

# Electroquímica

# Reacciones óxido-reducción

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



**Semi-reacción de oxidación**

$\text{Cu}^0$  pierde electrones: se oxida



**Semi-reacción de reducción**

$\text{Ag}^+$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_2$  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  $(\text{HCO}_3)^{-1}$ ?



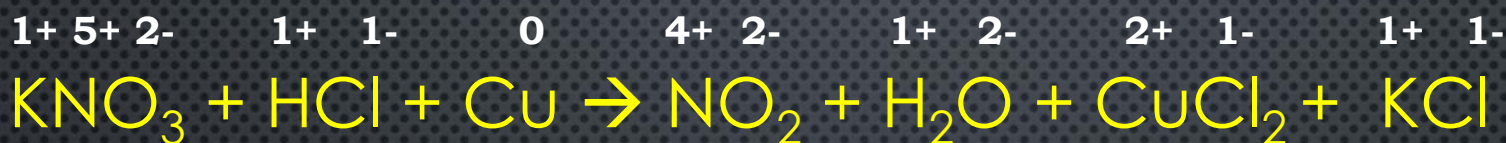
$$\text{O} = \mathbf{-2} \quad \text{H} = \mathbf{+1}$$

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

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

# Balance de reacciones redox

**1. Identificar el elemento que se oxida y el que se reduce**



**2. 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  $\text{H}_2\text{O}$  para balancear los átomos de O y luego se agrega  $\text{H}^+$  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  $\text{OH}^-$  en ambos lados de la ecuación por cada  $\text{H}^+$  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.**



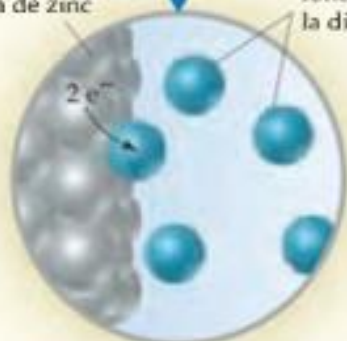
## REACCIÓN ESPONTÁNEA DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

*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  $\text{Cu}^{2+}$  en la disolución

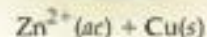
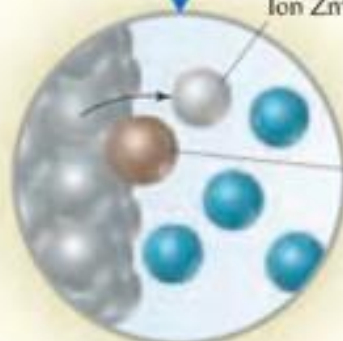


Se coloca una tira de zinc en una disolución de sulfato de cobre (II). Un ion  $\text{Cu}^{2+}$  entra en contacto con la superficie de la tira de Zn y gana dos electrones de un átomo de Zn; el  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce y el átomo de Zn se oxida.



Ion  $\text{Zn}^{2+}$

Átomo de Cu



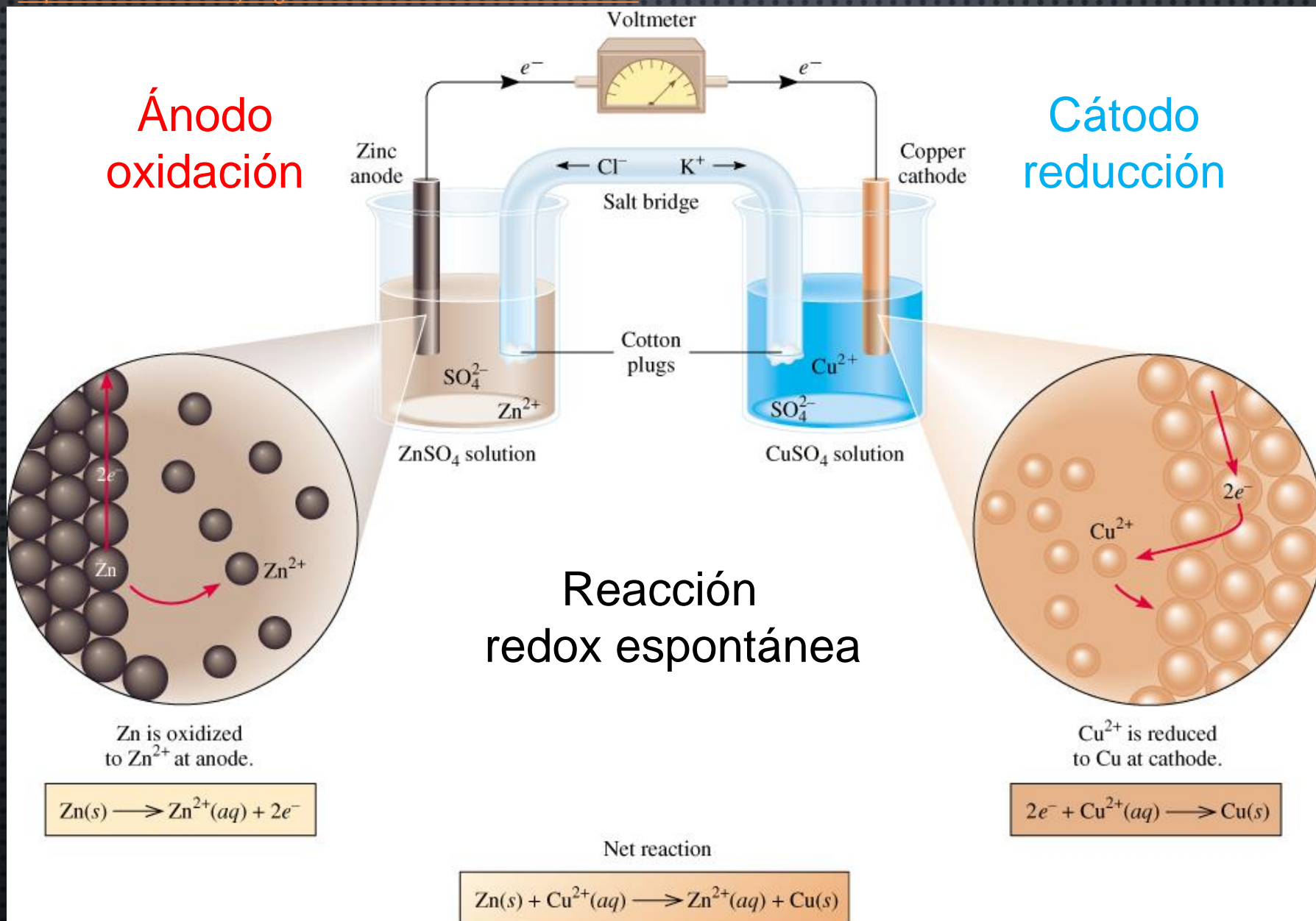
A medida que la reacción avanza, el zinc se disuelve, el color azul debido al  $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$  se desvanece y el cobre metálico (el material oscuro en la tira de zinc y en el fondo del vaso de precipitado) se deposita.

Los electrones se transfieren del zinc al ion  $\text{Cu}^{2+}$  formando iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu(s)}$ . El ion  $\text{Zn}^{2+}$  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>

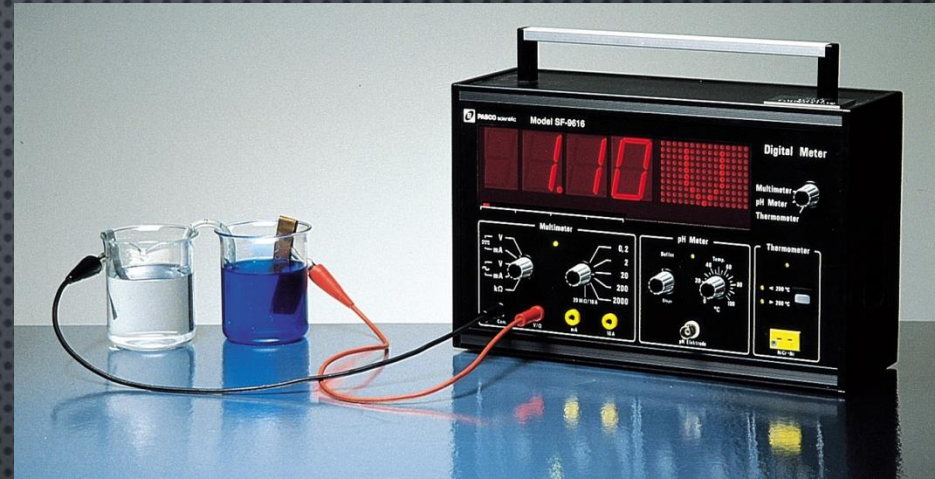
<https://teachchemistry.org/classroom-resources/voltaic-cells>



# 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



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.

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

$$E_{\text{ox}} = E_{\text{ánodo}} = - E^0_{\text{red}}$$

# Potencial de celda según IUPAC

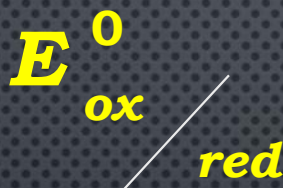
Utiliza solo potenciales de reducción

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

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

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

# Potencial normal de reducción de electrodo

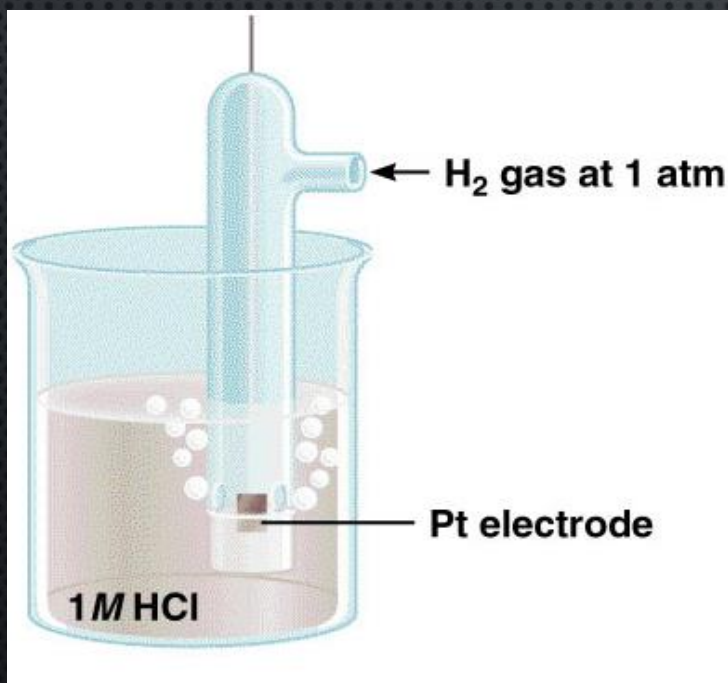


**El potencial estándar de reducción ( $E^0$ )** es el voltaje asociado a una reacción de reducción en un electrodo cuando la concentración de todos los solutos es **1 M** y todos los gases están a **1 atm** (un potencial para cada semicelda)

## Potencial normal o estándar de reducción

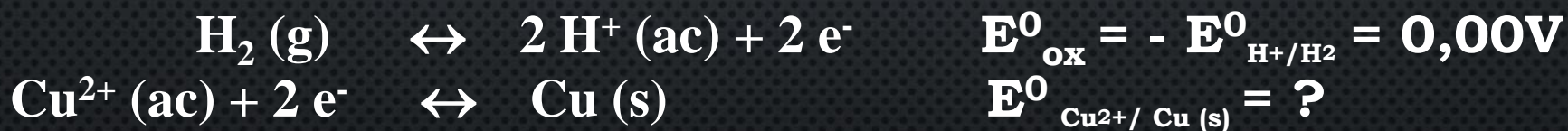
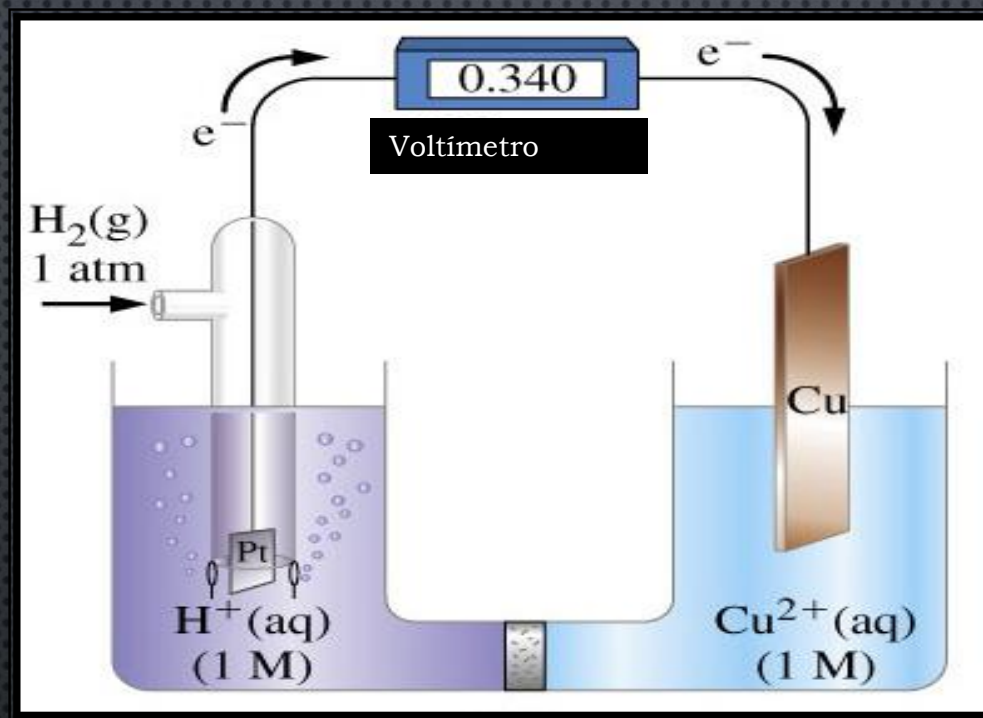
Se arma una celda conectando como cátodo el electrodo cuyo potencial estándar se quiere conocer y como ánodo, uno de referencia que por convención tiene potencial cero a cualquier temperatura. Los reactivos tienen todas las condiciones estándar (1M ó 1 atm).

### Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)



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

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



$$E^0_c = 0,34 = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} (\text{s})} - 0 \text{ V} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} (\text{s})}$$

TABLE 19.1 Standard Reduction Potentials at 25°C\*

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

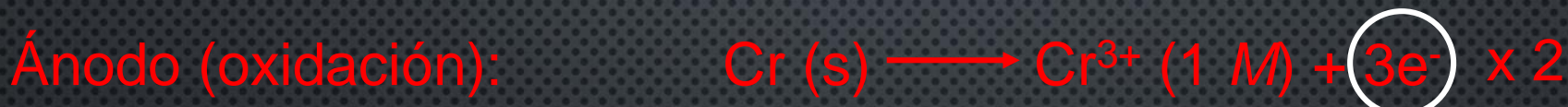
Increasing strength as oxidizing agent

Increasing strength as reducing agent

- El valor de  $E^\circ$  para cada semireacción aparece en la tabla
- Cuanto más positivo sea  $E^\circ$ , mayor será la tendencia de la sustancia para ser reducida
- Las semireacciones son reversibles
- El signo de  $E^\circ$  se cambia cuando la reacción se invierte
- La variación de los coeficientes estequiométricos de una semireacción no altera el valor de  $E^\circ$



¿Cuál es la fem estándar de una célula electroquímica hecha de un electrodo Cd en 1.0 M de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  solución y un electrodo Cr en 1.0 M de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  solución?



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

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

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

# Espontaneidad de reacciones Redox

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

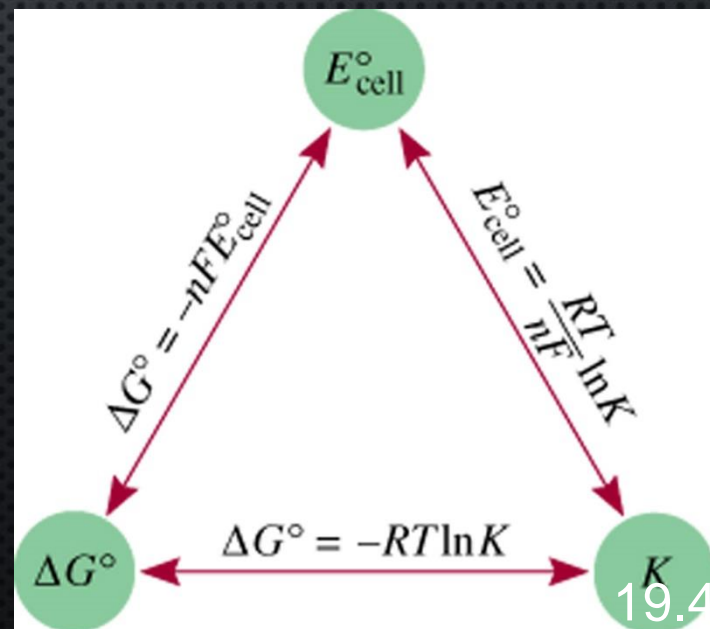
$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{cell}}^0 \quad F = 96,500 \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \text{mol}} = 96,500 \text{ C/mol}$$

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

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

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

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



# Espontaneidad de reacciones Redox

**TABLE 19.2**

**Relationships Among  $\Delta G^\circ$ ,  $K$ , and  $E^\circ_{\text{cell}}$**

$\Delta G^\circ$	$K$	$E^\circ_{\text{cell}}$	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.

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



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

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



$$n = 2$$

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

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

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

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

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

# 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  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.60 \text{ M}$  y  $[\text{Cd}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$ ?



Oxidación:



$$n = 2$$



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

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

$$E^0 = -0.04 \text{ V}$$

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

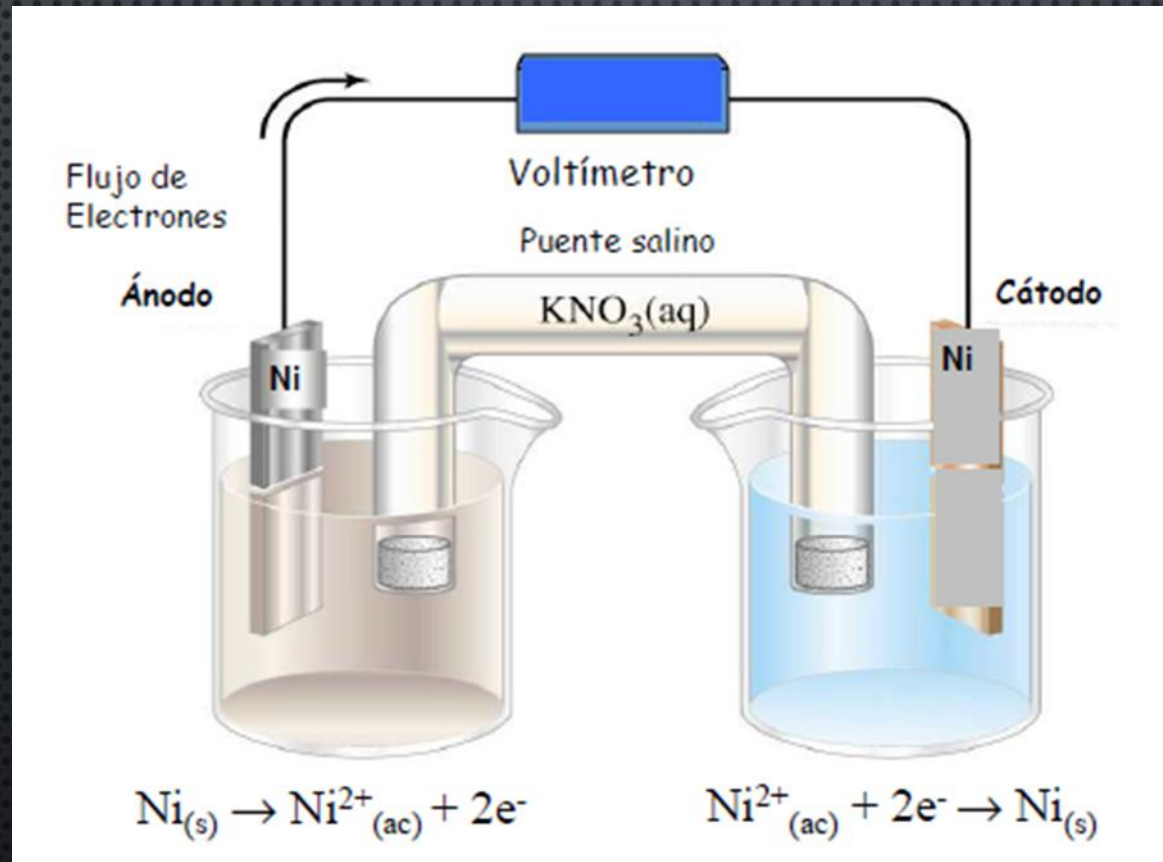
$$E = -0.04 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.010}{0.60}$$

$$E = 0.013$$

$$E > 0$$

Espontáneo

# Celdas de concentración



Oxidación

Reducción



¿Cuál es el potencial de la celda de concentración construida con dos electrodos de níquel, cuyas soluciones de  $\text{Ni}^{2+}$  tienen las siguientes concentraciones:  $[\text{Ni}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$  y  $[\text{Ni}^{2+}] = 1.0 \text{ M}$ ?



$$n = 2$$



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

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

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

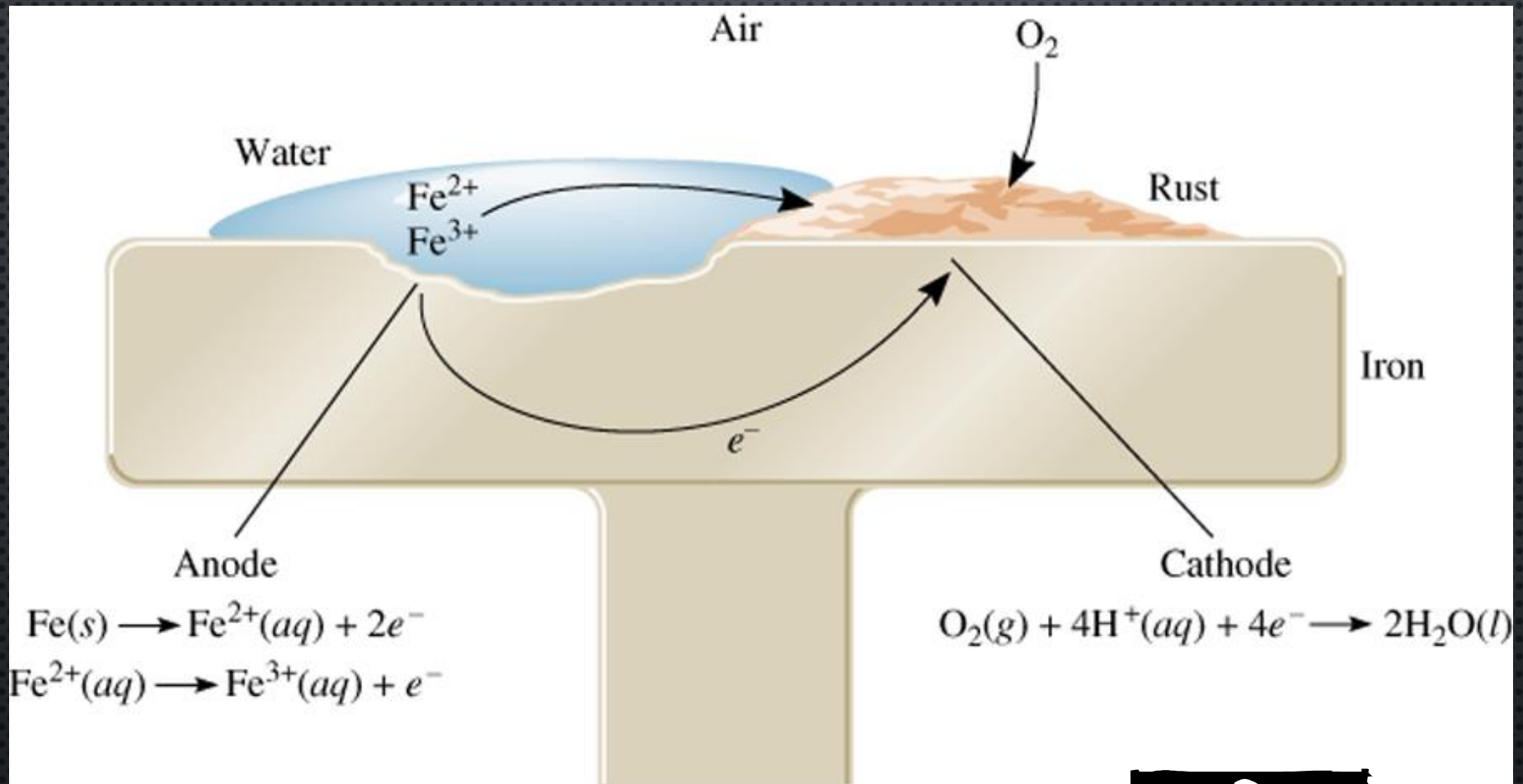
$$E = E^0 - \frac{0.59 \text{ V}}{n} \log Q$$

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

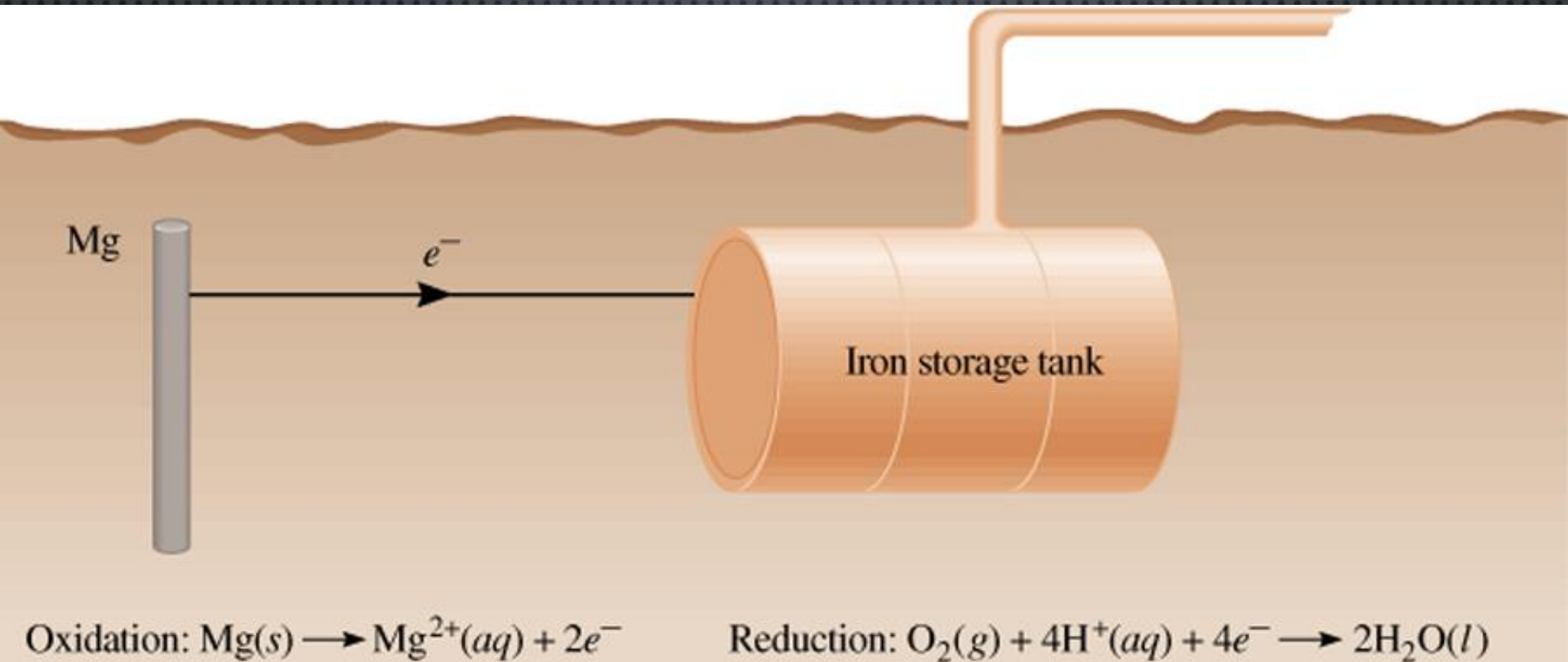
$$E = + 0.295 \text{ V}$$

$E > 0$       Espontáneo

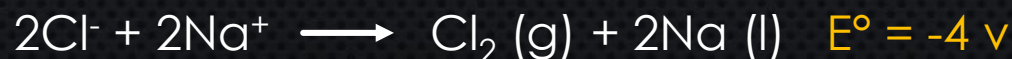
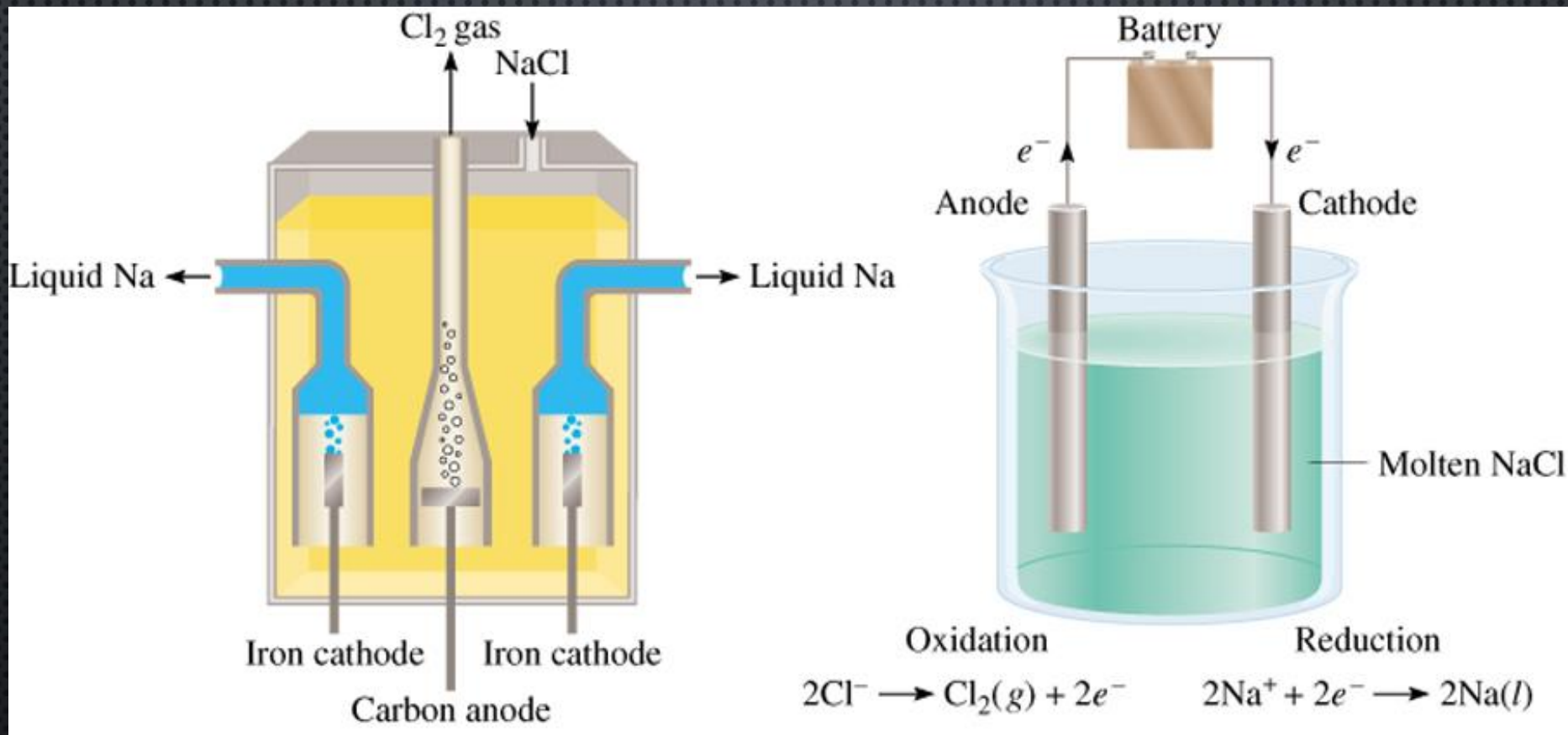
# Corrosión



# 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.

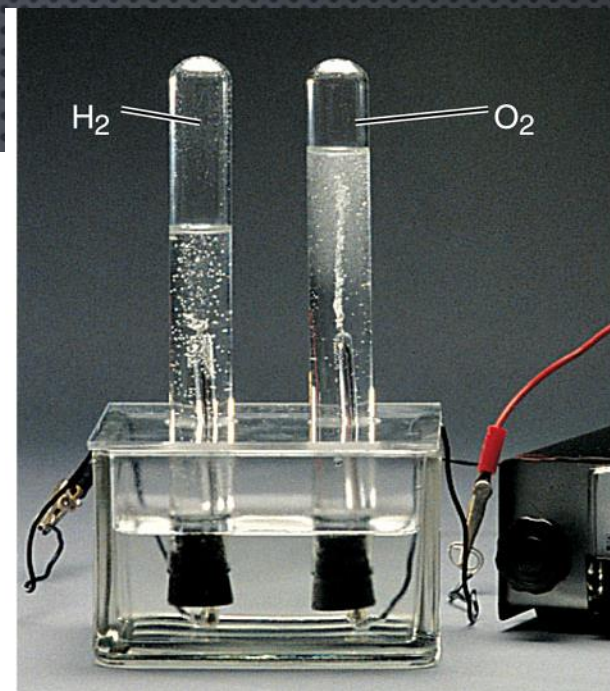
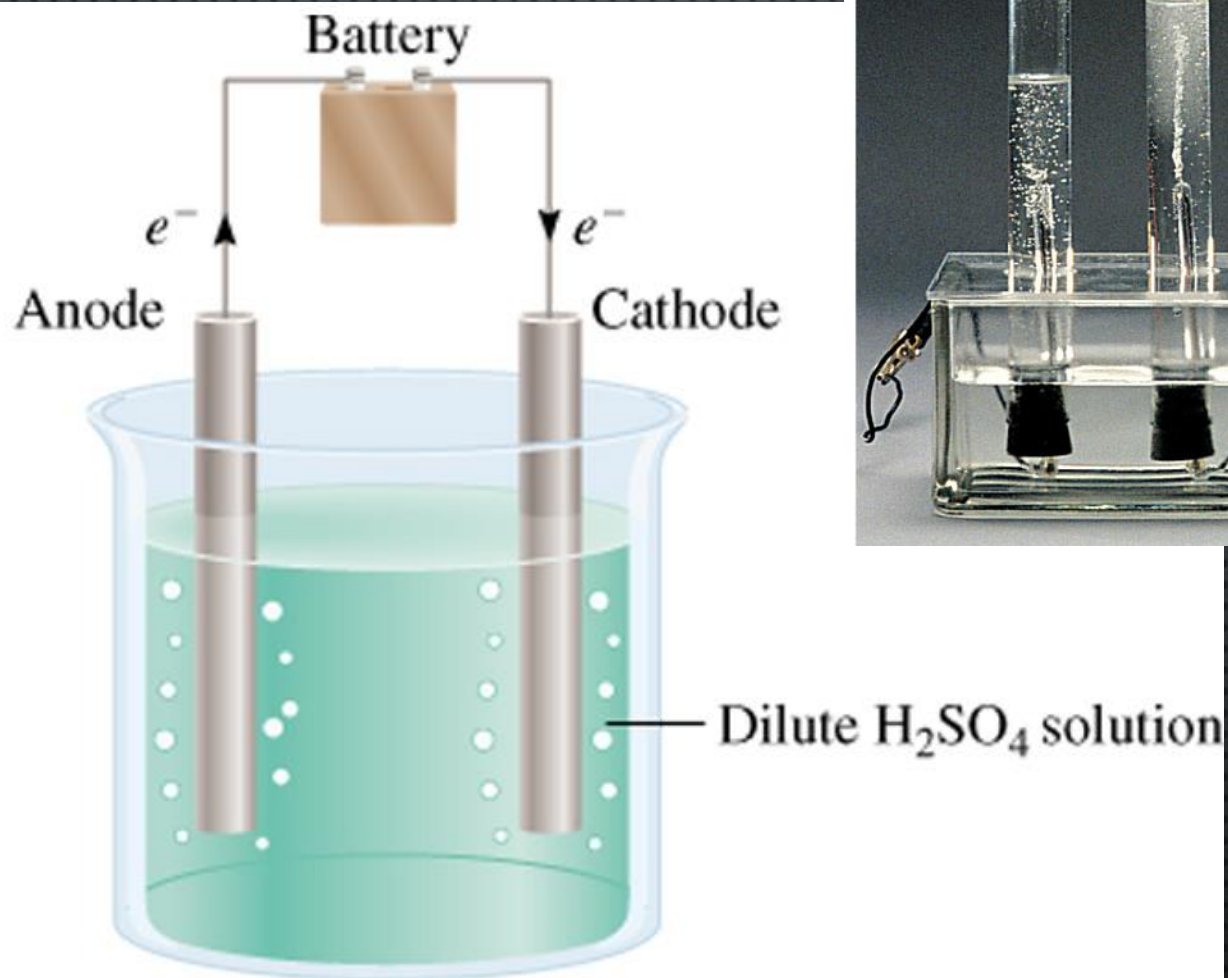


**Electrólisis** es el proceso en el que se usa energía eléctrica para hacer que una reacción química no espontánea tenga lugar.



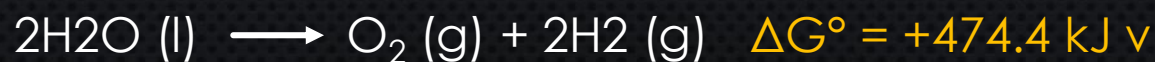
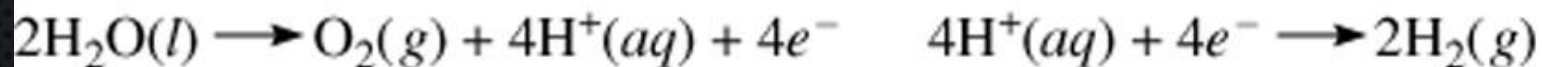
$$E^{\circ} \text{ celda} < 0$$

# Electrólisis del agua

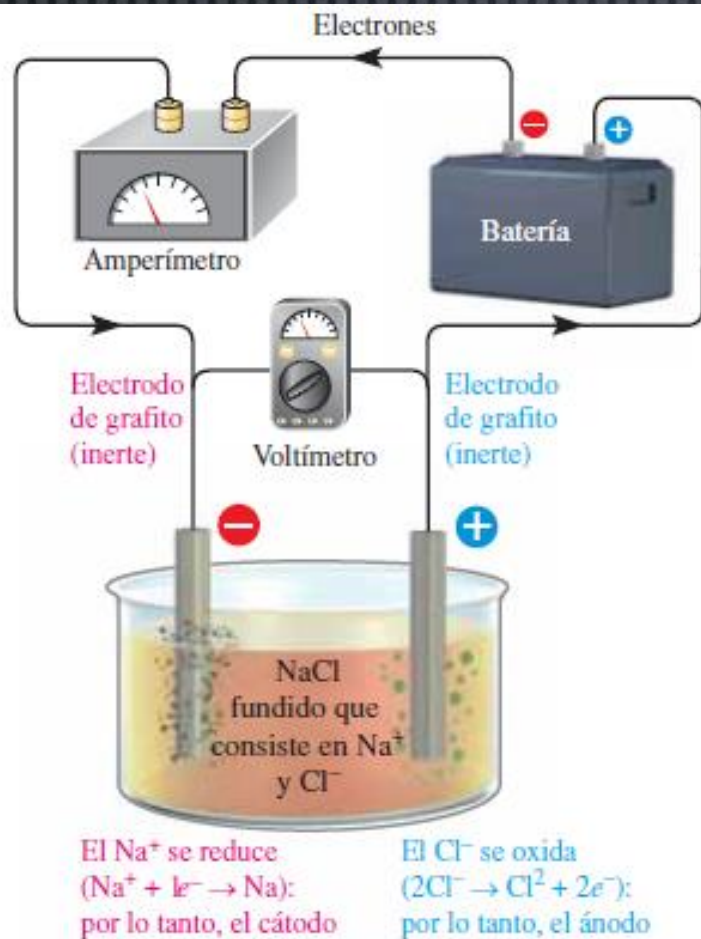


Oxidation

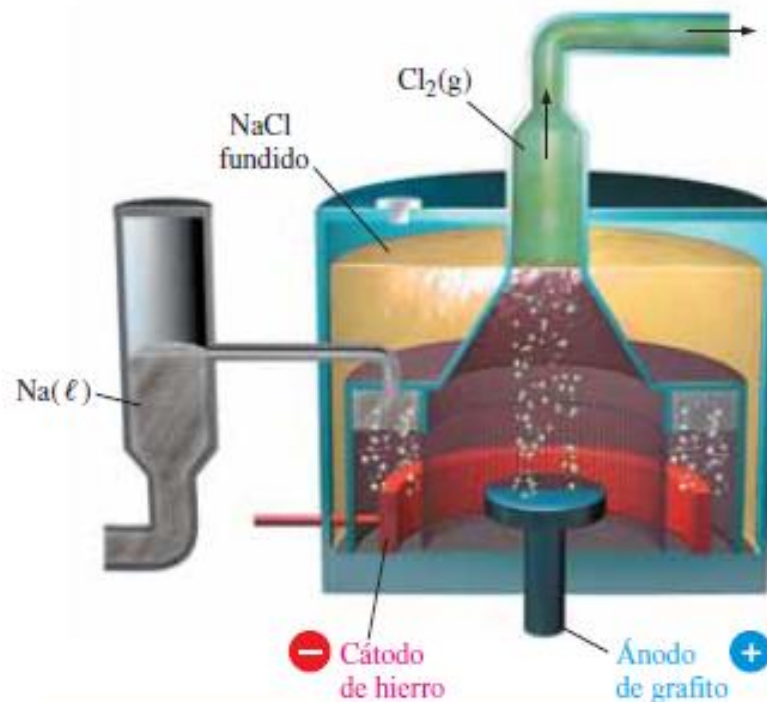
Reduction



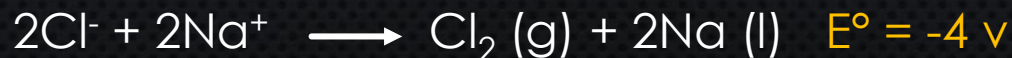
# Electrólisis de NaCl fundido



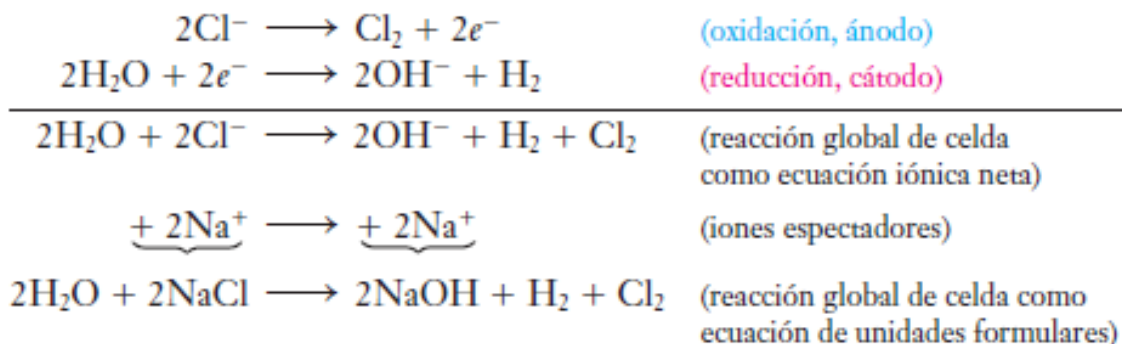
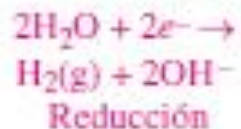
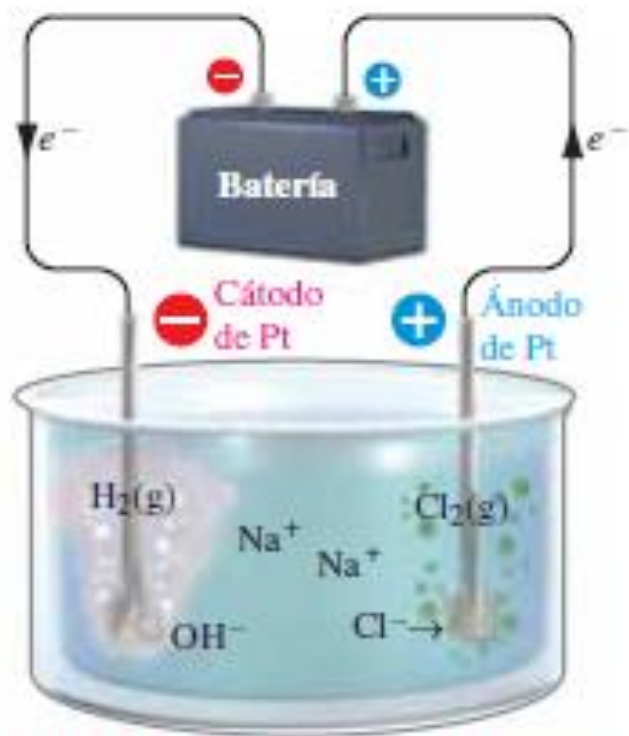
**A** Aparato para la electrólisis del NaCl fundido

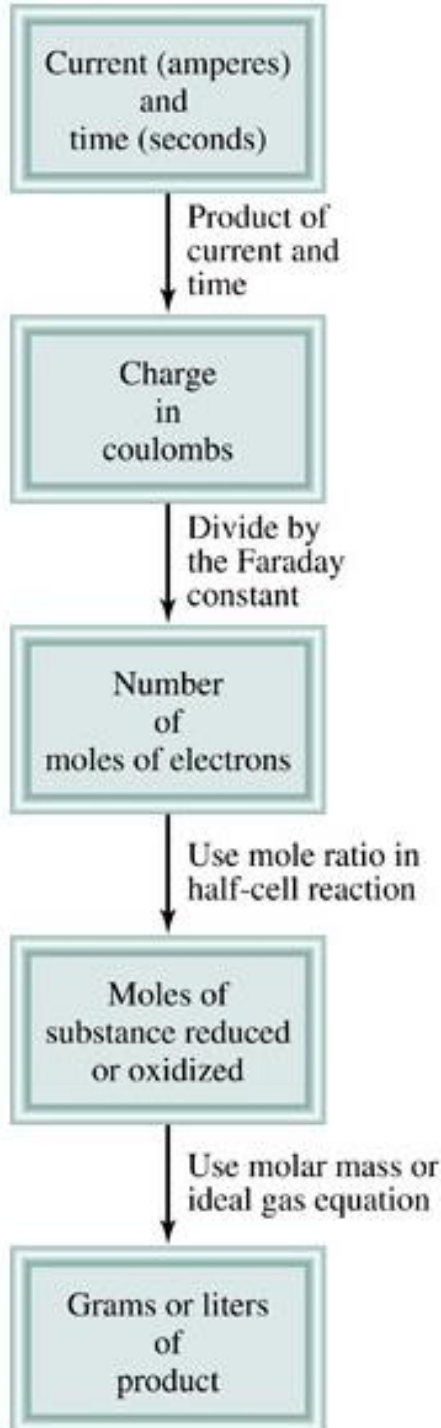


**B** Celda de Downs en la cual se lleva a cabo la electrólisis comercial de NaCl fundido para producir  $\text{Na}(\ell)$  y  $\text{Cl}_2(\text{g})$ . El Na líquido flota sobre el NaCl fundido más denso.



# Electrólisis de NaCl en solución acuosa





## Electrólisis y cantidad de masa

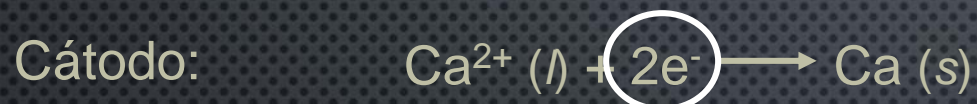
carga [C] = corriente [A] x tiempo [s]

$$q = I \times t$$

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



¿Cuánto calcio se producirá en una celda electrolítica de  $\text{CaCl}_2$  fundido si se aplica una corriente de 0.452 A durante 1.5 horas?



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

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

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

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

2 mol e<sup>-</sup> = 1 mol Ca

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

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

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

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

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

