

Electroquímica

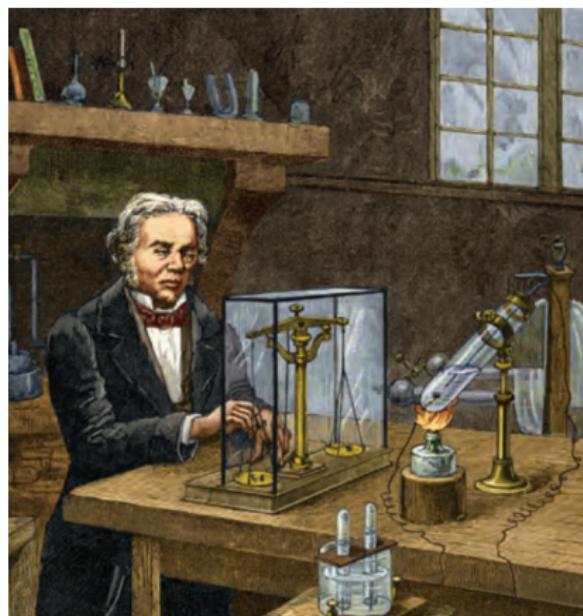
Celdas galvánicas, electrólisis y más...

PhD(c) MSc. Jesus Alvarado Huayhuaz

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
2023

Outline

- ① Redox
- ② Celdas galvánicas
- ③ Potencial
- ④ Termodinámica
- ⑤ Nernst
- ⑥ Baterías
- ⑦ Corrosión
- ⑧ Electrólisis

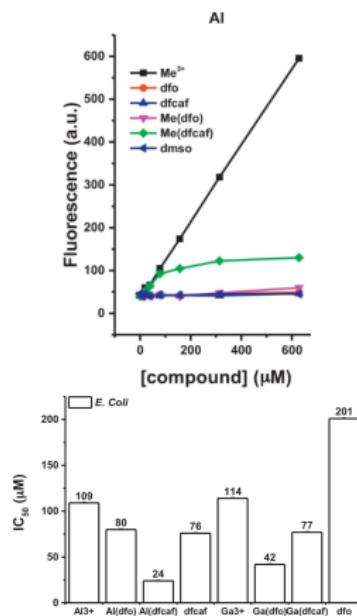
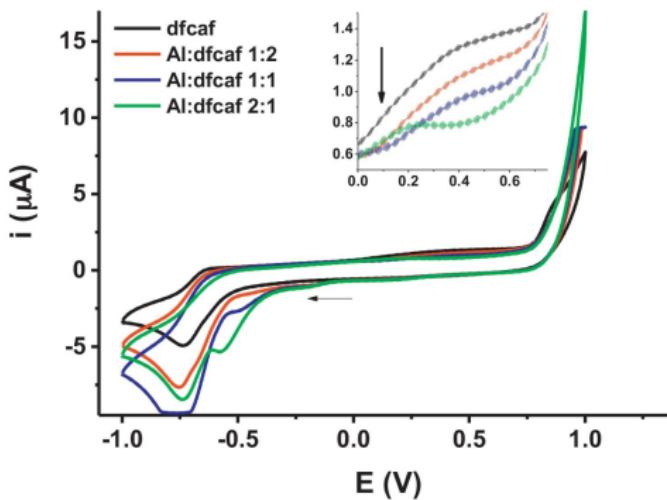


a

^aMichael Faraday trabaja en su laboratorio. Faraday es considerado como el más grande científico experimental del siglo XIX.

La vida te da sorpresas...¹

- 1 Es una herramienta altamente sensible.
- 2 En la figura principal observamos la respuesta de corriente (por millonésima de Ampere) cuando se realiza un barrido de voltaje.



¹ Huayhuaz, JA et al. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 41, p16-22 (2017)



Reacciones REDOX

- 1 La electroquímica es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química.
 - 2 Los procesos electroquímicos son rxns redox donde la energía liberada por una rxn espontánea se convierte en electricidad.
 - 3 O donde la energía eléctrica se aprovecha para inducir una rxn química no espontánea. **Ejm 1.:**

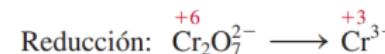


- ④ Mg metálico se oxida, los iones H^+ se reducen y el cloro es un espectador.

- **Ejm 2:** Balancear la Rxn de oxidación de los Fe^{2+} por iones dicromato en medio ácido.
- Solución: Aplicaremos el método del ion-electrón:
- **Paso 1:** Escriba la ecuación no balanceada de la reacción en su forma iónica.



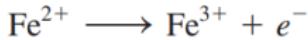
- **Paso 2:** La ecuación se divide en dos semirreacciones.





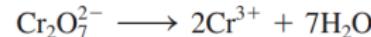
Reacciones REDOX

- **Paso 3:** Cada semirreacción se balancea de acuerdo con el número y tipo de átomos y cargas.
 - Para las reacciones que se llevan a cabo en un **medio ácido**, se agrega H_2O para balancear los átomos de **O** y H^+ para balancear los átomos de H.



- En la semirreacción de oxidación, los átomos ya están balanceados. Para balancear la carga se agrega un electrón al lado derecho de la flecha.

- Y en la reducción, como la rxn ocurre en medio ácido, para balancear los átomos de O se agregan siete moléculas de H_2O al lado derecho de la flecha:



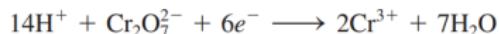
- Para balancear los átomos de H, agregamos 14 iones H^+ al lado izquierdo de la ecuación:



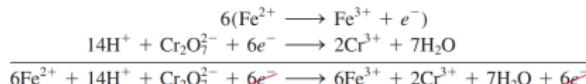
- Ahora hay 12 cargas positivas del lado izquierdo y sólo seis cargas positivas del lado derecho.

Reacciones REDOX

- Por ende, agregamos seis e^- del lado izquierdo de la ecuación.



- Paso 4:** Se suman las dos semirreacciones y se balancea la ecuación final por inspección.
- Los electrones en ambos lados de la ecuación se deben cancelar.
- Si las semirreacciones de oxidación y reducción contienen diferentes números de e^- , tendremos que multiplicar una o las dos semirreacciones para igualar el número de e^- .



- Los e^- se cancelan en ambos lados y queda únicamente la ecuación iónica neta balanceada:
- $$6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
- Paso 5:** Se verifica que la ecuación contenga el mismo tipo y átomos, así como las mismas cargas en ambos lados de la ecuación.
 - La inspección final muestra que la ecuación resultante está 'atómica' y 'eléctricamente' balanceada.

¿Y en medio básico?

Ejercicios



- Escriba la ecuación iónica balanceada para representar la oxidación del ion yoduro (I^-) por el ion permanganato (MnO_4^-) en una disolución básica para formar yodo molecular (I_2) y óxido de manganeso(IV) (MnO_2).

- Ejercicio de práctica** Balancee por el método de ion-electrón la siguiente ecuación para la reacción en medio ácido:

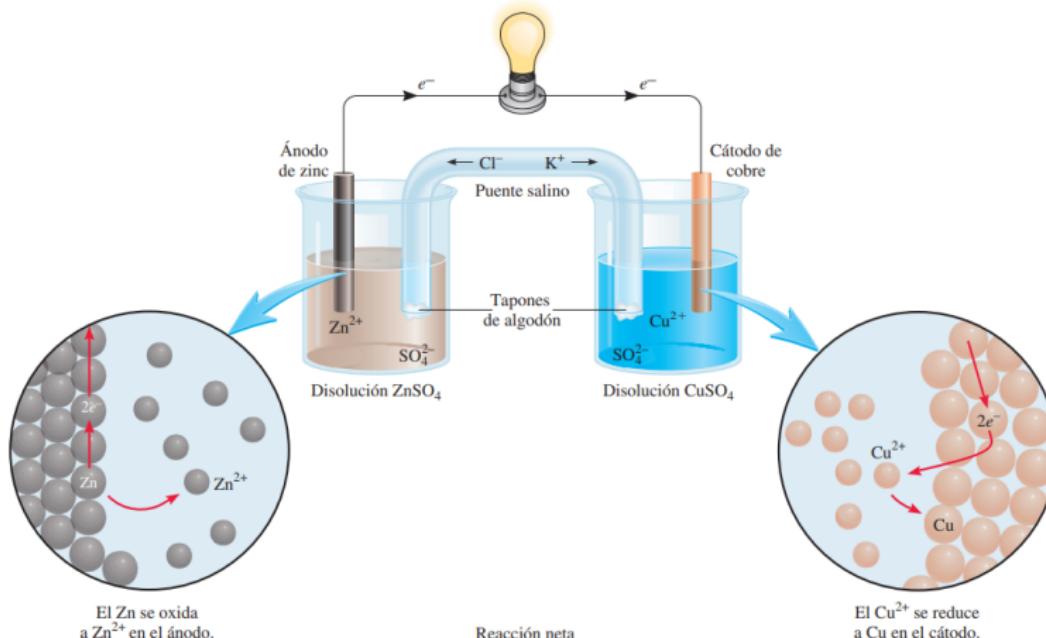
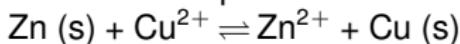


- Para la siguiente reacción en disolución ácida, ¿cuál es el coeficiente del NO_2 cuando la ecuación esta balanceada?



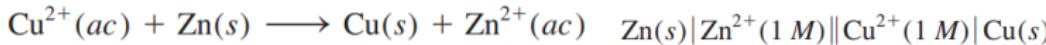
Celda galvánica o voltaica

- 1 En honor de los científicos Luigi Galvani y Alessandro Volta, quienes fabricaron las primeras celdas de este tipo.



Celda de Daniel

- ① Una barra de zinc metálico se sumerge en una disolución de ZnSO₄ y una barra de cobre se sumerge en una disolución de CuSO₄.
 - ② El funcionamiento de la celda se basa en el principio de que la oxidación de Zn (s) a Zn²⁺ y la reducción de Cu²⁺ a Cu (s) se pueden llevar a cabo simultáneamente, pero en recipientes separados, con la transferencia de electrones a través de un alambre conductor externo.
 - ③ En una celda galvánica, el ánodo es, por definición, el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación, y el cátodo es el electrodo donde se efectúa la reducción.



Voltaje y Diagrama de celda

- 1 Experimentalmente la diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se mide con un voltímetro.
- 2 El voltaje a través de los electrodos de una celda galvánica se llama voltaje de la celda o potencial de la celda.
- 3 Otro término común para el voltaje de la celda es fuerza electromotriz o fem (E), que, a pesar de su nombre, es una medida del voltaje, no de la fuerza.

Revisión de conceptos

Escriba el diagrama de celda para la siguiente reacción redox, donde las concentraciones de los iones Fe^{2+} y Al^{3+} están ambos en 1.0 M.



Potencial estándar de reacción

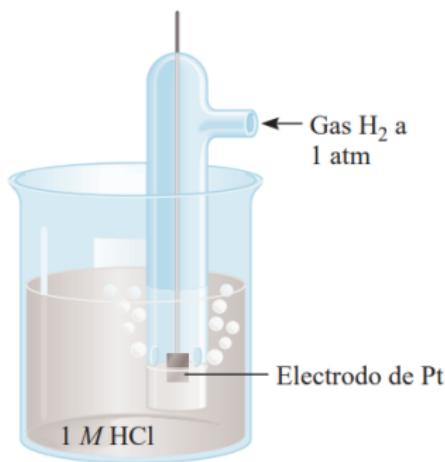


Figura 18.3 Electrodo de hidrógeno que opera en condiciones de estado estándar. El gas hidrógeno a 1 atm se burbujea a través de una disolución de HCl 1 M. El electrodo de platino es parte del electrodo de hidrógeno.

Potencial est\'andar de reducci\'on

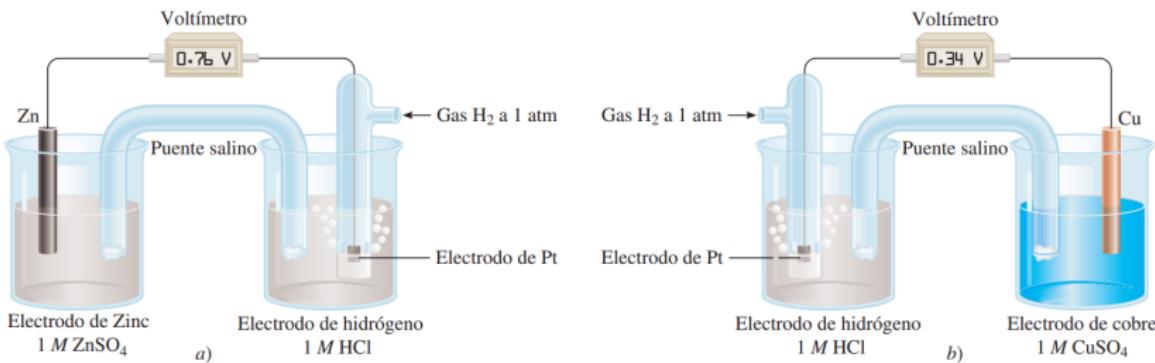
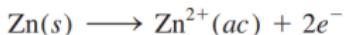
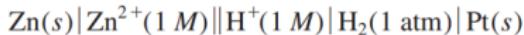


Figura 18.4 a) Una celda compuesta por un electrodo de zinc y un electrodo de hidrógeno. b) Una celda compuesta por un electrodo de cobre y un electrodo de hidrógeno. Ambas celdas operan en condiciones de estado \'est\'andar. Observe que en a) el EEH act\'ua como el c\'atodo, pero en b) es el \'anodo. Como se mencion\'o en la figura 18.2, ninguna corriente fluye entre los electrodos durante una medici\'on de voltaje.

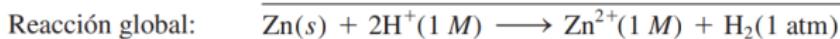
Potencial estandar de reducción



El diagrama de la celda es:



Como ya se dijo, el electrodo de Pt proporciona la superficie en que se lleva a cabo la reducción. Cuando todos los reactivos están en su estado estándar (es decir, el H₂ está a 1 atm y los iones H⁺ y Zn²⁺ a 1 M), la fem de la celda es de 0.76 V a 25°C. Las reacciones de semicelda se escriben de la forma siguiente:



Por convención, la **fem estándar** de la celda, E_{celda}° , que resulta de las contribuciones del ánodo y del cátodo, está dada por

$$E_{\text{celda}}^\circ = E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{ánodo}}^\circ \quad (18.1)$$

donde tanto $E_{\text{cátodo}}^\circ$ como $E_{\text{ánodo}}^\circ$ son los potenciales estándar de reducción de los electrodos.

Potencial estándar de reducción

La celda de Zn-EEH la escribimos como

$$\begin{aligned}E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\0.76 \text{ V} &= 0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}\end{aligned}$$

donde el subíndice H^{+}/H_2 representa $2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$ y el subíndice Zn^{2+}/Zn representa la reacción $\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}$. Por lo tanto, el potencial estándar de reducción del zinc, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$, es de -0.76 V .

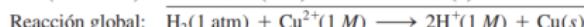
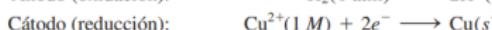
Potencial estándar de reducción



El diagrama de la celda es:



y las reacciones de semicelda son:



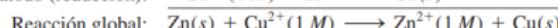
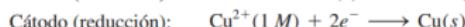
En condiciones de estado estándar, y a 25°C, la fem de la celda es de 0.34 V, así que escribimos

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

$$\begin{aligned} 0.34 \text{ V} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - 0 \end{aligned}$$

En este caso, el potencial estándar de reducción del cobre, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$, es de 0.34 V, donde el subíndice representa la reacción $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$.

Para la celda de Daniell representada en la figura 18.1, ahora podemos escribir:



La fem de la celda es:

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \\ &= 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) \\ &= 1.10 \text{ V} \end{aligned}$$

¿Cómo decidimos quien 'manda'?



Tabla 18.1 Potenciales estándar de reducción a 25°C*

Semirreacción	$E^\circ(V)$
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(ac)$	+1.82
$H_2O_2(ac) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$Ce^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(ac)$	+1.61
$MnO_4(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(ac)$	+1.07
$NO_3^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(ac)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$	+0.68
$MnO_4^-(ac) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(ac)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$	+0.40
$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$	+0.22
$SO_4^{2-}(ac) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^{2+}(ac) + e^- \longrightarrow Cu^+(ac)$	+0.15
$Sn^{4+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(ac)$	+0.13
$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.00

ciente como agente oxidante

nte como agente reductor

¿Cómo decidimos quien 'manda'?

Número de reducción en el EEC	E°V
Pb + 2e⁻ → Pb(s)	-0.12
Pb + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂(g) + Pb(s)	+0.05
Cd + 2e⁻ → Cd(s)	-0.40
PbO + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂O(l) + Pb(s)	+0.25
Sn + 2H⁺ + 2e⁻ → Sn(s) + H₂(g)	+0.18
Ni + 2H⁺ + 2e⁻ → Ni(s) + H₂(g)	+0.15
Co + 2H⁺ + 2e⁻ → Co(s) + H₂(g)	+0.12
PbSO₄(s) + 2e⁻ → Pb(s) + SO₄²⁻(ac)	-0.31
Cd + 2H⁺ + 2e⁻ → Cd(s) + H₂(g)	-0.40
Fe + 2H⁺ + 2e⁻ → Fe(s) + H₂(g)	-0.44
Cr + 3H⁺ + 3e⁻ → Cr(s) + H₂(g)	-0.74
Zn + 2H⁺ + 2e⁻ → Zn(s) + H₂(g)	-0.76
2H₂O + 2e⁻ → H₂(g) + 2OH⁻(ac)	-0.83
Mn + 2H⁺ + 2e⁻ → Mn(s) + H₂(g)	-1.18
Al + 3H⁺ + 3e⁻ → Al(s) + H₂(g)	-1.66
Be + 2H⁺ + 2e⁻ → Be(s) + H₂(g)	-1.85
Mg + 2H⁺ + 2e⁻ → Mg(s) + H₂(g)	-2.37
Na + 2H⁺ + 2e⁻ → Na(s) + H₂(g)	-2.71
Ca + 2H⁺ + 2e⁻ → Ca(s) + H₂(g)	-2.87
Sr + 2H⁺ + 2e⁻ → Sr(s) + H₂(g)	-2.89
Ba + 2H⁺ + 2e⁻ → Ba(s) + H₂(g)	-2.90
K + 2H⁺ + 2e⁻ → K(s) + H₂(g)	-2.93
Li + 2H⁺ + 2e⁻ → Li(s) + H₂(g)	-3.05

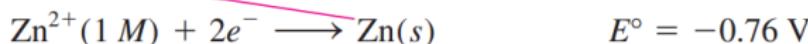
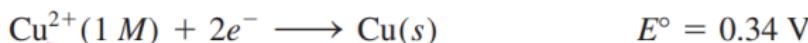
Fuerza creciente

2H ⁺ (ac) + 2e ⁻ → H ₂ (g)	0.00
Pb ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Pb(s)	-0.13
Sn ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Sn(s)	-0.14
Ni ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Ni(s)	-0.25
Co ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Co(s)	-0.28
PbSO ₄ (s) + 2e ⁻ → Pb(s) + SO ₄ ²⁻ (ac)	-0.31
Cd ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Cd(s)	-0.40
Fe ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Fe(s)	-0.44
Cr ³⁺ (ac) + 3e ⁻ → Cr(s)	-0.74
Zn ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Zn(s)	-0.76
2H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ (g) + 2OH ⁻ (ac)	-0.83
Mn ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Mn(s)	-1.18
Al ³⁺ (ac) + 3e ⁻ → Al(s)	-1.66
Be ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Be(s)	-1.85
Mg ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Mg(s)	-2.37
Na ⁺ (ac) + e ⁻ → Na(s)	-2.71
Ca ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Ca(s)	-2.87
Sr ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Sr(s)	-2.89
Ba ²⁺ (ac) + 2e ⁻ → Ba(s)	-2.90
K ⁺ (ac) + e ⁻ → K(s)	-2.93
Li ⁺ (ac) + e ⁻ → Li(s)	-3.05

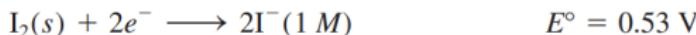
Fuerza creciente

* Para todas las semirreacciones, la concentración es de 1 M para las especies disueltas, y la presión para los gases es de 1 atm. Éstos son los valores de estado estándar.

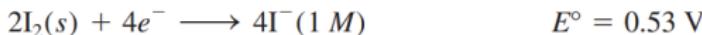
¡Importante!



El cambio en los coeficientes estequiométricos de una reacción de semicelda *no* afecta el valor de E° porque los potenciales de electrodo son propiedades intensivas. Esto significa que el valor de E° no se modifica por el tamaño de los electrodos o por la cantidad de disolución. Por ejemplo,



pero el E° no cambia si la semirreacción se multiplica por dos:



Al igual que ΔH , ΔG y ΔS , el signo de E° cambia cuando se invierte la reacción, pero su magnitud permanece igual.

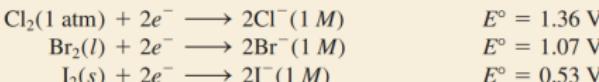
Ejercicio

Ejemplo 18.2

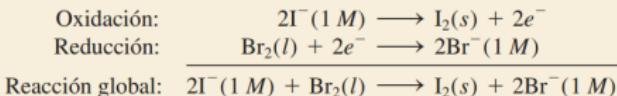
Prediga lo que sucederá si se añade bromo molecular (Br_2) a una disolución que contenga NaCl y NaI a 25°C . Suponga que todas las especies están en su estado estándar.

Estrategia Para predecir cuál reacción redox se llevará a cabo, debemos comparar los potenciales estándar de reducción de Cl_2 , Br_2 y I_2 y aplicar la regla de las diagonales.

Solución Con base en la tabla 18.1, escribimos los potenciales estándar de reducción como sigue:



Aplicando la regla de las diagonales, podemos ver que el Br_2 oxidará al I^- , pero no al Cl^- , por lo tanto, la única reacción redox que ocurrirá en condiciones de estado estándar es:



Verificación Esta conclusión la podemos confirmar calculando E_{celda}° . Inténtelo. Observe que los iones Na^+ son inertes y no intervienen en la reacción redox.

Ejercicio de práctica ¿El Sn puede reducir al $\text{Zn}^{2+}(ac)$ en condiciones de estado estándar?

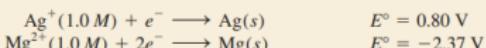
Ejercicio

Ejemplo 18.3

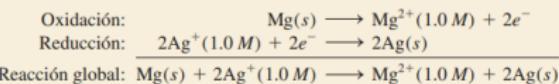
Una celda galvánica se compone de un electrodo de Mg en una disolución de $Mg(NO_3)_2$ 1.0 M y un electrodo de Ag en una disolución de $AgNO_3$ 1.0 M. Calcule la fem estándar de esta celda galvánica a 25°C.

Estrategia A primera vista quizás no sea muy claro cómo asignar los electrodos en la celda galvánica. Con base en la tabla 18.1 escribimos los potenciales estándar de reducción de Ag y Mg y aplicamos la regla de las diagonales para determinar cuál es el ánodo y cuál el cátodo.

Solución Los potenciales estándar de reducción son:



Al aplicar la regla de las diagonales, podemos observar que Ag^+ oxidará a Mg:



Observe que la reacción de reducción del Ag^+ se multiplicó por dos para balancear la ecuación global. Esto es válido porque, al ser E° una propiedad intensiva, su valor no se modifica con este procedimiento. La fem de la celda se calcula por medio de la ecuación (18.1) y la tabla 18.1:

$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^\circ &= E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{anodo}}^\circ \\ &= E_{Ag^+/Ag}^\circ - E_{Mg^{2+}/Mg}^\circ \\ &= 0.80\text{ V} - (-2.37\text{ V}) \\ &= 3.17\text{ V} \end{aligned}$$

Verificación El valor positivo de E° indica que la reacción global de la celda está favorecida tal como se encuentra escrita.

Termodinámica de las reacciones redox

$$\begin{aligned}\text{energía eléctrica} &= \text{coulombs} \times \text{volts} \\ &= \text{joules}\end{aligned}$$

La igualdad significa que

$$1J = 1C \times 1V$$

La carga total está determinada por el número de electrones que atraviesa la celda, así que tenemos

$$\text{carga total} = \text{número de } e^- \times \text{carga de un } e^-$$

En general, es más conveniente expresar la carga total en cantidades molares. La carga eléctrica de un mol de electrones se denomina **constante de Faraday (F)**, en honor al químico y físico inglés Michael Faraday,¹ donde

$$\begin{aligned}1 F &= 6.022 \times 10^{23} e^-/\text{mol } e^- \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}/e^- \\ &= 9.647 \times 10^4 \text{ C/mol } e^-\end{aligned}$$

Termodinámica de las reacciones redox

Por lo tanto, la carga total ahora se puede expresar como nF , donde n es el número de moles de electrones intercambiado entre el agente oxidante y el agente reductor en la ecuación redox general para el proceso electroquímico.

La fem medida (E_{celda}) es el voltaje *máximo* que la celda puede alcanzar. Por lo tanto, el trabajo eléctrico realizado w_{ele} , que es el trabajo máximo que se puede obtener ($w_{\text{máx}}$), está dado por el producto de la carga total y la fem de la celda:

$$w_{\text{máx}} = w_{\text{ele}} = -nFE_{\text{celda}}$$

El signo negativo indica que el trabajo eléctrico lo realiza el sistema (celda galvánica) sobre los alrededores. En el capítulo 17 definimos la energía libre como la energía disponible para hacer trabajo. En específico, el cambio en la energía libre (ΔG) representa la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción:

$$\Delta G = w_{\text{máx}} = w_{\text{ele}}$$

Termodinámica de las reacciones redox

Por lo tanto, podemos escribir

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}} \quad (18.2)$$

Para una reacción espontánea, ΔG es negativo. Debido a que tanto n como F son cantidades positivas, se desprende que E_{celda} debe ser positiva. Para las reacciones en que sus reactivos y productos están en sus estados estándar (1 M o 1 atm), la ecuación (18.2) se convierte en

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{celda}}^\circ \quad (18.3)$$

Ahora podemos relacionar E_{celda}° con la constante de equilibrio (K) para una reacción redox. En la sección 17.5 observamos que el cambio de la energía libre estándar ΔG° para una reacción se relaciona con su constante de equilibrio como se muestra a continuación [véase ecuación (17.14)]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Si combinamos las ecuaciones (17.14) y (18.3), obtenemos

$$-nFE_{\text{celda}}^\circ = -RT \ln K$$

Al resolver para E_{celda}°

$$E_{\text{celda}}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (18.4)$$

Termodinámica de las reacciones redox

Cuando $T = 298$ K, la ecuación (18.4) se simplifica sustituyendo los valores de R y F :

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

o

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K \quad (18.5)$$

Alternativamente, la ecuación (18.5) se puede escribir utilizando el logaritmo base 10 de K :

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K \quad (18.6)$$

Por lo tanto, si se conoce cualquiera de las tres cantidades ΔG° , K o E_{celda}° , es posible calcular las otras dos con las ecuaciones (17.14), (18.3) o (18.4), como se muestra en la figura 18.5. En la tabla 18.2 se resumen las relaciones entre ΔG° , K y E_{celda}° , que permiten establecer la espontaneidad de una reacción redox. Para simplificar, a veces omitiremos el subíndice "celda" en las expresiones E° y E .

Termodinámica de las reacciones redox

Ejemplo 18.4

Calcule la constante de equilibrio de la reacción siguiente a 25°C:



Estrategia La relación entre la constante de equilibrio K y la fem estándar está dada por la ecuación (18.5): $E_{\text{celda}}^\circ = (0.0257 \text{ V}/n)\ln K$. Por ende, si podemos determinar la fem estándar, podremos calcular la constante de equilibrio. Podemos determinar el valor de E_{celda}° a partir

(continúa)

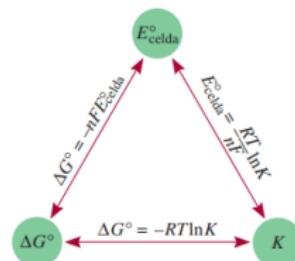


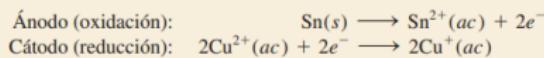
Figura 18.5 Relaciones entre E° , K y ΔG° .

Termodinámica de las reacciones redox

(continuación)

de una celda galvánica hipotética compuesta por los pares Sn^{2+}/Sn y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ considerando los potenciales estándar de reducción en la tabla 18.1.

Solución Las reacciones de semicelda son:



$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^\circ &= E_{\text{cátodo}}^\circ - E_{\text{áñodo}}^\circ \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ \\ &= 0.15 \text{ V} - (-0.14 \text{ V}) \\ &= 0.29 \text{ V} \end{aligned}$$

La ecuación (18.5) se puede expresar como

$$\ln K = \frac{nE^\circ}{0.0257 \text{ V}}$$

En la reacción global encontramos que $n = 2$. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \ln K &= \frac{(2)(0.29 \text{ V})}{0.0257 \text{ V}} = 22.6 \\ K &= e^{22.6} = 7 \times 10^9 \end{aligned}$$

Ejercicio de práctica Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C:



Energía libre de Gibbs, Cte. de equilibrio y E de celda

Tabla 18.2 Relaciones entre ΔG° , K y E_{celda}°

ΔG°	K	E_{celda}°	Reacción en condiciones de estado estándar
Negativo	>1	Positivo	Se favorece la formación de productos.
0	$=1$	0	Reactivos y productos son igualmente favorecidos.
Positivo	<1	Negativo	Se favorece la formación de reactivos.

Ejercicio de aplicación

Ejemplo 18.5

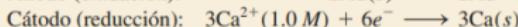
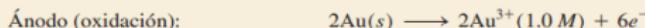
Calcule el cambio de energía libre estándar para la siguiente reacción a 25°C:



Estrategia La relación entre el cambio de energía libre estándar y la fem estándar de la celda está dada por la ecuación (18.3): $\Delta G^\circ = -nFE_{\text{celda}}^\circ$. Por lo tanto, si podemos determinar el E_{celda}° , podemos calcular ΔG° . Podemos determinar el E_{celda}° de una celda galvánica hipotética formada por dos pares (Au^{3+}/Au y Ca^{2+}/Ca) con base en los potenciales estándar de reducción en la tabla 18.1.

Ejercicio de aplicación

Solución Las reacciones de semicelda son:



$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{áñodo}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^{\circ} - E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^{\circ} \\ &= -2.87\text{ V} - 1.50\text{ V} \\ &= -4.37\text{ V} \end{aligned}$$

Ahora utilizamos la ecuación (18.3):

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

La reacción global muestra que $n = 6$, así que

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -(6)(96\,500\text{ J/V} \cdot \text{mol})(-4.37\text{ V}) \\ &= 2.53 \times 10^6\text{ J/mol} \\ &= 2.53 \times 10^3\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Verificación A partir del alto valor positivo de ΔG° se concluye que la reacción está favorecida hacia los reactivos en el equilibrio. El resultado es congruente con el hecho de que E° para la celda galvánica es negativo.

Ejercicio de práctica Calcule el ΔG° de la siguiente reacción a 25°C:



Efecto de la concentración sobre la fem de la celda



Consideré una reacción redox del tipo



De la ecuación (17.13),

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Puesto que $\Delta G = -nFE$ y $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, la ecuación anterior se expresa como

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

La ecuación de Nernst

Al dividir la ecuación entre $-nF$, obtenemos

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (18.7)$$

donde Q es el cociente de la reacción (vea la sección 14.4). La ecuación (18.7) se conoce como **ecuación de Nernst**.² A 298 K, la ecuación (18.7) se expresa como

$$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \quad (18.8)$$

o, empleando el logaritmo en base 10 de Q , la ecuación (18.8) quedaría expresada como:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \quad (18.9)$$

Aplicación en la celda de Daniel

Durante el funcionamiento de la celda galvánica, los electrones fluyen del ánodo al cátodo, lo que da por resultado la formación de los productos y una disminución en la concentración de los reactivos. Así, aumenta Q , lo cual significa que E disminuye. Finalmente, la celda logra el equilibrio. En el equilibrio no hay transferencia neta de electrones, de modo que $E = 0$ y $Q = K$, donde K es la constante de equilibrio.

La ecuación de Nernst permite calcular E en función de las concentraciones de los reactivos y los productos en una reacción redox. Por ejemplo, para la celda de Daniell de la figura 18.1



La ecuación de Nernst para esta celda a 25°C se escribe como

$$E = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Si el cociente $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ es menor a 1, el $\ln ([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])$ será un número negativo, y el segundo término del lado derecho de la ecuación anterior será positivo. En esta condición, E es mayor que la fem estándar, E° . Si el cociente es mayor a 1, E será menor que E° .

Ejercicios de aplicación

Ejemplo 18.6

Prediga si la siguiente reacción procederá espontáneamente a 298 K tal como está escrita:



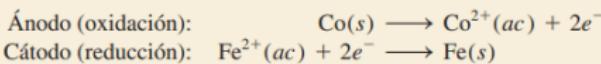
dado que $[\text{Co}^{2+}] = 0.15 \text{ M}$ y $[\text{Fe}^{2+}] = 0.68 \text{ M}$.

Estrategia Como la reacción no se lleva a cabo en condiciones de estado estándar (las concentraciones no son de 1.0 M), necesitamos utilizar la ecuación de Nernst [ecuación (18.8)] para calcular la fem (E) de una celda galvánica hipotética y determinar la espontaneidad de la reacción. La fem estándar (E°) se puede calcular por medio de los

Ejercicios de aplicación

potenciales estándar de reducción de la tabla 18.1. Recuerde que los sólidos no aparecen en el término del cociente de la reacción (Q) en la ecuación de Nernst. Observe que por mol de reacción se transfieren 2 moles de electrones, es decir, $n = 2$.

Solución Las reacciones de semicelda son:



$$\begin{aligned} E_{\text{celda}}^{\circ} &= E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánode}}^{\circ} \\ &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} - E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} \\ &= -0.44 \text{ V} - (-0.28 \text{ V}) \\ &= -0.16 \text{ V} \end{aligned}$$

De la ecuación (18.8) escribimos

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \\ &= E^{\circ} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= -0.16 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.15}{0.68} \\ &= -0.16 \text{ V} + 0.019 \text{ V} \\ &= -0.14 \text{ V} \end{aligned}$$

Dado que E es negativo, la reacción es no espontánea en la dirección escrita.



Ejercicios de aplicación

Ejemplo 18.7

Considere la celda galvánica que se muestra en la figura 18.4a). En cierto experimento se encontró que la fem (E) de la celda era de 0.54 V a 25°C. Suponga que $[Zn^{2+}] = 1.0 \text{ M}$ y $P_{\mu} = 1.0 \text{ atm}$. Calcule la concentración molar de H^+ .

Estrategia La ecuación que relaciona la fem estándar con la fem no estándar es la ecuación de Nernst. La reacción global de la celda es



Dada la fem de la celda (E), aplicamos la ecuación de Nernst para resolver $[H^+]$. Observe que se transfieren 2 moles de electrones por mol de reacción, es decir, $n = 2$.

Solución Como vimos antes (pág. 819), la fem estándar (E°) para la celda es de 0.76 V. Con base en la ecuación (18.8), escribimos

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

$$= E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$0.54 \text{ V} = 0.76 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{(1.0)(1.0)}{[\text{H}^+]^2}$$

$$-0.22 \text{ V} = -\frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$17.1 = \ln \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$e^{17.1} = \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1}{3 \times 10^7}} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Efecto de la concentración sobre la fem de la celda

Celdas de concentración

Como el potencial de electrodo depende de las concentraciones de los iones, es factible construir una celda galvánica con dos semiceldas hechas del *mismo* material, pero que tengan distinta concentración iónica. A este tipo de celda se le conoce como *celda de concentración*.

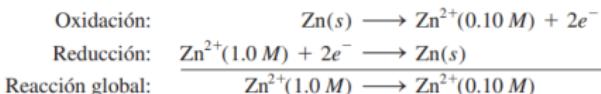
Considere el caso en que se sumergen electrodos de zinc en dos disoluciones acuosas de sulfato de zinc de 0.10 M y 1.0 M . Las dos disoluciones se conectan con un puente salino, y los electrodos se unen con un trozo de alambre, como en el diagrama de la figura 18.1. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la tendencia para la reducción



aumenta con el incremento en la concentración de los iones Zn^{2+} . Por consiguiente, la reducción se llevará a cabo en el compartimiento más concentrado y la oxidación se producirá en el lado más diluido. El diagrama de la celda es



y las semirreacciones son



La fem de la celda es

$$E = E^\circ - \frac{0.0257\text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{dil}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{conc}}}$$

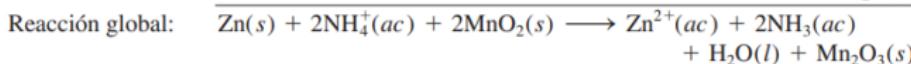
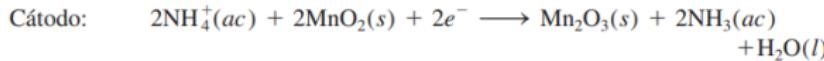


La batería de celda seca

Una **batería** es una celda galvánica, o un conjunto de celdas galvánicas combinadas que pueden servir como fuente de corriente eléctrica directa a un voltaje constante. Aunque, en principio, una batería funciona igual que las celdas galvánicas descritas en la sección 18.2, la batería tiene la ventaja de que posee todos los componentes necesarios y no requiere aditamentos auxiliares, como los puentes salinos. En esta sección se describen los tipos de baterías más comunes.

La batería de celda seca

Las celdas secas no tienen un componente fluido. La más común es la *celda de Leclanché*, que se utiliza en las lámparas portátiles y en los radios de transistores. El ánodo de la celda es un contenedor de zinc en contacto con dióxido de manganeso (MnO_2) y un electrolito. El electrolito es una disolución de cloruro de amonio y cloruro de zinc en agua mezclada con almidón para que adquiera una consistencia pastosa espesa y no haya fugas (figura 18.7). El cátodo es una barra de carbón inmersa en el electrolito en el centro de la celda. Las reacciones de la celda son:

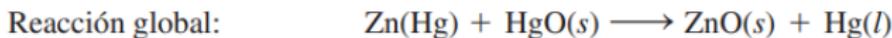
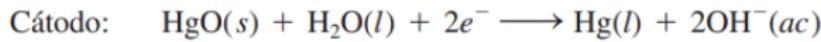
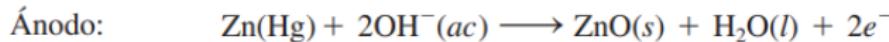


En realidad, esta ecuación es una simplificación de un proceso más complejo. El voltaje que produce una celda seca es de aproximadamente 1.5 V.

La batería de celda seca



La batería de mercurio tiene muchas aplicaciones en medicina y 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 zinc (amalgamado con mercurio), que está en contacto con un electrolito fuertemente alcalino de óxido de zinc y óxido de mercurio(II) (figura 18.8). Las reacciones de la celda son:



Corrosión

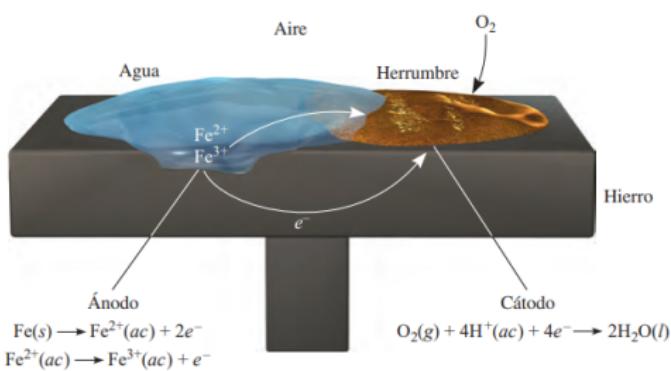


Figura 18.14 El proceso electroquímico implicado en la formación de herrumbre. Los iones H^+ los proporciona el H_2CO_3 , que se forma cuando el CO_2 se disuelve en agua.

Electrodo de sacrificio

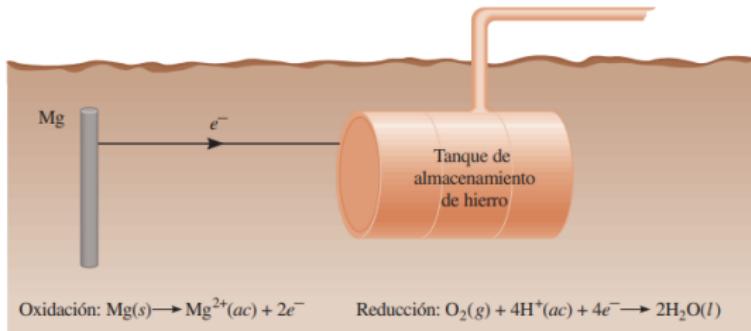
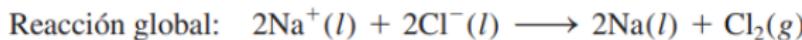
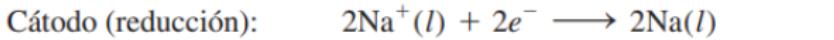


Figura 18.16 Protección catódica de un tanque de almacenamiento de hierro (cátodo) con magnesio, un metal más electropositivo (ánodo). Dado que en el proceso electroquímico sólo se consume el magnesio, algunas veces se le denomina ánodo de sacrificio.

Electrólisis

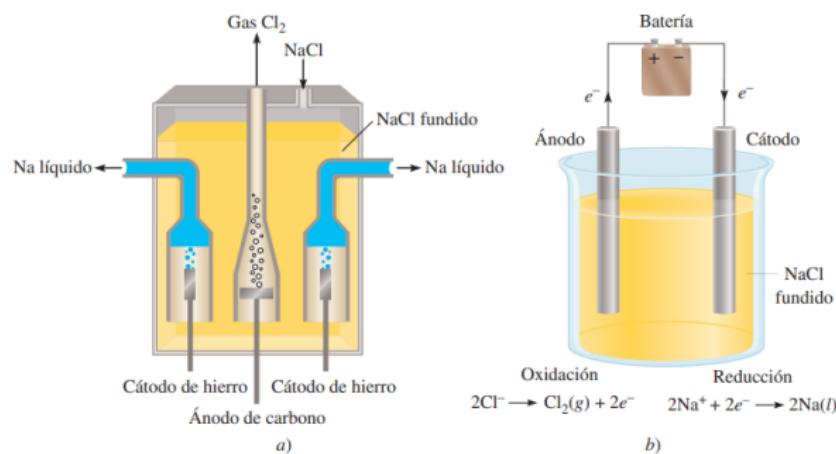
Electrólisis del cloruro de sodio fundido

En su fase fundida, el cloruro de sodio (un compuesto iónico) se puede electrolizar para formar sodio metálico y cloro. La figura 18.17a) es un diagrama de una *celda de Downs* que se emplea para la electrólisis de NaCl en gran escala. En el NaCl fundido, los cationes y los aniones son los iones Na^+ y Cl^- , respectivamente. La figura 18.17b) es un diagrama simplificado que muestra las reacciones que tienen lugar en los electrodos. La celda electrolítica contiene un par de electrodos conectados a una batería. Ésta funciona como una “bomba de electrones” que los lleva hacia el cátodo, donde se efectúa la reducción y los retira del ánodo, donde se realiza la oxidación. Las reacciones en los electrodos son:



Electrólisis

Figura 18.17 a) Dispositivo práctico denominado celda de Downs para la electrólisis del NaCl fundido ($p.f. = 801^{\circ}\text{C}$). El sodio metálico formado en los cátodos se encuentra en el estado líquido. Dado que el sodio metálico líquido es más ligero que el NaCl fundido, el sodio flota hacia la superficie, como se muestra, y se recolecta. El gas cloro se forma en el ánodo y se recolecta en la parte superior. b) Diagrama simplificado que muestra las reacciones en los electrodos durante la electrólisis del NaCl fundido. La batería es necesaria para conducir las reacciones no espontáneas.



Electrólisis del agua

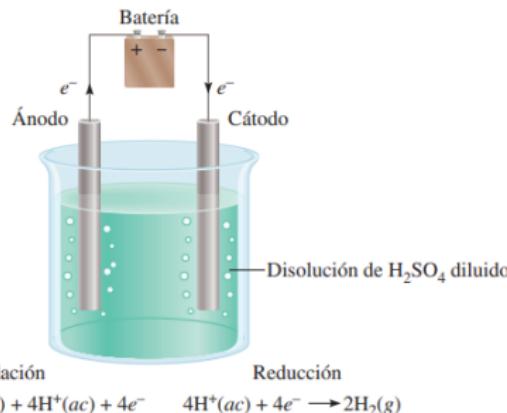
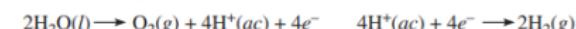


Figura 18.19 Diagrama que muestra las reacciones en los electrodos durante la electrólisis del agua. Observe que los signos de los electrodos son opuestos a los de una celda galvánica. En una celda galvánica, el ánodo es negativo, debido a que suministra electrones al circuito externo. En una celda galvánica, el ánodo es positivo debido a que la batería extrae sus electrones.



Ejercicio de aplicación

Ejemplo 18.8

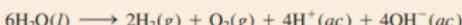
Se electrólyza una disolución acuosa de Na_2SO_4 con un aparato como el que se ilustra en la figura 18.18. Si los productos formados en el ánodo y el cátodo son los gases oxígeno e hidrógeno, respectivamente, describa la electrólisis en función de las reacciones en los electrodos.

Estrategia Antes de buscar las reacciones en los electrodos, debemos considerar los siguientes factores: 1) Como el Na_2SO_4 no se hidroliza en agua, el pH de la disolución es cercano a siete. 2) Los iones Na^+ no se reducen en el cátodo, y los iones SO_4^{2-} no se oxidan en el ánodo. Estas conclusiones se fundamentan en la electrólisis del agua en ácido sulfúrico y en una disolución acuosa de cloruro de sodio. Por lo tanto, las reacciones de oxidación y reducción implican sólo moléculas de agua.

Solución Las reacciones en los electrodos son:



La reacción global, obtenida al duplicar los coeficientes de la reacción del cátodo y sumando el resultado a la reacción en el ánodo, es



Si se permite que los iones H^+ y OH^- se mezclen, entonces



y la reacción global queda

