

# Electroquímica

# ELECTROQUIMICA

□ La electroquímica se ocupa de los cambios químicos producidos mediante la corriente eléctrica y de la producción de electricidad mediante reacciones químicas.

□ Todas las reacciones electroquímicas implican la **transferencia de electrones** y son por tanto reacciones de **oxidación-reducción**, las cuales ocurren en distintos lugares.

# REACCIONES REDOX

- Son reacciones en las cuales ocurren cambios en el número de oxidación de uno o dos sustancias.
- En toda **REDOX** hay dos semireacciones:
  - . Semireacción Oxidación
  - . Semireacción Reducción
- Las dos semireacciones son simultaneas; no puede haber una sin la otra

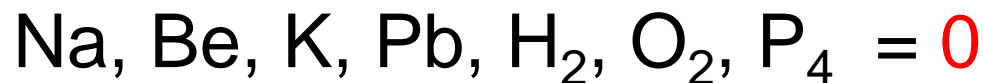
# Reglas de los E.D.O

- El E.D.O de un elemento en su forma elemental es cero.
- El E.D.O de un ión monoatómico es igual a su carga .
- En un compuesto binario, al elemento con mayor electronegatividad se le asigna un EDO negativo igual a la carga que tiene en compuestos iónicos simples.
- En un ión poliatómico se debe calcular el EDO.

# Número de oxidación

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

1. Los elementos libres (estado no combinado) tienen un número de oxidación de cero.



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



3. El número de oxidación del oxígeno es **normalmente**  $-2$ . En  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_2^{2-}$  este es  $-1$ .

4. El número de oxidación del hidrógeno es **+1** excepto cuando está enlazado a metales en los compuestos binarios. En estos casos, su número de la oxidación es **-1**.
5. Los metales del grupo IA son **+1**, metales de IIA son **+2** y el flúor siempre es **-1**.
6. La suma de los números de oxidación de todos los átomos en una molécula o ion es igual a la carga en la molécula o ion.



¿Los números de oxidación de todos los elementos en  $\text{HCO}_3^-$  ?

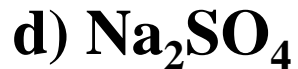


$$\text{O} = -2 \quad \text{H} = +1$$

$$3 \times (-2) + 1 + ? = -1$$

$$\text{C} = +4$$

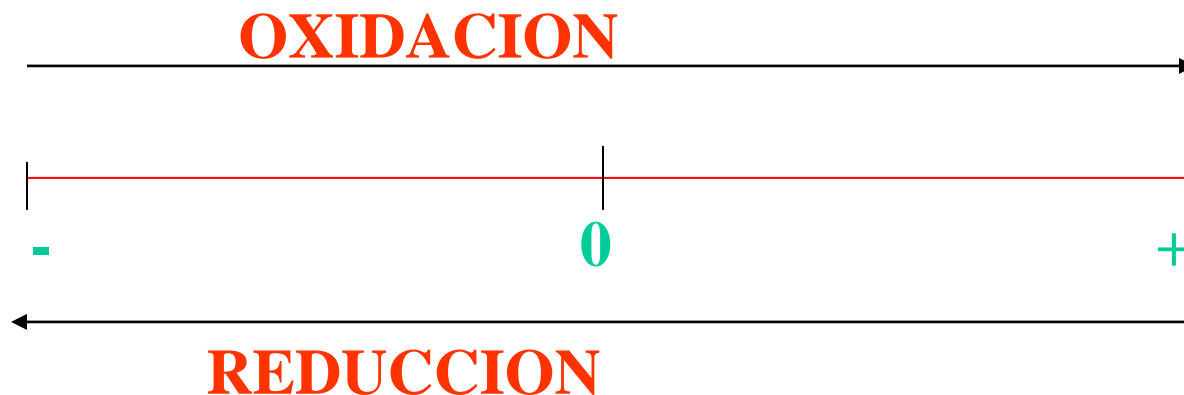
**1. Indique el número de oxidación de cada átomo en las siguientes moléculas o iones.**



# Conceptos REDOX

□ **OXIDACION:** Reacción mediante la cual un átomo pierde electrones. ( Aumento de EDO.)

□ **REDUCCION:** Reacción mediante la cual un átomo gana electrones (disminución del EDO).





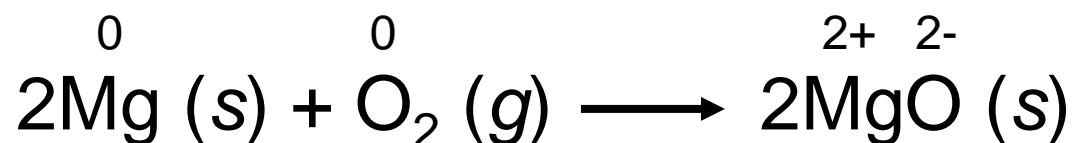
# Agentes REDOX

□ **AGENTE OXIDANTE:** Es aquella especie que oxida a otra y en ese proceso disminuye su E.D.O. ( o sea, se reduce).

□ **AGENTE REDUCTOR:** Es aquella especie que reduce a otra y en ese proceso aumenta su E.D.O. (o sea, se oxida).

Los procesos ***electroquímicos*** son las reacciones de oxidación-reducción en que:

- la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o
- la energía eléctrica se usa para causar una reacción no espontánea



# Ejercicios Simples.....

**Para las siguientes reacciones determine:**

**a) E.D.O para cada elemento**

**b) Indique si es reacción redox**

**c) ¿Cuál es el elemento oxidado y cuál el reducido?**

**D) Establezca cual es el agente oxidante y cual el reductor.**

Identifique quien se oxida, reduce, agente oxidante, agente reductor.



# BALANCEO DE ECUACIONES REDOX

## METODO DEL ION ELECTRON

- 1.-** Escribir la ecuación no balanceada para la reacción.
- 2.-** Dividir la reacción general en dos semireacciones.
- 3.-** Balancear los átomos diferentes de **O** e **H** que cambian sus números de oxidación en cada ecuación parcial.
- 4.-** Balancear los átomos de "**O**" e "**H**", en cada ecuación parcial:

***Paso 4: 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  $H_2O$  donde hay un déficit de átomos de O, y  $H^+$  para balancear los átomos de H.***

***Para las reacciones que se llevan a cabo en un MEDIO BÁSICO, se agrega  $H_2O$  donde hay un exceso de átomos de O, y  $OH^-$  para balancear los átomos de H.***

**5.-Ajuste de Cargas:** A cada ecuación parcial, agregue electrones en tal forma que la carga neta sobre el lado izquierdo de la ecuación sea igual a la carga neta del lado derecho.

**6.-Ajuste de  $n^{\circ}$  de Electrones:** Si es necesario multiplique ambas reacciones por coeficientes tales , que los electrones se igualen.

**7.-** Sumar las semireacciones , simplificando los términos comunes.

**1.-Ajuste la siguiente ecuación en medio ácido:**





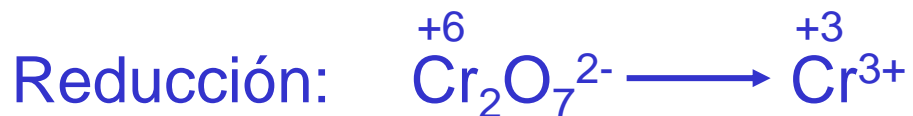
# Balanceo de las ecuaciones redox

¿La oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en solución ácida?

1. Escriba la ecuación no balanceada para la reacción en su forma iónica



2. Separe la ecuación en dos semirreacciones.



3. Balancee los átomos de otra manera que O y H en cada semirreacción.

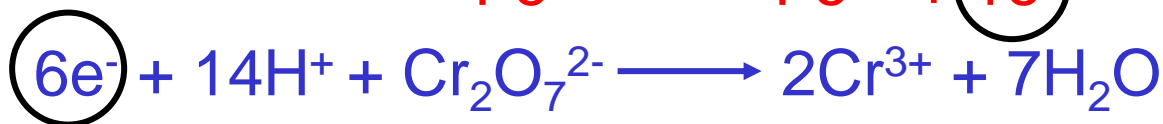
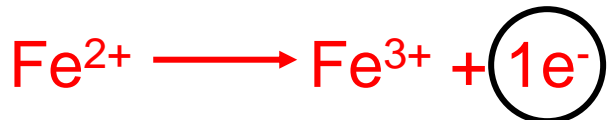


# Balanceo de las ecuaciones redox

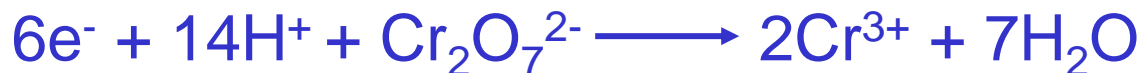
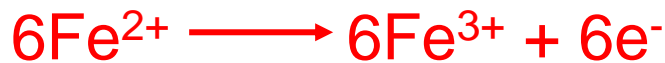
4. Para reacciones en ácido, agregue  $\text{H}_2\text{O}$  para balancear los átomos O y  $\text{H}^+$  para balancear los átomos H.



5. Agregue electrones a un lado de cada semirreacción para balancear las cargas en la semirreacción.



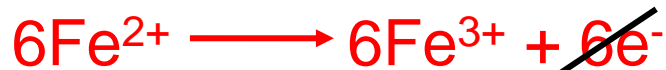
6. Si es necesario, iguale el número de electrones en las dos semirreacciones multiplicando las semirreacciones por los coeficientes apropiados.



## Balanceo de las ecuaciones redox

7. Sume las dos semirreacciones y balancee la última ecuación por inspección. **El número de electrones en ambos lados se debe cancelar.**

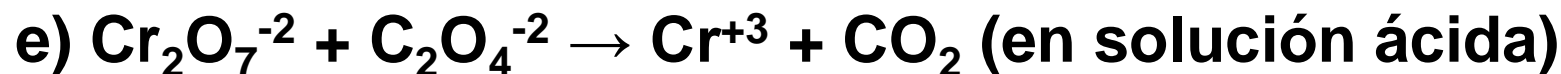
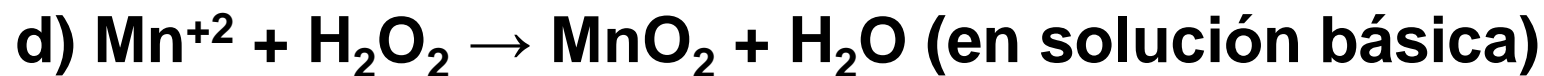
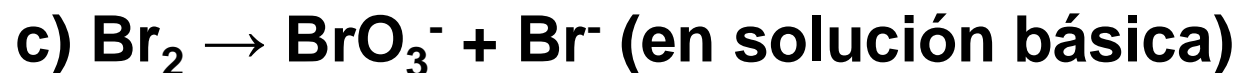
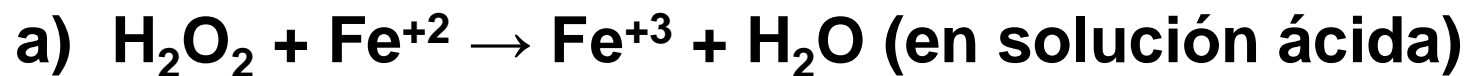
Oxidación :

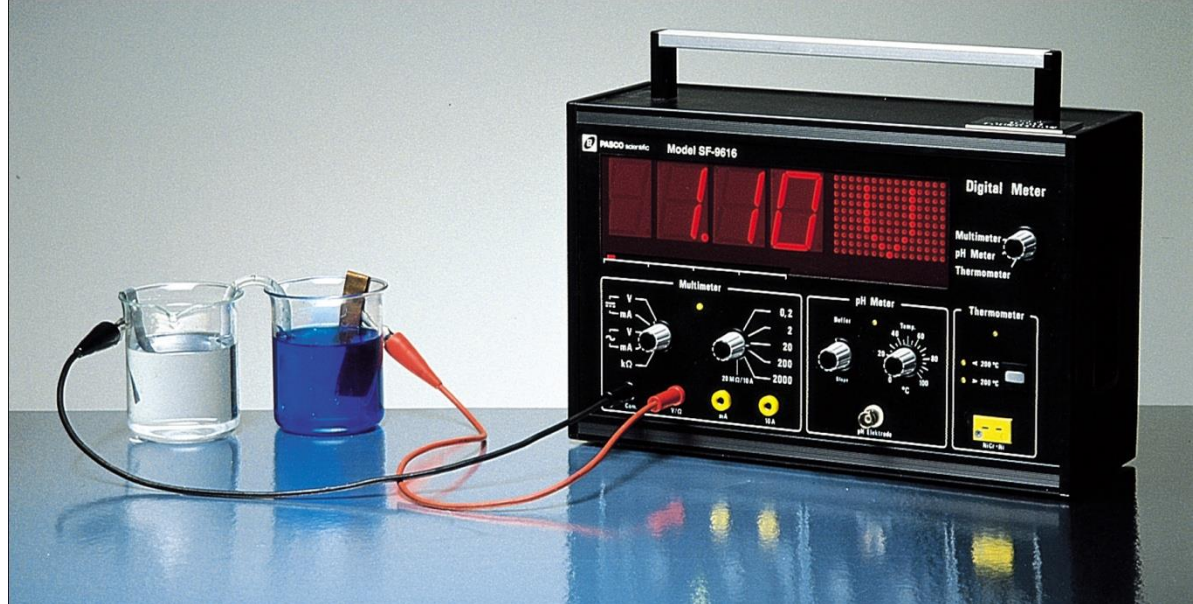
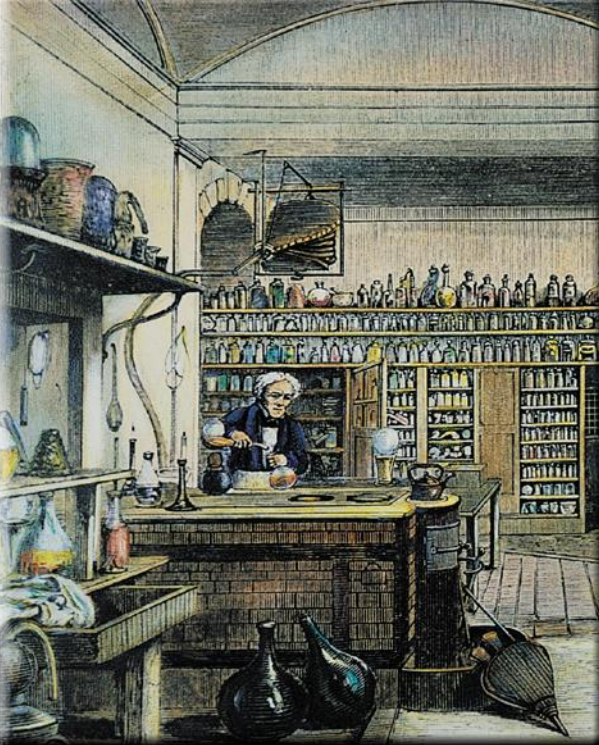


**1.- Ajuste la siguiente ecuación en medio básico:**



**Balancee las siguientes ecuaciones redox considerando el medio en el cual la reacción ocurre.**



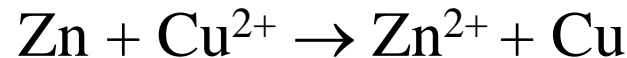
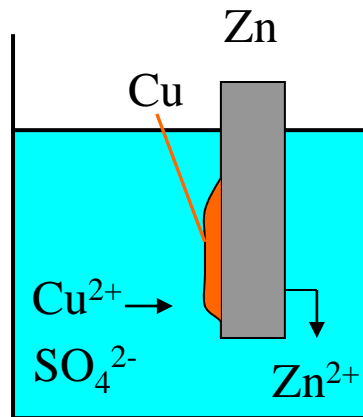


# Electroquímica

## 2

# TERMODINÁMICA DE SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS. PILAS GALVÁNICAS.

**Sistemas electroquímicos:** Aquéllos en los que ocurren reacciones de transferencia de electrones.



Reacción por contacto directo.

Así no es un dispositivo útil para generar corriente eléctrica.

**Pila electroquímica:** Dispositivo en el que se produce una corriente eléctrica (flujo de  $e^-$  a través de un circuito) gracias a una reacción espontánea (**pila galvánica o voltaica**) o en que se utiliza corriente eléctrica para llevar a cabo una reacción química no espontánea (**celda electrolítica**).

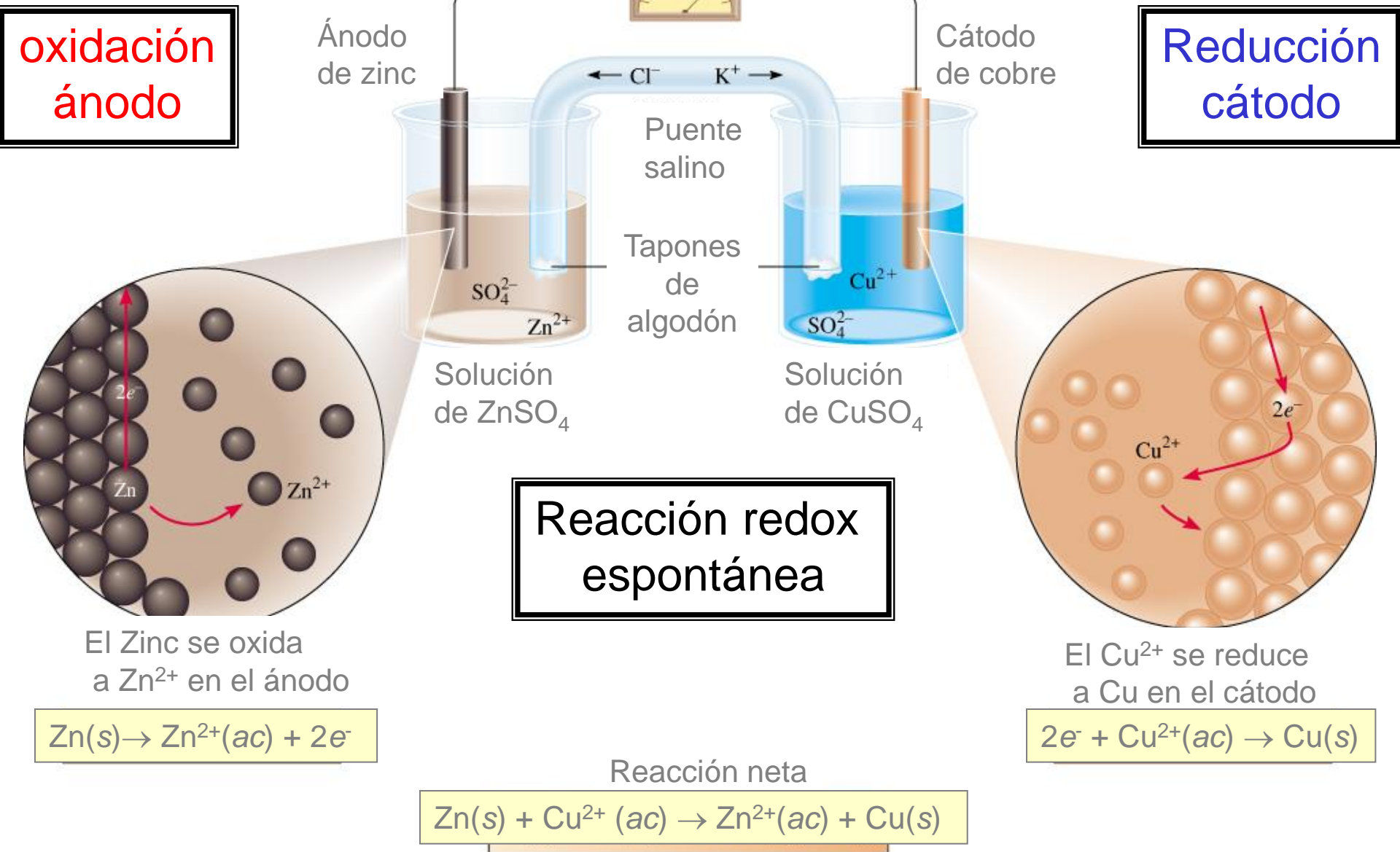
# Celdas electrolíticas y celdas galvánicas

<b>CELAS GALVÁNICAS</b> energía química → energía eléctrica (ESPONTÁNEO) ( $\Delta E^\circ > 0$ )	<b>CELAS ELECTROLÍTICAS</b> energía eléctrica → energía química (NO ESPONTÁNEO) ( $\Delta E^\circ < 0$ )
Se obtiene corriente eléctrica a partir de una reacción redox espontánea  Flujo de electrones desde el <b>ánodo al cátodo</b> . El flujo de electrones genera un potencial eléctrico que puede ser medido experimentalmente.	Se aplica corriente eléctrica externa para forzar una reacción redox no espontánea.  Se utilizan para la descomposición mediante corriente eléctrica de sustancias ionizadas denominadas electrolitos (ácidos, bases, sales). Se le llama <b>electrólisis</b> .





# Celdas electroquímicas



# Celdas electroquímicas

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

- ***voltaje de la celda***
- ***fuerza electromotriz (fem)***
- ***potencial de celda***



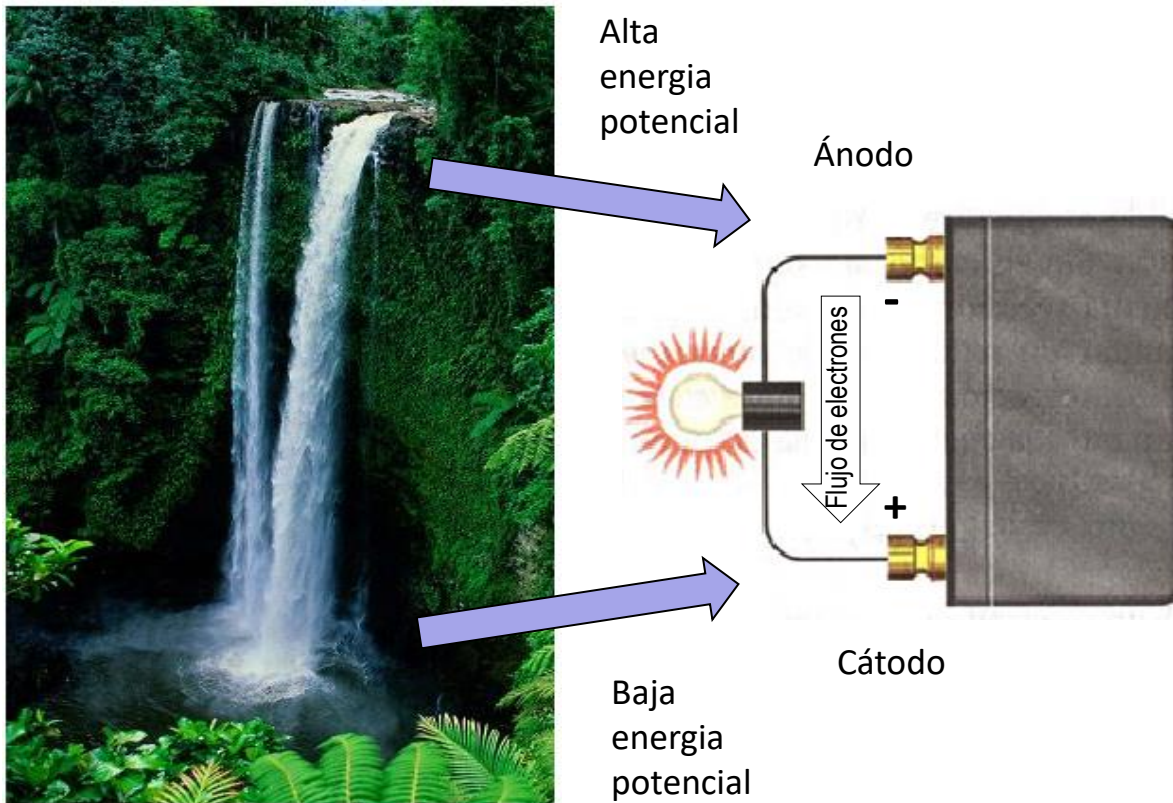
Diagrama de celda



ánodo

cátodo

¿Por qué en una celda voltaica el flujo de electrones es espontáneo desde una semicelda a la otra? desde el ánodo hacia el cátodo



La energía potencial de los electrones es mayor en el ánodo que en el cátodo, por lo cual fluyen espontáneamente del ánodo al cátodo

## Potencial estándar de celda

La diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo (SRR) y el ánodo (SRO) se llama:

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

$$\Delta E^{\circ} \text{ celda} = E^{\circ}(\text{cátodo}) - E^{\circ}(\text{ánodo})$$

( $E^{\circ}_{\text{reducción}}$ )

El potencial estándar de celda ( $\Delta E^{\circ}$ ) es el voltaje asociado con una celda en las condiciones estándar

Condiciones Estándar

Temperatura - 25°C

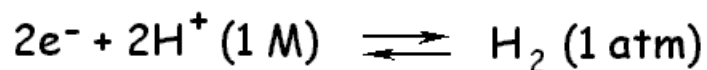
Todas las soluciones – 1,00 M

Todos los gases – 1,00 atm

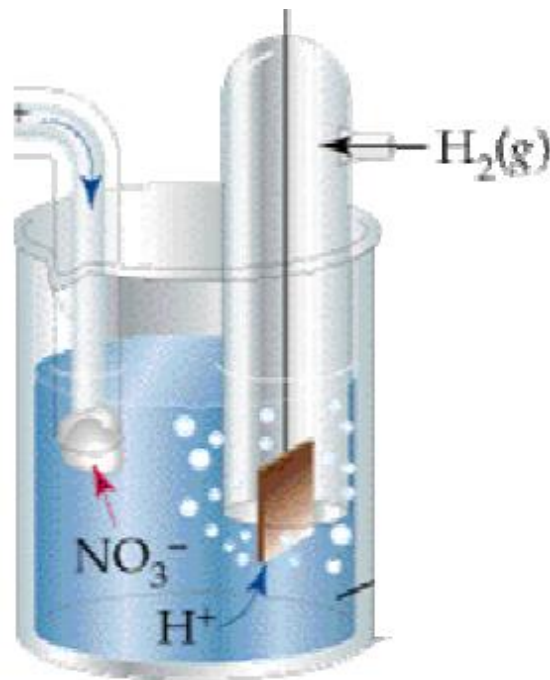
# Potencial de reducción estándar y Electrodo de Hidrógeno

No se puede determinar el potencial de una semireacción en forma absoluta

**Potencial de reducción estándar:** Es el potencial de reducción de una especie química frente al electrodo estándar de Hidrógeno al cual se le asigna arbitrariamente un potencial de electrodo igual a cero.

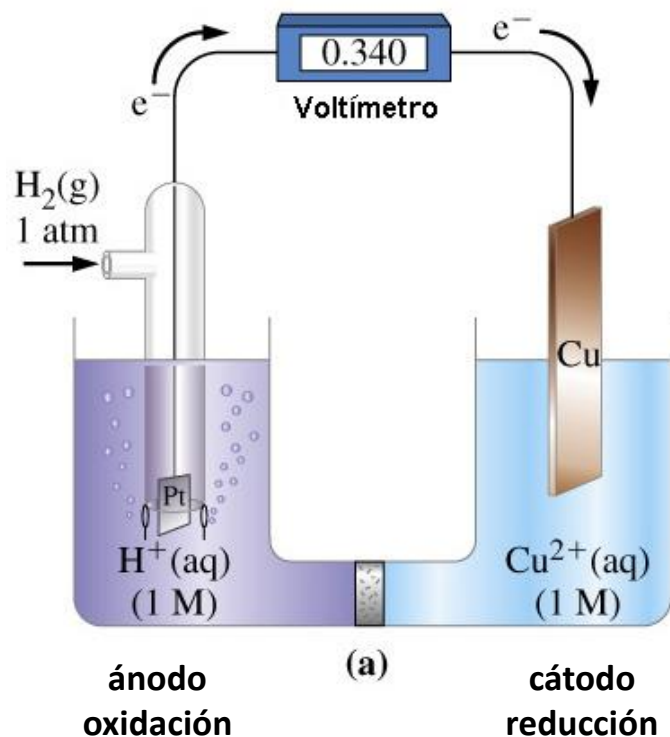


$$E^\circ = 0\text{ Volt}$$

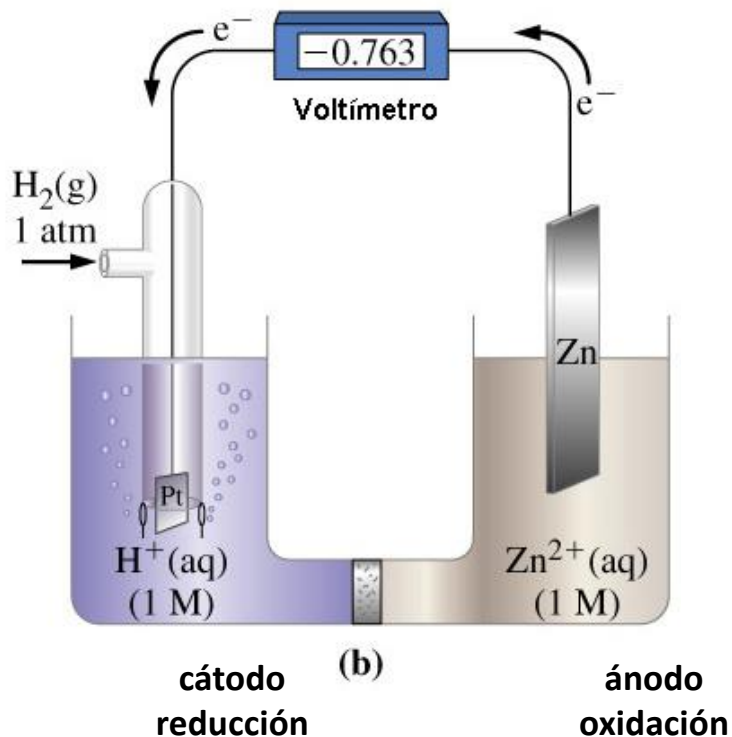


*Se burbujea una corriente de  $H_2$  a 1 atm a través de una disolución de un ácido con una concentración de protones 1 M a la  $T^\circ$  de 298 K.*

La corriente eléctrica fluye desde el ánodo al cátodo y nos indica el sentido de la reacción química



La corriente fluye **desde** el electrodo de hidrógeno (**ánodo**) al Cu metálico (**cátodo**)



flujo **desde** el Zn (**ánodo**) hacia el electrodo de hidrógeno (**cátodo**).

**Esto indica que el zinc tiene mayor tendencia a oxidarse que el cobre.**



# El potencial estándar de electrodo ( $E^\circ$ )

El potencial estándar de electrodo ( $E^\circ$ ) es el voltaje asociado con una reacción de **reducción** en un electrodo en condiciones estándar (1M y gases a 1atm).

POTENCIALES DE REDUCCIÓN a 25°C		
Electrodo	Proceso catódico de reducción	$E^\circ$ (volt)
$\text{Li}^+ \text{Li}$	$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+ \text{K}$	$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,925
$\text{Na}^+ \text{Na}$	$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,662
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,037
$\text{H}^+ \text{H}_2 (\text{Pt})$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0,336
$\text{I}^- \text{I}_2 (\text{Pt})$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	+0,535
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,770
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Br}^- \text{Br}_2 (\text{Pt})$	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	+1,066
$\text{H}^+ \text{O}_2 (\text{Pt})$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+, \text{Cr}^{3+}   \text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,333
$\text{Cl}^- \text{Cl}_2 (\text{Pt})$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{MnO}_4^-, \text{H}^+, \text{Mn}^{2+} \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,507
$\text{F}^- \text{F}_2 (\text{Pt})$	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	+2,865

Min  $E^\circ \Rightarrow$   
mas reductor

$\uparrow E^\circ \Rightarrow \uparrow$  tendencia  
del electrodo a  
reducirse  
 $\therefore \uparrow$  poder oxidante

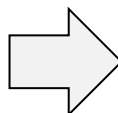
Max  $E^\circ \Rightarrow$   
mas oxidante

# Interpretación y uso de las tablas de potenciales estándar de reducción

Al combinar una pareja de electrodos, el de mayor potencial de reducción actúa como cátodo (semirreacción de reducción), y el de menor potencial como ánodo (semirreacción de oxidación).

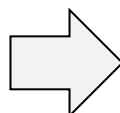
El potencial estándar de la pila es igual al valor de  $E^0$  más positivo menos el valor menos positivo del otro  $E^0$ .

A **mayor** valor de potencial de reducción estándar de un electrodo mayor es la tendencia a reducirse y por tanto mayor es su poder oxidante.



El electrodo  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$  (+1,67 V) es más oxidante que el electrodo  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  (1,33 V).

A **menor** valor de potencial de reducción estándar de un electrodo mayor es la tendencia a oxidarse y por tanto mayor es su poder reductor.



El electrodo  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (-3,05 V) es más reductor que el electrodo  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  (-0,76).



## Voltaje de la celda o pila / Fuerza electromotriz (fem) / Potencial de la celda

**Ejemplo 1:** Calcular el potencial estándar de la celda  **$\text{Zn (s)}/\text{Zn}^{+2}(\text{ac}) // \text{Cu}^{+2}(\text{ac})/\text{Cu(s)}$**

1º - Identificar los electrodos de la celda (semireacciones).

2º - Obtener el **potencial estándar de electrodo** ( $E^0$ ), para cada semireacción.

**Ánodo**  $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$   $E^0 = -0,76 \text{ V}$

**Cátodo**  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$   $E^0 = +0,34 \text{ V}$

$$\Delta E^0_{\text{celda}} = E^0(\text{cátodo}) - E^0(\text{ánodo})$$

$$\Delta E^0_{\text{celda}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

Si  $E_{\text{celda}} > 0$  Reacción espontánea

Si  $E_{\text{celda}} < 0$  Reacción no espontánea

O bien: Es la suma de los potenciales de ambas semireacciones escritas como ocurren.

$\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$   $E^0 = +0,76 \text{ v}$

$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$   $E^0 = +0,34 \text{ v}$

---

$\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{Cu(s)}$   $E^0 = +1,10 \text{ v}$

El potencial o fem de la pila es  $E^0 = +1,10 \text{ v}$

Flujo de electrones: desde el electrodo Zn hacia el de Cu.  $\therefore$  Zn se oxida y Cu se reduce.

Al combinar una pareja de electrodos, el de mayor potencial de reducción actúa como cátodo (semirreacción de reducción), y el de menor potencial como ánodo (semirreacción de oxidación).

El potencial estándar de la pila es igual al valor de  $E^0$  más positivo menos el valor menos positivo del otro  $E^0$ .

## Ejemplo 2: $\text{Zn (s)} / \text{Zn}^{+2}(\text{ac}) // \text{Ag}^{+}(\text{ac}) / \text{Ag(s)}$

Ánodo:  $\text{Zn}^{+2}(\text{ac})/\text{Zn (s)} = -0,76 \text{ v}$

Cátodo:  $\text{Ag}^{+}(\text{ac})/\text{Ag (s)} = +0,80 \text{ v}$

$$\Delta E^0 \text{ celda} = E^0(\text{cátodo}) - E^0(\text{ánodo})$$

$$\Delta E^0 \text{ celda} = 0,8 - (-0,76) = +1,56 \text{ v}$$

O bien:

•Cátodo (+):  $2 \text{Ag}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Ag(s)}$

•Ánodo (-):  $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^{-}$

• 
$$\text{Zn (s)} + 2 \text{Ag}^{+} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2 \text{Ag (s)} \quad E^0 \text{celda} = +1,56 \text{ v}$$

•El potencial o fem de la pila es  $E^0 = +1,56 \text{ V}$

## Ejemplo 3

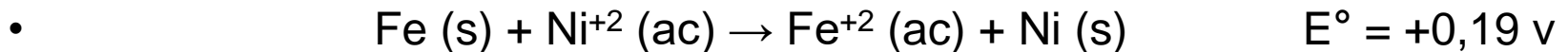
Calcula la fem de la pila formada por níquel y hierro

- $\text{Ni}^{+2} (\text{ac})/\text{Ni} (\text{s}) = -0,25 \text{ v.}$
- $\text{Fe}^{+2} (\text{ac})/\text{Fe} (\text{s}) = -0,44 \text{ v.}$

$$\Delta E^{\circ} \text{ celda} = E^{\circ}(\text{cátodo}) - E^{\circ}(\text{ánodo})$$

$$\Delta E^{\circ} \text{ celda} = -0,25 \text{ v} - (-0,44 \text{ v}) = + 0,19 \text{ v}$$

- Cátodo (+):  $\text{Ni}^{+2}(\text{ac}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$
- Ánodo (-):  $\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{+2}(\text{ac}) + 2\text{e}^{-}$



- El potencial o fem de la pila es  $E^{\circ} = +0,19 \text{ V}$

## Ejemplo 4

¿Reaccionará el cobre metálico con los iones hidrógeno?

- $\text{Cu}^{+2}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) \quad E^{\circ} = +0,34 \text{ v}$
- $2 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) \quad E^{\circ} = 0,00 \text{ v}$
  
- $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{+2}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \quad E^{\circ} = -0,34 \text{ v}$
- $2 \text{H}^{+}(\text{ac}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) \quad E^{\circ} = 0,00 \text{ v}$
  
- $\text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{H}^{+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Cu}^{+2}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad E^{\circ} = -0,34 \text{ V}$
  
- **NO REACCIONARÁ**

## Ejemplo

¿Puede el  $\text{Cl}_2$  oxidar el catión  $\text{Fe(II)}$  a  $\text{Fe(III)}$ ? ¿Y el yodo?

$$E^\circ (\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36\text{V}$$

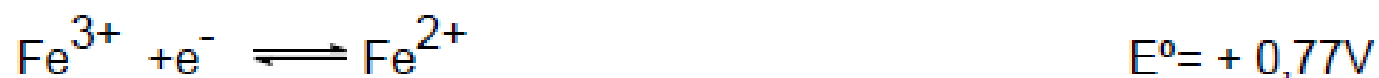
$$E^\circ (\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,54\text{V}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$$

**El cloro gaseoso puede oxidar a  $\text{Fe(II)}$ . Es espontanea la reacción,  $E^\circ_{\text{celda}} = 0,59\text{ V}$**

**El Iodo gaseoso NO puede oxidar el  $\text{Fe (II)}$ , NO es espontanea la reacción,  $E^\circ_{\text{celda}} = -0,23\text{ V}$**

A partir de la siguiente información



¿Qué reacciones son espontáneas?, ¿Cuál es la más espontánea?

- A.  $\text{Li} + \text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{Cr}^{2+}$
- B.  $\text{Ag} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+}$
- C.  $\text{Fe}^{2+} + \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Li}$
- D.  $\text{Ag} + \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Li}$
- E.  $\text{Cr}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{Ag}$

A. + 2,64 V

B. - 0,03 V

C. - 3,82 V

D. - 3,85 V

E. +1,21 V.

Espontáneas A y E.

La más espontánea: A

Dados los potenciales de reducción, puede afirmarse que la siguiente reacción:



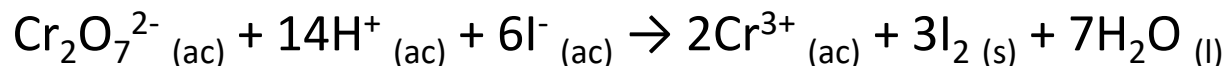
- A. No será espontánea, con potencial -0,82 V
- B. Será espontánea, con potencial 0,82 V
- C. No será espontánea, con potencial -1,34 V
- D. Será espontánea, con potencial 1,34 V
- E. Será espontánea, con potencial -1,34 V

**C**

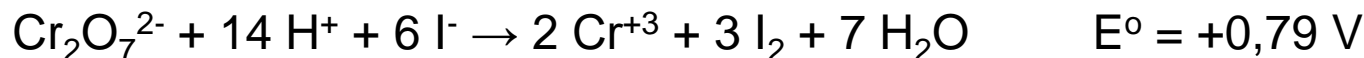
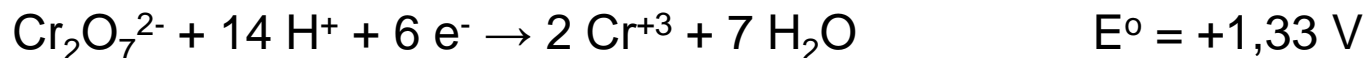


## Ejemplo 6

Calcula la fem estándar de la reacción que se describe. ¿Es espontánea?



O sea: ¿Podrá oxidarse un yoduro a  $\text{I}_2$  mediante el dicromato?



**SÍ PODRÁ OXIDARSE**

- $E^\circ_{\text{celda}}$  es un valor positivo, la reacción es espontánea y por lo tanto la celda voltaica funciona.
- Aunque la media reacción del yoduro en el ánodo se debe multiplicar por 3 (para efecto del balance) el valor de  $E^\circ_{\text{red}}$  no se multiplica por 3.
- El coeficiente estequiométrico de una media reacción no afecta el valor del potencial estándar de reducción, porque es una propiedad física intensiva.

## Comparación entre una celda voltaica y una celda electrolítica

	Celda voltaica			Celda electrolítica	
Oxidación	$A \longrightarrow A^+ + e^-$	Anodo (Negativo)	Oxidación	$B \longrightarrow B^+ + e^-$	Anodo (Positivo)
Reducción	$B^+ + e^- \longrightarrow B$	Cátodo (Positivo)	Reducción	$A^+ + e^- \longrightarrow A$	Cátodo (Negativo)
Total	$A + B^+ \longrightarrow A + B$ $\Delta G < 0$		Total	$A^+ + B \longrightarrow A + B$ $\Delta G > 0$	
	Reacción espontánea La reacción desprende energía			Reacción no espontánea La reacción absorbe energía	
	El sistema (la celda) realiza trabajo sobre los alrededores			Los alrededores (la fuente de energía) realiza trabajo sobre el sistema	

# Termodinamica de redox

Espontaneidad de los procesos redox,  $\Delta G$

**$\Delta G$**

La energía libre de Gibbs mide la espontaneidad de un proceso

**E**

El potencial de un sistema o de un semisistema mide la espontaneidad de una reacción redox


$$\Delta G = -nFE$$

- n: número de electrones intercambiados
- F: constante de Faraday (cantidad de carga eléctrica de un mol de electrones)  
96.500 culombios/mol e<sup>-</sup>

n y F son valores positivos  
∴ potencial positivo



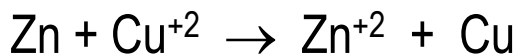
PROCESO  
ESPONTANEO

- $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta \varepsilon > 0$  **Reacción espontánea**
- $\Delta G > 0 \Rightarrow \Delta \varepsilon < 0$  **Reacción no espontánea**  
(la reacción espontánea será la inversa)
- $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta \varepsilon = 0$  **Equilibrio**  
(no se produce energía eléctrica; la pila se ha agotado)

En condiciones estándar:  $\Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ$  (Concentraciones de los iones = 1 M)

Ejemplo: Si el potencial de la pila es positivo entonces el proceso redox es espontáneo.

Así para la pila:



$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ v}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ v}$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = 1,103 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ_{\text{pila}} = - (2 \text{ mol e}^- \times 96485 \text{ C/mol e}^- \times 1,103 \text{ V}) = - 212845,91 \text{ KJ}$$

Espontáneo

La fem de una celda, en donde los reactivos y productos están en condiciones estándar se calcula:

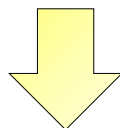
$$\Delta E^{\circ} \text{ celda} = E^{\circ}(\text{cátodo}) - E^{\circ}(\text{ánodo})$$

( $E^{\circ}_{\text{reducción}}$ )

Sin embargo a medida que una celda se descarga, los reactivos de la reacción se consumen y los productos se generan de modo que las concentraciones de las sustancias cambian.

La fem disminuye paulatinamente hasta que  $E^{\circ} = 0$  punto en el cual se dice que la celda de agota. En este punto las concentraciones de los reactivos y los productos dejan de cambiar, están en equilibrio.

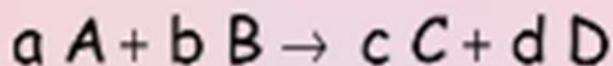
La fem de la celda depende de las concentraciones de los reactivos y de los productos de la reacción de la celda. La fem que se genera en condiciones no estándar se calcula mediante la ecuación de Nernst



La **ecuación de Nernst** se utiliza para calcular el potencial de reducción de un electrodo **FUERA DE LAS CONDICIONES ESTÁNDAR** (que son: 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C).

## Ecuación de Nerst I

Cuando las condiciones no son standard, el potencial real de la pila viene dado por la ecuación de Nerst:

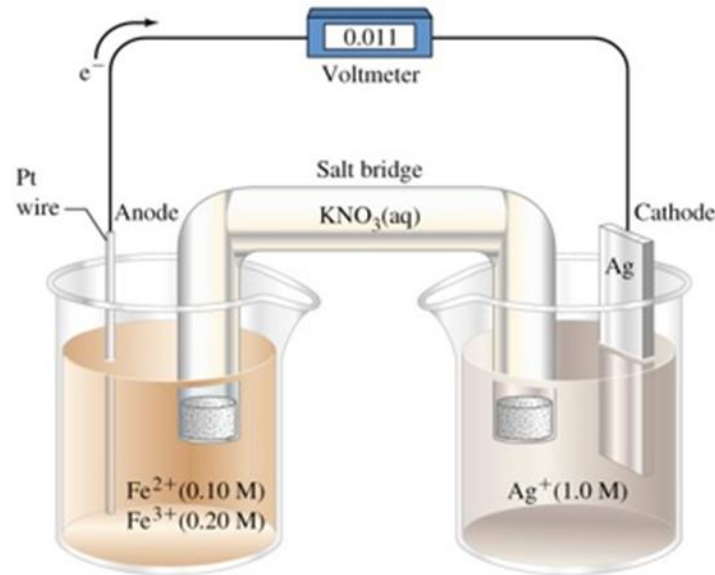


$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.059}{n} \log k$$

$$k = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \Rightarrow \text{solo de las sustancias iónicas}$$

## EJEMPLO

¿Cuál es el valor de  $E_{\text{pila}}$  para la célula voltaica mostrada a continuación?

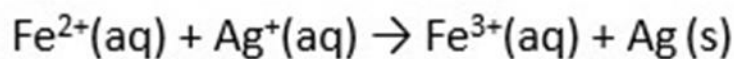


Teniendo en cuenta que los potenciales estándar de los pares redox involucrados son:

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V y } E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$



$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V y } E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$



Por tanto:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{pila}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{pila}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Ag}^+]}$$

$$E_{\text{pila}} = 0.030 \text{ V} - 0.018 \text{ V} = 0.012 \text{ V}$$

# Potencial de una celda. Ecuación de Nernst

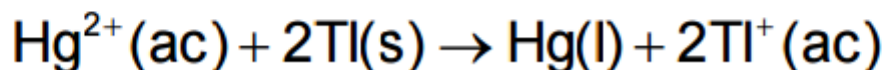
Ejemplo: a) Calcula el potencial estándar de la pila



A 25°C sabiendo que los potenciales estándar de reducción de cada electrodo son:



b) Calcula la fuerza electromotriz de la pila si las concentraciones de  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Ti}^+$  son 0.15 y 0.93 M respectivamente



$$\Delta E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo})$$

$$\Delta E^\circ_{\text{celda}} = 0,86 \text{ v} - (-0,34\text{v}) = + 1,20 \text{ v}$$

$$E = 1.20 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.93^2}{0.15} = 1.18\text{V}$$

# Termodinámica de las reacciones redox

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

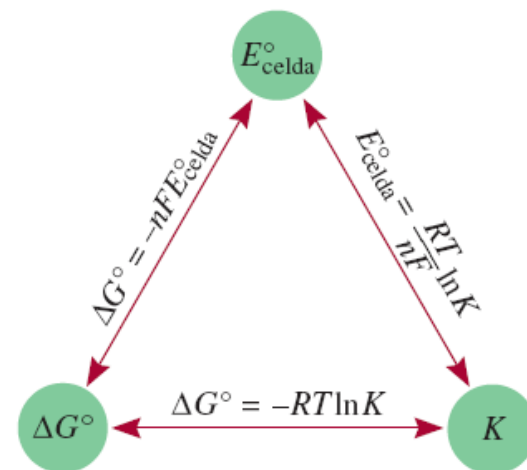
$E_{\text{celda}}^{\circ}$  es positivo , la reacción es espontanea

$E_{\text{celda}}^{\circ}$  es negativo, la reacción es no espontanea

$\Delta G^{\circ}$	$K$	$E_{\text{celda}}^{\circ}$	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.

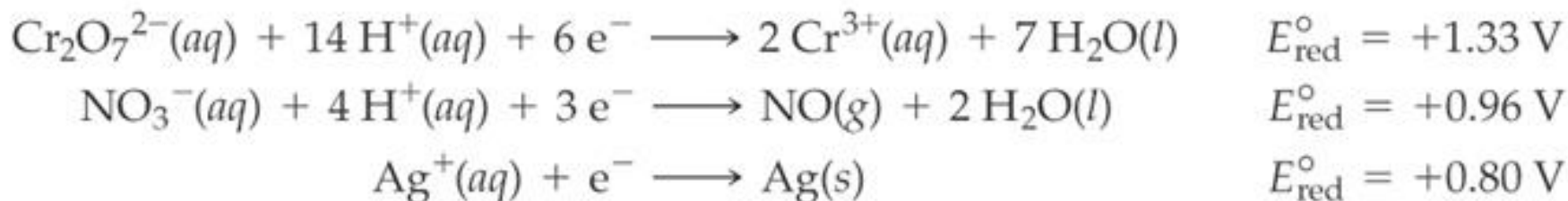
$$E_{\text{celda}}^{\circ} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K$$

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

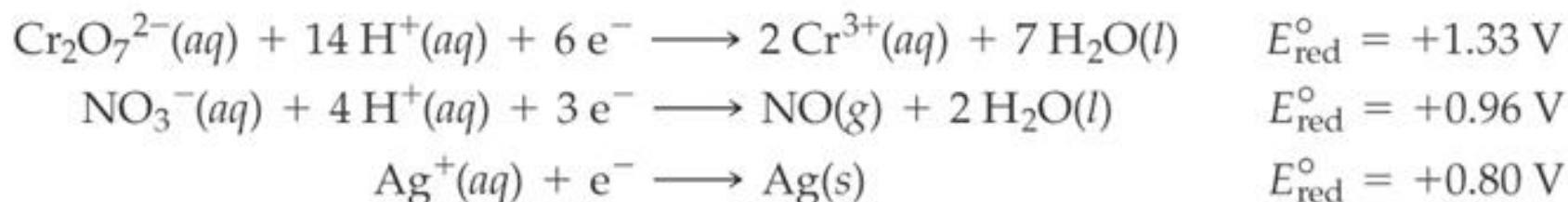


# Ejercicios

1. Usando los valores de potenciales de reducción. Cual es el agente oxidante más fuerte:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .



1. Usando los valores de potenciales de reducción. Cual es el agente oxidante más fuerte:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .



R. El agente oxidante más fuerte es el potencial más positivo. En éste caso  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

El agente reductor más fuerte es el más negativo y se toma la especie al otro lado de la ecuación. En éste caso sería  $\text{Ag}(\text{s})$ .

2. A partir de los siguientes potenciales de reducción:

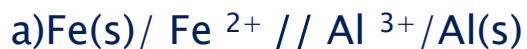
$$E^\circ \text{ Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,440 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{ Al}^{3+}/\text{Al} = -1,676 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{ Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,125 \text{ V}$$

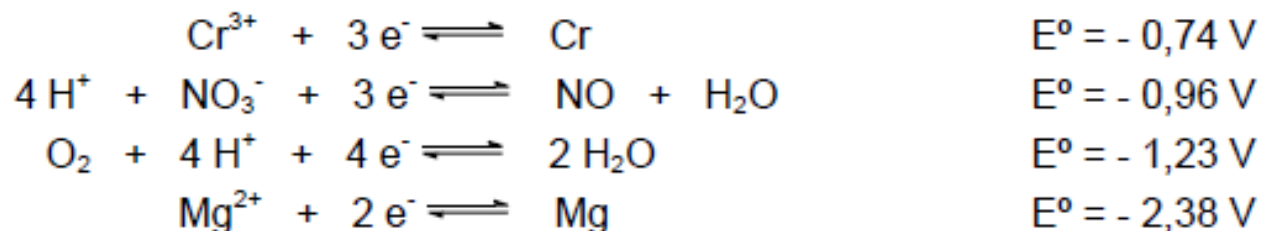
$$E^\circ \text{ Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0,137 \text{ V}$$

¿El proceso espontáneo será?

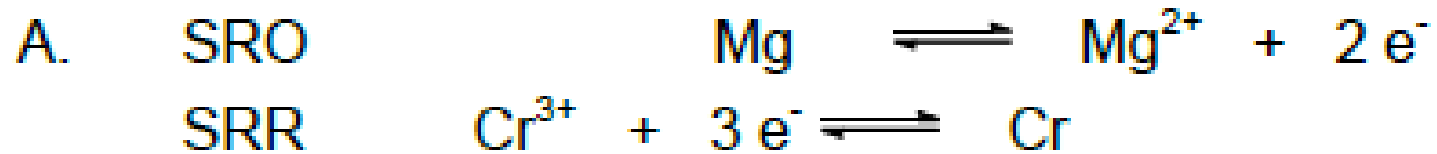


A partir de las siguientes SR elija la mejor pila y con ella haga un esquema de la pila indicando:

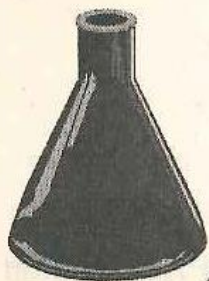
- A. Semi-reacción de oxidación y de reducción
- B. Especie que se oxida y especie que se reduce
- C. Agente oxidante y agente reductor
- D. Ánodo y cátodo
- E. Dirección del flujo de electrones
- F. Dirección del flujo de iones en cada semi-celda





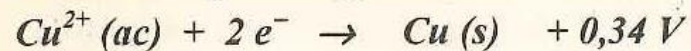


- B. Se oxida Mg y se reduce  $\text{Cr}^{3+}$
- C. Agente Oxidante:  $\text{Cr}^{3+}$       Agente reductor: Mg
- D. Ánodo: Mg      Cátodo: Cr
- E. Ánodo a cátodo
- F. Aniones al ánodo y cationes al cátodo



**Ejemplo 12.8.**

**Dados los siguientes potenciales estándar a  $\text{pH} = 0$ :**

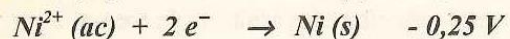
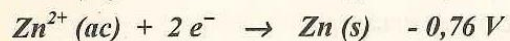
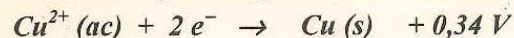


a. ¿Cuál es el potencial estándar de  $2 \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 4 e^{-}$

b. ¿Cuál es el oxidante más fuerte?

c. ¿Cuál es el reductor más fuerte?

Dados los siguientes potenciales estándar a  $pH = 0$ :



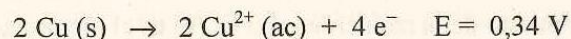
a. ¿Cuál es el potencial estándar de  $2 Cu(s) \rightarrow 2 Cu^{2+}(ac) + 4e^{-}$

b. ¿Cuál es el oxidante más fuerte?

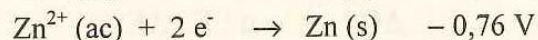
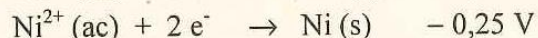
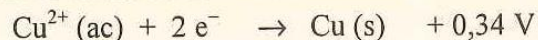
c. ¿Cuál es el reductor más fuerte?

**Solución:**

- a. La semi-reacción corresponde a  $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(ac) + 2e^{-} \quad / \cdot 2$   
en consecuencia, no cambia el signo del potencial según lo indicado en 2, y éste no se verá alterado al multiplicar por 2 según lo indicado en 7. Esto es:



- b. Ordenando los potenciales en forma decreciente se tiene:

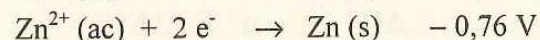
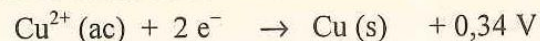


en consecuencia, el oxidante más fuerte es  $Cu^{2+}(ac)$  según lo señalado en 3.

- c. De acuerdo al ordenamiento anterior sería Zn(s) según 4.

4. Mientras más negativo sea el valor de  $E^0$ , mayor será el poder reductor (mayor tendencia a ser oxidado) del ion o compuesto de la derecha. Según la tabla, Li(s) sería el mejor agente reductor. De 3 y 4 se desprende que si  $F_2(g)$  es el agente oxidante más fuerte,  $F^{-}$  será el agente reductor más débil y si Li(s) es el reductor más fuerte,  $Li^{+}$  será el agente oxidante más débil.

b. Ordenando los potenciales en forma decreciente se tiene:



en consecuencia, el oxidante más fuerte es  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$  según lo señalado en 3.

c. De acuerdo al ordenamiento anterior sería  $\text{Zn}(\text{s})$  según 4.

4. Mientras más negativo sea el valor de  $E^0$ , mayor será el poder reductor (mayor tendencia a ser oxidado) del ion o compuesto de la derecha. Según la tabla,  $\text{Li}(\text{s})$  sería el mejor agente reductor. De 3 y 4 se desprende que si  $\text{F}_2(\text{g})$  es el agente oxidante más fuerte,  $\text{F}^{-}$  será el agente reductor más débil y si  $\text{Li}(\text{s})$  es el reductor más fuerte,  $\text{Li}^{+}$  será el agente oxidante más débil.