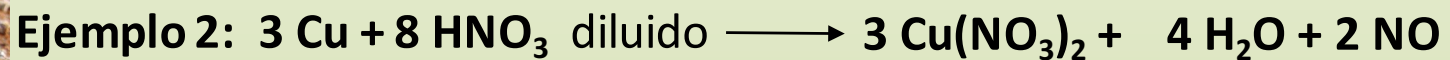
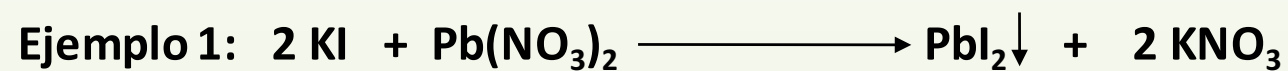


# **ELECTROQUÍMICA**

## **2019**



# Reacciones Químicas:



## REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES (Reacciones Redox)

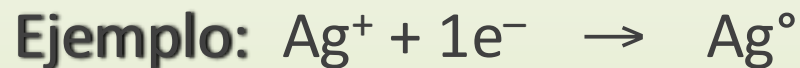
### OXIDACIÓN:

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**.

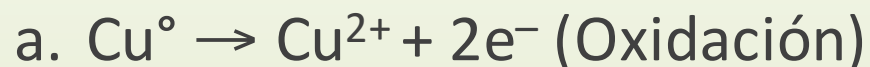
Cada una de estas reacciones se denomina:

**Semirreacción o hemirreacción.**

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

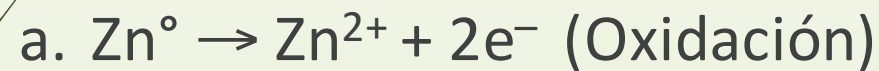
Se introduce un electrodo de cobre en una disolución de  $\text{AgNO}_3$ , de manera espontánea el cobre se oxidará pasando a la disolución como  $\text{Cu}^{2+}$ .

Por su parte el catión  $\text{Ag}^+$  se reducirá a plata metálica ( $\text{Ag}^\circ$ ):



## 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:  $\text{Zn}^{\circ} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$  Agente reductor: Zn

Reducción:  $\text{Ag}^+ + 1\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}^{\circ}$  Agente oxidante:  $\text{AgNO}_3$

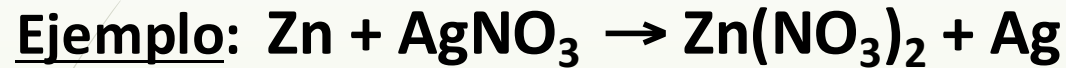
## Ajuste de reacciones redox por el método del ión -electrón

**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.

- 1- Se escriben las dos hemirreacciones que tienen lugar, se igualan másica y eléctricamente.
- 2- Luego se afectan ambas hemirreacciones por un número entero que permita igualar el número de electrones.
- 3- Al sumar las hemirreacciones para obtener la ecuación global, los electrones puedan ser igualados, cancelados.

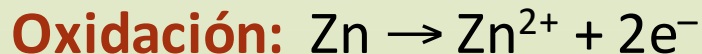
# Etapas en el ajuste redox



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



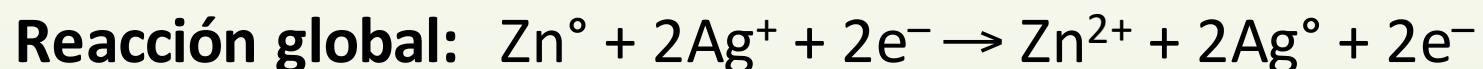
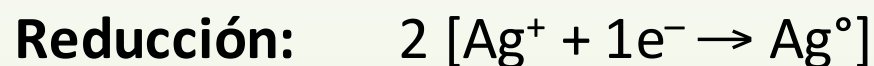
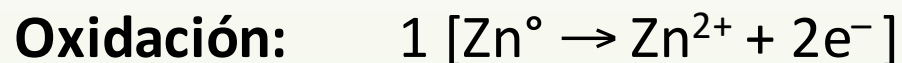
**Segunda:** Escribir las hemirreacciones con moléculas o iones que se encuentren en disolución ajustando el número de átomos: (Zn,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , Ag).



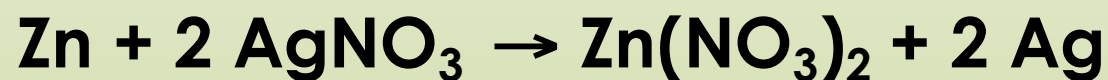


**Tercera:** Ajustar el número de electrones de forma que al sumar las dos hemirreacciones puedan ser cancelados.

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  $\text{NO}_3^{-}$ ) 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  $\text{SO}_4^{2-}$ ), el ajuste se complica pues aparecen también iones  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  y moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

### En medio ácido:

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

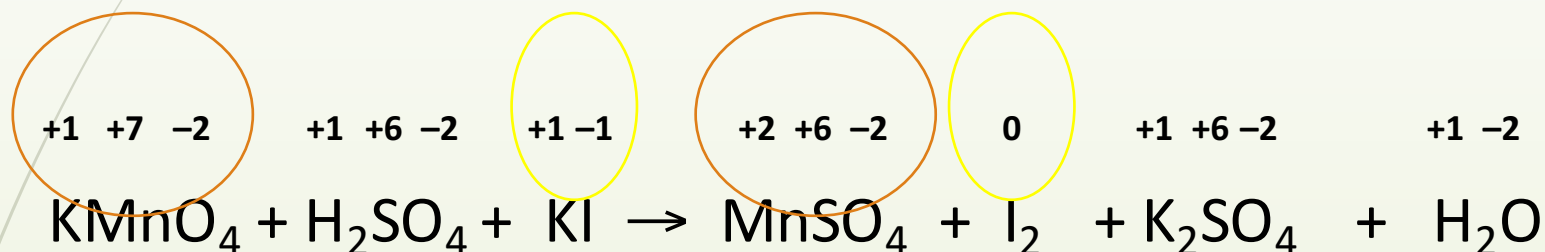
### En medio básico:

- Los átomos de oxígeno, que se ganen en la oxidación o se pierdan en la reducción provienen de los  $\text{OH}^-$ ,
- necesitándose tantas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  como átomos de oxígeno se ganen o pierdan.

## Ajuste redox en medio ácido



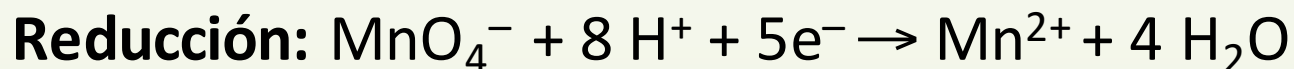
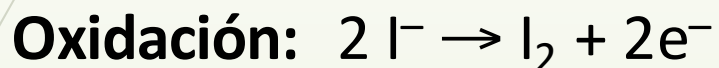
1. Identificar los átomos que cambian su estado de oxidación:



Moléculas o iones existentes en la disolución:

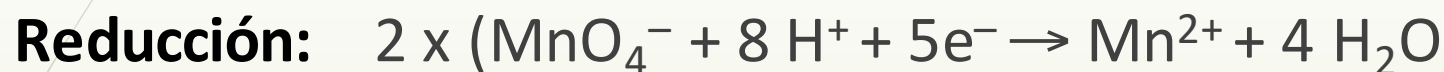
- $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{KI} \rightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$
- $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{I}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  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 de cada lado de la ecuación (balance electrónico).

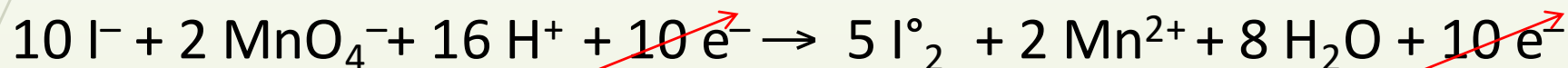


- Para realizar el balance de masa, en el lado que se requieran agregar átomos de oxígeno, se sumarán tantas moléculas de agua como de átomos de oxígeno falten, mientras que al otro lado de la hemirreacción se sumará el doble de protones.
- En este ejemplo, los 4 átomos de oxígeno del  $\text{MnO}_4^-$  han sido balanceados con el agregado de 4 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en la parte derecha de la igualdad, pero para formar ésta se han necesitado además sumar 8  $\text{H}^+$  en la parte izquierda de la hemirreacción.

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



**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:

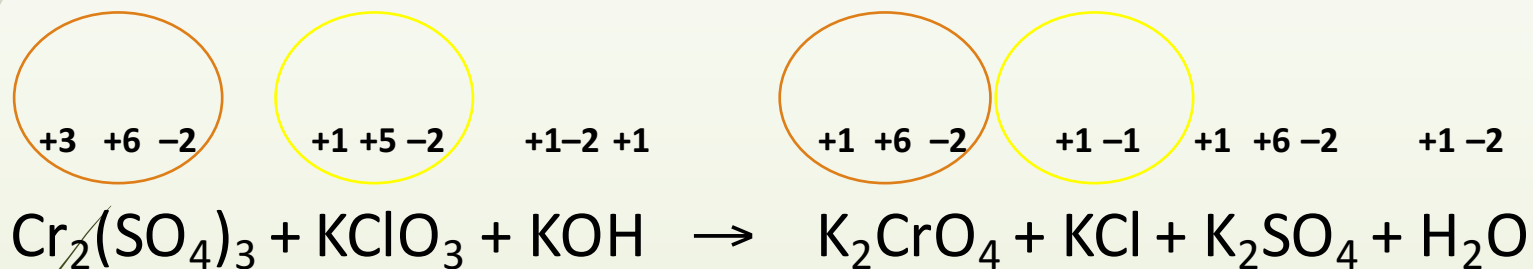


Las 6 moléculas de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo, teniendo en cuenta que los  $\text{H}^+$  provienen del ácido.

## Ajuste redox en medio básico




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



Moléculas o iones existentes en la disolución:

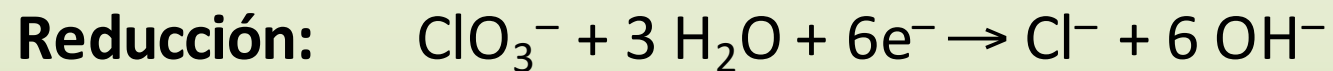
- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$
- $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{ClO}_3^-$
- $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$
- $\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$
- $\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$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



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

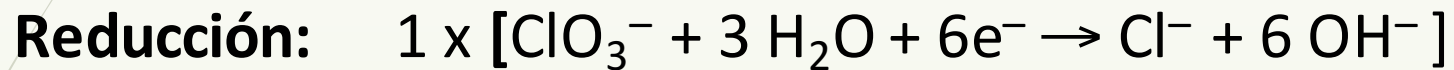
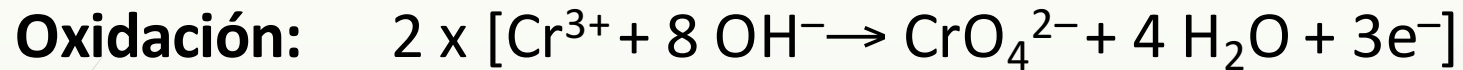


Donde haya mayor número de átomos de oxígeno se suma el mismo número de moléculas de agua que átomos de oxígeno haya (en este ejemplo en el lado derecho de la igualdad) y en el otro lado de la hemirreacción se suma el doble de  $\text{OH}^-$ .

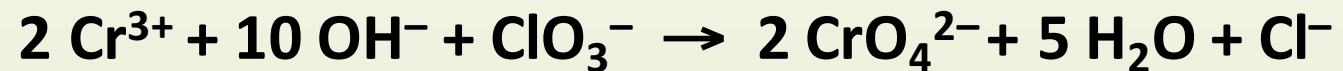
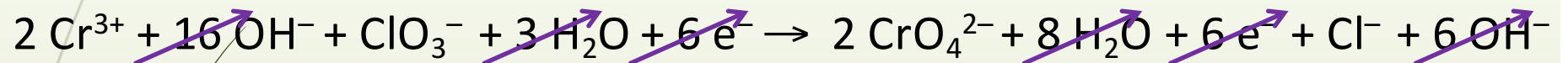


Se suman tantas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  como átomos de oxígeno haya y al otro lado de la hemirreacción se suma el doble de  $\text{OH}^-$ .

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  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (sustancia que no interviene en la reacción redox) se obtienen por tanteo.

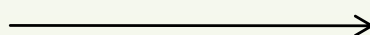


## Ajuste de hidrógeno y oxígeno en reacciones de óxido reducción que ocurren en solución acuosa ácida o básica es:

a) **En solución ácida:** en el medio hay  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}^+$

Para ajustar O:  
Añadir  $\text{H}_2\text{O}$

Y luego es necesario:

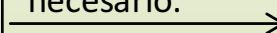


Para ajustar H:  
Añadir  $\text{H}^+$

a) **b) En solución básica:** en el medio hay  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{OH}^-$

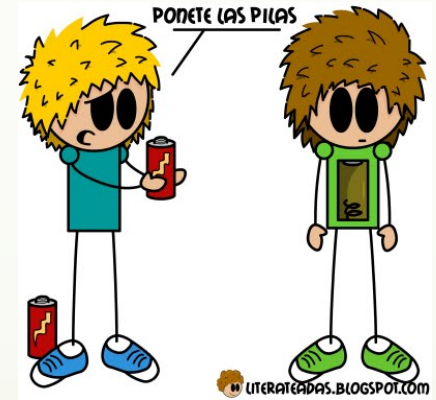
Para ajustar O:  
Para cada O que se necesite,  
(1) Añadir dos  $\text{OH}^-$  en la hemirreacción que necesite O y  
(2) añadir un  $\text{H}_2\text{O}$  al otro lado.

Y luego,  
sólo si fuera  
necesario:



Para ajustar H:  
Para cada H que se necesite,  
(1) Añadir un  $\text{H}_2\text{O}$  al lado que necesite H y  
(2) añadir un  $\text{OH}^-$  al otro lado.

# 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:

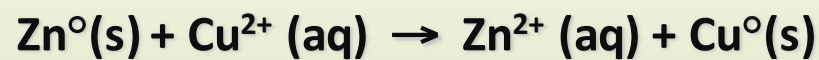
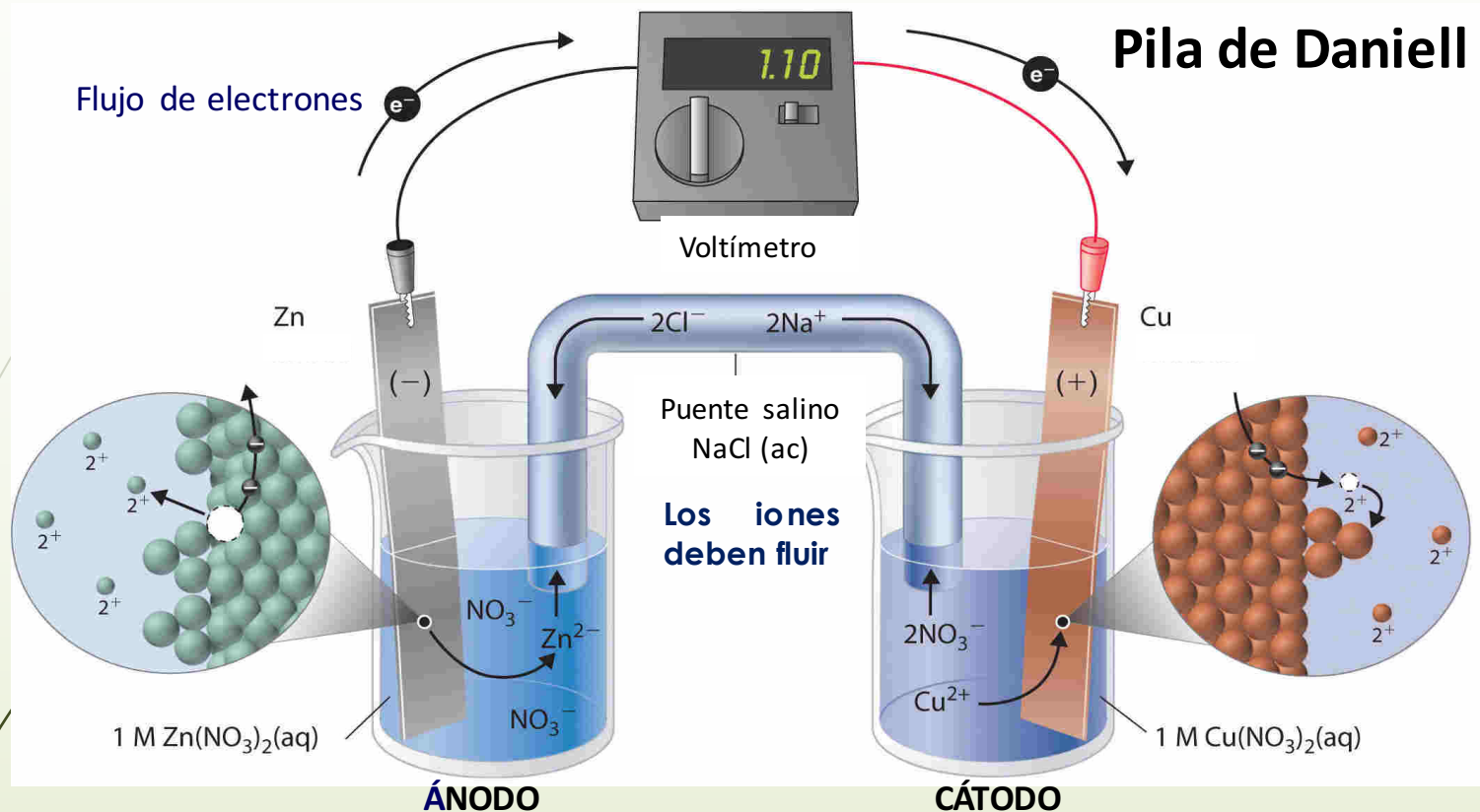
- Activos, cuando participan en las reacciones.
- Inertes, cuando no reaccionan.

## CELDA ELECTROQUÍMICA

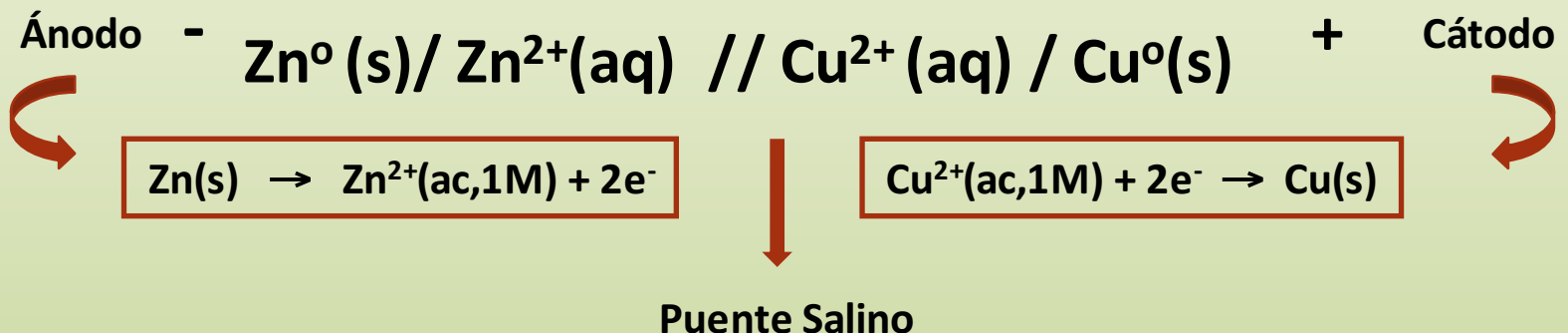


- Es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea.
- Se la conoce también como celda o pila galvánica o voltaica

# 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,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{NaNO}_3$ .

# 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 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  $E^{\circ}$  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.

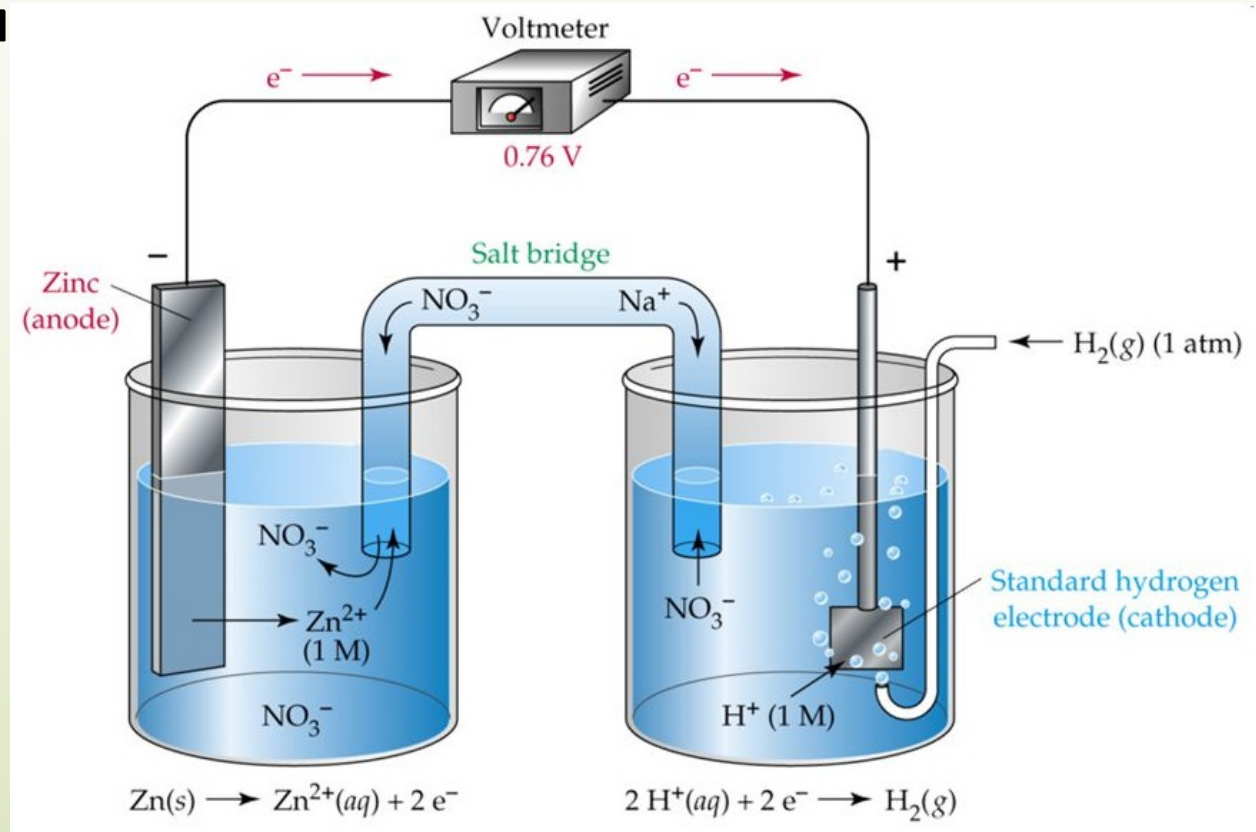


# DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE ELECTRODO

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

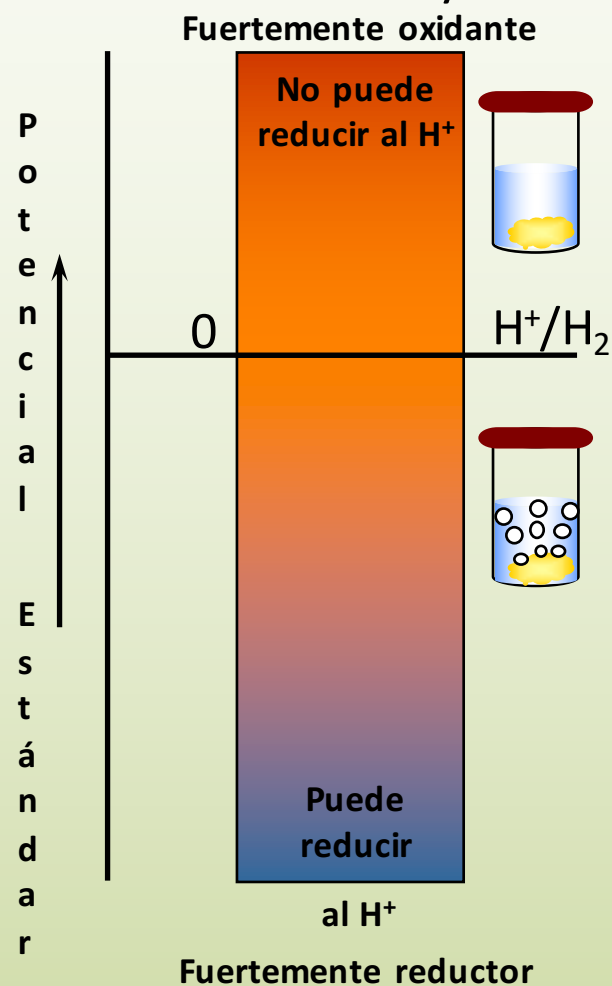


$$E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = -0,76 \text{ V}$$



# SERIE ELECTROQUÍMICA

Cuando los pares redox se ordenan por su potencial estándar de reducción 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, y mayor su tendencia a oxidarse. Cuanto más positivo es el potencial de reducción estándar, mayor su tendencia a reducirse y actuar como agente oxidante.



## Cuando el Hidrógeno se reduce frente a una especie:

Como por ejemplo frente al Fe:



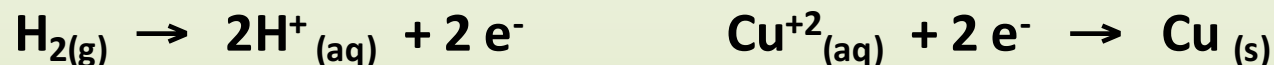
El esquema de la celda es:  $\text{Fe}_{(\text{s})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} // \text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})} / \text{Pt}_{(\text{s})}$

$E^\circ \text{ pila} = 0 - 0,44 = - 0,44 \text{ V}$       **Potencial de reducción negativo**

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

## Cuando el Hidrógeno se oxida frente a una especie:

Como por ejemplo frente al  $\text{Cu}^{2+}$ :



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

$E^\circ \text{ pila} = 0,34 - 0 = 0,34 \text{ V}$       **Potencial de reducción positivo**

*El signo positivo indica que esta especie ( $\text{Cu}^{2+}$ ) (**gana electrones y se reduce**) 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	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

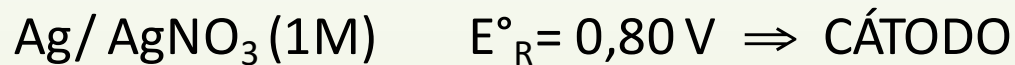
Mayor tendencia a oxidarse

Reductores

# UTILIDAD DE LA TABLA DE POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN

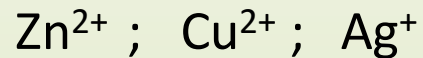
## CÁLCULO DE E° DE PILAS

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



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

- ✓ 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.

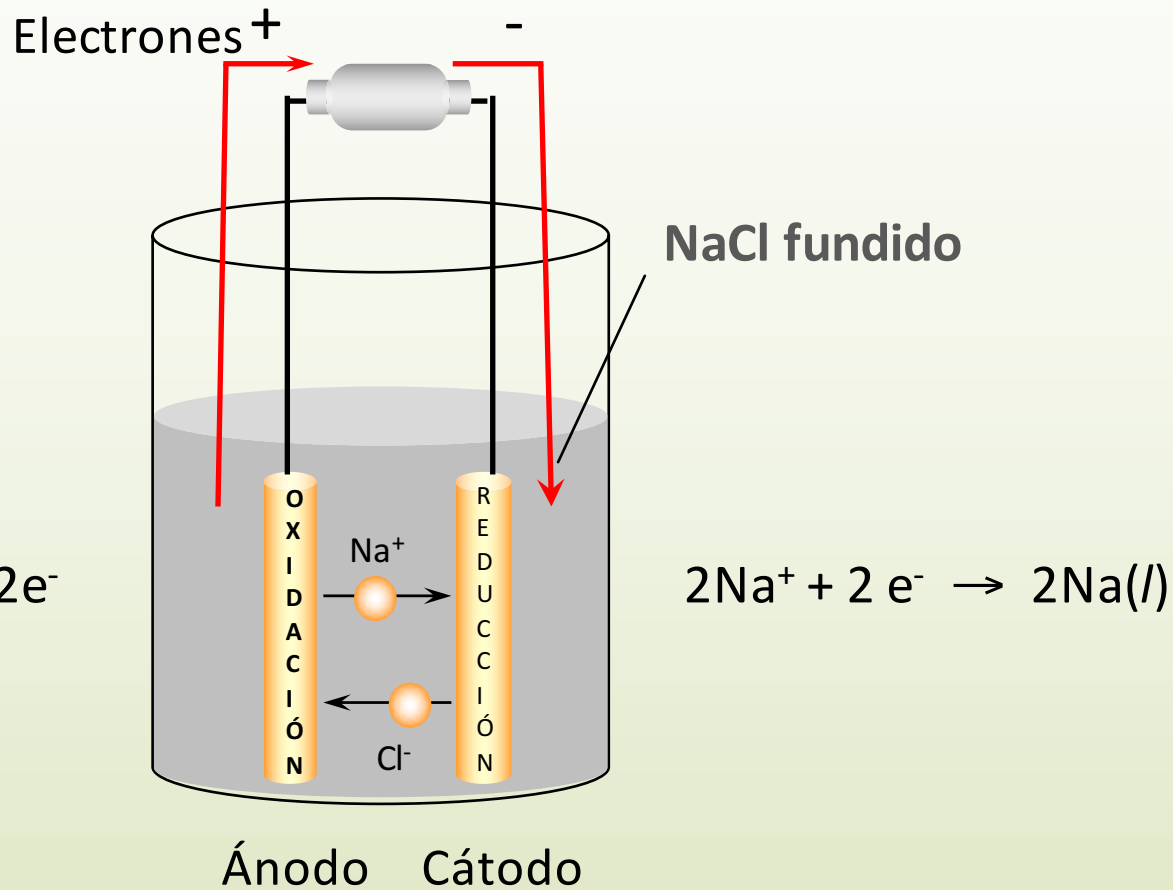
Para que se produzca el proceso de electrólisis las sustancias deben estar:

- Fundidas
- En solución

# ELECTRÓLISIS

## NaCl fundido

*Celdas  
electrolíticas*



*REACCIÓN GLOBAL*

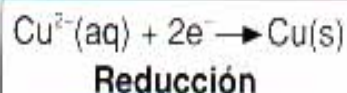
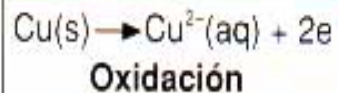
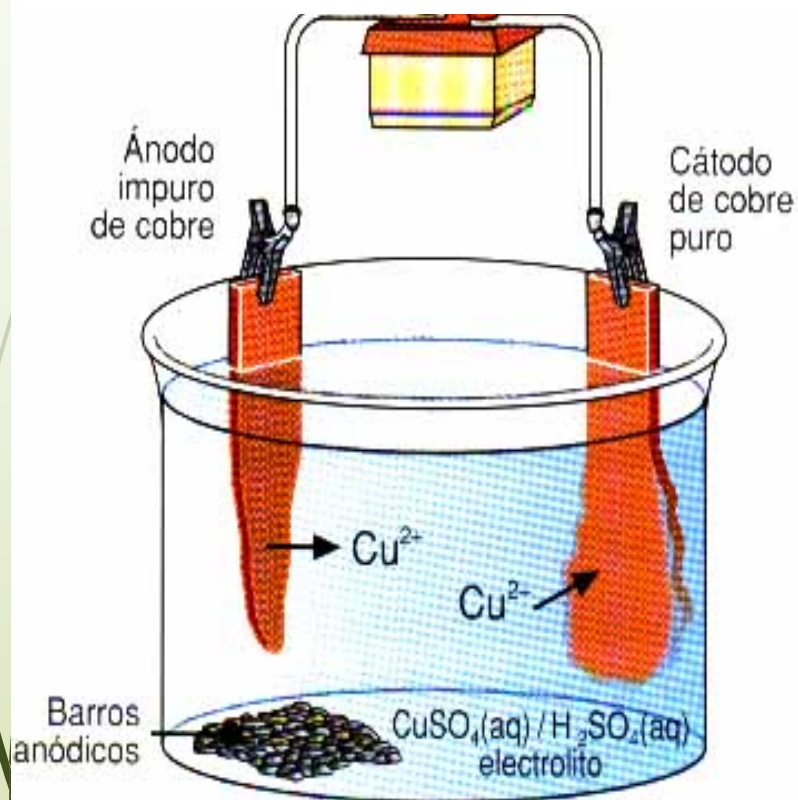


*Productos de la electrólisis*

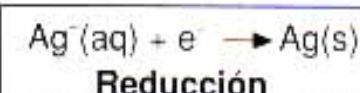
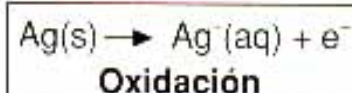
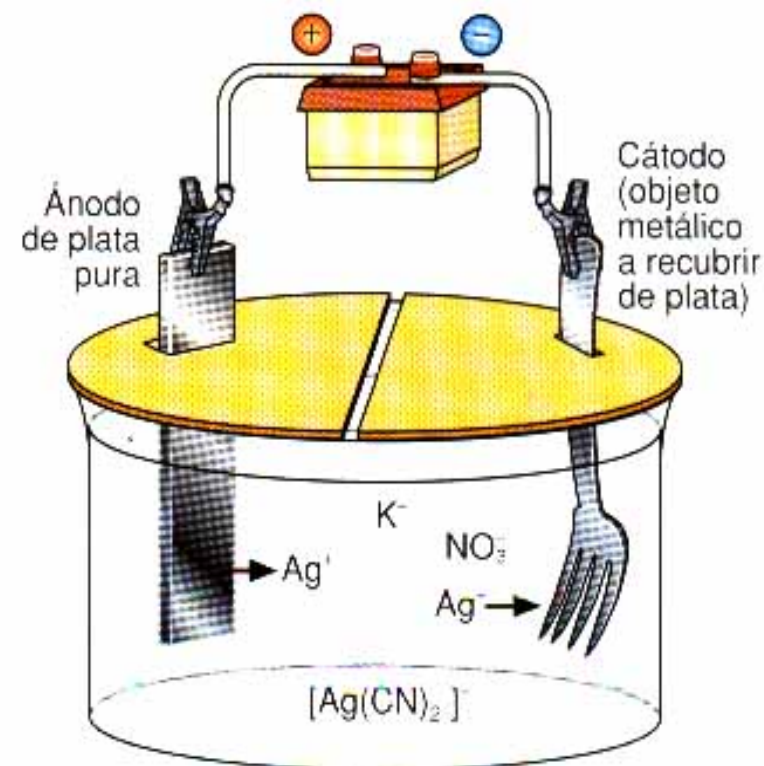
# Aplicaciones de la electrólisis

- 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 electroquímicas (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 (fuente externa)
- 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.

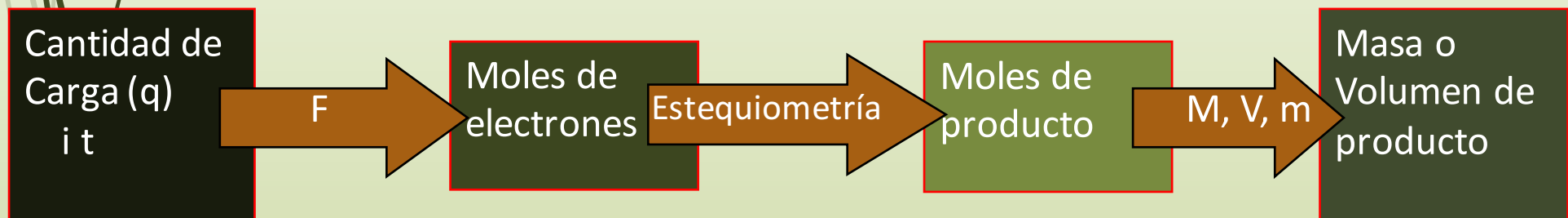
Un **coulomb (C)** se define como la cantidad de carga que pasa por un punto dado cuando **1 ampere (A)** de corriente eléctrica fluye durante **1 segundo (s)**.

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.

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





## BIBLIOGRAFÍA

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