

Introducción a la Electroquímica

- *La electroquímica es la rama de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química*

- Los procesos electroquímicos son reacciones redox, en las cuales, la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o viceversa: la energía eléctrica se aprovecha para provocar una reacción química no espontánea

Una reacción de óxido-reducción (reacción redox) es una reacción de transferencia de electrones.

Los electrones son transferidos desde la especie que se oxida, llamada **reductor** (porque al oxidarse reduce a otra especie y **aumenta su número de oxidación**), a la especie que se reduce, llamada **oxidante** (porque al reducirse oxida otra especie y **disminuye su número de oxidación**).

Electroquímica

- Cuando una de estas sustancias se disuelve en agua , se disocian en partículas con carga eléctrica (positiva o negativa) llamadas **iones** y a la disociación en iones se la denomina **ionización**. Así un ion se define como ***átomo o grupo de átomos con carga eléctrica***. Un átomo que pierde un electrón forma un ion de carga positiva, llamado **catión**; un átomo que gana un electrón forma un ion de carga negativa, llamado **anión**.

Que es el Número de Oxidación:

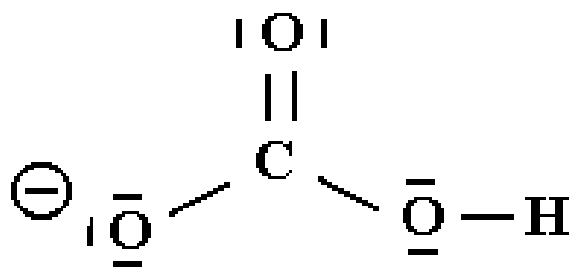
La **carga** que parecería poseer un átomo en una molécula (o compuesto iónico) si los electrones de enlace fueran contabilizados según ciertas reglas:

“los pares de electrones en un enlace entre dos átomos distintos se cuentan con el elemento más electronegativo, y entre dos átomos idénticos se reparten equitativamente”.

Ejemplo: ¿Números de oxidación de todos los átomos en HCO_3^- ?



Números de Oxidación:

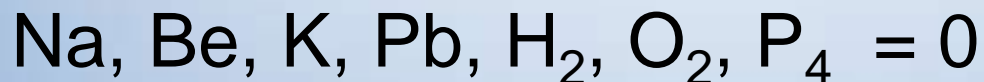


C : +4

O : -2

H : +1

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



2.- En **iones monatómicos**, el número de oxidación es igual a la carga en el ion.

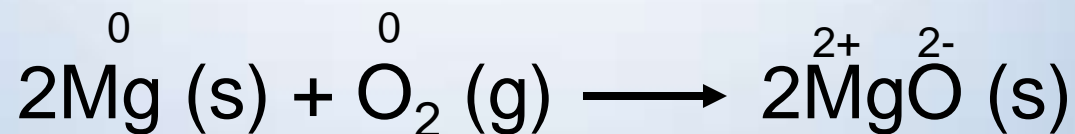


3.- El número de oxidación del **oxígeno** es **generalmente** -2 , excepto en **peróxidos**, en que es -1 . Ejemplos: peróxido de hidrógeno o agua oxigenada, H_2O_2 o sus sales O_2^{2-}

4.- El número de oxidación del **hidrógeno** es +1. **excepto** cuando se enlaza a los metales en compuestos binarios. En estos casos, su número de oxidación es -1 .

5.- Los metales del **grupo IA** son +1, los **metales de IIA** son +2 y el **flúor** es siempre -1

6.- La **suma de los números de oxidación** de todos los átomos en una molécula o un ion es igual a la carga en la molécula o el ion.



Las reacciones redox pueden dividirse en dos semirreacciones, una de oxidación y otra de reducción

Ajuste de reacciones redox: método del ión-electrón

Etapas para ajustar una ecuación redox por este método:

- Escribir la ecuación sin balancear
- Identificar el oxidante y el reductor
- Escribir las correspondientes semirreacciones sin ajustar y sin considerar de momento los electrones involucrados.
- Ajustar en cada semirreacción todos los elementos de manera que aparezca el mismo número de electrones en ambas.
- Se suman las dos semirreacciones, cancelándose los electrones y obteniéndose la reacción neta ajustada.

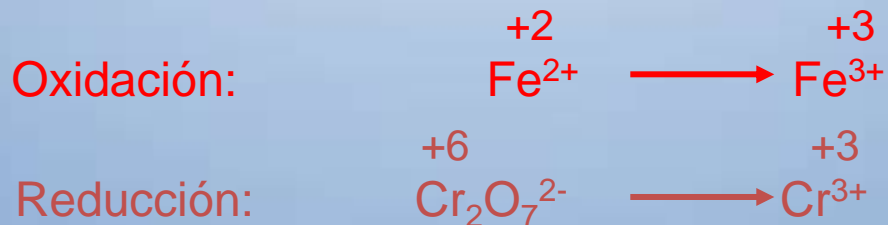
Balances redox en forma iónica

¿Como se balancea una reacción en la que se oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+} mediante $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en una solución ácida?

1. Escribir la ecuación sin balancear en forma iónica.



2. Separar la ecuación en dos semireacciones.



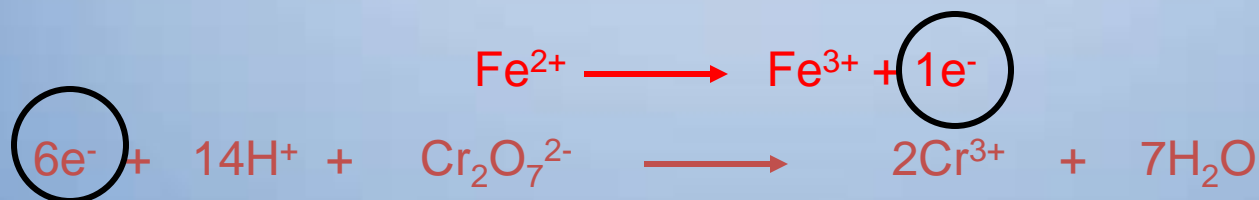
3. Balancear por inspección todos los elementos que no sean ni oxígeno ni hidrógeno en las dos semireacciones.



4. Para reacciones en medio ácido, agregar H_2O para balancear los átomos de O y H^+ para balancear los átomos de H.



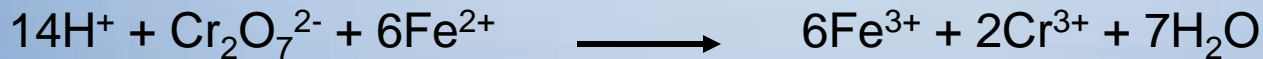
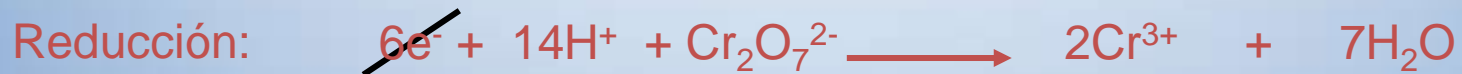
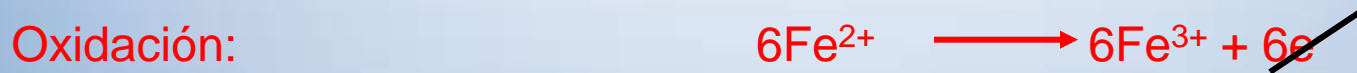
5. Agregar electrones en el lado apropiado de cada una de las semireacciones para balancear las cargas.



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



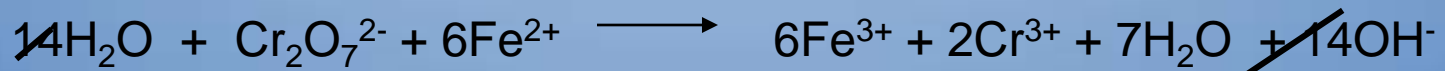
7. Unir el lado izquierdo de una semireacción con el lado izquierdo de la otra y el derecho con el derecho y eliminar lo que sea posible. **El número de electrones en ambas partes debe cancelarse.**



8. Verificar que el número de átomos y las cargas estén balanceadas.

$$14 \times 1 - 2 + 6 \times 2 = 24 = 6 \times 3 + 2 \times 3$$

9. Para reacciones en solución básica, agregar $(\text{OH})^-$ en ambos lados de la ecuación por cada H^+ que aparezca en la ecuación.



Ajuste de reacciones redox en medio ácido

- Paso 1: Identificar el oxidante y el reductor
- Paso 2: Escribir las correspondientes semirreacciones sin ajustar y sin considerar de momento los electrones involucrados.
- Paso 3: Ajustar en cada semirreacción todos los elementos a excepción de los O y H.
- Paso 4: En medio ácido, ajustar primero el O usando H_2O y después el H usando H^+ .
- Paso 5: Ajustar las cargas añadiendo electrones en la izquierda (reducción) o en la derecha (oxidación).
- Paso 6: Multiplicar las dos semirreacciones por los correspondientes factores para que el número de electrones intercambiados sea igual en ambos casos. Entonces sumar las dos semirreacciones.

Ejemplo: El ion permanganato reacciona con el ácido oxálico en disolución ácida para producir manganeso (II) y dióxido de carbono

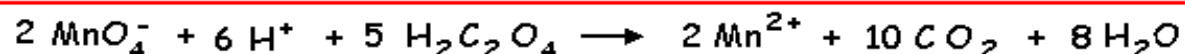
Paso 1: Oxidante : MnO_4^- , Reductor: $H_2C_2O_4$

Paso 2: Reducción : $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ Paso 3: Reducción : $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$
Oxidación : $H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2$ Oxidación : $H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2$

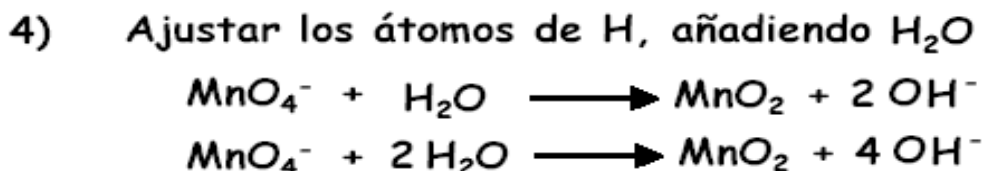
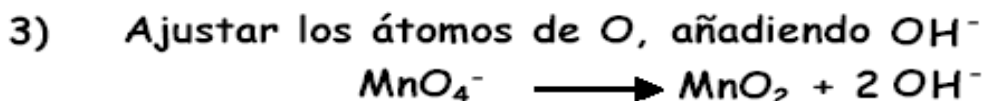
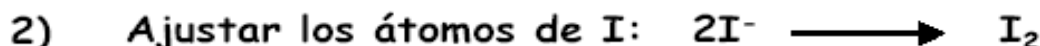
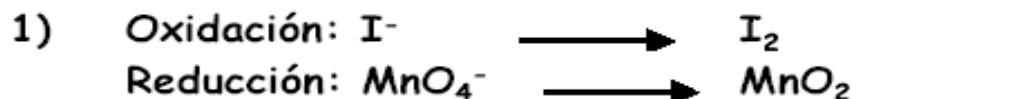
Paso 4: Reducción : $MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
Oxidación : $H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+$

Paso 5: Reducción : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
Oxidación : $H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$

Paso 6: Reducción : $(MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O) \times 2$
Oxidación : $(H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-) \times 5$



Ajuste de reacciones redox en medio básico



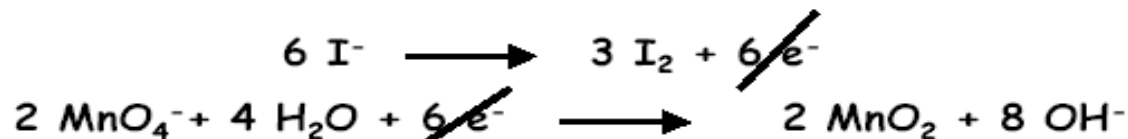
5) Se ajustan las cargas de las 2 semirreacciones



6) Igualar el n° de e^-



7) Suma de las 2 semirreacciones



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

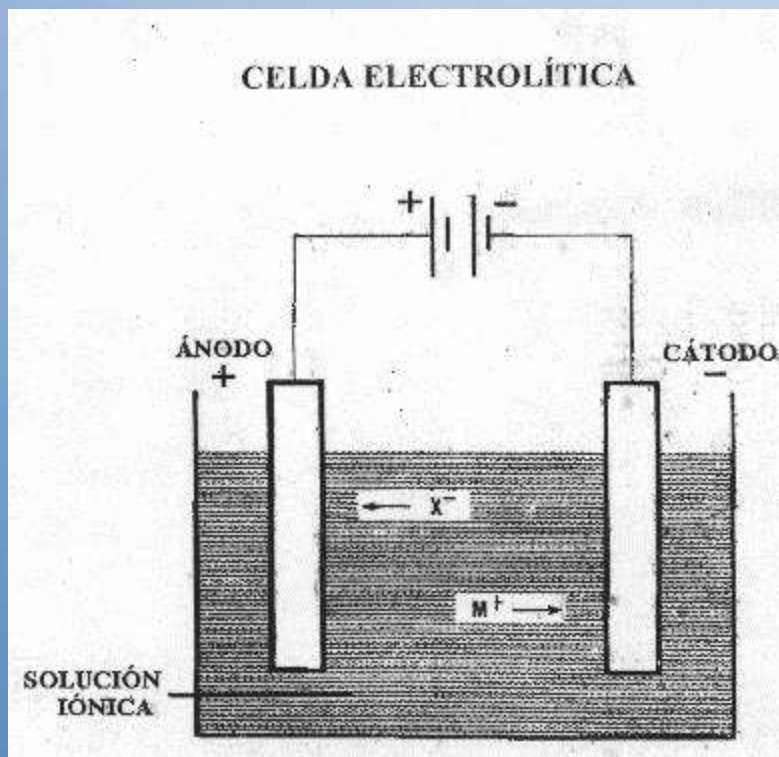
Las celdas electroquímicas se clasifican en:

Celdas electrolíticas:

Cuando la energía eléctrica procedente de una fuente externa hace que tenga lugar una reacción química ***no espontánea***.

Celdas galvánicas o voltaicas:

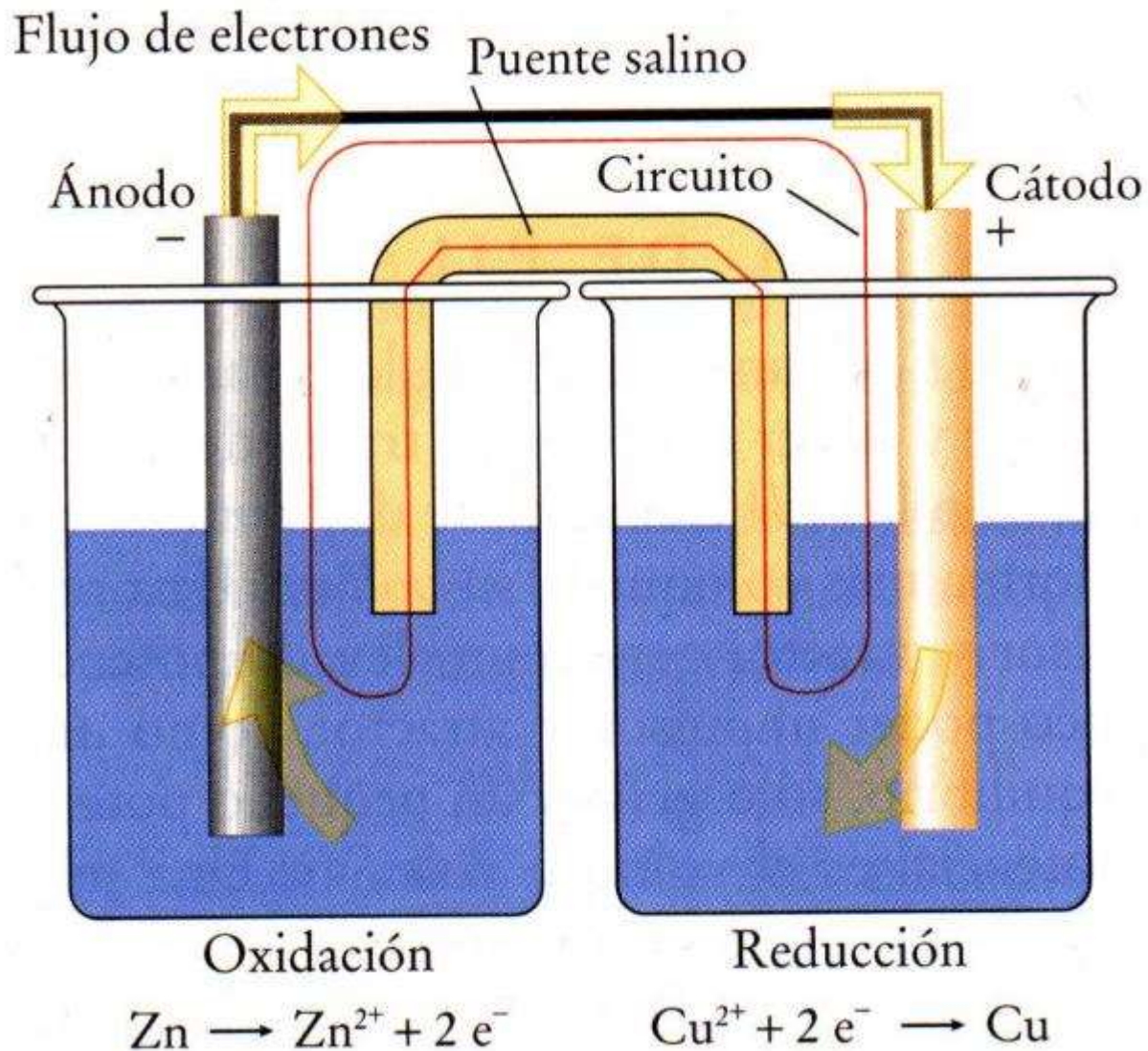
En las que la energía que se libera en una reacción redox espontánea se puede usar, para realizar un trabajo eléctrico.



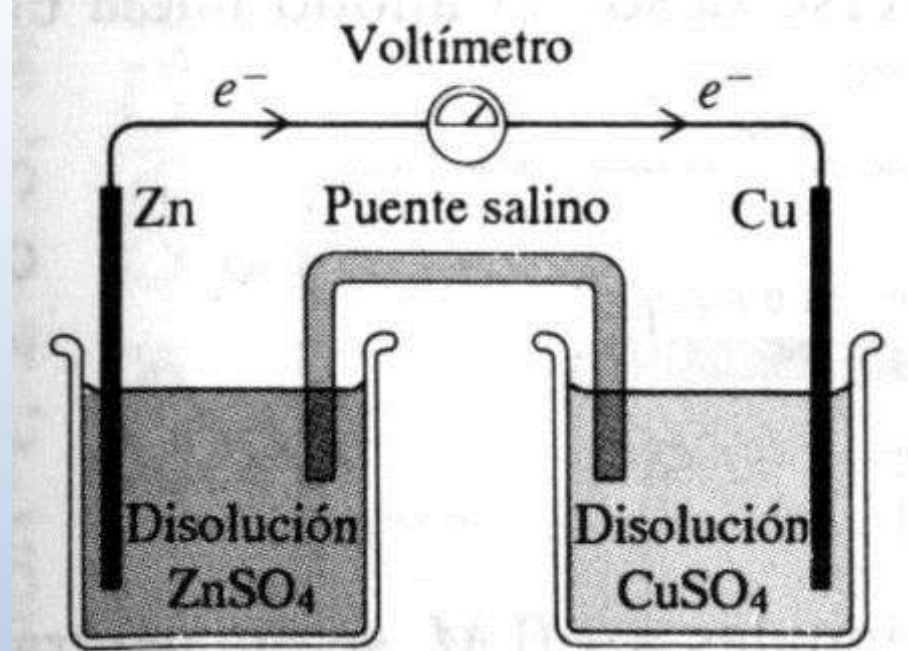
Comparación entre una celda voltaica y una celda electrolítica

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	$A + B^+ \longrightarrow A + B$ $\Delta G < 0$ Reacción espontánea La reacción desprende energía El sistema (la celda) realiza trabajo sobre los alrededores		Total	$A^+ + B \longrightarrow A + B$ $\Delta G > 0$ Reacción no espontánea La reacción absorbe energía Los alrededores (la fuente de energía) realiza trabajo sobre el sistema	

Celdas o pilas galvánicas o voltaicas



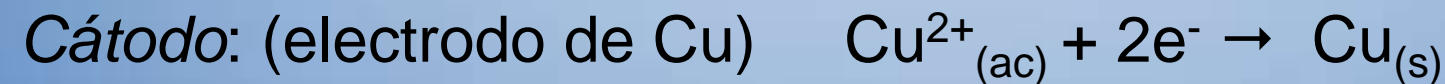
Pila de Daniell



El funcionamiento de la celda se basa en el principio de que la oxidación de Zn a Zn^{2+} y la reducción de Cu^{2+} a Cu se pueden llevar a cabo simultáneamente siempre que se realicen en recipientes separados. La transferencia de electrones se realiza a través de un alambre conductor externo. Las barras de Zn y de Cu son los electrodos y se conectan mediante un cable. Se puede intercalar un voltímetro en el circuito para medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos.

Una *hemicelda* es un electrodo sumergido en solución de sus iones.

Las reacciones que ocurren en los electrodos, o reacciones de hemiceldas son:



Con el funcionamiento de la celda, a medida que el Zn se oxida, el electrodo de Zn pierde masa y la $[\text{Zn}^{2+}]$ en la solución aumenta.

El *electrodo de Cu* gana masa y la solución de Cu^{2+} se hace menos concentrada a medida que los iones Cu^{2+} se reducen a Cu (s).

En la pila de Daniell, los electrodos son los metales que participan en la reacción (son electrodos activos).

Al funcionar la celda, la oxidación del Zn introduce iones Zn^{2+} adicionales al compartimiento del ánodo y la reducción de Cu^{2+} , deja un exceso de carga negativa en la solución de ese compartimiento. La *neutralidad eléctrica* se conserva colocando un dispositivo llamado *punto salino* que *permite la migración de iones*.

El punto salino es un tubo en U que contiene una solución concentrada de un electrolito fuerte como KCl (ac) o NaNO_3 (ac) incorporado en un gel (agar- agar) para que la solución del electrolito no escurra cuando se invierte el tubo.

El catión y el anión que se emplean en un puente salino deben ser aproximadamente del mismo tamaño y tener una carga de la misma magnitud para que se desplacen a la misma velocidad. Los iones del electrolito del puente salino deben ser inertes respecto a las soluciones de las dos medias celdas y respecto a los electrodos.

A medida que se produce la oxidación y la reducción en los electrodos los iones del puente salino migran para neutralizar las cargas en los compartimientos de las celdas

El puente salino cumple tres funciones:

- *Mantiene la neutralidad eléctrica* en cada hemicelda permitiendo la migración de los aniones al ánodo y de los cationes al cátodo.
- *Cierra el circuito*, permitiendo el contacto eléctrico entre las dos disoluciones
- *Evita la mezcla de las disoluciones* de ambas hemiceldas.

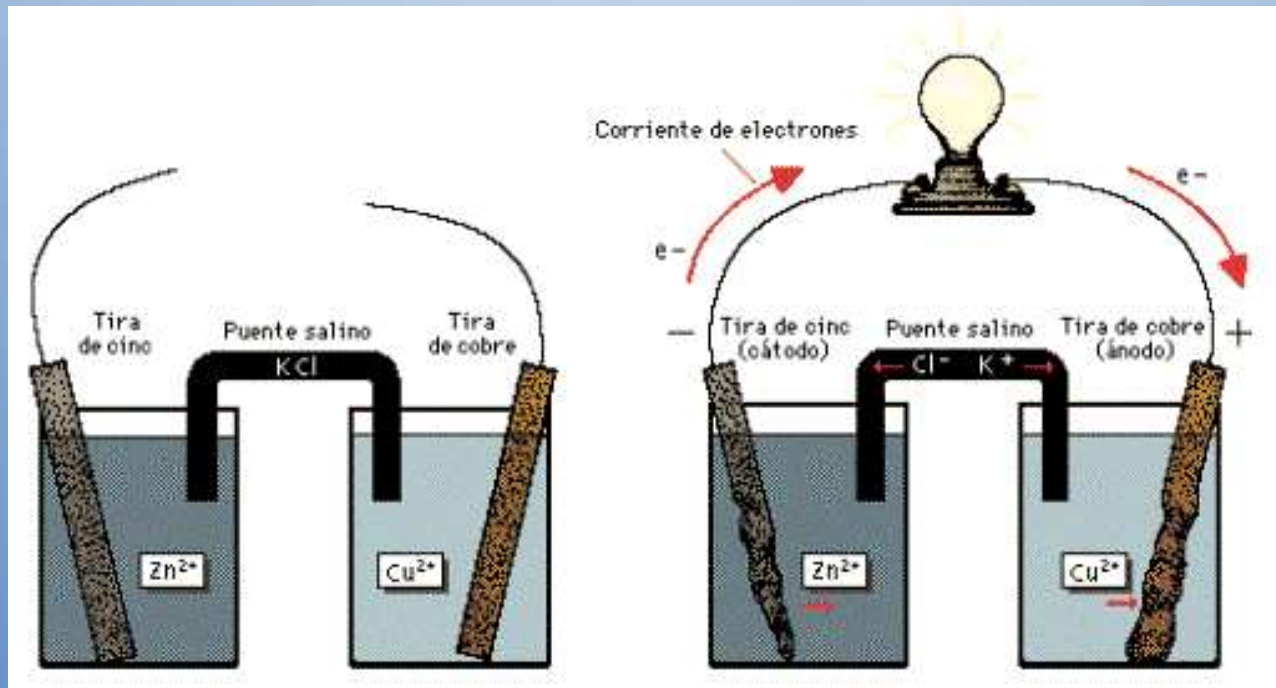


Diagrama de celda

La notación convencional para representar una pila es conocida como “*diagrama de pila*” o “*diagrama de celda*”.

Un diagrama de pila representa la disposición física de las especies y la interfase indicándose con una línea vertical, la interfase **metal | solución**; y con dos líneas verticales **|| el puente salino**.

El orden es reactivo | producto para cada una de las hemireacciones. Por convención el ánodo se escribe primero, a la izquierda.

En nuestro caso de la pila de Daniell, y suponiendo que $[\text{Zn}^{2+}]$ y $[\text{Cu}^{2+}]$ son 1M; se representa:

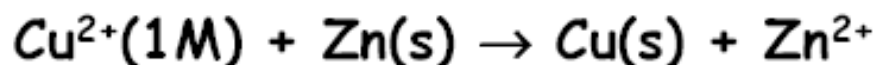
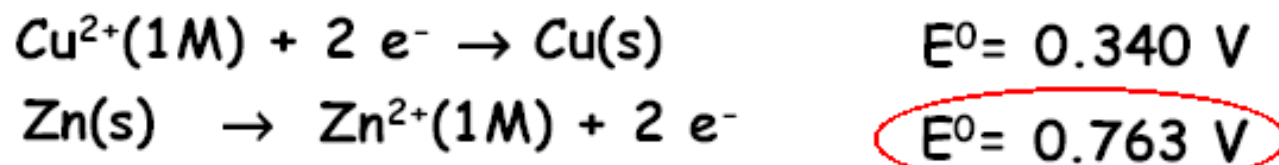
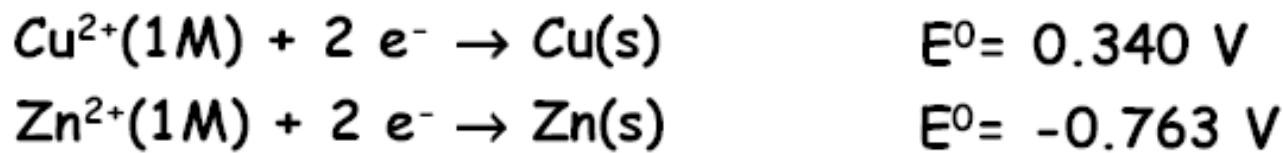
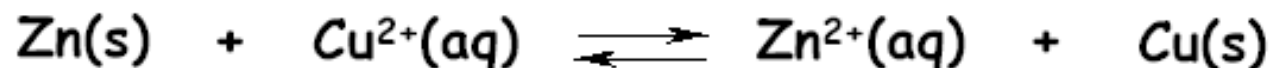


Potencial estándar de celda

El potencial estándar de celda (ΔE^0) es el voltaje asociado con una celda cuando todos los solutos se encuentran a 1 M y todos los gases están a 1 atm. Es siempre positivo y corresponde a la diferencia de potenciales del cátodo (semireacción de reducción) menos el potencial del ánodo (semireacción de oxidación)

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

Para la reacción:

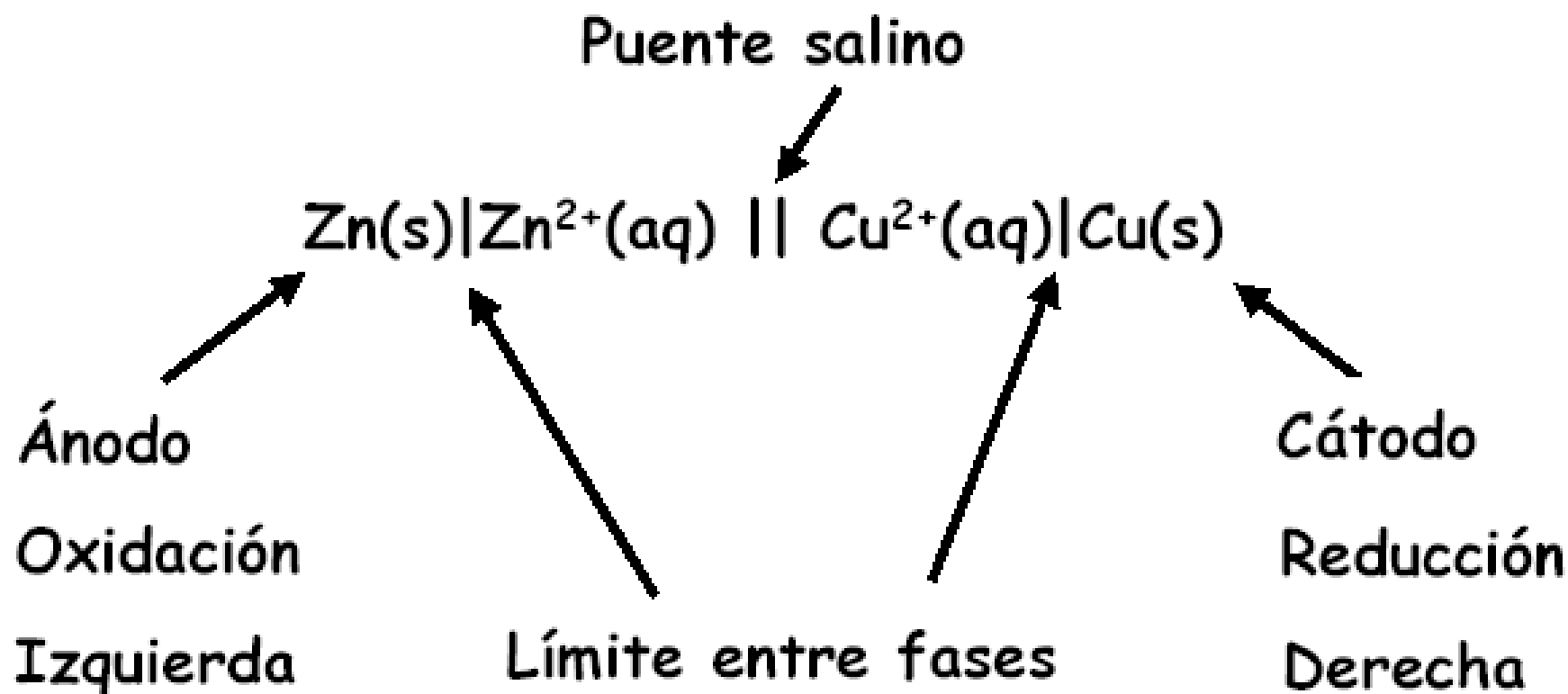


$$E^{\circ} = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo}) = 0.34 - (-0.763) = 1.103 \text{ V}$$

Reacción espontánea $E^{\circ}_{\text{celda}} > 0$

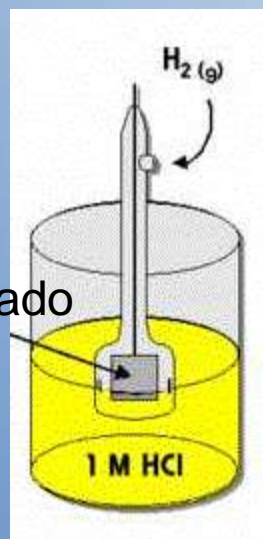


Las pilas se representan abreviadamente mediante esquemas



POTENCIALES ESTÁNDAR

Para evaluar los potenciales de las semirreacciones, se adoptan condiciones estándar de reactivos y productos y se comparan con el potencial estándar del electrodo normal de hidrógeno al que se atribuye el valor de 0,00 voltios



- Todos los potenciales se refieren al E.N.H.
- Las especies disueltas son 1 M
- Las especies poco solubles son saturantes
- Los gases están bajo presión de 1 atmósfera
- Cualquier metal presenta conexión eléctrica
- Los sólidos están en contacto con el electrodo.

SURGE ASÍ LA TABLA DE POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN de las distintas semirreacciones

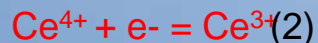
TABLA DE POTENCIALES

Semireacción	E°, V
$F_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HF$	3.06
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ (in 1N HCl)	1.28
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1.229
$Ag^+ + e^- = Ag$	0.800
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.440
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.763
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.66
$Li^+ + e^- = Li$	-3.04

La tabla permite:

1. Comparar la fuerza REDOX de los sistemas (semireacciones) enfrentados: a mayor potencial, mayor poder Oxidante (menor poder reductor) y viceversa
2. Predecir el sentido de la reacción cuando se enfrentan dos sistemas

Ejemplo : Fe^{2+} y Ce^{4+} en medio ácido



(2) oxida a (1)

La reacción que tiene lugar, sería:



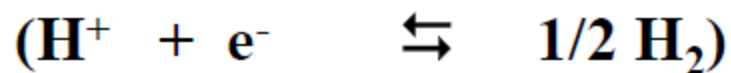
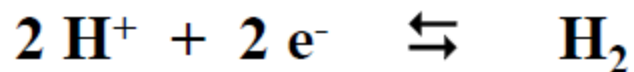
Es imposible medir el potencial de un solo electrodo, pero arbitrariamente se le ha dado el valor de cero al electrodo de hidrógeno, que se toma como referencia.

El hidrógeno gaseoso se burbujea en una disolución de ácido clorhídrico con un electrodo de platino que proporciona la superficie para que el hidrógeno se disocie y además sirve como conductor eléctrico.

Para la reducción $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (1 \text{ atm})$ $E_0 = 0 \text{ Volts}$

E_0 se conoce como potencial estándar de reducción cuando la concentración de la solución es 1M y todos los gases están a 1 atm de presión. A este electrodo de hidrógeno se llama electrodo estándar de hidrógeno EEH.

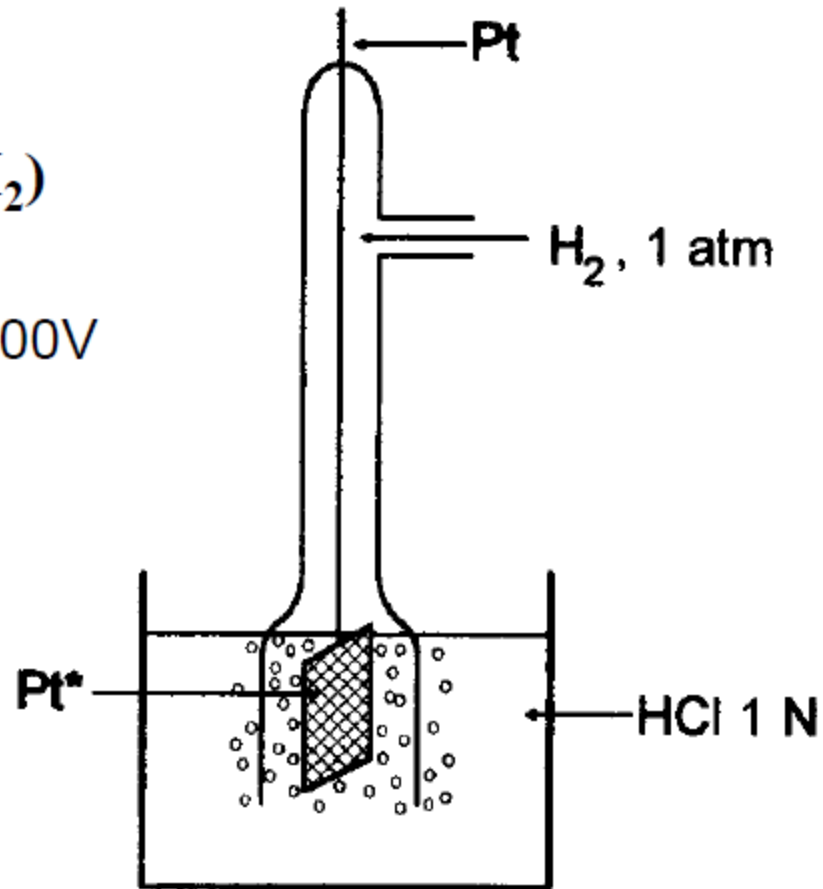
Electrodo Normal de Hidrógeno



Por convenio, $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,000\text{V}$

a cualquier temperatura.

Todos los potenciales estándar de los distintos semisistemas están medidos frente a este electrodo (ánodo).



INTERPRETACIÓN Y USO DE LAS TABLAS DE POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN

Premisa básica

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).

ejemplo: tenemos como datos los potenciales de reducción de las siguientes parejas

NO_3^-/NO (+0,96 V)

Al^{3+}/Al (-1,66 V)

semirreacciones

Ánodo (oxidación): $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$

Cátodo (reducción): $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

f.e.m. de la
pila

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{red-cátodo}} + E^\circ_{\text{oxid-ánodo}} = 0,96 + 1,66 = 2,62 \text{ V}$$

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

ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES REDOX

Sabemos que si $\Delta G < 0$ el proceso es espontáneo.

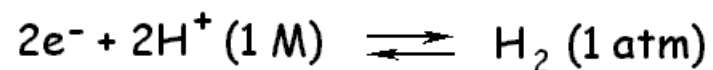
se puede relacionar
 ΔG y E de forma
que

$$\Delta G = -n E F$$

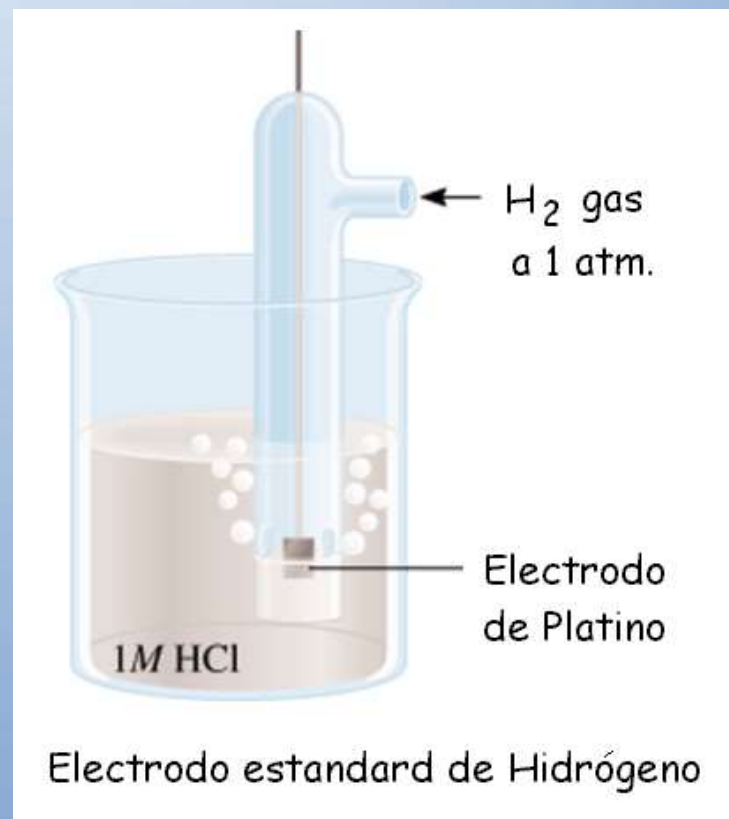
Si $E_{\text{reacción}} > 0$ $\Delta G < 0$ reacción espontánea
Si $E_{\text{reacción}} < 0$ $\Delta G > 0$ no es espontánea

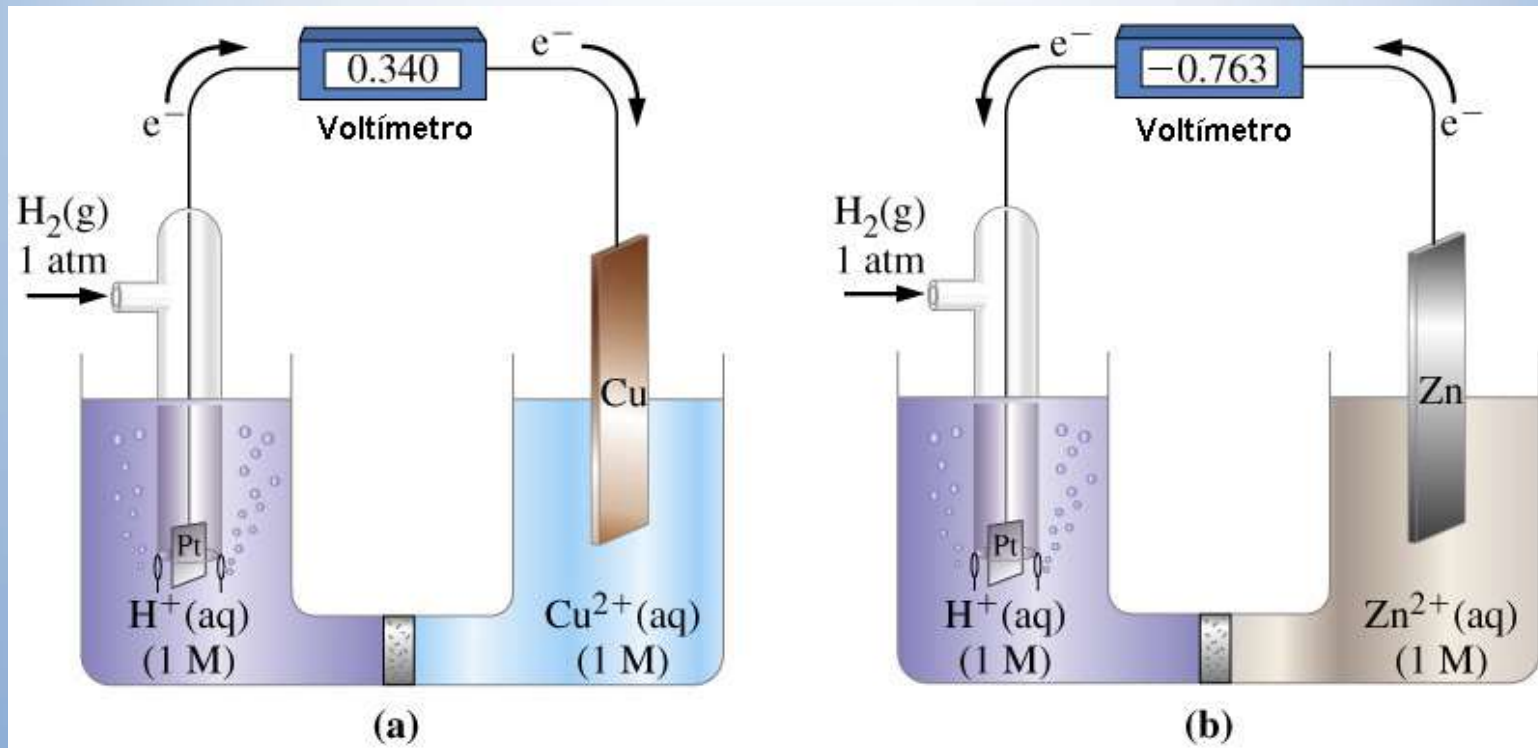
por tanto

El sentido en que ocurrirá la reacción depende de las tendencias relativas de cada especie a ceder o aceptar electrones.



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





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

La corriente fluye **desde** el electrodo de hidrógeno (**ánodo**) al metálico (**cátodo**) en el caso del cobre. En cambio, en el caso del zinc el flujo es **hacia** el electrodo de hidrógeno (**cátodo**). Esto indica que el zinc tiene mayor tendencia a pasar al estado oxidado que el cobre.

Ecuación de Nernst

Si no estamos en condiciones estándar

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

No tenemos por qué estar en equilibrio

Sustituyendo: $-n F E = -n F E^0 + RT \ln Q$



Ec. de Nerst

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

A 298 K

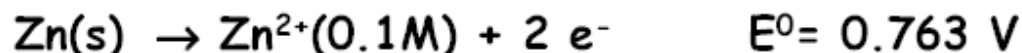
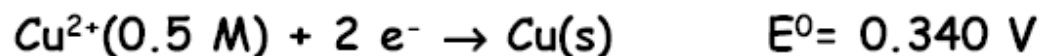
$$E = E^0 - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

Usando logaritmo decimal:

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

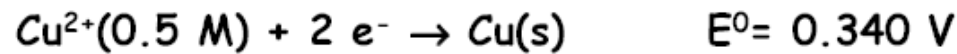
Esta ecuación sirve tanto para la reacción total
como para cada una de las semireacciones

Ejemplo



Las condiciones no son estándar

E?



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n F} \ln Q \quad Q = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

número de e^{-}

$$E = 0.340 - 8.31 \text{ J/(K mol)} (273+25) \text{ K} / (2 F) \times \ln (1/0.5)$$

temperatura en K

$$E = 0.331 \text{ V}$$



Se toma la semireacción de reducción

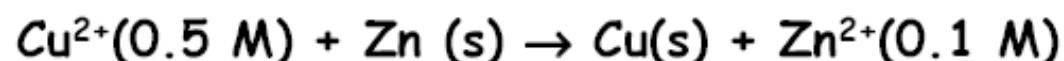
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n F} \ln Q \quad Q = \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$E = -0.763 - 8.31 \text{ J/(K mol)} (273+25) \text{ K} / (2 F) \times \ln (1/0.1)$$

$$E = -0.793 \text{ V}$$

$$E_{\text{reacción}} = 0.331 + 0.793 = 1.124 \text{ V}$$

Para la reacción total



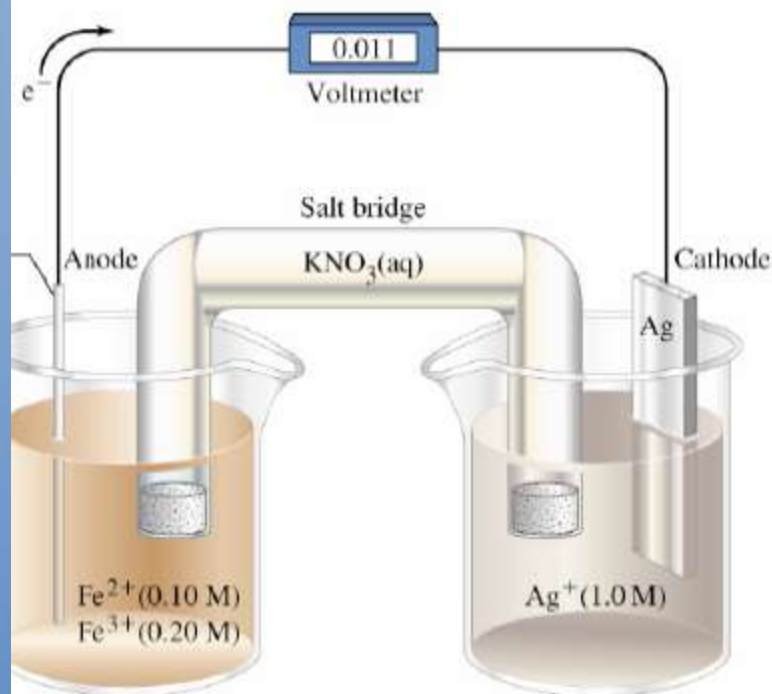
$$E^0 = 1.103 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{n F} \ln Q \quad Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0.2$$

$$E = 1.103 - (8.31 \times 298 / 2 F) \ln 0.2 = 1.124 \text{ V}$$

Lo mismo que cuando se hace por separado

¿Cuál es el valor de E_{cell} para la celda galvánica expresada por el diagrama siguiente?



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

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ M} \quad E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,029 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^{+}] = 1,0 \text{ M}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.029 \text{ V} - 0.018 \text{ V} = 0.011 \text{ V}$$

RESUMEN DE LA ECUACIÓN DE NERNST

- * Los valores de E^0 siempre están referidos a condiciones estandar.
- * Esto presupone que la concentración de la especie activa o de cualquier otra involucrada en la reacción electroquímica sea 1 M.
- * Si la concentración es diferente, el potencial cambia.
- * Los cambios del potencial con la concentración se expresan por medio de la **ecuación de NERST**



$$E_{A_{\text{ox}} / A_{\text{red}}} = E_{A_{\text{ox}} / A_{\text{red}}}^0 - \frac{0.059}{n_A} \log \frac{[A_{\text{red}}]}{[A_{\text{ox}}]}$$

Dependencia del potencial con la concentración

Ejemplos

1 Calcular el potencial de un electrodo de Pt, inmerso en una disolución 0.1 M en Sn^{4+} Y 0.01 M en Sn^{2+}

solución

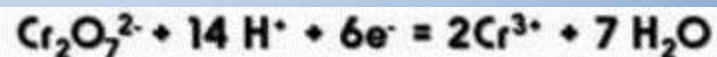


$$E = 0.15\text{V} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.01\text{ M}}{0.1\text{M}}$$

$$= 0.18\text{ V}$$

2 Calcular el potencial de otro electrodo de Pt en un medio de HCl (pH=0.00), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 0.05 M y Cr^{3+} 1.5 M.

solución



$$E^\circ = 1.33\text{ V}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

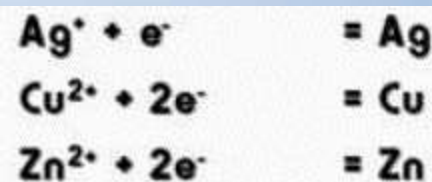
$$= 1.33\text{ V} - \frac{0.0592}{6} \log \frac{(1.5)^2}{(0.05)(1)^{14}}$$

$$= 1.00\text{ V}$$

Relación potencial-concentración

Teóricamente es posible usar la relación de Nerst para determinar concentraciones

El ejemplo más claro es la relación entre el potencial de un electrodo inmerso en una disolución que contiene iones del mismo:



Ejemplo

¿Qué concentración de Ag^+ existe bajo un potencial de +0.692 V vs E.NH.?



$$E = E^\circ - 0.0592 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

$$0.692 = 0.800 + 0.0592 \log [\text{Ag}^+]$$

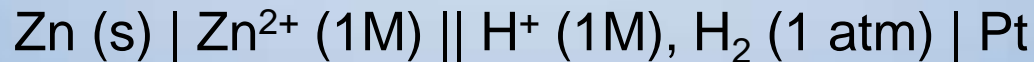
$$\log [\text{Ag}^+] = \frac{-1.08}{0.0592}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

En cualquier caso, los métodos potenciométricos se usan preferentemente como indicadores de cambio de concentración mas que como métodos absolutos de medir concentraciones.

Este electrodo se puede utilizar para medir los potenciales de otros electrodos.

Por ejemplo, para medir el potencial de electrodo del Zn se mide el potencial de la celda



Que da:

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{Zn}} + E^0_{\text{H}^+}$$

$$0.76 \text{ V} = E^0_{\text{Zn}} + 0$$

por lo tanto: $E^0_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = 0.76 \text{ V}$

y para la oxidación de Zn, el potencial de electrodo de reducción será el mismo pero con signo cambiado

$$E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0.76 \text{ v}$$

Entonces

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

Fuerza Electromotriz (FEM)

- **Diferencia de potencial (ΔE) o Fuerza electromotriz (FEM):** es la diferencia de potencial eléctrico por unidad de carga, y se mide en Volts (V).
- **Un voltio** es la diferencia de potencial eléctrico necesaria para impartir **un joule** de energía a una carga de **un coulomb**:

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

Cuando la fem o potencial estándar de la celda es positivo indica que la reacción redox en ese sentido es espontánea. Si la fem es negativa, la reacción es espontánea en la dirección opuesta.

Un E^0 celda negativo no significa que la reacción no ocurra sino que cuando se alcanza el equilibrio, estará desplazado hacia la izquierda.

Para calcular el potencial cuando la concentración de la solución de la semicelda no es 1 M, se usa la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \text{Log} \frac{[\text{reduce}]}{[\text{Oxida}]}$$

E° = potencial de la semicelda de reducción (tablas)

n = número de electrones transferidos

Ejercicios:

Calcule el potencial estándar de la siguiente celda galvánica

a) $\text{Mg}^0 / \text{Mg}^{+2} // \text{H}^+ / \text{H}_2 / \text{Pt}$. dibújela indicando el ánodo, el cátodo y signo de los electrodos.

b) $\text{Zn}^0 / \text{Zn}^{+2} // \text{Cl}^- / \text{Cl}_2 / \text{Pt}$, dibuje la celda indicando el ánodo, el cátodo y signo de los electrodos

c) Simbolice la celda galvánica de acuerdo a las siguientes reacciones

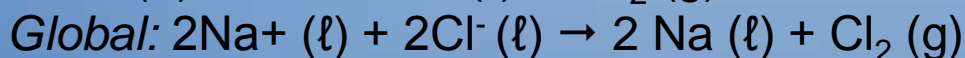
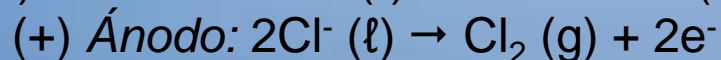
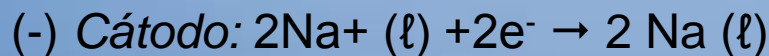
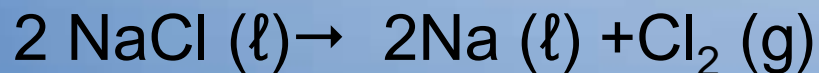


ELECTROLISIS

La electrolisis es la descomposición de una sustancia o solución electrolítica por medio de la corriente eléctrica. La energía eléctrica induce una reacción química que no es espontánea y se lleva a cabo en una celda electrolítica. La electrólisis se puede realizar por vía seca y por vía húmeda.

ELECTRÓLISIS POR VÍA SECA: *electrólisis del NaCl fundido*

En estos casos la electrólisis se realiza en ausencia de agua, se trabaja con electrolitos anhidros y para realizar la electrolisis es necesario fundir el electrolito.



ELECTROLISIS POR VÍA HÚMEDA:

En este caso *la electrolisis se realiza para electrolitos disueltos en agua, es decir son procesos electrolíticos que tienen lugar en disolución acuosa.*

Cuando se usa una solución acuosa en una celda electrolítica, debemos considerar si es *el agua* o *el soluto* el que se va a oxidar o reducir en los electrodos. Dependerá de los valores de $E^{\circ}\text{red}$.

El agua se puede *oxidar* para formar oxígeno o *reducirse* para formar hidrógeno.

- ***Electrólisis del Agua***

Cuando el anión de la disolución es muy difícil de oxidar (el SO_4^{2-} de H_2SO_4), se oxidan las moléculas de agua, formando oxígeno e hidrógeno.

Un anión de difícil descarga da lugar a la oxidación del agua en el ánodo

ELECTROLISIS. LEYES DE FARADAY

La electrolisis tiene lugar en las cubas electrolíticas.

que son

Recipientes que contienen un electrolito con dos electrodos: ánodo y cátodo. Los electrodos se conectan a una fuente de corriente continua; el ánodo es el polo positivo y el cátodo el negativo .

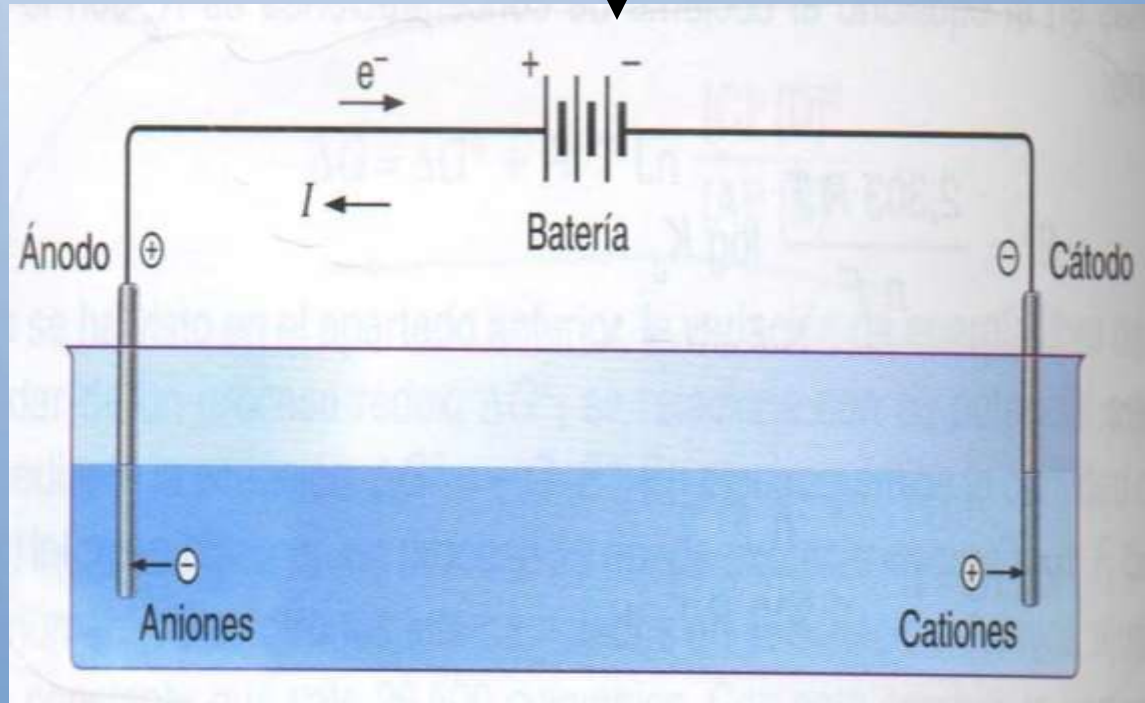
como sabemos en ellas

Se transforma energía eléctrica en energía química.

o sea

Proceso inverso al que se da en una célula, celda o pila galvánica.

esquema



el estudio cuantitativo
de la electrolisis se debe

a

Faraday

quien dedujo

Primera Ley: la cantidad de sustancia que se oxida o se reduce en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que la atraviesa (Q).

Segunda ley: la cantidad de electricidad necesaria (Q) para liberar un equivalente de cualquier sustancia es de 96 500 C, o sea, 1 Faraday (F).

combinando ambas
leyes obtenemos

$$\text{n}^\circ \text{ de equivalentes depositados} = \frac{Q}{F} = \frac{I t}{96\,500}$$

I = intensidad de corriente en Amperios

t = tiempo en segundos

teniendo en cuenta
que

$$\text{n}^\circ \text{ de equivalentes} = \frac{m(g)}{M_{eq}(g)}$$

En la electrólisis del agua, se electroliza una disolución 0,1M de H_2SO_4 (los iones H^+ y SO_4^{2-} conducen la electricidad).

En el ánodo se pueden oxidar SO_4^{2-} o H_2O . Observando los valores de los potenciales se deduce que lo hará el agua. En el cátodo se reducen los H^+ .

Ánodo: $2\text{H}_2\text{O} (\ell) \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ (\text{ac}) + 4\text{e}^-$

Cátodo: $2(2\text{H}^+ (\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}))$

Global: $2\text{H}_2\text{O} (\ell) \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$

no hay consumo neto de H_2SO_4

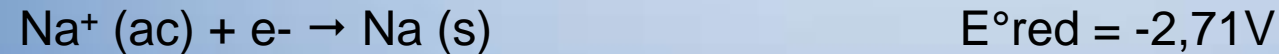
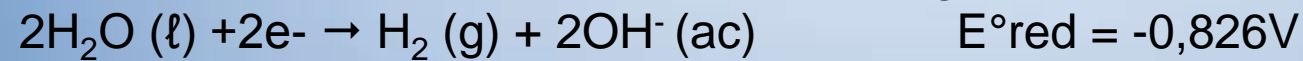
$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{C}} - E^\circ_{\text{A}} = 0 - 1,23\text{V} = -1,23 \text{ V}$$

Bateria



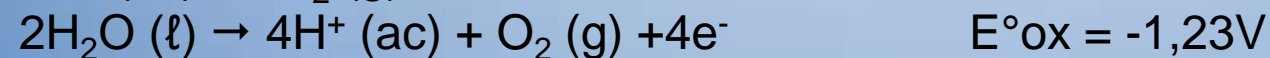
Electrólisis de una solución acuosa de NaCl (un catión de difícil descarga da lugar a la reducción del agua en el cátodo)

Los iones Na^+ y Cl^- conducen la corriente eléctrica. Las reacciones posibles en el cátodo son la reducción del ion Na^+ o del agua:



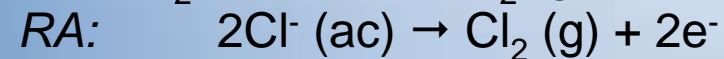
La reducción es más favorable para el agua (E° más positivo o menos negativo). En el cátodo de la celda electrolítica se produce *hidrógeno* gaseoso y no sodio metálico.

En el ánodo, las reacciones posibles son la oxidación del ion cloruro o del agua.



Estos potenciales sugieren que el agua se debe oxidar más fácilmente que el ion cloruro. Sin embargo, el voltaje efectivo que se requiere para una electrólisis es a veces mucho mayor que el voltaje teórico basado en los potenciales de electrodo. El voltaje adicional que se requiere para provocar la electrólisis se denomina *sobrevoltaje*

El sobre voltaje para la formación de oxígeno es por lo común suficientemente elevado lo que favorece la oxidación del cloruro respecto a la oxidación del agua, por lo que se produce cloro gaseoso en el ánodo y no oxígeno .



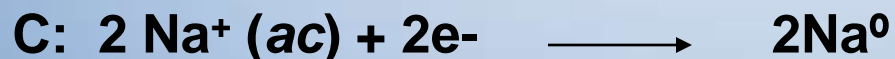
$$\Delta E^\circ = E^\circ_C - E^\circ_A = (-0,83 - 1,36) V = -2,19V$$

$\Delta E^\circ < 0$ por lo tanto $\Delta G^\circ > 0$: reacción *no espontánea*

Se trata de una celda electrolítica

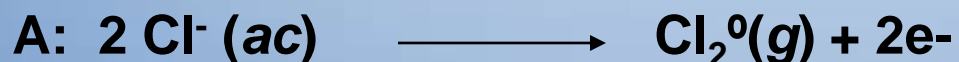
Obtención de metales activos mediante electrólisis de sólidos

Ejemplo: descomposición de NaCl



$E^{\circ}_{\text{red}} = -2,71 \text{ V}$

Reducción



$E^{\circ}_{\text{oxi}} = -1,36 \text{ V}$

Oxidación



$\Delta E^{\circ} = -4,07 \text{ V}$

La palabra electrólisis procede de dos radicales:

Electro que hace referencia a electricidad
lisis que quiere decir ruptura.

En definitiva lo que ha ocurrido es una reacción de oxidación-reducción, donde la fuente de alimentación eléctrica ha sido la encargada de aportar la energía necesaria

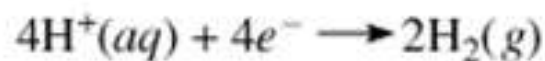
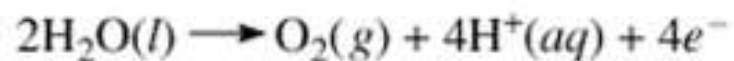
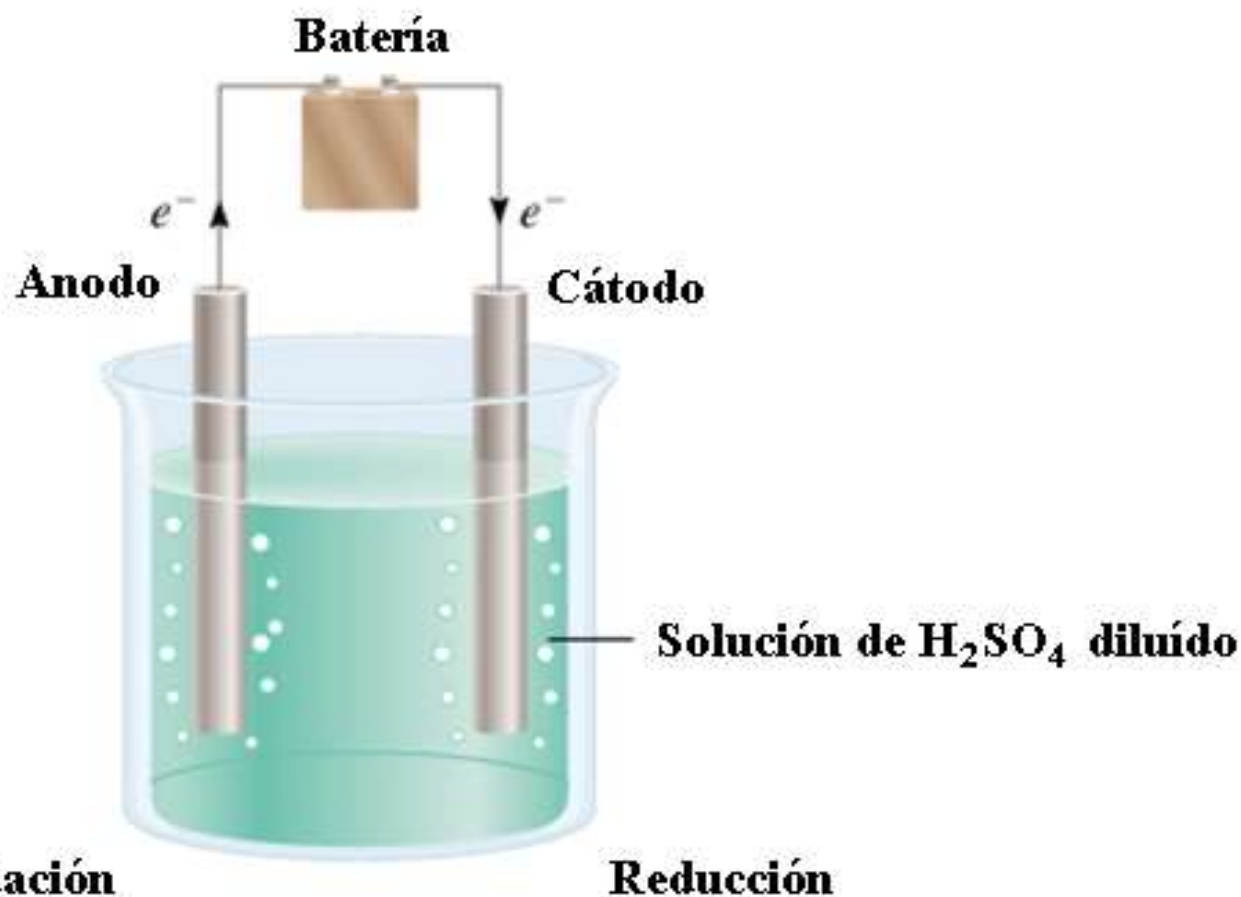
Electrólisis

La electrólisis es un proceso donde la energía eléctrica cambiará a energía química.

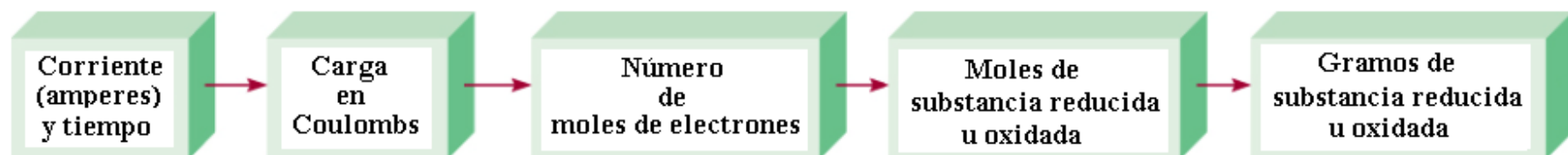
El proceso sucede en un electrólito, una solución acuosa o sales disueltas que den la posibilidad a los iones de ser transferidos entre dos electrodos. El electrolito es la conexión entre los dos electrodos que también están conectados con una corriente directa.

ELECTROLISIS

Electrolisis del agua



Electrólisis y cambios de masa



$$\text{Carga (C)} = \text{corriente (A)} \times \text{tiempo (s)}$$

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

Un equivalente electroquímico corresponde a la masa de una sustancia que cede o acepta un mol de electrones (1 Faraday) en una reacción redox.

Electrodeposición

La electrodeposición es una técnica de análisis, en la que se deposita el metal a analizar por electrólisis y por peso se determina la cantidad de este. La cantidad de metal depositado se rige por la ley de Faraday.

Ley de Faraday.- La masa del producto formado o el reactivo consumido en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo y a la masa molar de la sustancia en cuestión.

Por consiguiente; y a manera de ejemplo se dice que:

1F reduce un mol de Na^+

2F reducen un mol de Mg^{2+}

3F reducen un mol de Al^{3+}

Experiencia a realizar en el laboratorio.

Se colocan clavos en gel de agar que contiene fenolftaleína y ferrocianuro potásico $K_3[Fe(CN)_6]$.

Se produce Fe^{2+} a medida que se corroe los clavos en los extremos y el doblez. Los iones Fe^{2+} reaccionan con los iones $[Fe(CN)_6]^{3-}$ para formar $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ (azul intenso). El resto de cada clavo es el cátodo, en el que se reduce H_2O a H_2 y a iones OH^- . Los iones OH^- vuelven rosada la fenolftaleína

Leyes de Faraday

Para depositar 1 equivalente-gramo de cualquier ion se necesitan $6,02 \cdot 10^{23}$ electrones (número de Avogadro). A la carga transportada por estos electrones se le llama faraday, en honor al científico Michael Faraday:

$$1 \text{ faraday} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ elec} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ cul/elec} = 96.500 \text{ culombios}$$

Por tanto, 96.500 culombios depositan un equivalente-gramo de cualquier ion.

A la masa depositada por un culombio se le llama equivalente electroquímico (ϵ) y vendrá dada por la expresión:

$$\epsilon = \frac{\text{eq-g}}{96.500}$$

La cantidad de electricidad que circula es: $Q = I \cdot t$. Siendo I la intensidad de corriente y t el tiempo.

La masa (m) depositada es:

$$m = \epsilon \cdot I \cdot t = \frac{\text{eq-g}}{96.500} \cdot I \cdot t = \frac{\text{at-g}}{\text{val} \cdot 96.500} \cdot I \cdot t$$

De esta fórmula se deducen una serie de consecuencias que reciben el nombre de leyes de Faraday:

1. *La masa que se deposita es directamente proporcional al equivalente-gramo del ion.*
2. *La masa que se deposita es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la disolución, es decir, es directamente proporcional a la intensidad de corriente empleada y al tiempo que circula.*

Las aplicaciones más importantes de la electrólisis son:

1. Obtención de elementos muy reductores o muy oxidantes, para los que no existe un proceso químico adecuado: Cs, Al, F, etc.
2. Afino electrolítico de metales: Cu, Al, Ni, etc.
3. Obtención industrial de NaOH, Na₂CO₃, etc.
4. Protección o embellecimiento de superficies metálicas con una capa uniforme y muy fina de otro metal: plateado, cromado, etc.

Electroquímica

Todos los dispositivos de medida de voltaje lo que miden es diferencia de potencial.

Estos potenciales son útiles para calcular las constantes de equilibrio en procesos de oxidación - reducción

Electroquímica

- Desde el punto de vista Fisicoquímico los conductores más importantes son los del tipo electrolíticos, es decir los electrolitos; estos se distinguen de los conductores electrónicos, como los metales, por el hecho de que el paso de una corriente eléctrica va acompañada por el transporte de materia

Electroquímica

- Los electrólitos a su vez se clasifican en:
- I) Fuertes: Los electrólitos que proporcionan disoluciones altamente conductoras se llaman electrólitos fuertes (como el ácido nítrico o el cloruro de sodio).
- II) Débiles: Los que producen disoluciones de baja conductividad reciben el nombre de electrólitos débiles como el cloruro mercurioso (HgCl_2) o el ácido etanoico ($\text{CH}_3\text{-COOH}$).

Electroquímica

- El químico sueco Arvid Arrhenius fue el primero en descubrir que algunas sustancias en disolución se encuentran en forma de iones y no de moléculas, incluso en ausencia de una diferencia de potencial eléctrico.
- Cuando un electrolito se introduce en una disolución, se disocia parcialmente en iones separados, y que el grado de disociación depende de la naturaleza del electrolito y de la concentración de la disolución.

Electroquímica

- La **constante dieléctrica** del disolvente es otro factor importante en las propiedades de la disolución. La ionización es mayor en un disolvente como el agua, que tiene una constante dieléctrica elevada.

Equivalente químico:

Masa de sustancia que reacciona con 1 Faraday (96486 C)

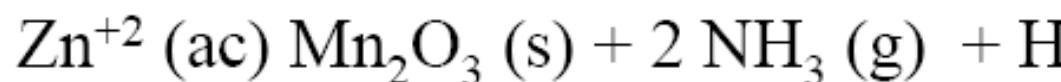
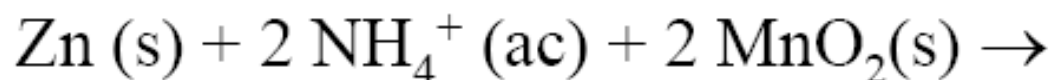
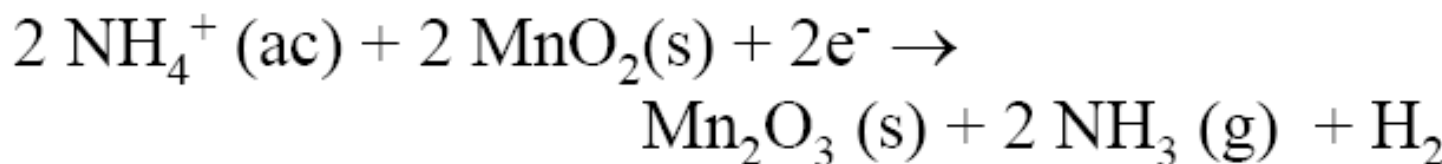
Equivalente electroquímico:

Masa de sustancia que reacciona con 1 Coulombio

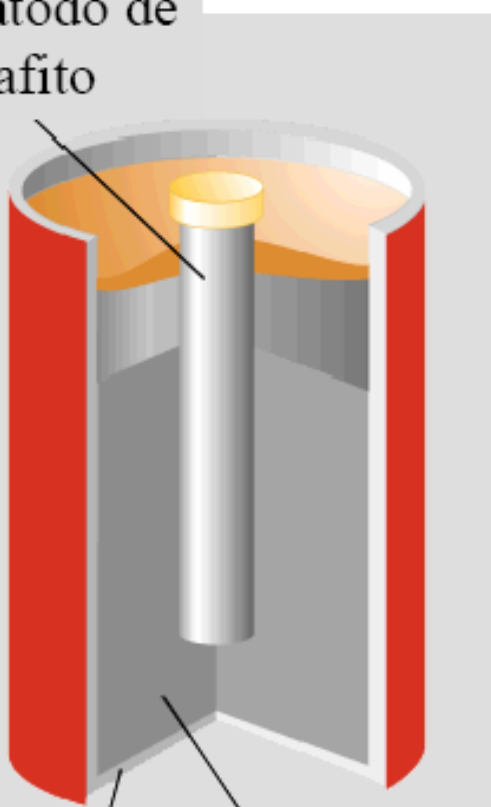
Electrodo



$$E = 1,5 \text{ V}$$



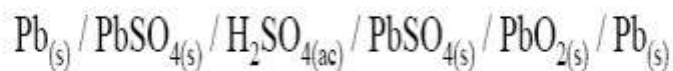
Electrodo de
grafito



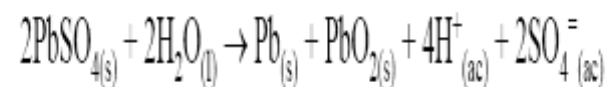
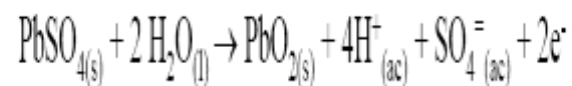
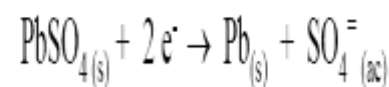
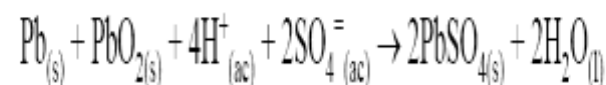
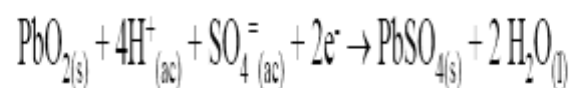
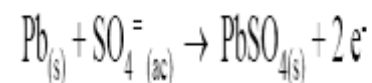
Electrodo de

Pasta húmeda de
 NH_4Cl , ZnCl_2 y MnO_2

Acumulador de plomo



$$E = 2 \text{ V}$$



Aplicaciones de la Electroquímica

CORROSIÓN:

Deterioro de metales por un proceso electroquímico

