

Electroquímica

Reacciones óxido-reducción

Son aquellas en las que se produce una transferencia de electrones.



Semi-reacción de oxidación

Cu⁰ pierde electrones: se oxida



Semi-reacción de reducción

Ag⁺ gana electrones: se reduce

Número de oxidación

El número de oxidación es un número entero que representa el número de electrones que un átomo pone en juego cuando forma un compuesto determinado.

1. Los elementos libres (sin combinar) tienen un número de oxidación igual a cero.



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



3. El número de oxidación del oxígeno es por lo general **-2**. En peróxidos como el H_2O_2 y O_2 es **-1**.

4. El número de oxidación del hidrógeno es generalmente **+1** (excepto en hidruros metálicos en los que el número de oxidación es **-1**)
5. Los metales del grupo IA presentan número de oxidación **+1**, los metales del IIA **+2** y el del F (flúor) es siempre **-1**.
6. La suma de los números de oxidación de todos los átomos en una molécula o en un ión molecular es igual a la carga de la molécula o del ión.



¿Cuáles son los números de oxidación de todos los átomos en el $(\text{HCO}_3)^{-1}$?



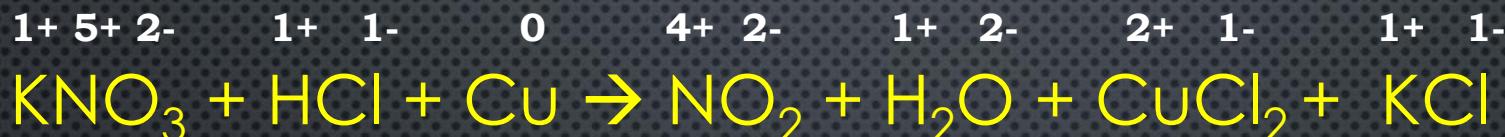
$$\text{O} = \mathbf{-2} \quad \text{H} = \mathbf{+1}$$

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

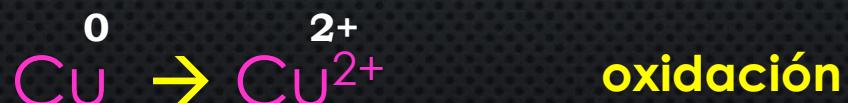
$$\text{C} = \mathbf{+4}$$

Balance de reacciones redox

- Identificar el elemento que se oxida y el que se reduce



- Separar la ecuación en dos semi-reacciones en forma iónica.



3. Balancear la masa de todos los elementos que no sean ni oxígeno ni hidrógeno en las dos semi-reacciones.



4. Se agrega H_2O para balancear los átomos de O y luego se agrega H^+ para balancear los átomos de H.



- 5. Agregar electrones en el lado apropiado de cada una de las semi-reacciones para balancear las cargas.**



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



- 7. Sumar las dos semi-reacciones y eliminar lo que sea posible. El número de electrones en ambas partes debe cancelarse.**



Para reacciones en solución básica, agregar OH^- en ambos lados de la ecuación por cada H^+ que aparezca en la ecuación.

- 8. Verificar que el número de átomos y las cargas estén balanceadas. Completar con iones que están presentes, si se los hubiesen dado.**



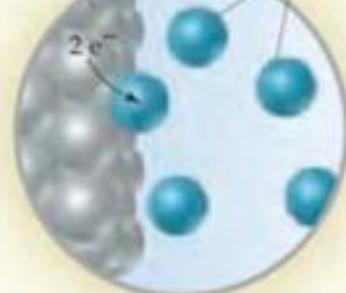
REACCIÓN ESPONTÁNEA DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Un punto de vista a nivel atómico de la forma en que los electrones se transfieren en una reacción de oxidación-reducción espontánea.



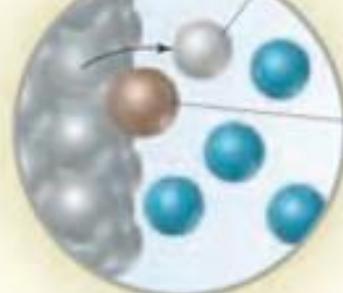
Átomos en la tira de zinc

iones Cu^{2+} en la disolución



Ion Zn^{2+}

Átomo de Cu



Se coloca una tira de zinc en una disolución de sulfato de cobre (II). Un ion Cu^{2+} entra en contacto con la superficie de la tira de Zn y gana dos electrones de un átomo de Zn; el Cu^{2+} se reduce y el átomo de Zn se oxida.

A medida que la reacción avanza, el zinc se disuelve, el color azul debido al $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ se desvanece y el cobre metálico (el material oscuro en la tira de zinc y en el fondo del vaso de precipitado) se deposita.

Los electrones se transfieren del zinc al ion Cu^{2+} formando iones Zn^{2+} y Cu(s) . El ion Zn^{2+} incoloro resultante entra en la disolución, y el átomo de Cu permanece depositado en la tira de zinc.

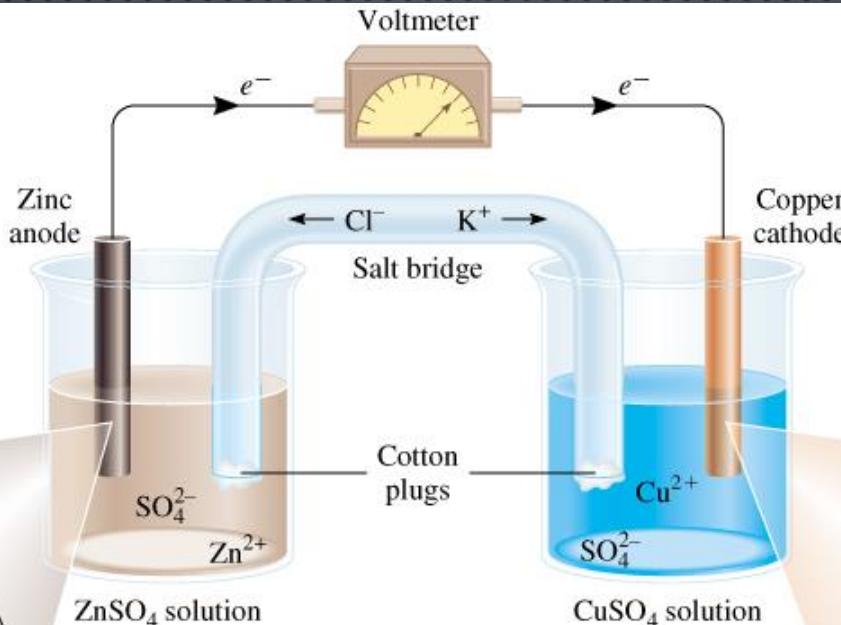
Celdas galvánicas

<http://www.kentchemistry.com/moviesfiles/Units/Redox/VoltaicCellEMF.htm>

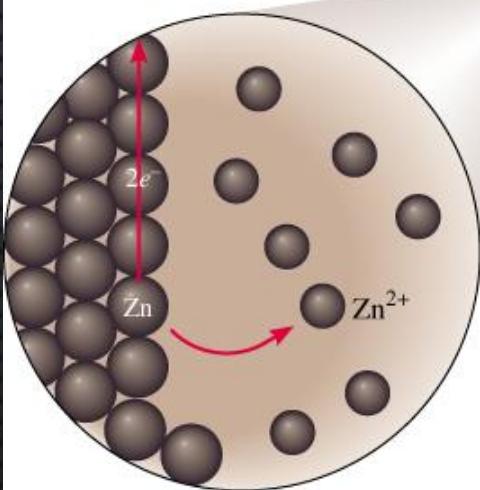
<https://teachchemistry.org/classroom-resources/voltaic-cells>

Ánodo
oxidación

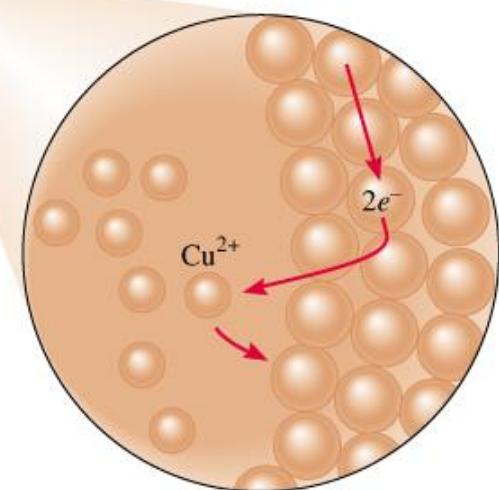
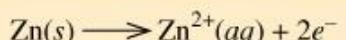
Cátodo
reducción



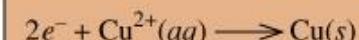
Reacción
redox espontánea



Zn is oxidized
to Zn²⁺ at anode.



Cu²⁺ is reduced
to Cu at cathode.



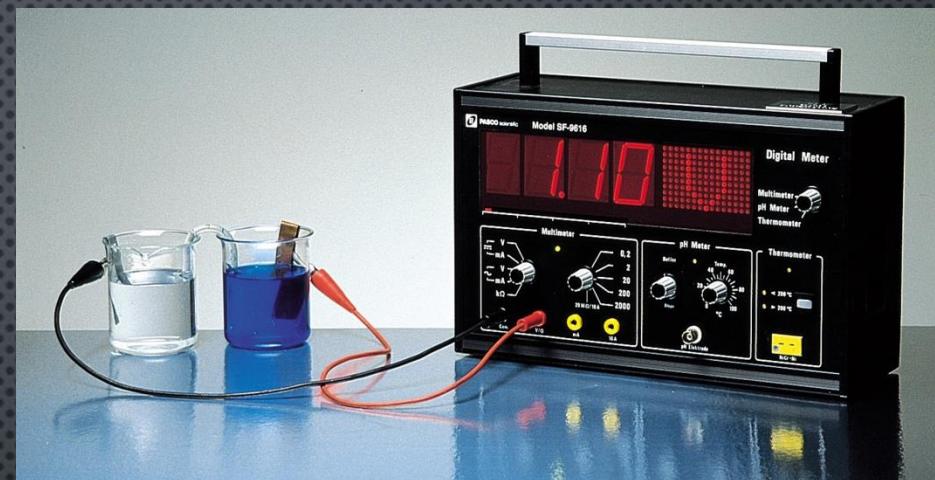
Net reaction



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



Diagramas de celdas



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



Ánodo

Cátodo

La diferencia de energía potencial entre dos electrodos de una celda se mide en Volt (V) y es la diferencia de potencial necesaria para impartir una energía de 1J a una carga de 1 C (coulomb)

$$1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$$

Si todos los reactivos están en condiciones estándar, los potenciales de las semiceldas se llaman **potencial estándar de oxidación** y **potencial estándar de reducción**. La suma de estos potenciales es el **potencial estándar de celda** o fem estándar.

$$E^0_c = E^0_{ox} + E^0_{red}$$

$$E_{ox} = E_{ánodo} = - E^0_{red}$$

Potencial de celda según IUPAC

Utiliza solo potenciales de reducción

$E_{cátodo}$ = potencial de reducción en el cátodo

$E_{ánodo}$ = potencial de reducción en el ánodo

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

Potencial normal de reducción de electrodo

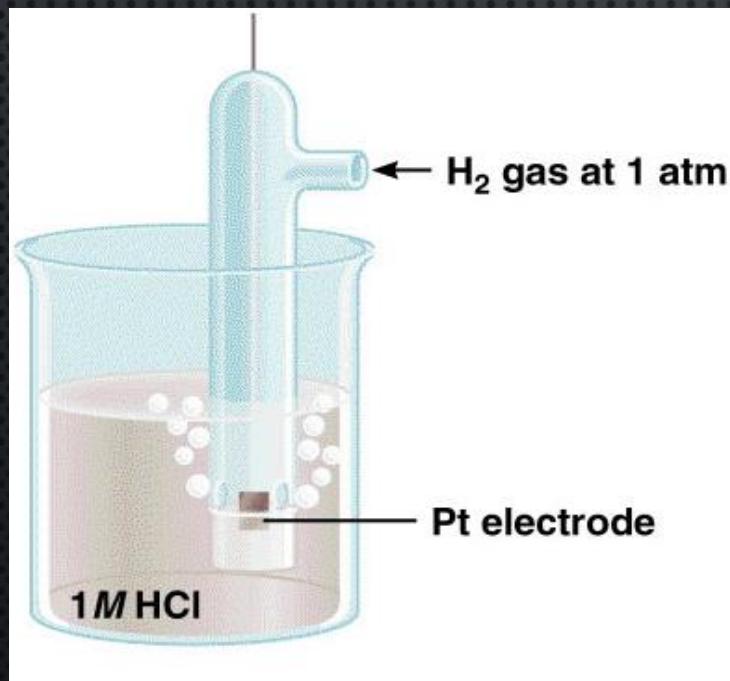
$$E^0_{\text{ox}} / \text{red}$$

El potencial estándar de reducción (E^0) es el voltaje asociado a una reacción de reducción en un electrodo cuando la concentración de todos los solutos es **1 M** y todos los gases están a **1 atm** (un potencial para cada semicelda)

Potencial normal o estándar de reducción

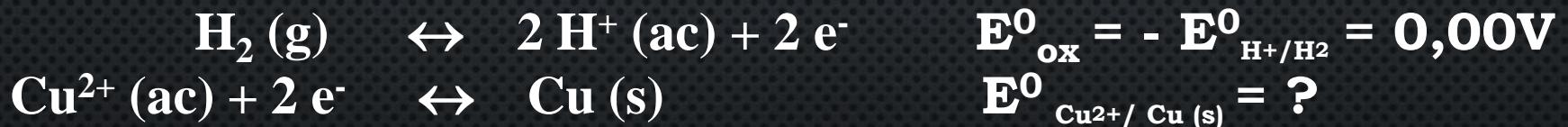
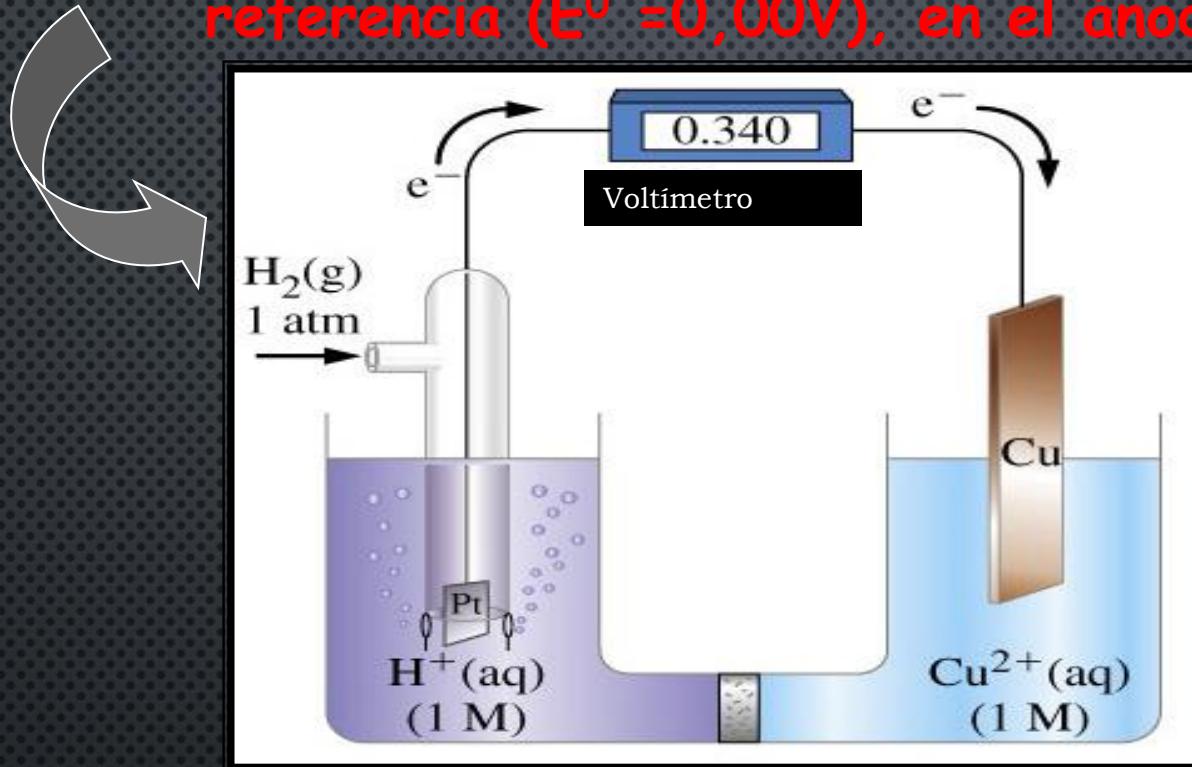
Se arma una celda conectando como cátodo el electrodo cuyo potencial estándar se quiere conocer y como ánodo, uno de referencia que por convención tiene potencial cero a cualquier temperatura. Los reactivos tienen todas las condiciones estándar (1M ó 1 atm).

Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)



$$E^{\circ}_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$$

Electrodo estándar de hidrógeno como electrodo de referencia ($E^{\circ} = 0,00V$), en el ánodo



$$E_c^{\circ} = 0,34 = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})}^{\circ} - 0 \text{ V} = E_0 \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})$$

TABLE 19.1 Standard Reduction Potentials at 25°C*

Half-Reaction	E° (V)
$\text{F}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+2.87
$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	+1.82
$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$	+1.61
$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Au}^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow \text{Au}(s)$	+1.50
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	+1.07
$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \rightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$2\text{Hg}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$	+0.92
$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}(l)$	+0.85
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s)$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	+0.77
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+0.68
$\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$	+0.59
$\text{I}_2(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+0.53
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+0.40
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$	+0.34
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+0.22
$\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{Cu}^{2+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Cu}^+(aq)$	+0.15
$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+0.13
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g)$	0.00
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13
$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sn}(s)$	-0.14
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(s)$	-0.25
$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Co}(s)$	-0.28
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	-0.31
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(s)$	-0.44
$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow \text{Cr}(s)$	-0.74
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0.83
$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow \text{Al}(s)$	-1.66
$\text{Be}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Be}(s)$	-1.85
$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37
$\text{Na}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Na}(s)$	-2.71
$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ca}(s)$	-2.87
$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sr}(s)$	-2.89
$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ba}(s)$	-2.90
$\text{K}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{K}(s)$	-2.93
$\text{Li}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Li}(s)$	-3.05

Increasing strength as reducing agent

- El valor de E° para cada semireacción aparece en la tabla
- Cuanto más positivo sea E° , 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 estequiométricos de una semireacción no altera el valor de E°



¿Cuál es la fem estándar de una célula electroquímica hecha de un electrodo Cd en 1.0 M de Cd (NO₃)₂ solución y un electrodo Cr en 1.0 M de Cr (NO₃)₃ solución?



$$E_{celda}^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ánodo}^0$$

$$E_{celda}^0 = -0.40 - (-0.74)$$

$$E_{celda}^0 = 0.34 \text{ V}$$

Espontaneidad de reacciones Redox

$\Delta G = -nFE_{\text{cell}}$ n = número de moles de electrones en la reacción

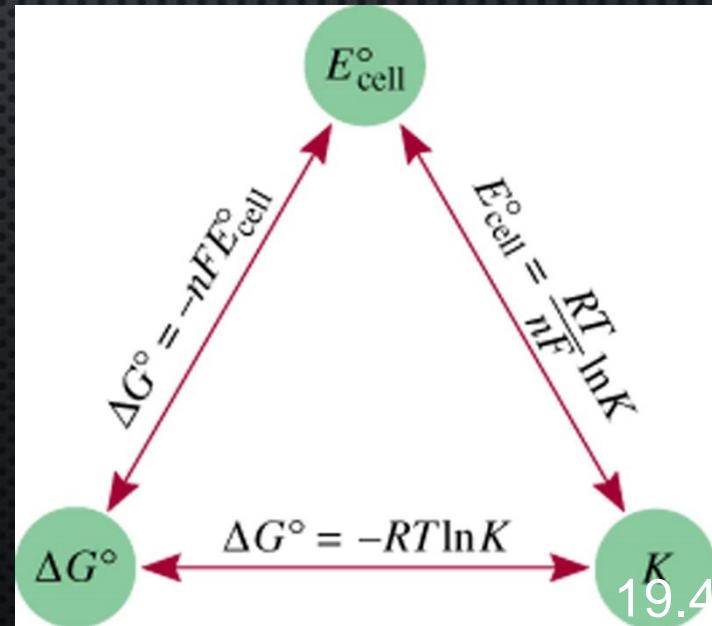
$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ} \quad F = 96,500 \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \text{mol}} = 96,500 \text{ C/mol}$$

$$\boxed{\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^{\circ}}$$

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

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$

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



Es spontaneidad de reacciones Redox

TABLE 19.2

Relationships Among ΔG° , K , and E_{cell}°

ΔG°	K	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.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$



¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción siguiente a 25°C? $\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Ag}(s) \rightleftharpoons \text{Fe}(s) + 2\text{Ag}^+(\text{ac})$

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



$$E^0 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$$

$$E^0 = -0.44 - (0.80)$$

$$E^0 = -1.24 \text{ V}$$

$$K = \exp \left[\frac{E_{\text{celda}}^0 \times n}{0.0257 \text{ V}} \right] = \exp \left[\frac{-1.24 \text{ V} \times 2}{0.0257 \text{ V}} \right]$$

$$K = 1.23 \times 10^{-42}$$

Efecto de la concentración sobre la FEM de la celda

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad \Delta G = -nFE \quad \Delta G^0 = -nFE^0$$

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

Ecuación de Nernst

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

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 25 °C si $[Fe^{2+}] = 0.60\ M$ y $[Cd^{2+}] = 0.010\ M$?



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

Reducción: $2e^- + Fe^{2+} \longrightarrow Fe$ $n = 2$

$$E^0 = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 - E_{Cd^{2+}/Cd}^0$$

$$E^0 = -0.44 - (-0.40)$$

$$E^0 = -0.04\ V$$

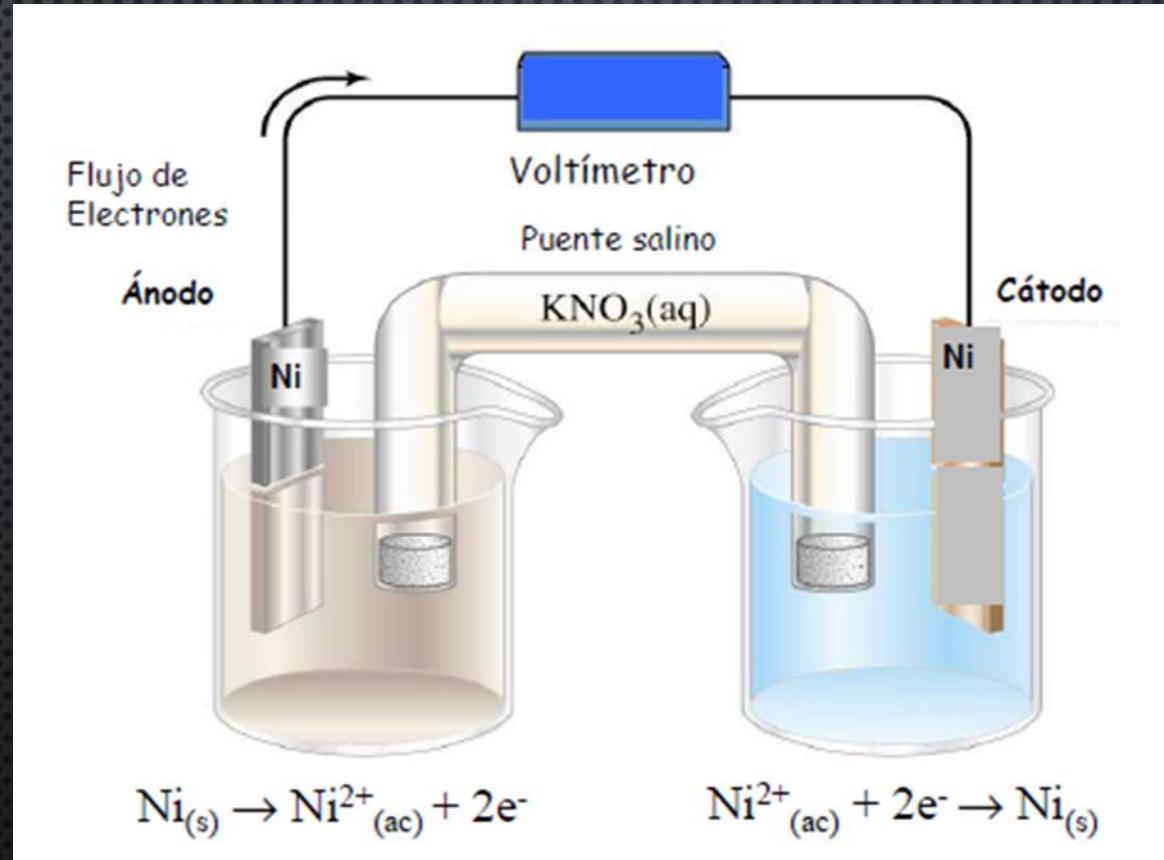
$$E = E^0 - \frac{0.0257\ V}{n} \ln Q$$

$$E = -0.04\ V - \frac{0.0257\ V}{2} \ln \frac{0.010}{0.60}$$

$$E = 0.013$$

$E > 0$ Espontáneo

Celdas de concentración



Oxidación

Reducción



¿Cuál es el potencial de la celda de concentración construida con dos electrodos de níquel, cuyas soluciones de Ni²⁺ tienen las siguientes concentraciones: [Ni²⁺] = 0.10 M y [Ni²⁺] = 1.0 M?

Oxidación:



Reducción:



$$E^0 = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$$

$$E^0 = -0.25 - (-0.25)$$

$$E^0 = 0.00 \text{ V}$$

$$n = 2$$

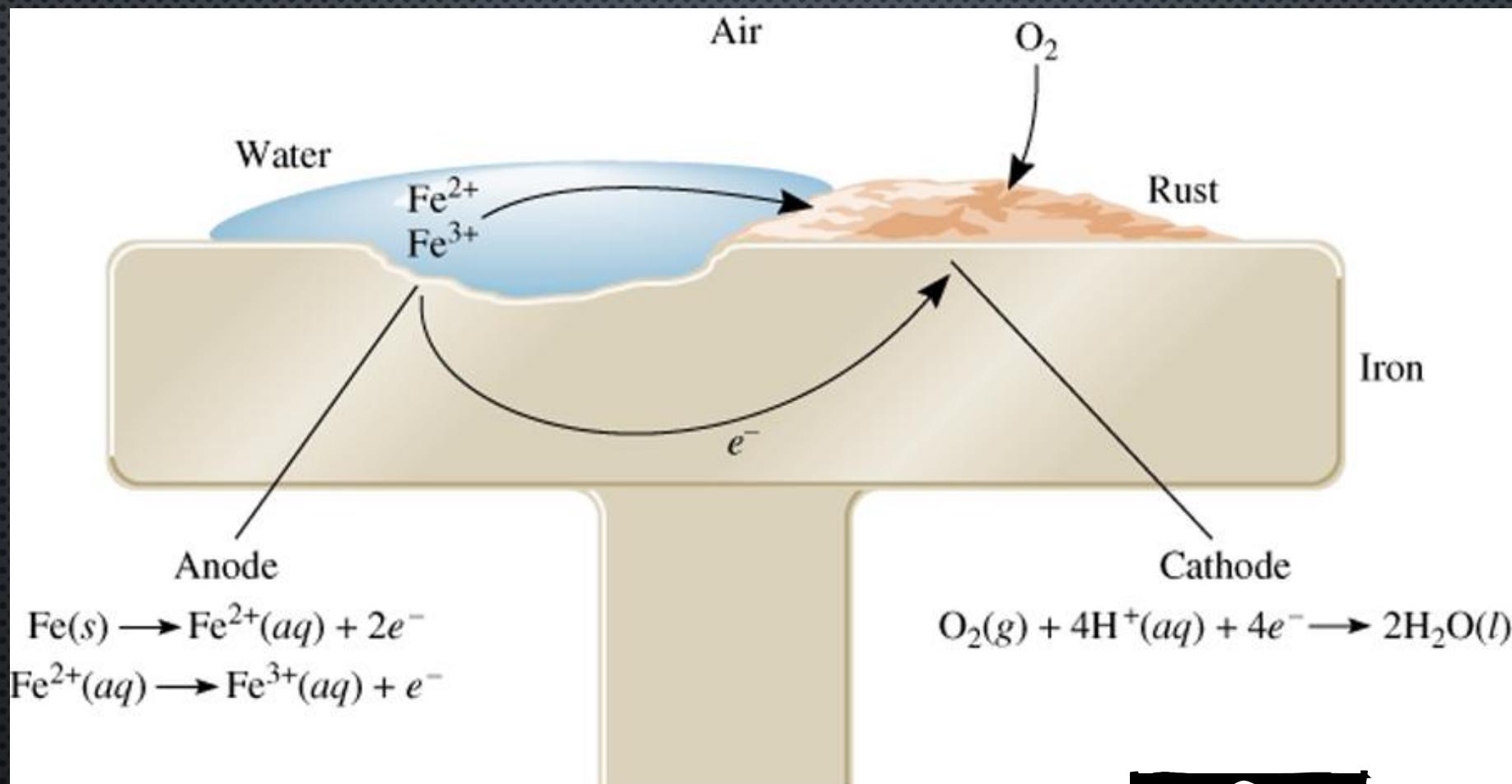
$$E = E^0 - \frac{0.59 \text{ V}}{n} \log Q$$

$$E = 0.00 \text{ V} - \frac{0.59 \text{ V}}{2} \log \frac{0.10}{1.0}$$

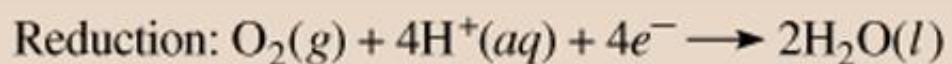
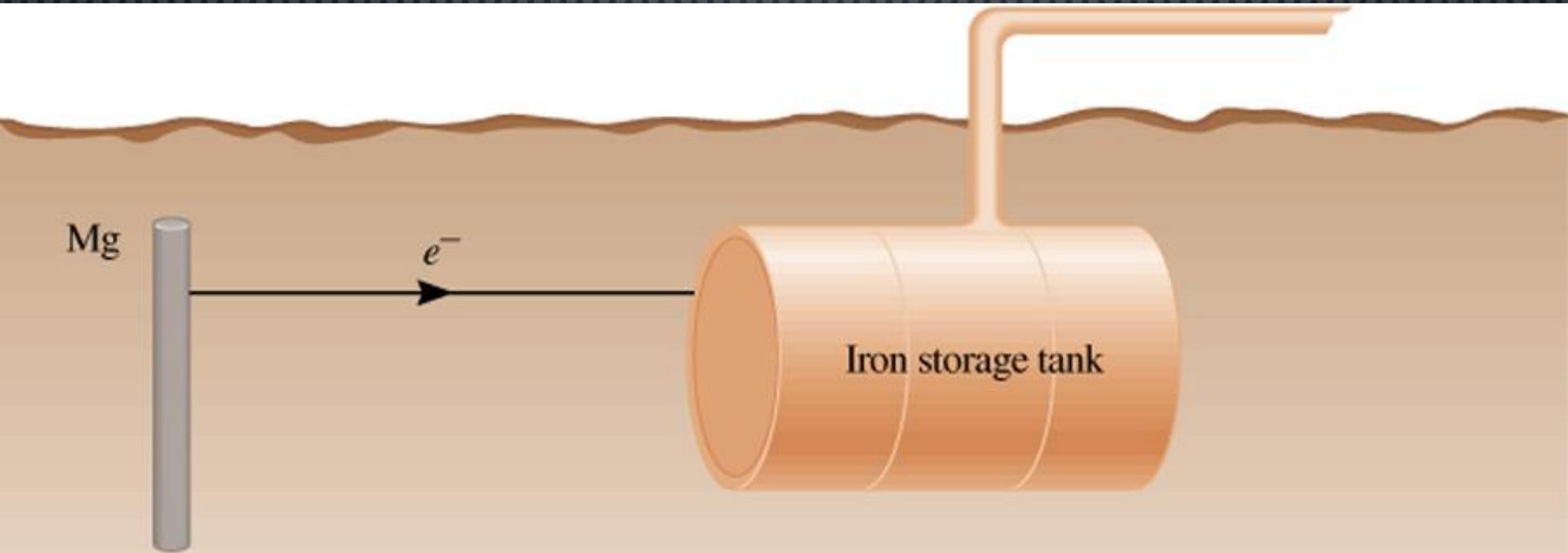
$$E = + 0.295 \text{ V}$$

$E > 0$ Espontáneo

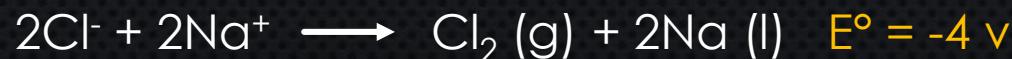
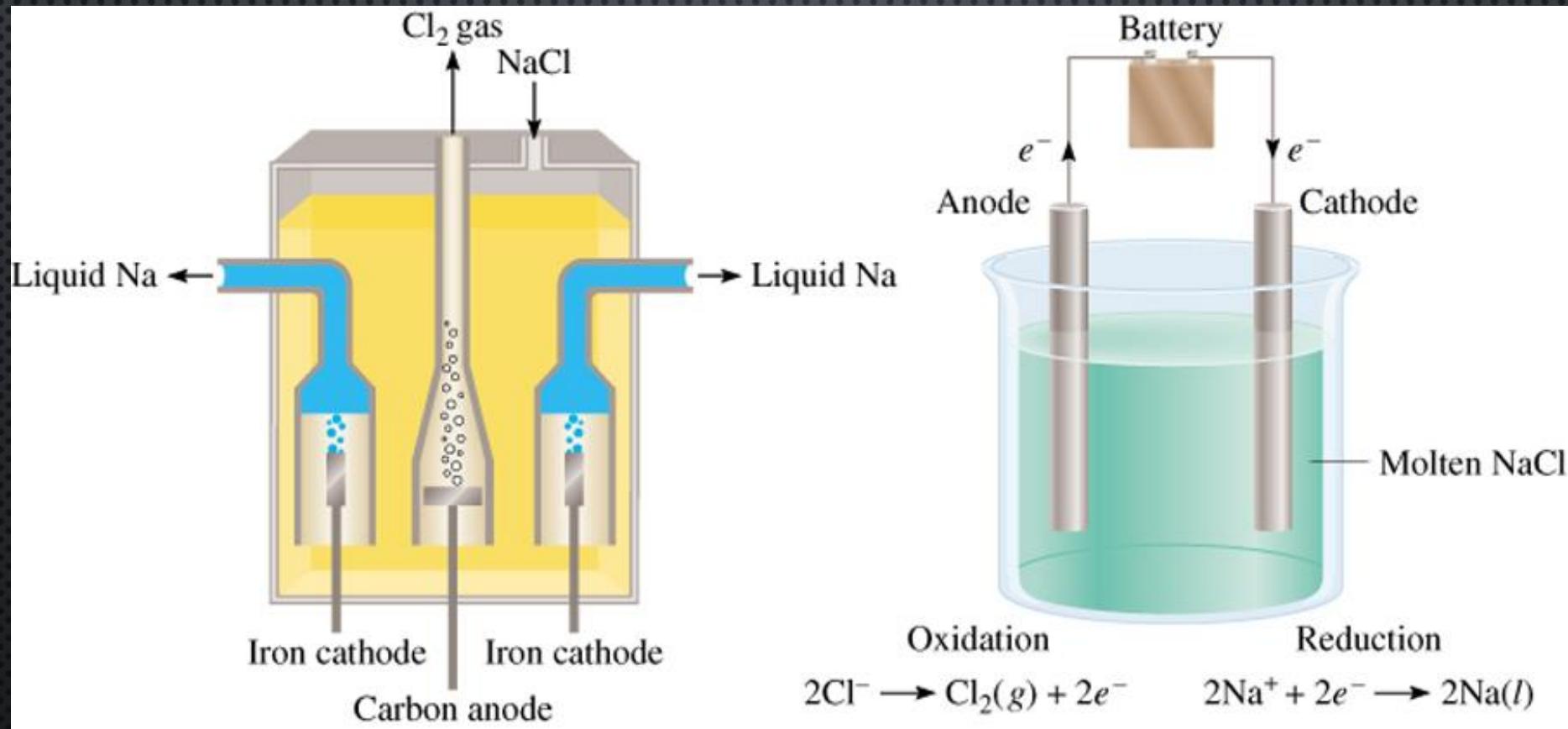
Corrosión



La protección catódica de un tanque de almacenamiento de hierro



Electrólisis es el proceso en el que se usa energía eléctrica para hacer que una reacción química no espontánea tenga lugar.

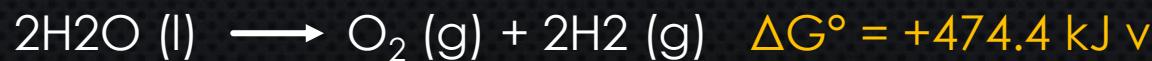
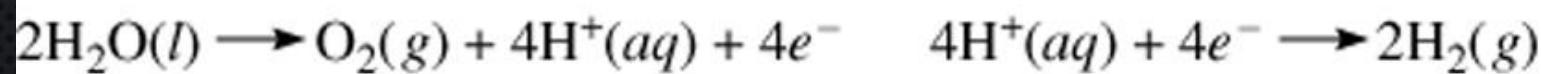
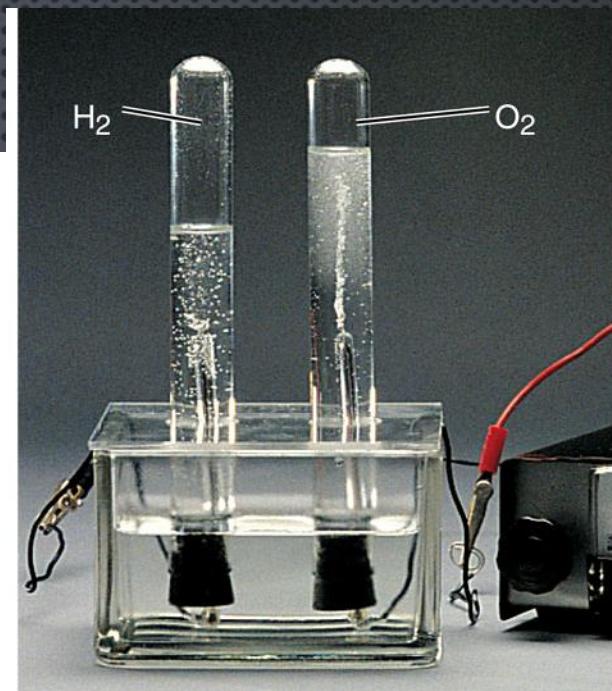
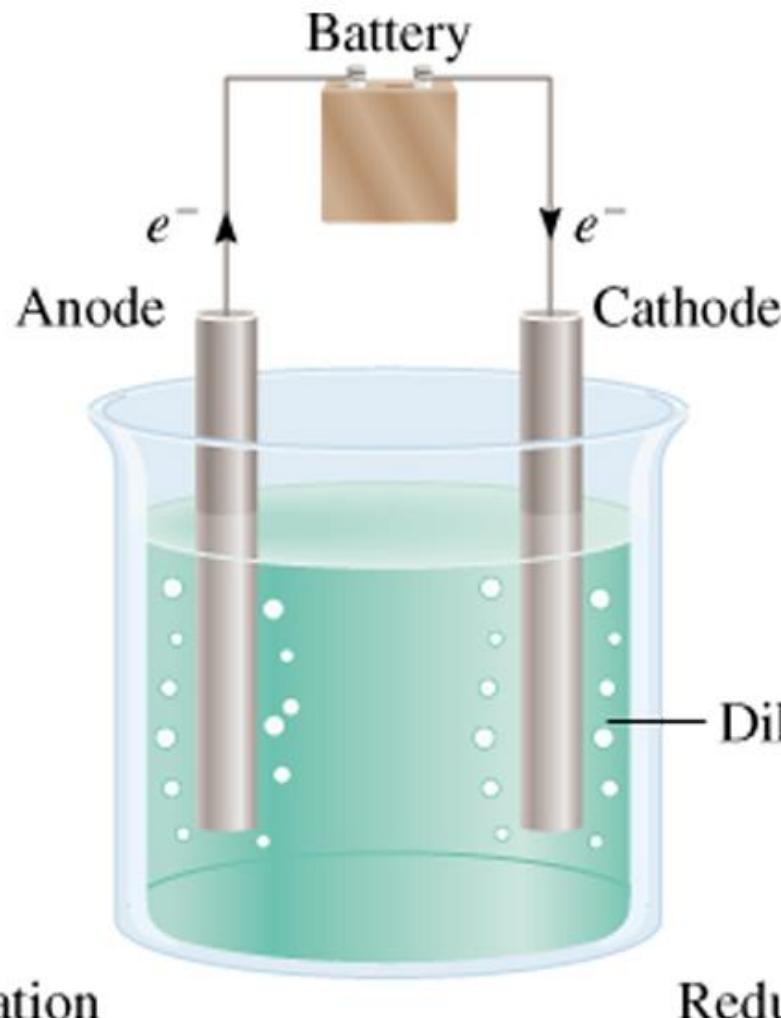


Electrólisis es el proceso en el que se usa energía eléctrica para hacer que una reacción química no espontánea tenga lugar.

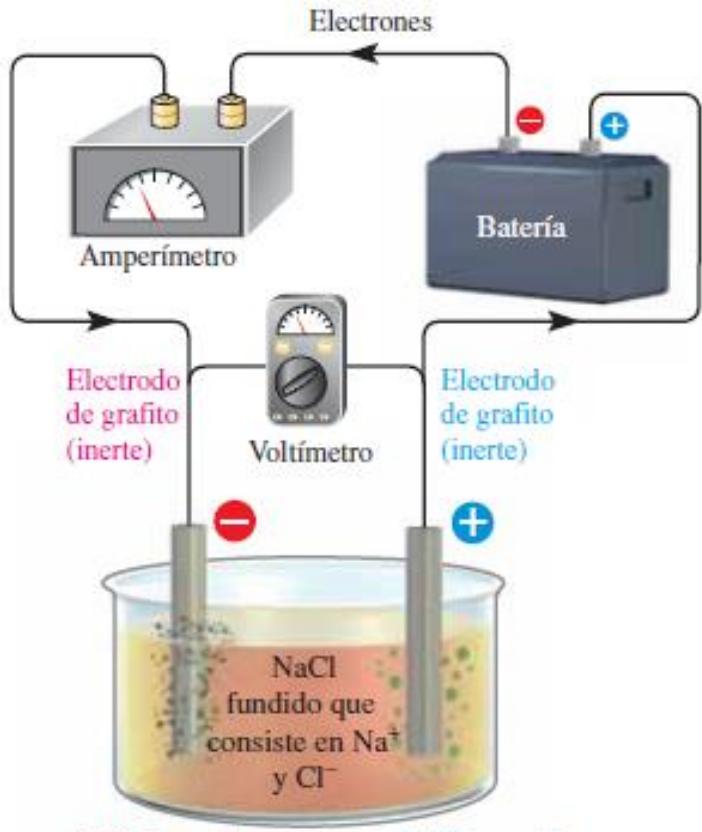


$$E^\circ \text{ celda} < 0$$

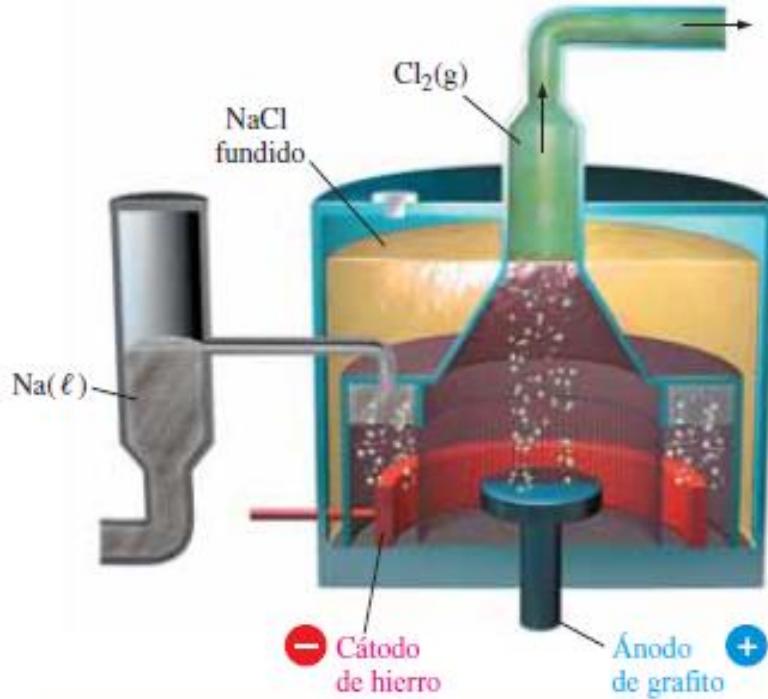
Electrólisis del agua



Electrólisis de NaCl fundido



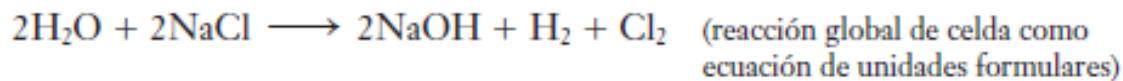
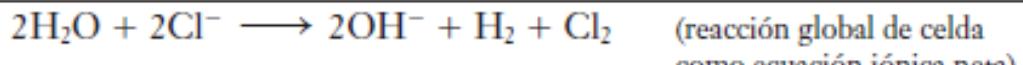
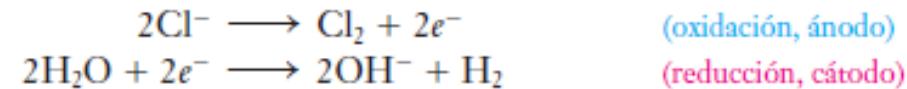
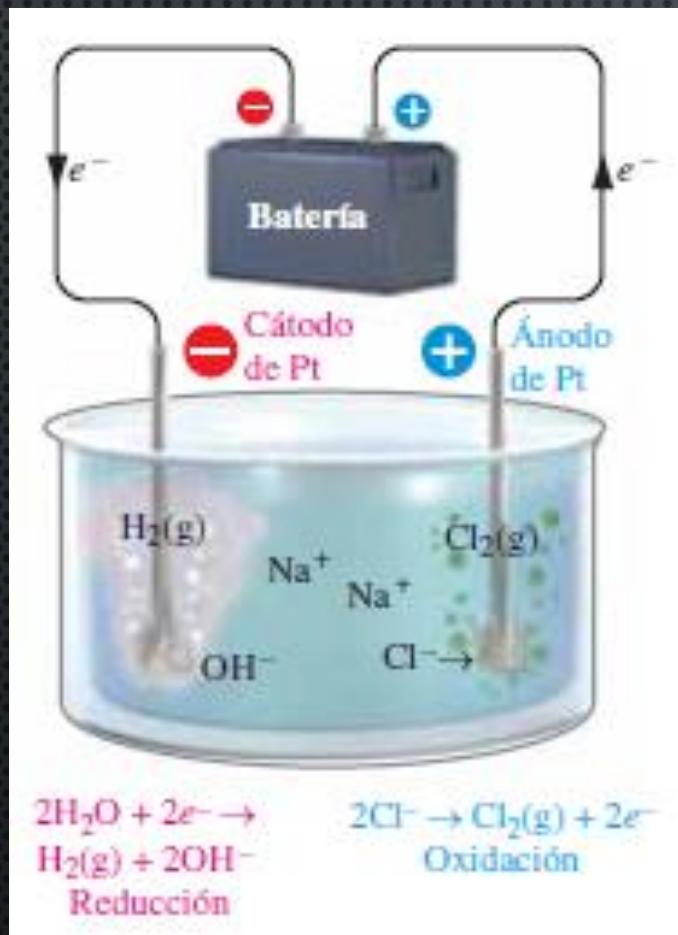
A Aparato para la electrólisis del NaCl fundido

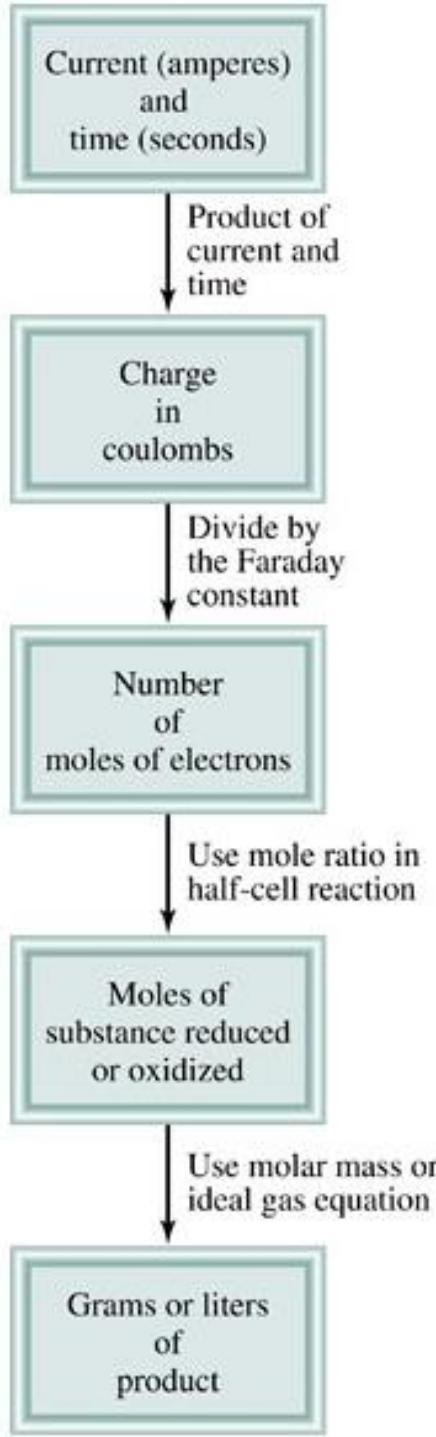


B Celda de Downs en la cual se lleva a cabo la electrólisis comercial de NaCl fundido para producir Na(ℓ) y Cl₂(g). El Na líquido flota sobre el NaCl fundido más denso.



Electrólisis de NaCl en solución acuosa





Electrólisis y cantidad de masa

carga [C] = corriente [A] x tiempo [s]

$$q = I \times t$$

$$1 \text{ mol e}^- = 96,500 \text{ C}$$



¿Cuánto calcio se producirá en una celda electrolítica de CaCl_2 fundido si se aplica una corriente de 0.452 A durante 1.5 horas?

Ánodo:



Cátodo:



$$2 \text{ mol e}^- = 1 \text{ mol Ca}$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{i} \cdot \mathbf{t}$$

$$\mathbf{i} = 0,452 \text{ A}$$

$$\mathbf{t} = 1,5 \text{ h} \times 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} = 5400 \text{ s}$$

$$\mathbf{q} = 0,452 \text{ A} \times 5400 \text{ s} = 2440,8 \text{ C}$$

$2 \text{ mol e}^- = 1 \text{ mol Ca}$

$$q = i \cdot t$$

$$i = 0,452 \text{ A} \quad t = 1,5 \text{ h} \times 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} = 5400 \text{ s}$$

$$q = 0,452 \text{ A} \times 5400 \text{ s} = 2440,8 \text{ C}$$

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mol de e}^- & ----- & 96.500 \text{ C} \\ 2 \text{ moles de e}^- & ----- & x = 193.000 \text{ C} \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} 193.000 \text{ C} & ----- & 1 \text{ mol de Ca} \\ 2440,8 \text{ C} & ----- & x = 0,0126 \text{ mol Ca} = 0,50 \text{ g Ca} \end{array}$$

