

Las reacciones de oxidación – reducción o reacciones redox, se consideran como reacciones de transferencia de electrones,



Los procesos electroquímicos consisten en reacciones de oxido-reducción en las cuales:

- La energía liberada por una reacción espontánea es convertida en electricidad.
- La energía eléctrica es usada para hacer que una reacción no espontánea ocurra.

Número de oxidación

Es la carga que un átomo tendría en una molécula (o en un compuesto iónico) si los electrones fueran transferidos completamente.

1. Los elementos libres (sin combinar) en su estado mas estable tienen un número de oxidación igual a cero.

Na, Be, K, Pb,
$$H_2$$
, O_2 , $P_4 = 0$

2. En iones monoatómicos, el número de oxidación es igual a la carga del ion.

$$Li^+$$
, $Li = +1$; Fe^{3+} , $Fe = +3$; O^{2-} , $O = -2$

3. El número de oxidación del oxígeno es por lo general -2, excepto en peróxidos (ej. H₂O₂) donde es -1.

- El número de oxidación del hidrógeno es +1 excepto cuando esto es vinculado a metales en compuestos binarios. En estos casos, su número de oxidación es -1.
- 5. Los metales del grupo IA tienen +1, los metales del IIA tienen +2 y el del flúor es siempre -1.
- La suma de los números de oxidación de todos los átomos en una molécula o en un ión es igual a la carga de la molécula o del ión.

$$(HCO_3)^{-1}$$

¿Cuáles son los números de oxidación de todos los átomos en el (HCO₃)-1?

$$O = -2$$
 $H = +1$

$$3x(-2) + 1 + C = -1$$

$$C = +4$$

¿Cuáles son los números de oxidación en los siguientes compuestos?

$$F = -1$$

$$7x(-1) + I = 0$$

$$I = +7$$

$$K_2Cr_2O_7$$

$$Na = +1 O = -2$$

$$O = -2$$
 $K = +1$

$$3x(-2) + 1 + 1 = 0$$

$$3x(-2) + 1 + I = 0$$
 $7x(-2) + 2x(+1) + 2x(Cr) = 0$

$$I = +5$$

$$Cr = +6$$

Calcular el E.O. del S en ZnSO₄

$$Zn = +2;$$

$$+2 + (S) + 4 \cdot (-2) = 0$$

$$O = -2$$
;

$$(S) = +6$$

Calcular el E.O. del C en CO₂

$$(O) = -2.$$

$$(-2) \cdot 2 + (C) = 0$$

$$(C) = +4$$

Tipos de reacciones de oxidación-reducción

Reacción de formación

$$A + B \longrightarrow C$$

$$2\overset{0}{Al} + 3\overset{0}{Br_2} \longrightarrow 2\overset{+3}{AlBr_3}$$

Reacción de descomposición



$$C \longrightarrow A + B$$

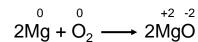
$$2 \overset{+1+5}{\text{CIO}}_{3} \xrightarrow{+1-1} \overset{0}{\text{2KCI}} + \overset{0}{3} \overset{0}{\text{O}}_{2}$$

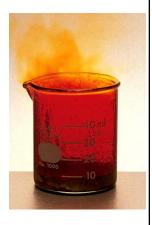
Reacción de combustión

$$A + O_2 \longrightarrow B$$

$$\overset{0}{S} + \overset{0}{O_2} \longrightarrow \overset{+4}{S} \overset{-2}{O_2}$$







Reacciones de desplazamiento

$$A + BC \longrightarrow AC + B$$

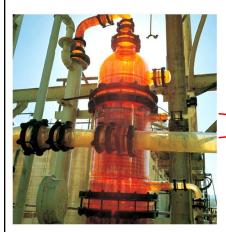
$$Sr + 2H_2O \longrightarrow Sr(OH)_2 + H_2$$
 Desplazamiento del hidrógeno

$$TiCl_4 + 2Mg \longrightarrow Ti + 2MgCl_2$$
 Desplazamiento del metal

$$\stackrel{0}{\text{Cl}_2} + 2 \stackrel{-1}{\text{KBr}} \xrightarrow{-1} 2 \stackrel{0}{\text{KCl}} + \stackrel{0}{\text{Br}_2}$$
 Desplazamiento del halógeno

Series de actividad para los halógenos

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > l_2$$



Reacción de desplazamiento del halógeno

$$\overset{0}{\text{Cl}_2}$$
 + 2KBr \longrightarrow 2KCl + Br₂

$$I_2 + 2KBr \rightarrow 2KI + Br_2$$

Los compuestos que se DISOCIAN en una reacción de oxido reducción son los ÁCIDOS, SALES e HIDRÓXIDOS.

Los ÓXIDOS, PERÓXIDOS Y SUSTANCIAS SIMPLES (ej. O₂) NO SE DISOCIAN

Disociar (cuando corresponda) y encontrar el Estado de Oxidación de cada elemento

```
KMnO_4 \longrightarrow K^{+1} + (Mn^{+7}O_4^{-2})^{-1}
          Cl<sub>2</sub> No se disocia
Cl_2
       \longrightarrow H_2^{+1}O_2^{-1} No se disocia
H_2O_2
Na_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2Na^{+1} + (Cr_2^{+6}O_7^{-2})^{-2}
Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_2^{+3}O_3^{-2} No se disocia
          → H+1 + CI-1
HCI
H_2SO_4 \longrightarrow 2H^{+1} + (S^{+6}O_4^{-2})^{-2}
          — Zn +2O -2 No se disocia
ZnO
MgCl<sub>2</sub> —
            \longrightarrow Mg +2 + 2Cl -1
HNO_3 \longrightarrow H^{+1} + (N^{+5}O_3^{-2})^{-1}
         ——— Cu +2 + S -2
CuS
KCIO<sub>3</sub> -
             \longrightarrow K +1 + (CI +5O<sub>3</sub>-2) -1
LilO_4 \longrightarrow Li^{+1} + (I^{+7}O_4^{-2})^{-1}
```

OXIDACIÓN: Pérdida de electrones (aumento en el número de oxidación).

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$

REDUCCIÓN: Ganancia de electrones (disminución del número de oxidación)

$$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$$

Siempre que se produce una oxidación debe producirse simultáneamente una reducción.

Cada una de estas reacciones se denomina **semireacción**.



Agente Oxidante: Sustancia capaz de oxidar a otra, por lo tanto ésta se reduce Agente Reductor: Sustancia capaz de reducir a otra, por lo tanto ésta se oxida.

• Ejemplo: $Pb(NO_3)_2 + Zn \rightarrow Zn(NO_3)_2 (ac) + Pb_{(s)}$

 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ Semirreacción de Oxidación $Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$ Semirreacción de Reducción



Agente Reductor: Zn (se oxida de 0 a +2)

Agente Oxidante: Pb(NO₃)₂ (el Pb se reduce de +2 a 0)

EJEMPLO: Zn + HCI_(ac)

$$2\mathsf{HCl}_{(ac)} + \mathsf{Zn}_{(s)} \ \rightarrow \ \mathsf{H}_{2(g)} + \ \mathsf{ZnCl}_{2\ (ac)}$$

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
 (oxidación)

 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (reducción)

Agente Reductor: Zn

Agente Oxidante: HCI



BALANCES REDOX - Medio Acido

Pierde 1 e- se oxida +7 +2

- 1. Identificar los elementos que cambian su estado de oxidación
- 2. Plantear dos semireacciones con las especies que cambian su estado de oxidación.

Oxidación: $H_2O_2^{-1} \longrightarrow O_2^0$ Reducción: $MnO_4^{-1} \longrightarrow Mn^{2+}$

- 3. Balancear por inspección todos los elementos que no sean ni oxígeno ni hidrógeno en las dos semireacciones.
- 4. Para reacciones en medio ácido, agregar H₂O para balancear los átomos de O. Para balancear los átomos de H, agregamos H⁺.
- Para reacciones en medio ácido, agregar H₂O para balancear los átomos de O. Para balancear los átomos de H, agregamos H⁺.

$$(8H^{+1} + MnO_4^{-1} \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O)$$
 Semirreacción de Reducción $(H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^{+1})$ Semirreacción de Oxidación

5. Agregar electrones en el lado apropiado de cada una de las semireacciones para balancear las cargas.

$$(5e^{-} + 8H^{+1} + MnO_4^{-1} \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O)$$
 Reducción

$$(H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^{+1} + 2e^{-})$$
 Oxidación

6. Si es necesario, igualar el número de electrones en las dos semireacciones multiplicando cada una de las reacciones por un coeficiente apropiado.

$$(5e^{-} + 8H^{+1} + MnO_4^{-1} \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O) \times 2$$
 Reducción
$$(H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^{+1} + 2e^{-}) \times 5$$
 Oxidación

- 7. Se cancelan los electrones en ambas partes. Se suman los reactivos y productos de ambas hemireacciones.
- 8. Verificar que el número de átomos y las cargas estén balanceadas.

$$(5e^- + 8H^{+1} + MnO_4^{-1} \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O) \times 2$$
 Reducción

$$(H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2H^{+1} + 2e^-) \times 5$$
 Oxidación

$$10e^{-} + 16H^{+1} + 2MnO_4^{-1} + 5H_2O_2 \longrightarrow 2Mn^{+2} + 8H_2O + 5O_2 + 10H^{+1} + 10e^{-}$$

$$6H^{+1} + 2MnO_4^{-1} + 5H_2O_2 \longrightarrow 2Mn^{+2} + 8H_2O + 5O_2$$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 \longrightarrow 2MnSO_4 + 5O_2 + 8H_2O + K_2SO_4$$

Agente Reductor: H₂O₂

Agente Oxidante: KMnO₄

BALANCES REDOX - Medio Acido

¿Como se balancea una reacción en la que se oxida el $\,{\rm Fe^{2+}}\,$ a ${\rm Fe^{3+}}\,$ mediante ${\rm Cr_2O_7^{2-}}$ en una solución ácida?

$$Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$$

Oxidación:
$$(Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1e^{-}) \times 6$$

Reducción:
$$6e^{-} + 14H^{+} + Cr_{2}O_{7}^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_{2}O$$

$$6e^{-} + 14H^{+} + Cr_{2}O_{7}^{2-} + 6Fe^{2+} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_{2}O + 6e^{-}$$

14 H⁺ + 6Fe²⁺ +
$$Cr_2O_7^{2-}$$
 6Fe³⁺ + 2Cr³⁺ + 7H₂O

Agente Reductor: Fe2+

Agente Oxidante: Cr₂O₇²⁻

Balancear por el método lón electrón en medio acido la siguiente reacción:

Oxidación:
$$2 I^{-} \longrightarrow I_{2} + 2e^{-}$$

Reducción:
$$(1e^- + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}) \times 2$$

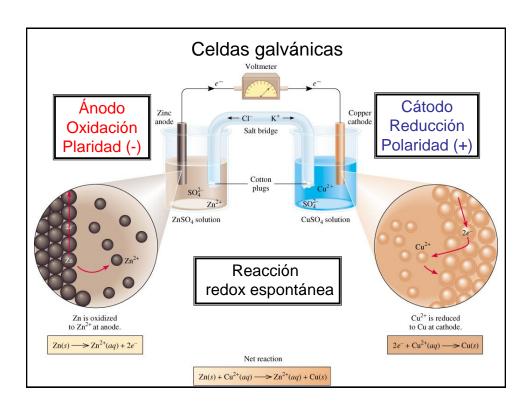
ión:
$$(1e^{-} + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}) \times 2$$

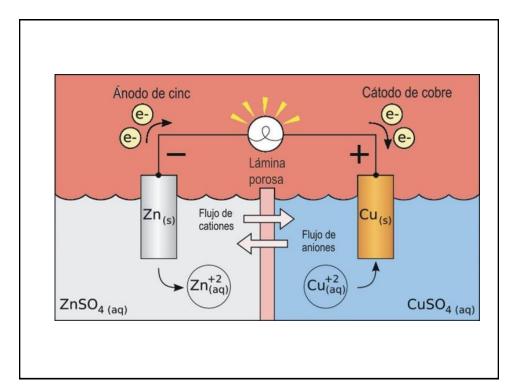
 $2e^{-} + 2l^{-} + 2Fe^{3+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + l_2 + 2e^{-}$

$$2 \text{ FeCl}_3 + 2 \text{ KI} \rightarrow \text{ I}_2 + 2 \text{ KCI} + 2 \text{ FeCl}_2$$

Agente Reductor: KI

Agente Oxidante: FeCl₃





La reacción de reducción siempre tiene lugar en el cátodo. La reacción de oxidación siempre tiene lugar en el ánodo.

Por convención:

El cátodo corresponde al polo positivo de la pila.

El ánodo corresponde al polo negativo de la pila.

El puente salino se utiliza para unir los dos compartimentos de los electrodos y completar el circuito eléctrico. El más utilizado es el KCI.

Celdas electroquímicas, galvánicas o voltaicas

La diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo se llama:

- -Voltaje de la celda
- -Fuerza electromotriz (fem) o
- Potencial de la celda



<u>Diagramas de celdas</u>

Voltaje medido para concentración 1M de Zn+2 y Cu+2.

$$Zn (s) + Cu^{2+} (ac) \longrightarrow Cu (s) + Zn^{2+} (ac)$$

$$[Cu^{2+}] = 1 M \quad [Zn^{2+}] = 1 M$$

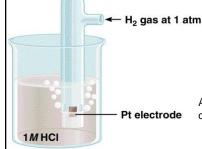
$$Zn (s) | Zn^{2+} (1 M) || Cu^{2+} (1 M) | Cu (s)$$

$$Anodo$$
Cátodo

Potenciales estándar de reducción

El potencial estándar de reducción (Eº) es el voltaje asociado con una reacción de reducción en un electrodo cuando la concentración de iones es 1 M y la presión de los gases es 1 atm.

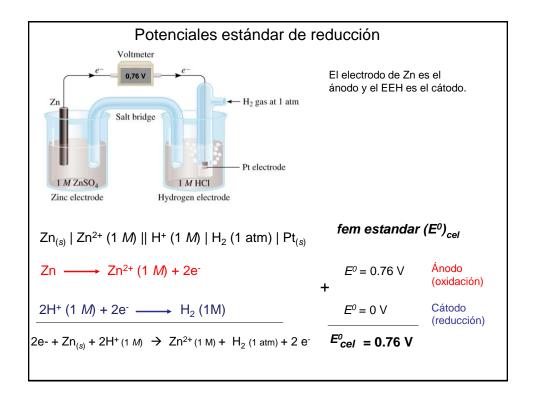
El electrodo de Pt proporciona la superficie para la disociación de H₂ y la transferencia externa de electrones.

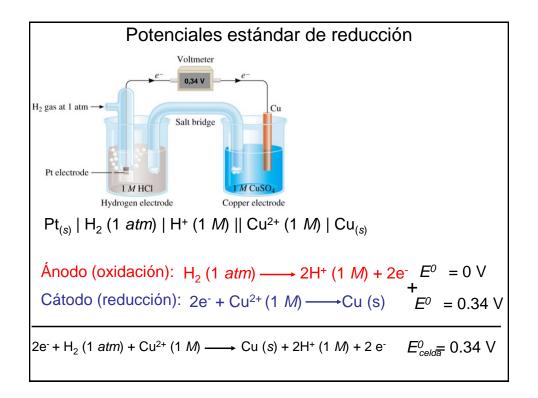


 $2e^{-} + 2H^{+} (1 M) \longrightarrow H_{2} (1 atm)$ $E^{0} = 0 V$

Arbitrariamente se asigna potencial E = 0 V para poder determinar los potenciales relativos de otros electrodos.

Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)





- El valor de E° para cada semireacción de reducción aparece en la tabla de potenciales de reducción.
- Cuando E° sea más positivo mayor será la tendencia de la sustancia para ser reducida.
- Las semireacciones son reversibles.
- El signo de E° se cambia cuando la reacción se invierte.
- La variación de los coeficientes estiquiométricos de una semireacción no altera el valor de E°

¿Cuál es la fem estándar de una célda electroquímica hecha de un electrodo Cd en una solución de $Cd(NO_3)_2$ y un electrodo Cr en una solución de $Cr(NO_3)_3$? $Cd^{2+}_{(ac)} + 2e^- \longrightarrow Cd_{(s)} \quad E^0 = -0.40 \text{ V} \quad \text{Se Reduce. Mayor Potencial de reducción.}$ $Cr^{3+}_{(ac)} + 3e^- \longrightarrow Cr_{(s)} \quad E^0 = -0.74 \text{ V} \quad \text{Se Oxida. Se invierte la reacción y cambia de signo el potencial.}$ $Cr_{(s)} \mid Cr^{+3} (1 \text{ M}) \mid \mid Cd^{2+} (1 \text{ M}) \mid Cd_{(s)}$ Ánodo (oxidación): $Cr_{(s)} \longrightarrow Cr^{3+} (1 \text{ M}) + 3e \times 2 \qquad E^0 = 0.74 \text{ V}$ $Cátodo (reducción): 2e^- + Cd^{2+} (1 \text{ M}) \longrightarrow Cd_{(s)} \times 3 \qquad E^0 = -0.4 \text{ V}$ $6 e^- + 2Cr_{(s)} + 3Cd^{2+} (1 \text{ M}) \longrightarrow 3Cd_{(s)} + 2Cr^{3+} (1 \text{ M}) + 6 e^- \qquad E^0_{cel} = 0.34 \text{ V}$

Espontaneidad de reacciones Redox

En una celda galvánica, la energía química se transforma en energía eléctrica. La energía eléctrica es el producto de la fem de la celda por la carga eléctrica total (en Coulombs) que pasa a través de la celda.

Carga Total = nº de e- x Carga de un e-

F = Constante de Faraday = Carga de 1 mol de electrones.

$$1F = 96.500 \frac{C}{\text{mol}}$$
 $1F = 96.500 \frac{J}{V \cdot \text{mol}}$

$$W_{Eléctrico} = -nFE_{celda}$$

$$\Delta G = W_{\text{Eléctrico}}$$

$$\Delta G = -nFE_{celda}$$

$$W_{Elétrico} = \Delta G = -nFE_{celda}$$

$$\Delta G^0 = -nFE_{celda}^0$$

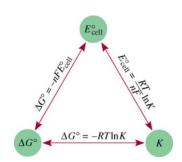
En condiciones estándar

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{celda}^0$$

$$E_{\text{cel}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{(8.314 \text{ J/K·mol})(298 \text{ K})}{n (96,500 \text{ J/V·mol})} \ln K$$

$$E_{\text{cel}}^0 = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$

$$E_{\rm cel}^0 = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K$$



Espontaneidad de reacciones Redox

TABLE 19.2	Relationships Among $\Delta oldsymbol{G}^\circ$, $oldsymbol{K}$, and $oldsymbol{E}^\circ_{ ext{cell}}$		
Δ G °	К	E °cell	Reaction Under Standard-State Conditions
Negative	>1	Positive	Favors formation of products.
0	=1	0	Reactants and products are equally favored.
Positive	<1	Negative	Favors formation of reactants.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cel}^0$$

¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción siguiente a
$$25^{\circ}\text{C}$$
? $\text{Fe}^{2+}_{(ac)} + 2\text{Ag}_{(s)} \longrightarrow \text{Fe}_{(s)} + 2\text{Ag}_{(ac)}^{+}$
 $E^{0}_{cel} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \text{ ln } K$

Oxidación: $2\text{Ag} \longrightarrow 2\text{Ag}^{+} + 2\text{e}^{-}$ $E^{0} = -0.80$

Reducción: $2\text{e}^{-} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}$ $E^{0} = -0.44$
 $2\text{e}^{-} + 2\text{Ag} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow 2\text{Ag}^{+} + \text{Fe} + 2\text{e}^{-}$ $E^{0} = -1.24 \text{ V}$
 $n = 2$
 $K = \exp\left[\frac{E^{0}_{cel} \times n}{0.0257 \text{ V}}\right] = \exp\left[\frac{-1.24 \text{ V} \times 2}{0.0257 \text{ V}}\right]$
 $K = 1.23 \times 10^{-42}$

Efecto de la concentración sobre la FEM de la celda

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

 $\Delta G = -nFE$ $\Delta G^0 = -nFE^0$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$
 Ecuación de Nernst

A 298 K

$$E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$
 $E = E^0 - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$

¿Tendrá lugar la siguiente reacción de forma espontánea a

$$Fe^{2+}_{(ac)}$$
 (0.6 M) + $Cd_{(s)}$ \longrightarrow $Fe_{(s)}$ + $Cd^{2+}_{(ac)}$ (0,01 M)

Oxidación:
$$Cd_{(s)} \longrightarrow Cd^{2+}_{(ac)} + Qe^{-}$$

Oxidación:
$$Cd_{(s)} \longrightarrow Cd^{2+}_{(ac)} + Qe^{-}$$
 $E^{0} = 0.40$ $E^{0} = -0.44$

$$2e^{-} + Fe^{2+}_{(ac)} + Cd_{(s)} \longrightarrow Fe_{(s)} + Cd^{+2}_{(ac)} + 2e^{-} E^{0} = -0.04 \text{ V}$$

$$Q = \frac{(Cd^{2+})^1}{(Fe^{2+})^1} \qquad E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \text{ In } Q$$

$$Q = \frac{(\text{Cd}^{2+})^1}{(\text{Fe}^{2+})^1} \qquad E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

$$Q = \frac{(0,01)^1}{(0,6)^1} \qquad E = -0.04 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.010}{0.6}$$

$$E = 0.013 \text{ V}$$

$$\Delta \mathsf{G} = -n FE = -2 \ x \ 96500 \ (J/mol \ v \) \ x \ 0,013 \ \mathsf{V}$$

$$\Delta G = -2509 \text{ J/mol}$$
 < 0 Espontáneo

Para la siguiente pila: Al/Al³⁺ (0,1M) // Ni ²⁺ (0,01M)/Ni.

- a) Calcular la FEM de la celda.
- b) Indicar si la misma se produce espontáneamente.
- c) En qué electrodo se produce el depósito?

$$E^{\circ}(AI^{3+}/AI) = -1,66 \text{ V}$$
 $E^{\circ}(Ni^{2+}/Ni) = -0,25 \text{ V}$

$$\begin{bmatrix} AI_{(s)} & \longrightarrow & AI^{3+}_{(ac)} + 3e^{-} \end{bmatrix} \times 2 \qquad E^{0} = 1,66 \text{ V} \qquad \text{Oxidación Ánodo}$$

$$\begin{bmatrix} Ni^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} & \longrightarrow & Ni_{(s)} \end{bmatrix} \times 3 \qquad E^{0} = -0,25 \text{ V} \qquad \text{Reducción Cátodo}$$

$$6 e^{-} + 2 AI_{(s)} + 3 Ni^{2+}_{(ac)} & \longrightarrow 2AI^{3+}_{(ac)} + 3Ni_{(s)} + 6 e^{-} & E^{0}_{cel} = 1,41 \text{ V}$$

$$6 e^{-} + 2 AI_{(s)} + 3 Ni^{2+}_{(ac)} \longrightarrow 2AI^{3+}_{(ac)} + 3Ni_{(s)} + 6 e^{-}$$
 $E_{cel}^{0} = 1,41 \text{ V}$

$$Q = \frac{(A|^{3+})^2}{(Ni^{2+})^3}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \text{ In } Q$$

$$E = 1,41 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{6} \text{ In } \frac{(0.10)^2}{(0.01)^3}$$

$$E = 1,29 \text{ V}$$

$$\Delta G = -nFE = -6 \times 96500 (J/mol \, v) \times 1,29 \, V$$

$$\Delta G = -7,48 \times 10^{5} \text{ J/mol}$$
 < 0 Espontáneo

Cual es la FEM de la celda galvánica Cd/Cd²⁺ (0,2M) // Pt/H+ (0,16M)/H₂ (1atm) y su constante de equilibrio.

$$Cd_{(s)} \longrightarrow Cd^{2+}_{(ac)} + 2e^{-}$$
 $E^{0} = 0,4 \text{ V}$ Oxidación Ánodo

$$2 \text{ H}^{+}_{(ac)} + 2 \text{ e}^{-} \longrightarrow \text{ H}_{2(g)} \qquad E^{0} = 0 \text{ V} \qquad \text{Reducción} \qquad \text{Cátodo}$$

$$2 \text{ e}^{-} + \text{ Cd}_{(s)} + 2 \text{H}^{+}_{(ac)} \longrightarrow \text{ Cd}^{2+}_{(ac)} + \text{H}_{2(g)} + 2 \text{ e}^{-} \qquad E^{0}_{cel} = 0,4 \text{ V}$$

$$2 e^{-} + Cd_{(s)} + 2H^{+}_{(ac)} \longrightarrow Cd^{2+}_{(ac)} + H_{2(a)} + 2 e^{-} \qquad E^{0}_{cel} = 0.4 \text{ V}$$

$$Q = \frac{(Cd^{2+}) (H_2)}{(H^+)^2}$$

$$E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \text{ In } Q$$

$$E = 0.4 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \text{ In } \frac{(0.2) (1)}{(0.16)^2}$$

$$Q = \frac{(0,2) (1)}{(0,16)^2}$$

$$E = 0,4 \text{ V} - 2$$

$$(0,16)^2$$

$$E = 0,37 \text{ V}$$

$$0 = E^{0} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$

$$\ln K = 0.4 \text{ V} \times \frac{2}{0.0257 \text{ V}}$$

$$K = 3.3 \times 10^{-13}$$

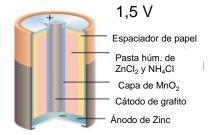
<u>Baterías y Pilas:</u> dispositivos que almacenan energía química para ser liberada como electricidad. Se considerará tres tipos de pilas y baterías:

Baterías primarias o pilas (celdas primarias). La reacción de la celda no es reversible.

Baterías secundarias (celdas secundarias). La reacción de la celda puede revertirse haciendo pasar electricidad a través de la batería

Baterías de flujo y Celdas de combustible. Los materiales pasan a través de la batería. Pueden usarse indefinidamente.

Celda de Leclanché (Batería de celda seca)

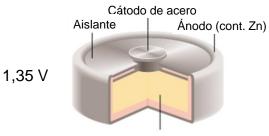


Anódo: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^{-}$

Catódo: $2NH_{4}^{+}(ac) + 2MnO_{2}(s) + 2e^{-} \rightarrow Mn_{2}O_{3}(s) + 2NH_{3}(ac) + H_{2}O(\hbar)$

 $Zn(s) + 2NH_{4}^{+}(ac) + 2MnO_{2}(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2NH_{3}(ac) + H_{2}O(l) + Mn_{2}O_{3}(s)$

Batería de mercurio. Se utiliza en medicina e industria electrónica. Es más costosa que la pila seca. Contiene un ánodo de Zn (amalgamado con Hg). El voltaje es mas constante (1,35 V) y posee mayor vida útil. Esto la hace ideal para marcapaso, aparatos auditivos, relojes, fotómetros.



Disolución de electrolitos que contienen KOH y pasta de Zn(OH)₂ y HgO

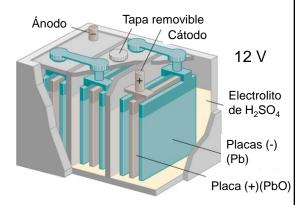
Ánodo: $Zn(Hg) + 2OH^{-}(ac) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2e^{-l}$

Cátodo $HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-(ac)$

 $Zn(Hg) + HgO(s) \longrightarrow ZnO(s) + Hg(h)$

Baterías o acumuladores de plomo. Consiste en 6 celdas en serie con anodo de Pb y cátodo de PbO₂. El electrolito es H₂SO₄. Cada celda produce 2 V. La batería es recargable revirtiendo las reacciones mediante la aplicación de voltaje externo.

Midiendo la densidad del acido se sabe cuanto se ha descargado la batería. 1,2 g/ml es la densidad normal, a baja temperatura la densidad y viscosidad aumenta, disminuyendo la movilidad de carga y la energía suministrada.

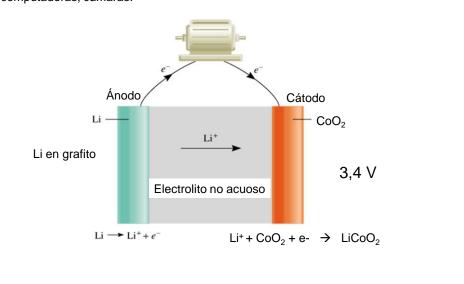


Anodo: Pb (s) + SO_4^{2-} (ac) \longrightarrow Pb SO_4 (s) + $2e^{-}$

Cátodo: $PbO_2(s) + 4H^+(ac) + S_2O^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

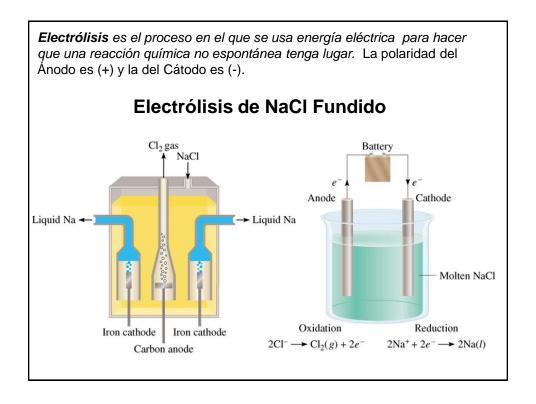
Pb (s) + PbO₂ (s) + 4H⁺ (ac) + 2SO²⁻ (aç) \longrightarrow 2PbSO₄ (s) + 2H₂O (I)

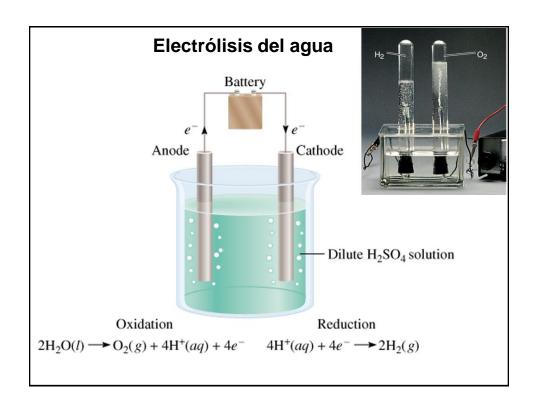
Batería de ion litio. Debido a la alta reactividad del metal se usa un electrolito no acuoso como disolvente orgánico y sal disuelta. La ventaja es que el Li tiene el potencial estándar de reducción mas negativo y por lo tanto la mayor fuerza de agente reductor, también cuenta con un bajo PM (6,94 g/mol). Usos en teléfonos celulares, computadoras, cámaras.

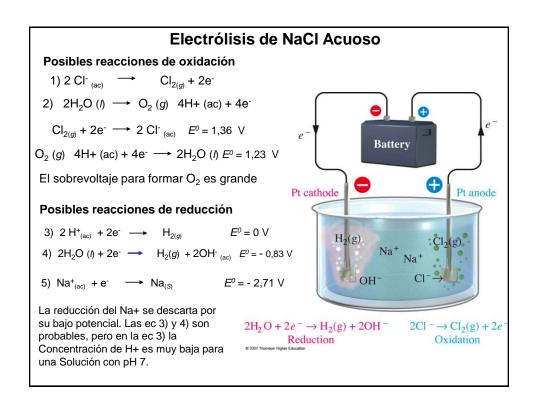


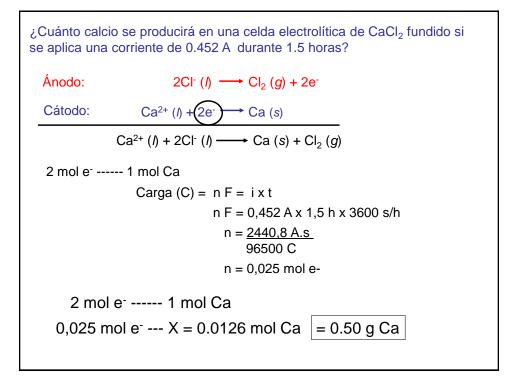
Una celda de combustible es una celda electroquímica que requiere un suministro continuo de reactivos para seguir funcionando. Una celda de oxígeno e hidrógeno está compuesta por dos electrodos inertes y una disolución electrolítica (KOH). En estado estandar la fem de la celda es 1,23 V. Se debe realimentar continuamente los reactivos y eliminar los productos. Porous carbon electrode containing Ni Porous carbon electrode containing Ni and NiO Hot KOH solution Oxidation Reduction $2H_2(g) + 4OH^-(aq) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e^ O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$ Ánodo: $2H_2(g) + 4OH^-(ac) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$ Cátodo: $O_2(g) + 2H_2O(h) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$

 $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(h)$









Una sal desconocida de Fe³+ depositó 70 g de hierro en 3h. ¿Qué intensidad de corriente circuló en ese tiempo?

Cátodo:
$$Fe^{3+}$$
 (/) + $3e^{-}$ \longrightarrow Fe (s)

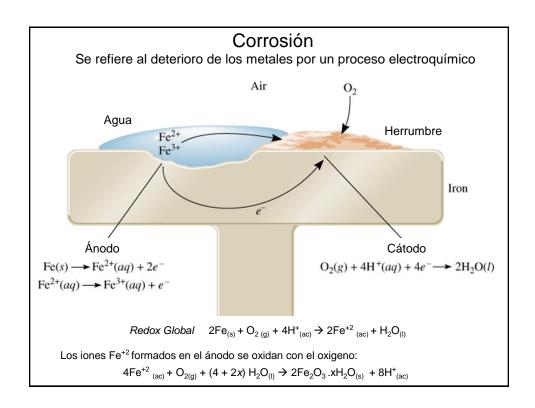
3 mol
$$e^{-}$$
 ----- 1 mol Fe 70 g Fe= 1,25 mol Fe 3,75 mol e^{-} ----- 1,25 mol Fe

Carga (C) = 3,75 moles e- x 96500 C/mol e-

Carga (C) =
$$i(A) \times t(s)$$

 $361.875 C = i \times 3 h \times 3600 s/h$

$$i = 33,5 A$$



Patinas de CuCO₃: Reacción del Cu con el CO₂ forma carbonato protector de la superficie.

Laton: Aleación de Cu-Zn Bronce: Aleación de Cu-Sn





Herrumbre: Oxidación del Fe.

Formación de Ag₂S (protector) por contacto con alimentos







El Al forma una delgada capa superficial de Al_2O_3 . Este óxido es de alta dureza e inerte al oxígeno, agua y casi todos los demás agentes corrosivos del ambiente.

Métodos de protección de metales

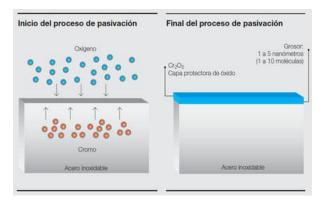
La tendencia del Fe a oxidarse disminuye al alearse con otros metales. El acero inoxidable, es una aleación de Fe-Cr, la capa de oxido de Cr que se forma, protege al Fe de la corrosión.

- Pintura
- Inactivación
- •Aleaciones (Fe + Cr) Aceros
- •Cubrir el Fe con Sn o Zn (galvanizado)
- Protección Catódica

•Pintura: Se cubre la superficie con una pintura epoxi para aislar el metal de las condiciones oxidantes del ambiente (humedad y oxigeno). La desventaja cuando se rasga o descarcara la superficie y se deja expuesto el metal, este se oxida.

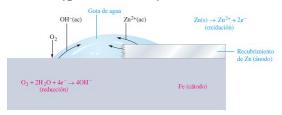


Inactivación o pasivación: Tratamiento de la superficie por medio de un oxidante fuerte para la generación de óxidos protectores.



Cubrir el Fe con Sn o Zn (galvanizado)





Cuando la capa de estaño o cobre se rasga, el hierro que está abajo se corroe aún con más rapidez que si estuviera recubierto, debido a la celda electroquímica adversa que se genera. La oxidación preferencial del Zn antes que el Fe genera una capa de oxido protector sobre la superficie.

Cu²⁺ (ac) + 2e⁻
$$\rightarrow$$
 Cu (s) $E^o = +0.33 \text{ V}$

$$\operatorname{Sn}^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow \operatorname{Sn}(s)$$
 $E^{\circ} = -0.14 \,\mathrm{V}$ Se reduce frente al Fe

$$Fe^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow Fe(s)$$
 $E^{\circ} = -0.44 \text{ V}$

$$\mathrm{Sn^{2^+}}(ac) + 2e^- \longrightarrow \mathrm{Sn}(s)$$
 $E^\circ = -0.14\,\mathrm{V}$ Se reduce frente al Fe $\mathrm{Fe^{2^+}}(ac) + 2e^- \longrightarrow \mathrm{Fe}(s)$ $E^\circ = -0.44\,\mathrm{V}$ $\mathrm{Zn^{2^+}}(ac) + 2e^- \longrightarrow \mathrm{Zn}(s)$ $E^\circ = -0.76\,\mathrm{V}$ Se oxida frente al Fe, y genera óxidos protectores

