $E^\circ = \frac{R \times T}{nF} \times \ln K_e$
--	---

A 25°C $\frac{RT}{F}$ y la conversión de ln a log es $0,059 \approx 0,0600$

$E^\circ = \frac{0,060}{n} \log K_e$

\Rightarrow

$E = E^\circ - \frac{0,060}{n} \log L = \frac{0,060}{n} \log K_e - \frac{0,060}{n} \log L$
--

*