UNCUYO
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO

FCEN
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Naturaleza – Ciencia - Humanismo

ELECTROQUÍMICA
2017

REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES (Reacciones Redox)

OXIDACIÓN:

Pérdida de electrones (aumento del número de oxidación).

Ejemplo: $Cu^{\circ} \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$

REDUCCIÓN:

Ganancia de electrones (disminución del número de oxidación).

Ejemplo: $Ag^{+} + 1e^{-} \rightarrow Ag^{\circ}$

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

Cada una de estas reacciones se denomina:

Semirreacción o hemirreacción.

Ejemplo: $Cu + AgNO_3$

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°):

a. $Cu° \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ (Oxidación)

b. $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag°$ (Reducción).

Ejemplo: $Zn + Pb(NO_3)_2$

Al introducir una lámina de cinc en una disolución de $Pb(NO_3)_2$, la lámina de Zn será recubierta por una capa de plomo, de acuerdo con:

a. $Zn° \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (Oxidación)

b. $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb°$ (Reducción)

Oxidantes y reductores

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

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

Ejemplo:

$$\mathbf{Zn + 2Ag^{+} \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag}$$

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

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

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

Ejemplo: $Zn + AgNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + Ag$

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

$Zn(0) \rightarrow Zn(+2)$; $Ag\ (+1) \rightarrow Ag\ (0)$

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).

Oxidación: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Reducción: $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$

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.

Oxidación: $Zn° \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Reducción: $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag°$

Reacción global: $Zn° + 2Ag^+ + 2e^- \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag° + 2e^-$

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.

$$\mathbf{Zn + 2\ AgNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2\ Ag}$$

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 pues aparecen 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.**

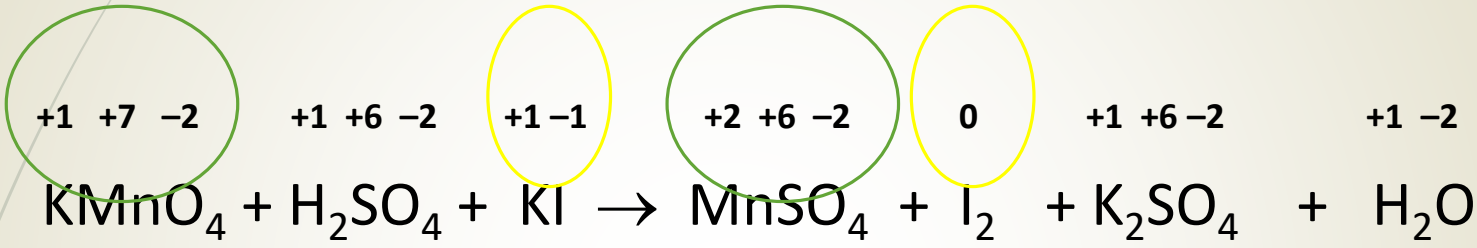
En medio básico:

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

Ajuste redox en medio ácido

$$KMnO_4 + H_2SO_4 + KI \rightarrow MnSO_4 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

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



Moléculas o iones existentes en la disolución:

- $KMnO_4 \rightarrow K^+ + MnO_4^-$
- $H_2SO_4 \rightarrow 2\,H^+ + SO_4^{2-}$
- $KI \rightarrow K^+ + I^-$
- $MnSO_4 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$
- $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$
- 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).

Oxidación: $2\ I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$

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

- 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.

Oxidación: $5 \times (2\ I^- \rightarrow I_2 + 2e^-)$

Reducción: $2 \times (MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

Reacción global:

$$10\ I^- + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + \cancel{10\ e^-} \rightarrow 5\ I^\circ_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O + \cancel{10\ e^-}$$

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

$$\mathbf{2\ KMnO_4 + 8\ H_2SO_4 + 5\ I_2 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 10\ KI + 6\ K_2SO_4 + 8\ H_2O}$$

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

$$Cr_2(SO_4)_3 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + K_2SO_4 + H_2O$$

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

$$Cr_2(SO_4)_3 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + K_2SO_4 + H_2O$$

Moléculas o iones existentes en la disolución:

- $Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Cr^{3+} + 3\ SO_4^{2-}$
- $KClO_3 \rightarrow K^+ + ClO_3^-$
- $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$
- $K_2CrO_4 \rightarrow 2\ K^+ + CrO_4^{2-}$
- $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$
- $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$
- 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.

Oxidación: $Cr^{3+} + 8\ OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4\ H_2O + 3e^-$

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^-.

Reducción: $ClO_3^- + 3\ H_2O + 6e^- \rightarrow Cl^- + 6\ OH^-$

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.

Oxidación: $2 \times (Cr^{3+} + 8\ OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4\ H_2O + 3e^-)$

Reducción: $ClO_3^- + 3\ H_2O + 6e^- \rightarrow Cl^- + 6\ OH^-$

Reacción global:

$$2\ Cr^{3+} + 16\ OH^- + ClO_3^- + 3\ H_2O + 6\ e^- \rightarrow 2\ CrO_4^{2-} + 8\ H_2O + 6\ e^- + Cl^- + 6\ OH^-$$

$$\mathbf{2\ Cr^{3+} + 10\ OH^- + ClO_3^- \rightarrow 2\ CrO_4^{2-} + 5\ H_2O + Cl^-}$$

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

$$\mathbf{1\ Cr_2(SO_4)_3 + 10\ KOH + 1\ KClO_3 \rightarrow 2\ K_2CrO_4 + 5\ H_2O + 1\ KCl + 3\ K_2SO_4}$$

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 ⇌ **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**.

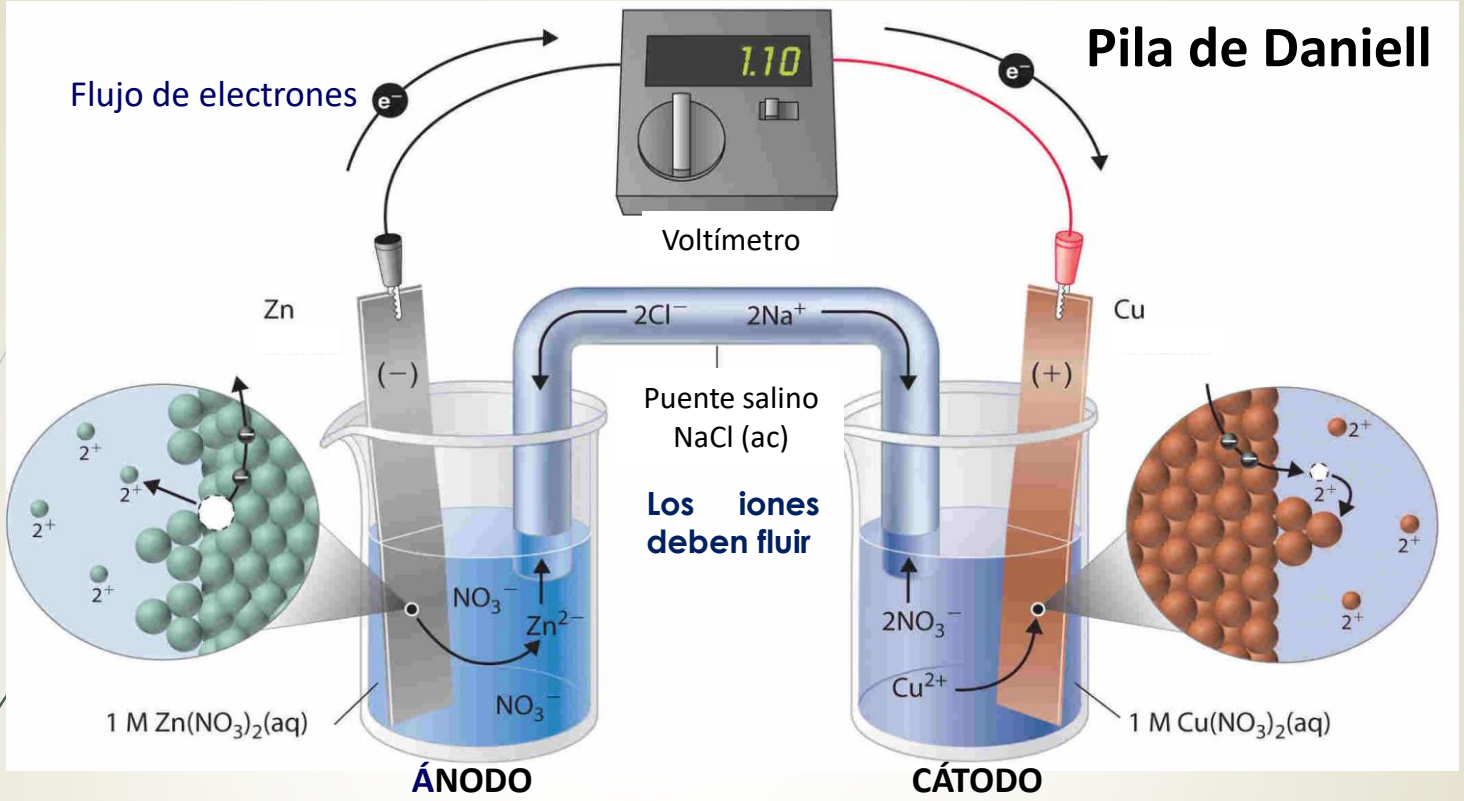
Los electrodos pueden ser:

- 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



$$Zn^{\circ}(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu^{\circ}(s)$$

Diagrama de la celda

Ánodo — $^{-}\ Zn^{o}(s)/\ Zn^{2+}(aq)\ //\ Cu^{2+}(aq)\ /\ Cu^{o}(s)^{+}$ — Cátodo

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(ac,1M) + 2e^{-}$

$Cu^{2+}(ac,1M) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$

Puente Salino

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, KNO_3 y $NaNO_3$.

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 una trabajo equivalente a un julio (J).
- El potencial de una pila puede determinarse, utilizando la Tabla de Potenciales de Reducción, utilizando la siguiente expresión:

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

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.

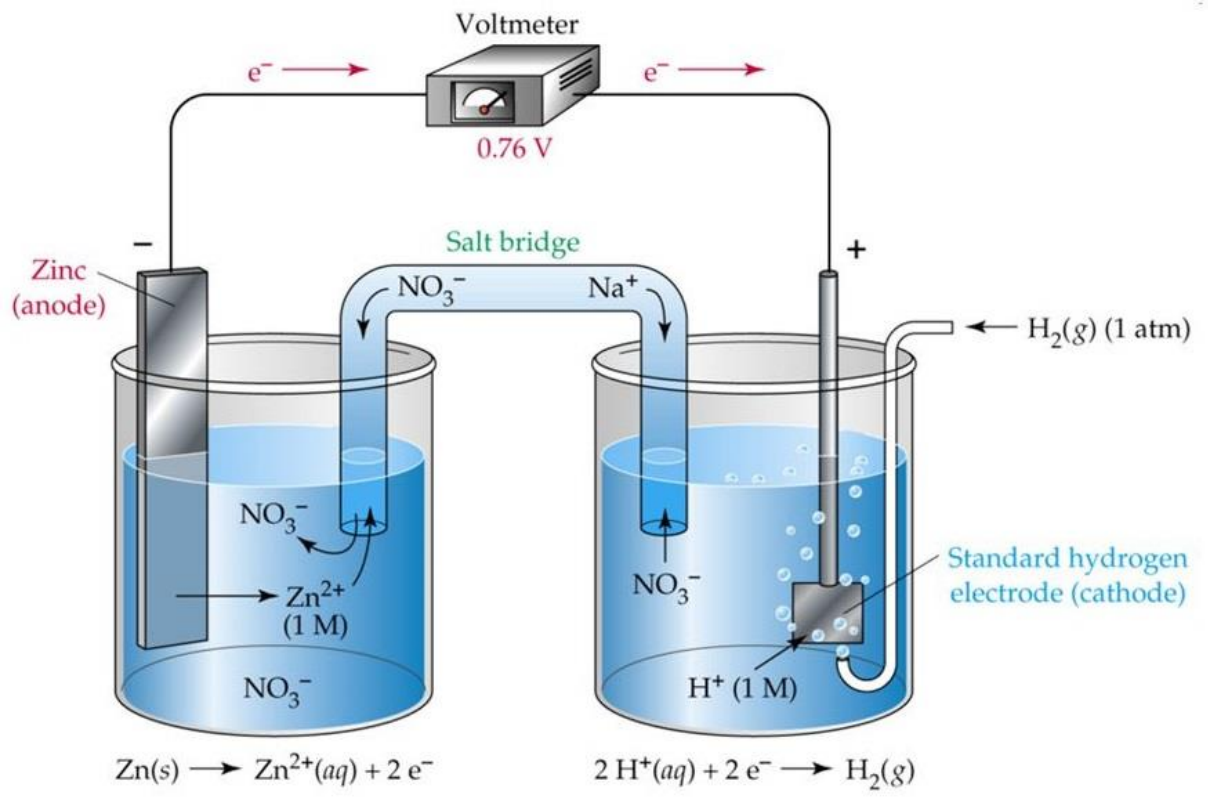
El potencial estándar E° de un elemento se determina con un dispositivo conformado por dos electrodos, uno de los electrodos es el del elemento y el otro electrodo es de hidrógeno.

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° = E°cátodo - E°ánodo = - 0,76 V

Cuando el Hidrógeno se reduce frente a una especie:

Por ejemplo frente al Fe:

$$2H^+_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow H_{2(g)} \qquad Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{+2}_{(aq)} + 2\,e^-$$

El esquema de la celda es: $Fe_{(s)} / Fe^{+2}_{(aq)} \,//\, H^+_{(aq)} / H_{2(g)} / Pt_{(s)}$

E° pila = 0 - 0,44 = - 0,44 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+} :

$$H_{2(g)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2\,e^- \qquad Cu^{+2}_{(aq)} + 2\,e^- \rightarrow Cu_{(s)}$$

El esquema de la celda es: $Pt_{(s)} / H_{2(g)} / H^+_{(aq)} \,//\, Cu^{+2}_{(aq)} / Cu_{(s)}$

E° pila = 0,34- 0 = 0,34 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

Oxidantes

Mayor tendencia a reducirse

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	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

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.

$Cu/ CuSO_4$ (1M) $E°_R = 0,34$ V $\Rightarrow$ ÁNODO

$Ag/ AgNO_3$ (1M) $E°_R = 0,80$ V $\Rightarrow$ CÁTODO

$E°_R = 0,80$ V - 0,34 V = 0,46 V

- ✓ Determinar poder oxidante o reductor de distintas sustancias.

Zn^{2+} ; Cu^{2+} ; Ag^{+}

Aumento de la fuerza oxidante

$E°_R = (Zn^{2+}/Zn) = - 0,76$ V

$E°_R = (Cu^{2+}/Cu) = 0,34$ V

$E°_R = (Ag^{1+}/Ag) = 0,80$ V

Si el Potencial de reducción es:

Más positivo $\Rightarrow$ Más oxidante

Más negativo $\Rightarrow$ Más reductor

Celda Electrolítica
Electrólisis

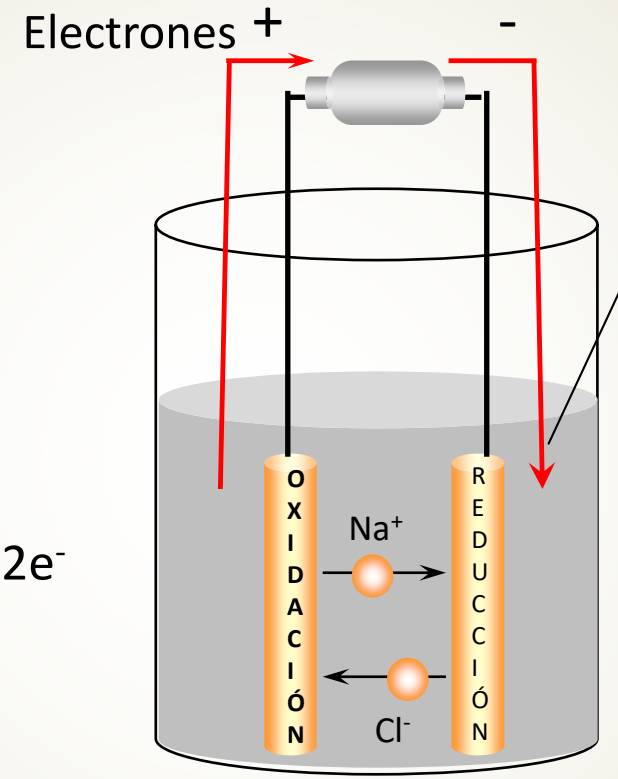
Es un dispositivo en el cual la energía eléctrica de una fuente externa hace que se produzca una reacción redox no espontánea, electrólisis.

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

- Fundidas
- En solución

ELECTRÓLISIS
NaCl fundido

Celdas electrolíticas



$2Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

$2Na^+ + 2\,e^- \rightarrow 2Na(l)$

REACCIÓN GLOBAL

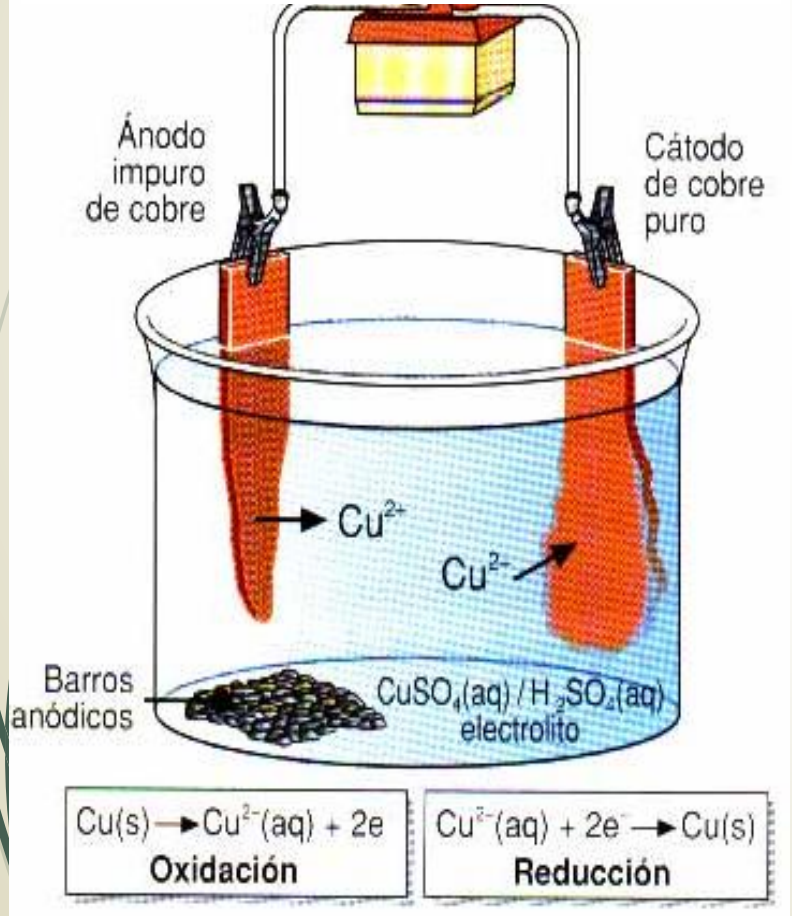
$$2Na^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$$

Productos de la electrólisis

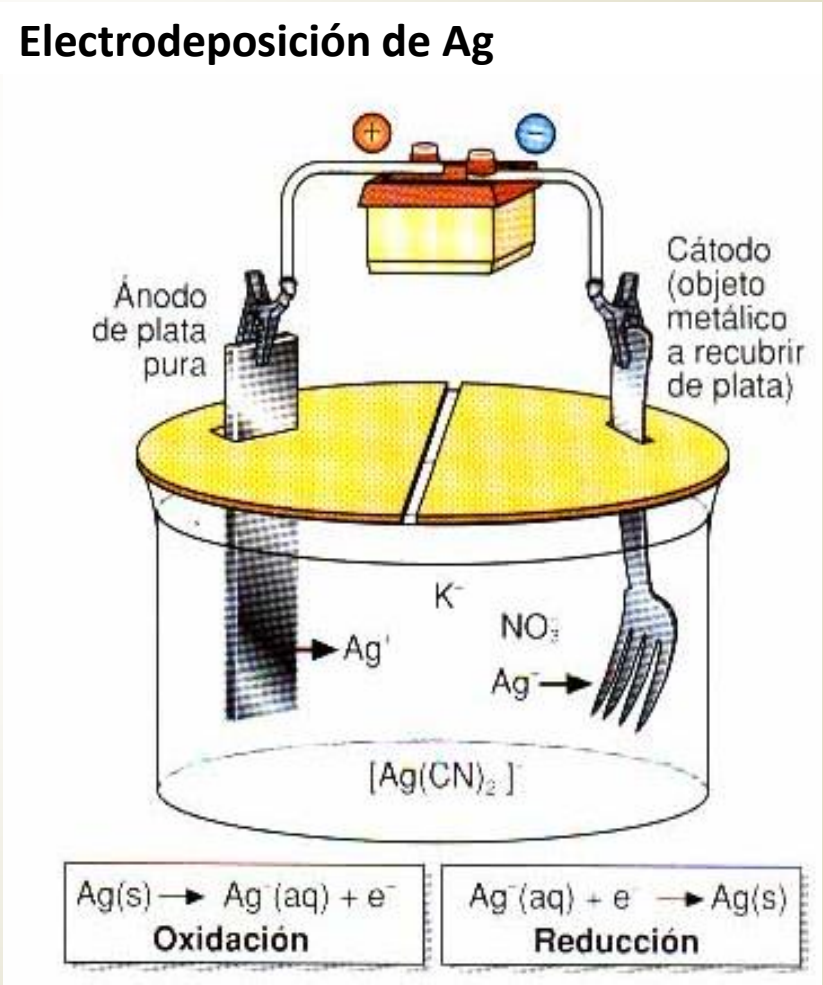
Aplicaciones de la electrólisis

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

Celdas electrolíticas

- Ánodo ⇨ Oxidación
- Cátodo ⇨ Reducción
- Ánodo ⇨ (+)
- Cátodo ⇨ (-)
- E eléctrica ⇨ 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

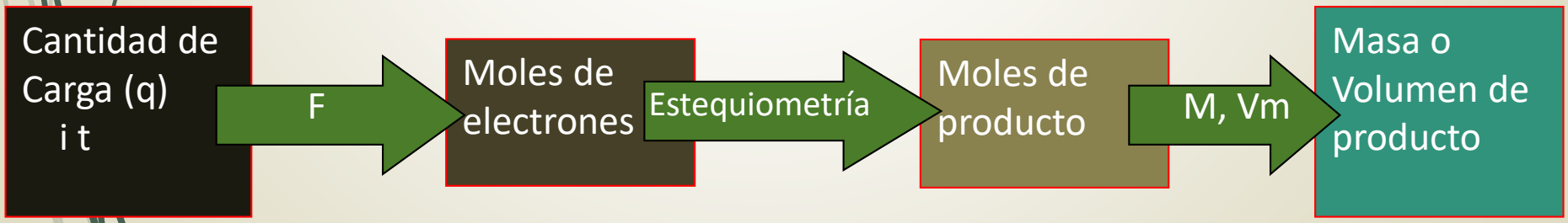
Un **faraday** (**F**) es la cantidad de electricidad que corresponde a la ganancia o pérdida de un mol de electrones, por tanto al paso de 6,02 x 10^{23} electrones.

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 A = 1C/s**

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

96485 C = 1 F= 1 mol de e^- = 6,02 x 10^{23} e^-



BIBLIOGRAFÍA

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