

ELECTROQUÍMICA

2018

REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES (Reacciones Redox)

OXIDACIÓN:

Pérdida de electrones (aumento del número de oxidación).



REDUCCIÓN:

Ganancia de electrones (disminución del número de oxidación).



Una **oxidación** siempre debe ir acompañada de una **reducción**.

Cada una de estas reacciones se denomina:

Semirreacción o hemirreacción.

Ejemplo: $\text{Cu} + \text{AgNO}_3$

Se introduce un electrodo de cobre en una disolución de AgNO_3 , de manera espontánea el cobre se oxidará pasando a la disolución como Cu^{2+} .

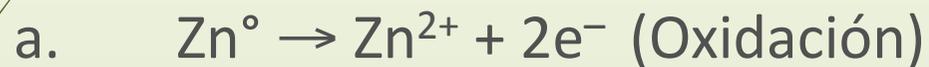
Por su parte el catión Ag^+ se reducirá a plata metálica (Ag^0):

- a. $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ (Oxidación)
- b. $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$ (Reducción).



Ejemplo: $\text{Zn} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Al introducir una lámina de cinc en una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, la lámina de Zn será recubierta por una capa de plomo, de acuerdo con:





Oxidantes y reductores

OXIDANTE: Es la sustancia capaz de oxidar a otra, reduciéndose.

REDUCTOR: Es la sustancia capaz de reducir a otra, oxidándose.

Ejemplo:



Oxidación: Zn° (reductor) $\rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

Reducción: Ag^+ (oxidante) $+ 1\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}^{\circ}$

Ajuste de reacciones redox por el método del ión -electrón

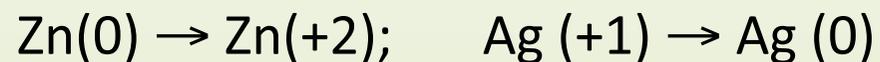
Se basa en la conservación tanto de la masa como de la carga de las especies intervinientes, los electrones que se pierden en la oxidación son los mismos que los que se ganan en la reducción.

Se escriben las dos hemirreacciones que tienen lugar, se igualan másica y eléctricamente y luego se afectan ambas hemirreacciones por un número entero que permita igualar el número de electrones, de manera tal que al sumarlas para obtener la ecuación global, los electrones puedan ser cancelados.

Etapas en el ajuste redox



Primera: Identificar los átomos que cambian su estado de oxidación.

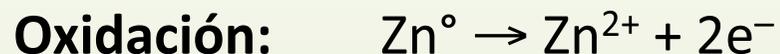


Segunda: Escribir las hemirreacciones con moléculas o iones que se encuentren en disolución ajustando el número de átomos: (Zn , Ag^+ , NO_3^- , Zn^{2+} , Ag).

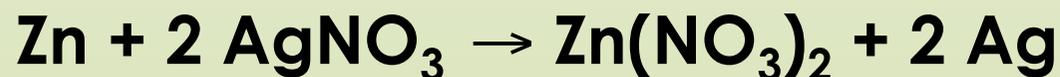


Tercera: Ajustar el número de electrones de forma que al sumar las dos hemirreacciones puedan ser cancelados.

En el siguiente ejemplo se consigue multiplicando la segunda hemirreacción por 2.



Cuarta: Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox (en el ejemplo, el ión NO_3^{-}) y comprobando que toda la reacción quede ajustada.



Ajuste de reacciones en disolución acuosa ácida o básica.

Si en una disolución aparecen iones poliatómicos con oxígeno (ejemplo SO_4^{2-}), el ajuste se complica ya que pueden aparecer también iones H^+ , OH^- y moléculas de H_2O .

En medio ácido:

- Los átomos de oxígeno que se pierdan en la reducción van al agua, los que se ganen en la oxidación provienen del agua.
- Los átomos de hidrógeno como H^+ provienen del ácido.

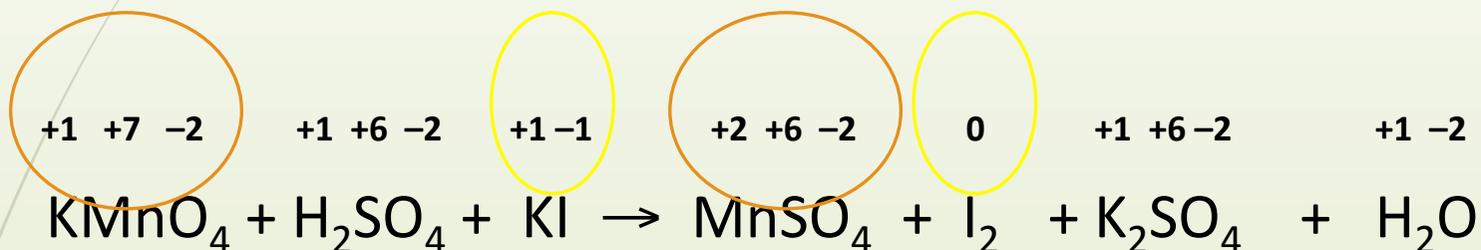
En medio básico:

- Los átomos de oxígeno, que se ganan en la oxidación o se pierdan en la reducción, provienen de los OH^- necesiéndose tantas moléculas de H_2O como átomos de oxígeno se ganen o pierdan.

Ajuste redox en medio ácido



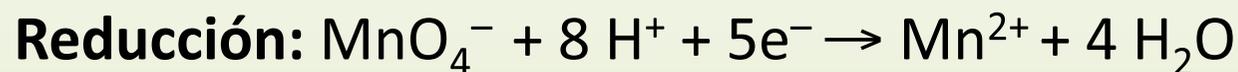
1. Identificar los átomos que cambian su estado de oxidación:



Moléculas o iones existentes en la disolución:

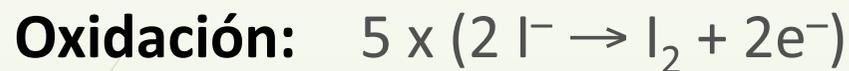
- $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{KI} \rightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$
- $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- I_2 y H_2O están sin disociar.

2. Escribir hemirreacciones con las moléculas o iones que muestren cambios en su número de oxidación ajustando los átomos (balance de masa) y con electrones las cargas de cada lado de la ecuación (balance electrónico).

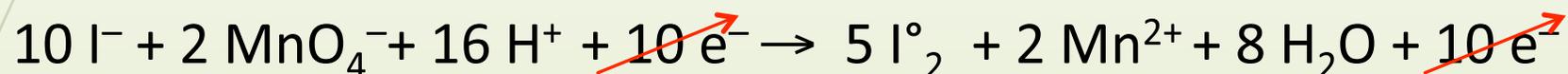


- Para realizar el balance de masa, en el lado que falte oxígeno, se sumará tantas moléculas de agua como de oxígeno faltaren, mientras que al otro lado se sumará el doble de protones.
- En este ejemplo, los 4 átomos de oxígeno del MnO_4^- han sido balanceados con el agregado de 4 moléculas de H_2O en la parte derecha de la igualdad, pero para formar ésta se han necesitado además 8 H^+ que se han sumado en la parte izquierda.

3. Ajustar el número de electrones de forma que al sumar las dos hemirreacciones puedan cancelarse.



Reacción global:



4. Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox:

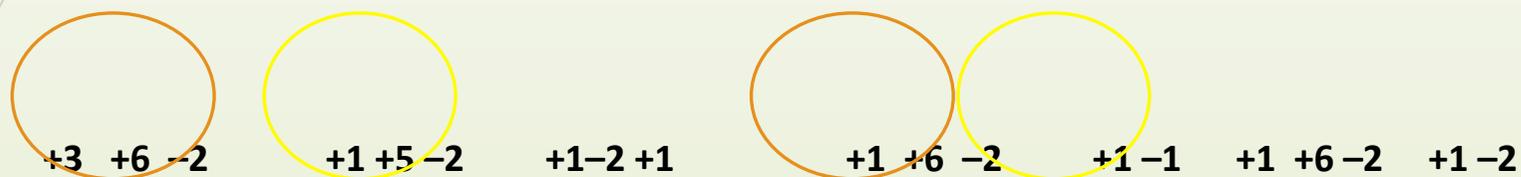


Las 6 moléculas de K_2SO_4 (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo, teniendo en cuenta que los H^+ vienen del ácido.

Ajuste redox en medio básico



1. Identificar los átomos que cambian su estado de oxidación:



Moléculas o iones existentes en la disolución:

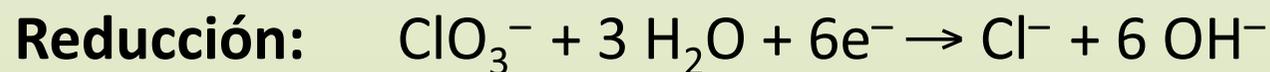
- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$
- $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{ClO}_3^-$
- $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$
- $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$
- $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- H_2O está sin disociar.



2. Escribir hemirreacciones con moléculas o iones que cambiaron su número de oxidación ajustando el número de átomos (balance de masa) y ajustar las cargas con electrones.

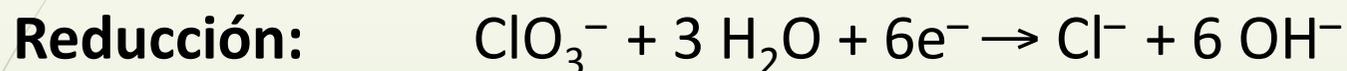
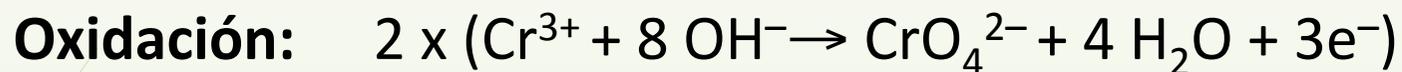


Donde sobran átomos de oxígeno se suma el mismo número de moléculas de agua que de oxígeno sobrantes (en este ejemplo en el lado derecho de la igualdad) y en el otro lado se suma el doble de OH^- .

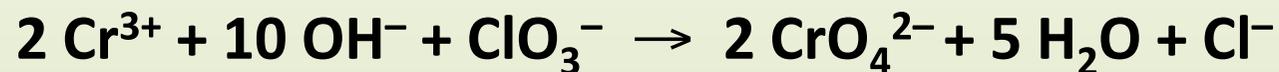


Se suman tantas moléculas de H_2O como átomos de oxígeno sobraren y al otro lado el doble de OH^- .

3. Ajustar el número de electrones de forma tal que al sumar las dos hemirreacciones puedan ser cancelados.



Reacción global:



4. Escribir la reacción química completa utilizando los coeficientes hallados y añadiendo las moléculas o iones que no intervienen directamente en la reacción redox:



Las 3 moléculas de K_2SO_4 (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo.



ELECTROQUIMICA



La Electroquímica ha sido definida clásicamente como la ciencia que estudia los cambios químicos producidos por la corriente eléctrica y de la producción de electricidad a partir de reacciones químicas.

Energía Química \rightleftharpoons Energía Eléctrica



Reacciones de Óxido-Reducción



Las reacciones químicas donde se produce una transferencia de electrones entre moléculas se conocen como reacciones *REDOX* y su importancia en la electroquímica es vital, pues mediante este tipo de reacciones se llevan a cabo los procesos que generan electricidad o, en caso contrario, son producidos como consecuencia de ella.

Reacciones espontáneas

Electrogénesis

Se produce energía eléctrica a partir de la energía liberada en una reacción química.

Las reacciones ocurren en una: **Celda electroquímica, pila voltaica o pila galvánica.**

Reacciones no espontáneas

Electrólisis

Se producen sustancias químicas a partir de energía eléctrica suministrada: Las reacciones ocurren en una: **Celda Electrolítica.**

ELECTROGÉNESIS

Corriente eléctrica:

Es la circulación de cargas (electrones) a través de un material. La corriente eléctrica se transporta a través de superficies denominadas **electrodos**.

Los electrodos pueden ser:

- Activos, cuando participan en las reacciones.
- Inertes, Cuando no reaccionan.

CELDA ELECTROQUÍMICA



- Es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea.
- Se la conoce también como celda o pila galvánica o voltaica

PILA GALVÁNICA O PILA VOLTAICA

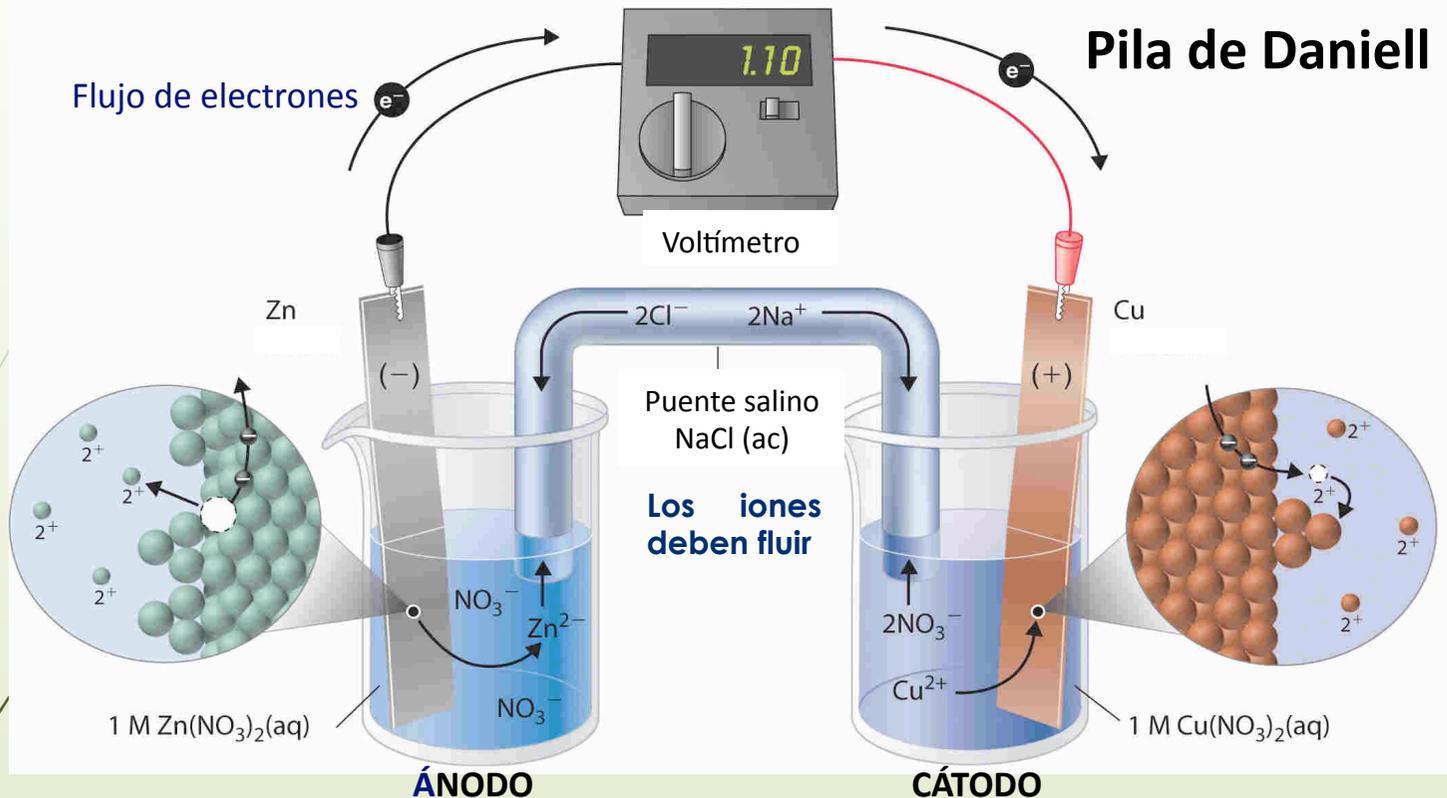
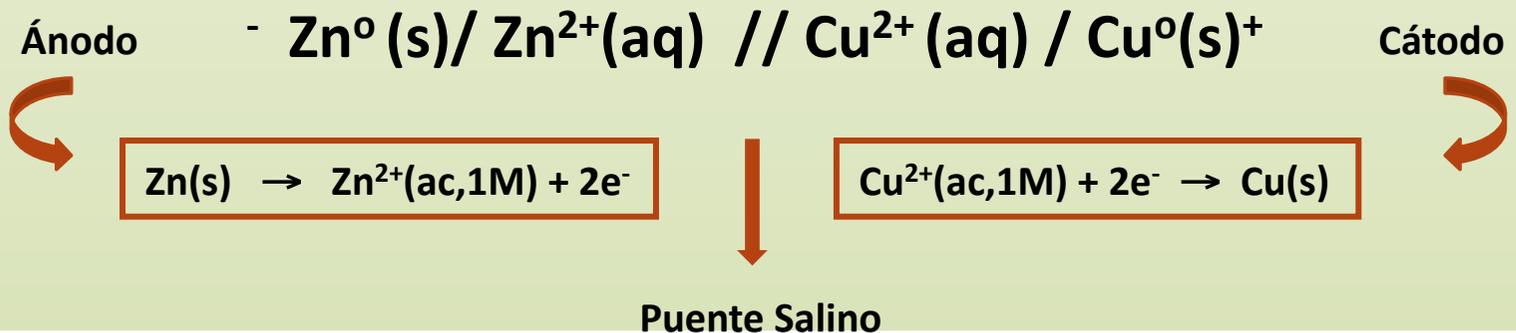


Diagrama de la celda





CONSIDERACIONES IMPORTANTES

La reacción de reducción siempre tiene lugar en el cátodo.

La reacción de oxidación siempre tiene lugar en el ánodo.

Por convención:

- **El *cátodo* corresponde al *polo positivo* de la pila.**
- **El *ánodo* corresponde al *polo negativo* de la pila.**

El puente salino se utiliza para unir los dos compartimientos de los electrodos y completar el circuito eléctrico. Las sales más utilizadas son KCl, KNO₃ y NaNO₃.

Determinación de la Fuerza Electromotriz de la pila

- El potencial de pila (E) es una medida de la capacidad que tiene la reacción en la pila para forzar electrones a través de un circuito.
- La unidad en SI para el potencial es el volt (V) que equivale a la diferencia de potencial que hay entre dos puntos de un campo eléctrico cuando al transportar entre ellos un culombio (C) de carga se realiza un trabajo equivalente a un julio (J).
- El potencial de una pila puede determinarse, utilizando la Tabla de Potenciales de Reducción, utilizando la siguiente expresión:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cátodo}} \text{ (especie que se reduce)} - E^{\circ}_{\text{Ánodo}} \text{ (especie que se oxida)}$$

Para obtener valores numéricos de los potenciales estándar, se fija arbitrariamente el potencial del electrodo de hidrógeno como referencia, con un valor de 0 a todas las temperaturas.

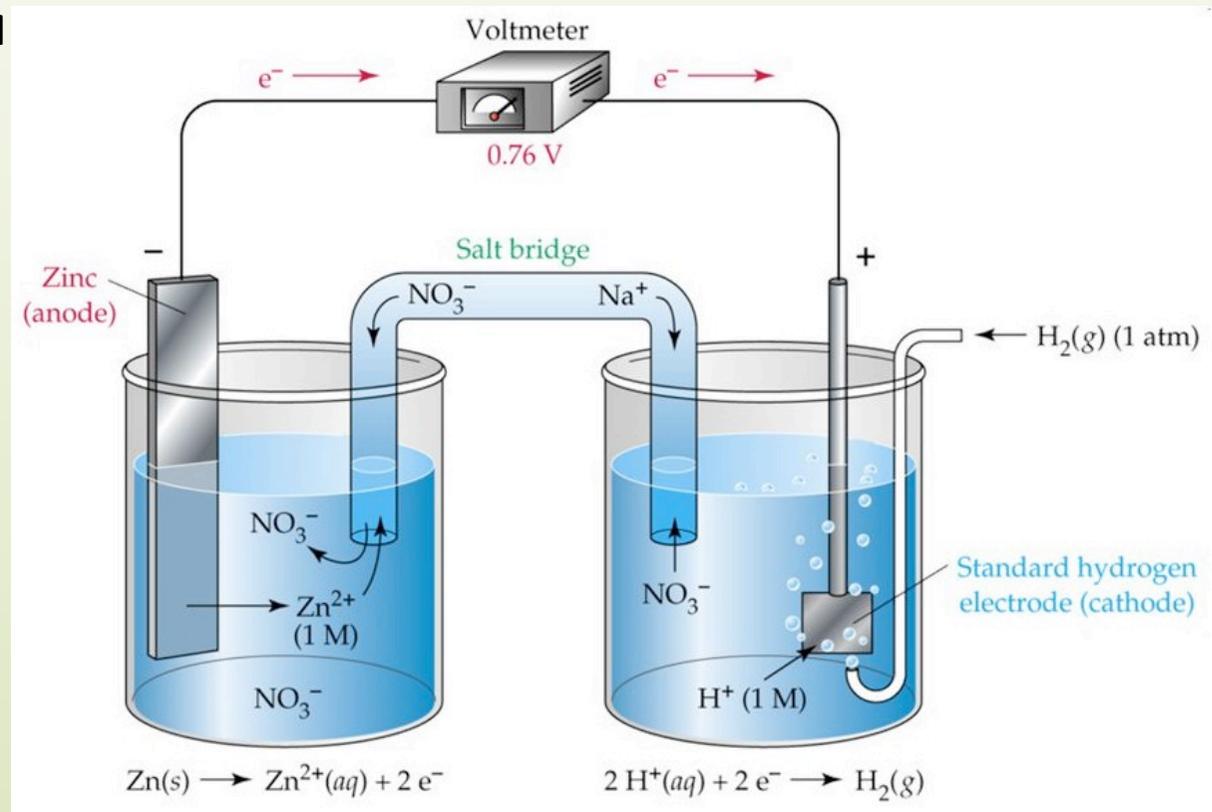
El potencial estándar E° de un elemento se determina con un dispositivo conformado por dos electrodos, uno de los electrodos es el del elemento y el otro electrodo es de hidrógeno.

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE ELECTRODO

Se construye una celda con el electrodo normal de Hidrógeno y el electrodo de interés en condiciones estándar

Condiciones estándar:

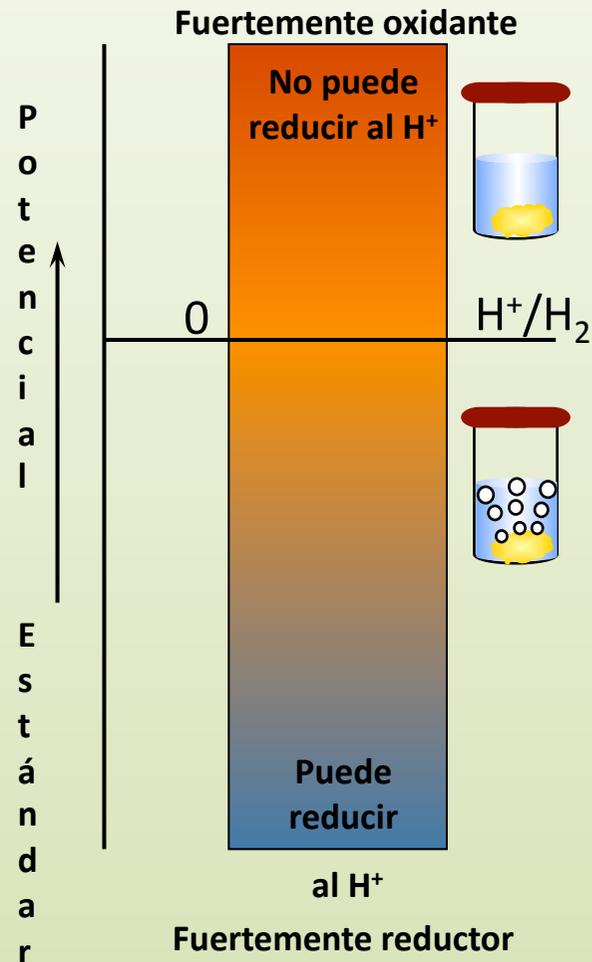
- Concentración = 1M
- P gas = 1 atm
- T = 25 °C



$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,76\text{ V}$$

SERIE ELECTROQUÍMICA

Cuando los pares redox se ordenan por su potencial estándar se obtiene una lista de agentes oxidantes y reductores ordenados según su fuerza. Cuánto más negativo es el potencial estándar de un par, mayor es su fuerza reductora. Cuanto más positivo es el potencial de reducción estándar, mayor su tendencia a reducirse y actuar como oxidante.



Cuando el Hidrógeno se reduce frente a una especie:

Por ejemplo frente al Fe:



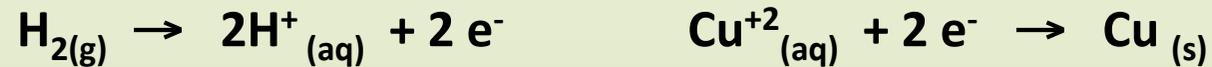
El esquema de la celda es: $\text{Fe}_{(\text{s})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} // \text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})} / \text{Pt}_{(\text{s})}$

$$E^\circ \text{ pila} = 0 - 0,44 = - 0,44 \text{ V}$$

El signo negativo indica que esta especie (Fe) reduce al Hidrógeno por lo tanto se comporta como agente reductor.

Cuando el Hidrógeno se oxida frente a una especie:

Ejemplo, frente al Cu^{2+} :



El esquema de la celda es: $\text{Pt}_{(\text{s})} / \text{H}_{2(\text{g})} / \text{H}^+_{(\text{aq})} // \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$

$$E^\circ \text{ pila} = 0,34 - 0 = 0,34 \text{ V}$$

El signo positivo indica que esta especie (Cu^{2+}) oxida al Hidrógeno comportándose como el agente oxidante.

POTENCIALES DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR EN AGUA A 25 °C

Potencial estándar (V)	Hemi-reacción de Reducción
+2.87	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$
+1.51	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$
+1.36	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$
+1.33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$
+1.23	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$
+1.06	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$
+0.96	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + H_2O(l)$
+0.80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0.77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0.68	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0.59	$MnO_4^-(aq) + 2H_2O(l) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$
+0.54	$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$
+0.40	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$
+0.34	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$
0	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$
-0.28	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$
-0.44	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$
-0.76	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$
-0.83	$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$
-1.66	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$
-2.71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
-3.05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

Oxidantes

Mayor tendencia a reducirse

Mayor tendencia a oxidarse

Reductores



UTILIDAD DE LA TABLA DE POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN

CÁLCULO DE E° DE PILAS

- ✓ Determinar qué electrodo actúa como ánodo y cual como cátodo.



$$E^\circ_{\text{R}} = 0,80 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 0,46 \text{ V}$$

- ✓ Determinar poder oxidante o reductor de distintas sustancias.



Aumento de la fuerza oxidante

$$E^\circ_{\text{R}} = (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{R}} = (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{R}} = (\text{Ag}^1+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

Si el Potencial de reducción es:
Más positivo \Rightarrow Más oxidante
Más negativo \Rightarrow Más reductor



Celda Electrolítica

Electrólisis

Es un dispositivo en el cual la energía eléctrica de una fuente externa hace que se produzca una reacción redox no espontánea, electrólisis.

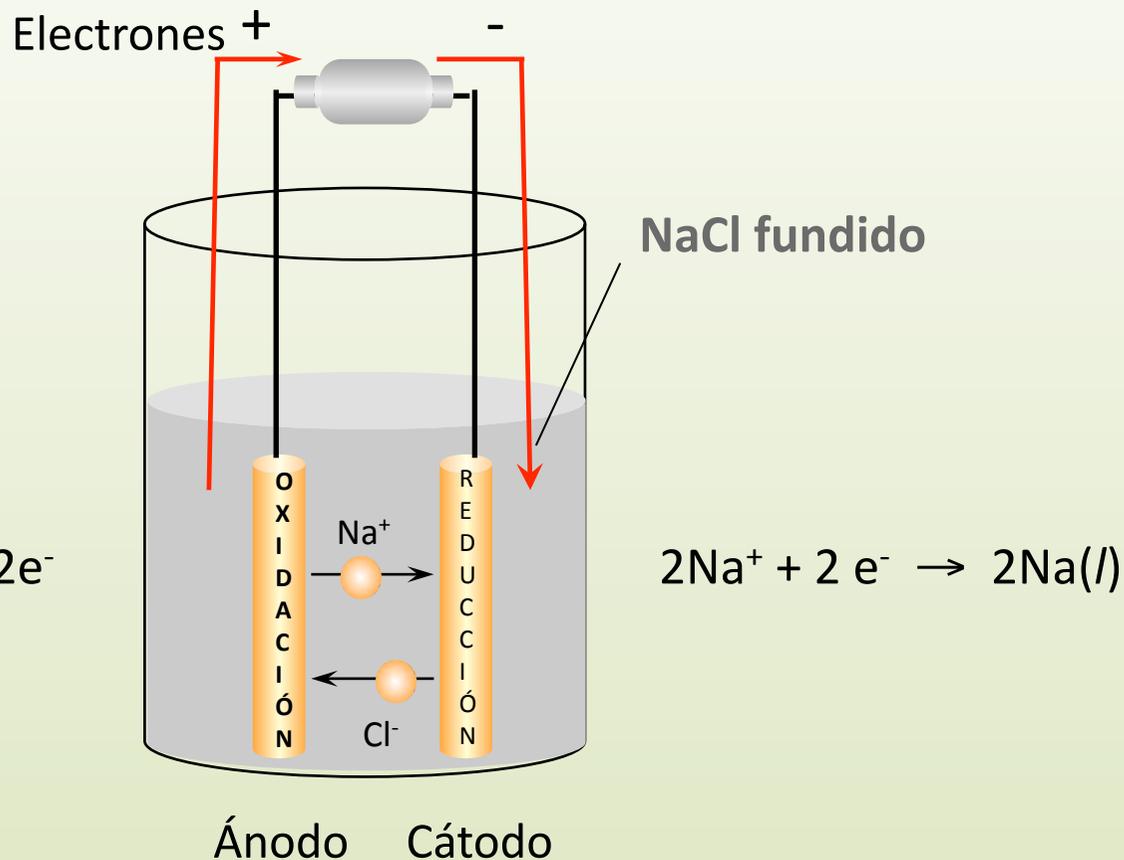
Para que se produzca el proceso de electrólisis las sustancias deben estar:

- Fundidas
- En solución

ELECTRÓLISIS

NaCl fundido

*Celdas
electrolíticas*



REACCIÓN GLOBAL



Productos de la electrólisis

Predicción del comportamiento de los iones en solución acuosa

Es imprescindible determinar si es el agua o el electrolito quien sufre el proceso de reducción o de oxidación, basándose en los potenciales estándar de reducción.

Como regla general se puede establecer que:

- Si el electrolito es un halogenuro (cloruro, bromuro o yoduro), en el ánodo se desprende el halógeno libre (X_2).
- Si el electrolito contiene un catión de metal menos reductor que el hidrógeno (por ejemplo Cu), en el cátodo se deposita el mismo.
- Si el electrolito contiene un catión de metal más reductor que el hidrógeno (por ejemplo Na), quien experimenta electrólisis es el agua, desprendiéndose hidrógeno gaseoso en el cátodo y por lo tanto la solución se alcaliniza.
- Si el electrolito contiene un oxoanión (SO_4^{-2}), quien experimenta electrólisis también es el agua, liberándose oxígeno gaseoso en el ánodo y en consecuencia la solución se acidifica.

Primer caso: Electrólisis de una solución donde el anión es un halogenuro y el catión es un metal menos reductor que el hidrógeno: CuCl_2



Reacción anódica: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ Oxidación

Reacción catódica: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^\circ$ Reducción

Productos de la reacción: $\text{Cl}_2, \text{Cu}^\circ$

Segundo caso: Electrólisis de una solución donde el anión es un halogenuro y el catión es un metal más reductor que el hidrógeno: KCl



Reacción anódica: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ Oxidación

Reacción catódica: $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ Reducción

Como el electrolito tiene **catión potasio** que es **más reductor** que el **hidrógeno**, quien se **reduce** es el **agua**. El **potasio** se comporta como **ión espectador**.

Productos de reacción : Cl_2, H_2 y KOH . La solución se alcaliniza.

Tercer caso: electrólisis de una solución donde el anión es un oxoanión y el catión es un metal menos reductor que el hidrógeno: CuSO_4



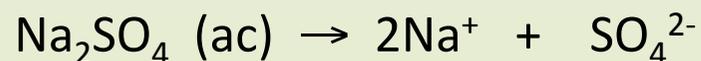
Reacción anódica: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ Oxidación

Como el electrolito tiene un **oxoanión**, quien sufre **oxidación** es el **agua** y el **sulfato** se comporta como **ión espectador**.

Reacción catódica: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^\circ$ Reducción

Productos de la reacción: O_2 , Cu° y H_2SO_4 y se acidifica la solución

Cuarto caso: electrólisis de una solución donde el anión es un oxoanión y el catión es un metal más reductor que el hidrógeno: Na_2SO_4



Reacción anódica: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ Oxidación

Reacción catódica: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ Reducción

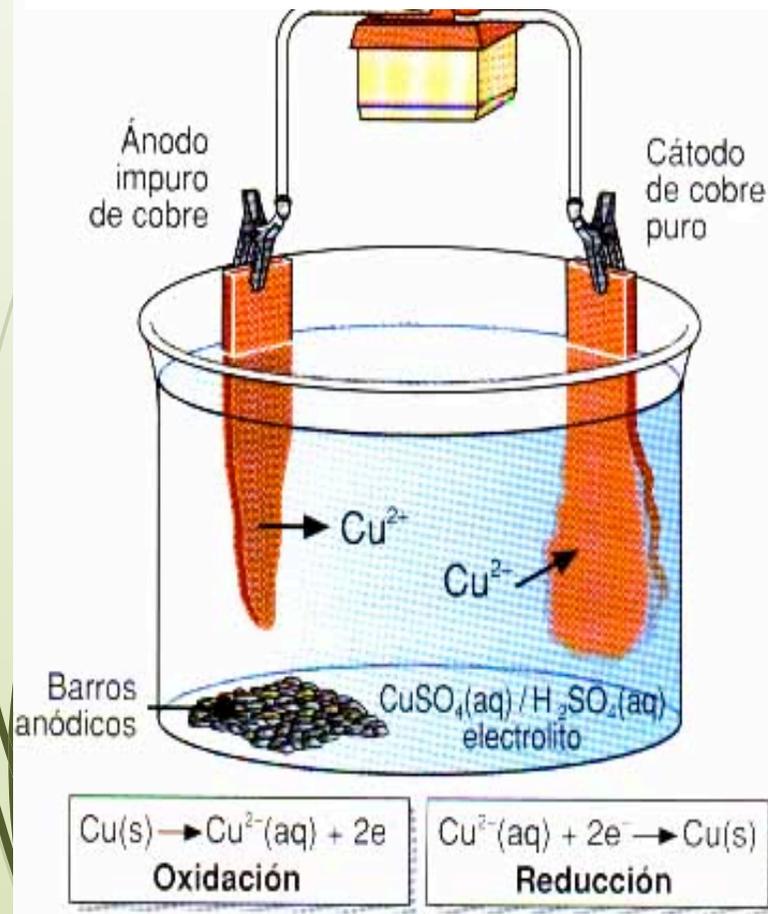
Como el **electrolito** tiene un **oxoanión**, el **agua** es la que **se oxida a $\text{O}_{2(\text{g})}$** y como el **electrolito** tiene un **metal más reductor** que el **hidrógeno**, también es **el agua** la que **se reduce a $\text{H}_{2(\text{g})}$** .

Productos de reacción: O_2 , H_2

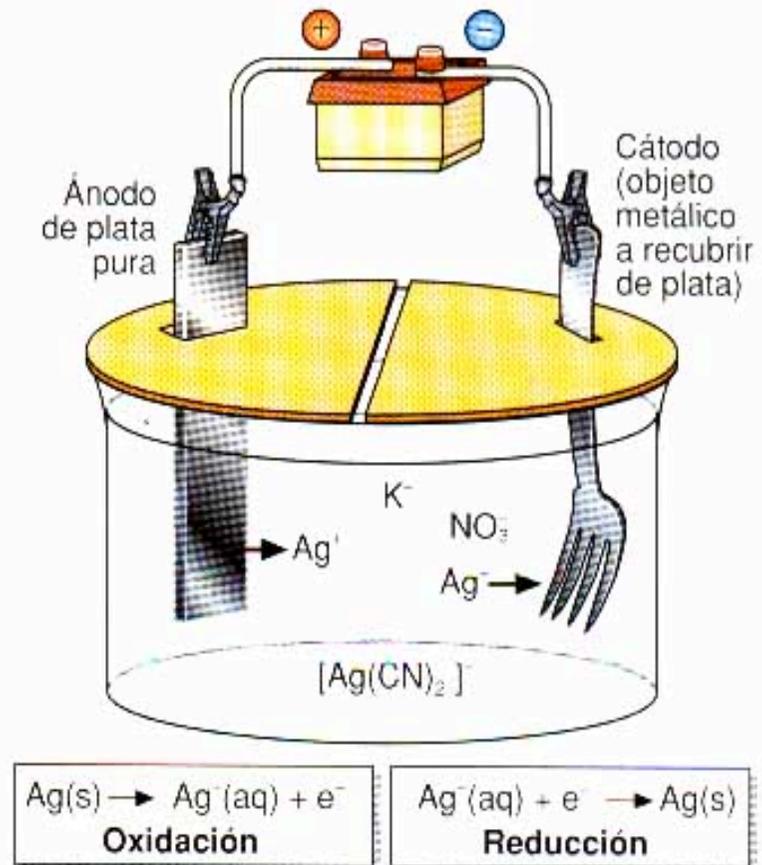
Aplicaciones de la electrólisis

- Se utiliza industrialmente para obtener metales a partir de sales de dichos metales utilizando la electricidad como fuente de energía.
- Se llama galvanoplastia al proceso de recubrir un objeto metálico con una capa fina de otro metal.

Electrorrefinado del Cu



Electrodeposición de Ag





Celdas galvánicas

- Ánodo \Rightarrow Oxidación
- Cátodo \Rightarrow Reducción
- Ánodo \Rightarrow (-)
- Cátodo \Rightarrow (+)
- E química \Rightarrow E eléctrica
- Realiza W
- Espontáneo
- 2 compartimientos

Celdas electrolíticas

- Ánodo \Rightarrow Oxidación
- Cátodo \Rightarrow Reducción
- Ánodo \Rightarrow (+)
- Cátodo \Rightarrow (-)
- E eléctrica \Rightarrow E química
- Recibe W
- No espontáneo
- 1 compartimiento

Ecuación de Faraday

Ley de Faraday: La cantidad de sustancia oxidada o reducida durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de corriente eléctrica continua que pasa a través de la celda electrolítica

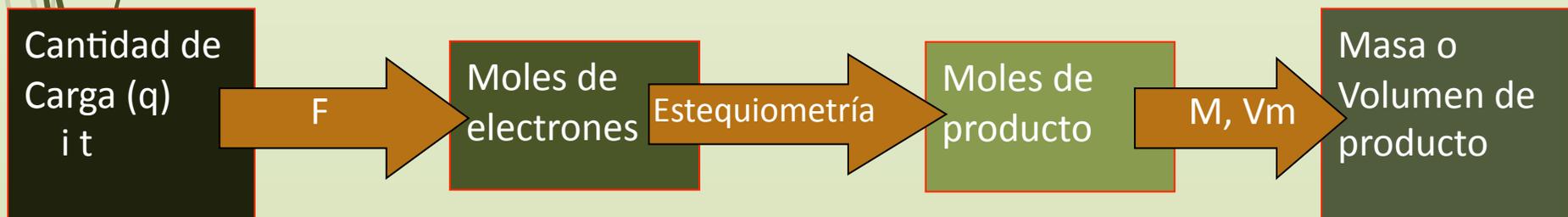
Un **faraday (F)** es la cantidad de electricidad que corresponde a la ganancia o pérdida de un mol de electrones, por tanto al paso de $6,02 \times 10^{23}$ electrones.

Un **coulomb (C)** se define como la cantidad de carga que pasa por un punto dado cuando **1 ampere (A)** de corriente eléctrica fluye durante **1 segundo (s)**.

Un **ampere** de corriente es igual a **1 culombio por segundo: $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$**

La carga de un mol de electrones es el producto de la carga del electrón ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$) y la de 1 mol de electrones ($6,02 \times 10^{23}$) igual a 96485 C. Por lo tanto, un **faraday** es igual a **96485 culombios** de carga.

$$96485 \text{ C} = 1 \text{ F} = 1 \text{ mol de } e^- = 6,02 \times 10^{23} e^-$$



Cálculo de la cantidad de producto obtenido en la electrólisis:

Ley de Faraday: El número de moles de producto formado por efecto de una corriente eléctrica es estequiométricamente equivalente al número de moles de electrones suministrados.



Ejemplo: Calcular la masa de cobre producida por el pasaje de 2,5 A a través de una solución de CuSO_4 durante 50 minutos

Primero: escribir la hemiecuación de reducción



Segundo:

$$2,5 \text{ A} \cdot 3000 \text{ s} \cdot \frac{1 \text{ mole } 1 \text{ mol Cu}}{96500 \text{ C}} \cdot \frac{63 \text{ g}}{2 \text{ mole } 1 \text{ mol Cu}} = 2,45 \text{ g}$$

Respuesta: Se depositan 2,45 g de Cobre.



BIBLIOGRAFÍA

- Atkins P.W, Jones L. Química. 3^{ra} edición (1999). Ed. Omega. Capítulo 17.
- Brown, T.L., Le May, H.E., Bursten, B.E. Química: la ciencia central. 7^{ma} edición (2001) . Ed Prentice- Hall. Capítulo 20.
- Whitten, K.W., Davis, R. E., Peck, M.L. General chemistry, 5^{ta} edición (1996). Ed. Saunders College Publishing, Capítulo 21.