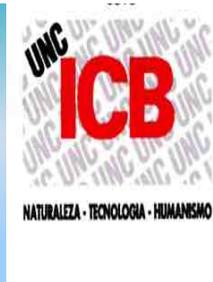




*Universidad Nacional  
de Cuyo*

# QUÍMICA GENERAL - 2011



*Instituto de  
Ciencias Básicas*

## Electroquímica Reacciones REDOX

Prof. Dr. Rafael P. Fernandez  
*rpfernandez@uncu.edu.ar*

# Resumen de la Presentación

- Introducción a la Electroquímica
- Reacciones de Óxido-Reducción (REDOX)
  - Quién se oxida y quién se reduce?
  - Agente Reductor y Agente Oxidante
- Balanceo de Ecuaciones Redox
  - Método delIÓN-Electrón
  - Balanceo en Medio Básico y en Medio Ácido
- Celdas Electroquímicas
  - Pilas y Celdas Galvánicas
  - Celdas Electrolíticas
- Potenciales Estándares de Reducción
  - FEM y Espontaneidad de reacciones

# Electroquímica

- Es el área de la química que estudia la interconversión de la energía química y la energía eléctrica
  - Las reacciones químicas implican el intercambio de electrones, los cuales pueden ser utilizados para realizar trabajo eléctrico
  - Al mismo tiempo, la corriente eléctrica puede ser utilizada para provocar una reacción química no espontánea
- Involucra reacciones de óxido-reducción
- Es preciso cuantificar el intercambio de electrones
  - Para ello se mide la corriente eléctrica o se mide una diferencia de potencial
- Siempre debe existir una especie que libere electrones y otra que los acepte
  - De aquí surgen las especies oxidantes y reductoras

# Reacciones REDOX

- **GRUPO**: el que **GAN**A se **RED**uce, el que **PIERDE** se **O**xida
- Ambos procesos de Reducción y Oxidación deben ocurrir en forma espontánea
  - No puede ocurrir uno sin la existencia del otro
  - La cantidad de electrones perdidos durante la oxidación debe ser igual a la de electrones ganados durante la reducción
  - Cada proceso individual se describe por una Hemi-reacción
- **Oxidación**:
  - Implica la pérdida de electrones
  - Provoca un aumento en el número de oxidación de la especie
- **Reducción**:
  - Implica la incorporación de electrones
  - Provoca una disminución del número de oxidación de la especie

# Ejemplo

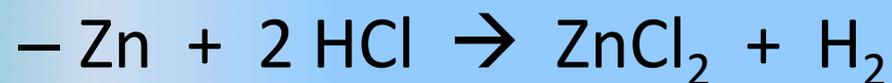
- Reacción de Combinación realizada en el Laboratorio:
  - $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS} (\text{Fe}^{2+}\text{S}^{2-})$
- Hemirreacción de Oxidación:
  - $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$
  - Se pierden 2 electrones
  - Es el Agente Reductor
- Hemirreacción de Reducción:
  - $\text{S} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{S}^{2-}$
  - Se ganan 2 electrones
  - Es el Agente Oxidante

# Tipo de Reacciones REDOX

- Combustión:



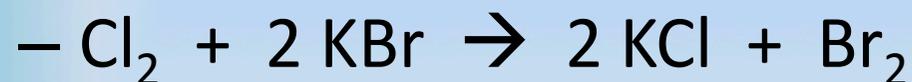
- Desplazamiento de Hidrógeno



- Desplazamiento Metálico:



- Desplazamiento de Halógeno



- Desproporción o Dismutación

– Son reacciones en las que la misma especie se oxida y se reduce



# Balanceo de Ecuaciones REDOX

- Método del Ión-Electrón:
  - Se utiliza para balancear ecuaciones químicas Redox con cierto grado de complejidad
  - Permite comprender con precisión el concepto de óxido-reducción
- Reglas Generales:
  1. Reconocer las 2 hemi-reacciones y escribirlas
  2. Balancear la MASA a ambos lados de cada hemireacción
    1. Existen leves diferencias para medios ácidos y básicos
  3. Balancear las CARGAS a ambos lados usando e-
  4. Multiplicar cada hemireacción por un número entero para igualar el n<sup>o</sup> de e- en cada hemirreacción
  5. Sumar ambas Hemirreacciones y verificar

# Balanceo en Medio Ácido (H<sup>+</sup>)

- Se adicionan moléculas de H<sub>2</sub>O para balancear átomos de Oxígeno y H<sup>+</sup> para balancear átomos de Hidrógeno
  - $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$
- Hemirreacciones
  - Oxidación:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
  - Reducción:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$
- Balance de Masa
  - Oxidación: OK
  - Reducción:  $14 \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
- Balance de Carga
  - Oxidación:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^-$
  - Reducción:  $14 \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

# Balanceo en Medio Ácido (H<sup>+</sup>)

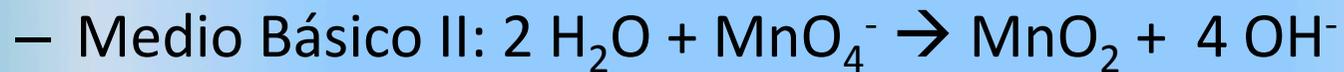
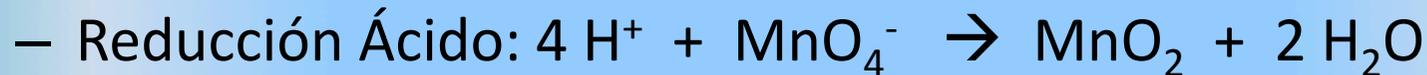
- Multiplico por un N<sup>o</sup> Entero
  - Oxidación:  $6 (\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^-) = 6 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 6 \text{e}^-$
  - Reducción:  $14 \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
- Sumar, cancelar e- y Verificar
  - $6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{e}^- \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^-$
  - $6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

# Balanceo en Medio Básico (OH<sup>-</sup>)

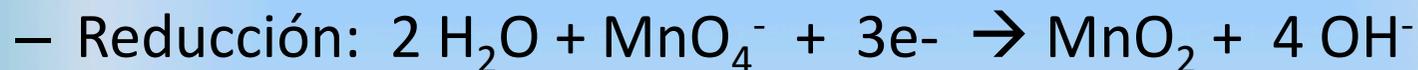
- Se balancea primero en medio ácido, y se cancelan los H<sup>+</sup> agregando OH<sup>-</sup> a ambos lados de la ecuación
  - Consideramos  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Otra forma es agregar del lado donde sobran at. de O, tantas moléculas de H<sub>2</sub>O como át. de O sobren, y luego balancear del lado opuesto con el doble de OH<sup>-</sup>
  - Consideramos  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Ejemplo:
  - $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{I}_2$
- Hemirreacciones
  - Oxidación:  $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$
  - Reducción:  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$

# Balanceo en Medio Básico (OH<sup>-</sup>)

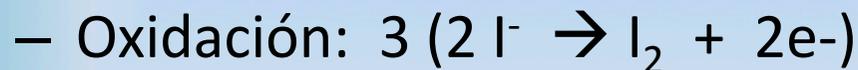
- Balance de Masa



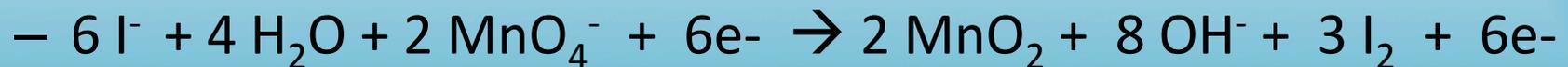
- Balance de Carga



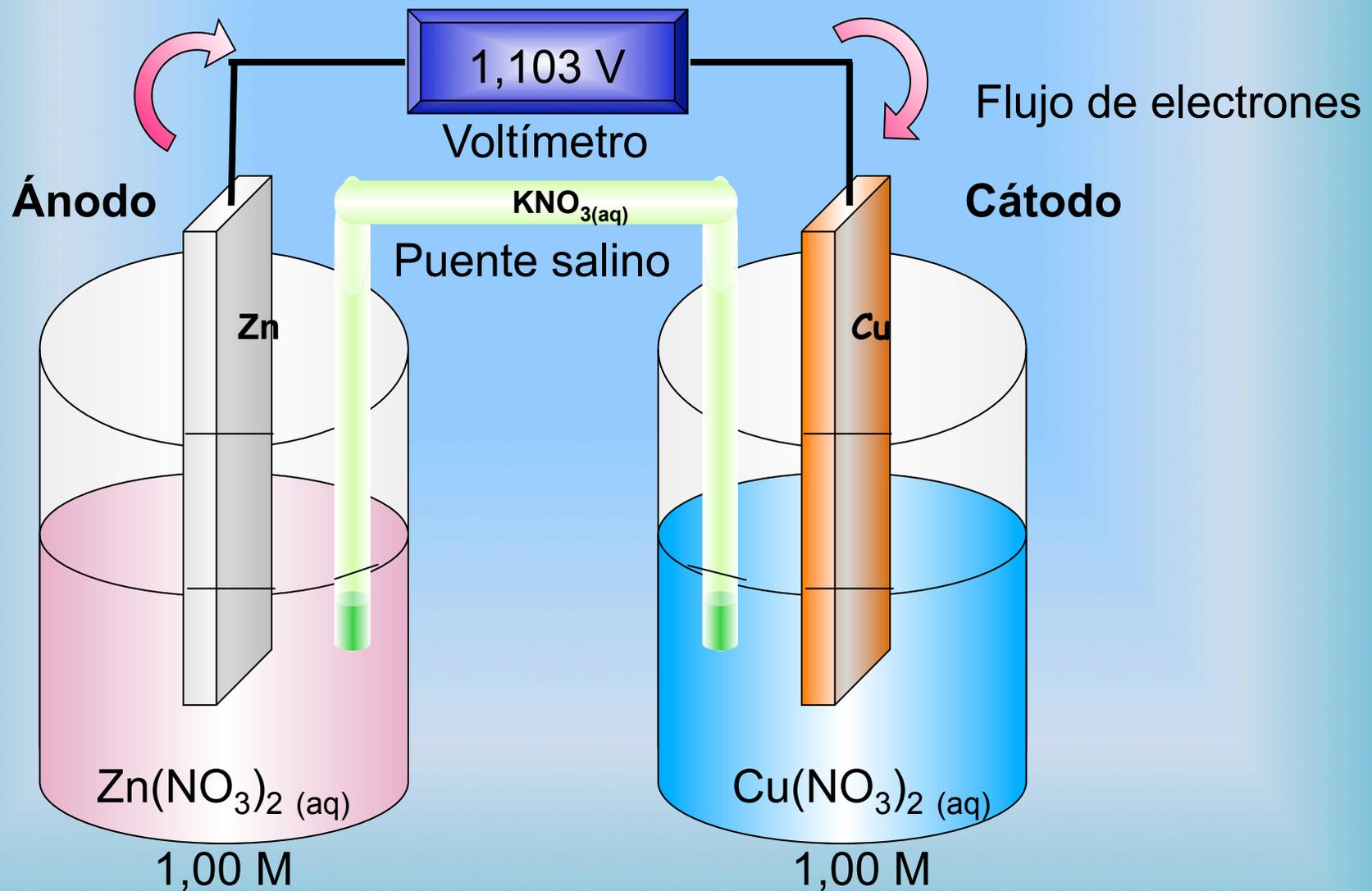
- Multiplico por un N<sup>o</sup> Entero:



- Sumar, Cancelar y Verificar



# Celda Electroquímica

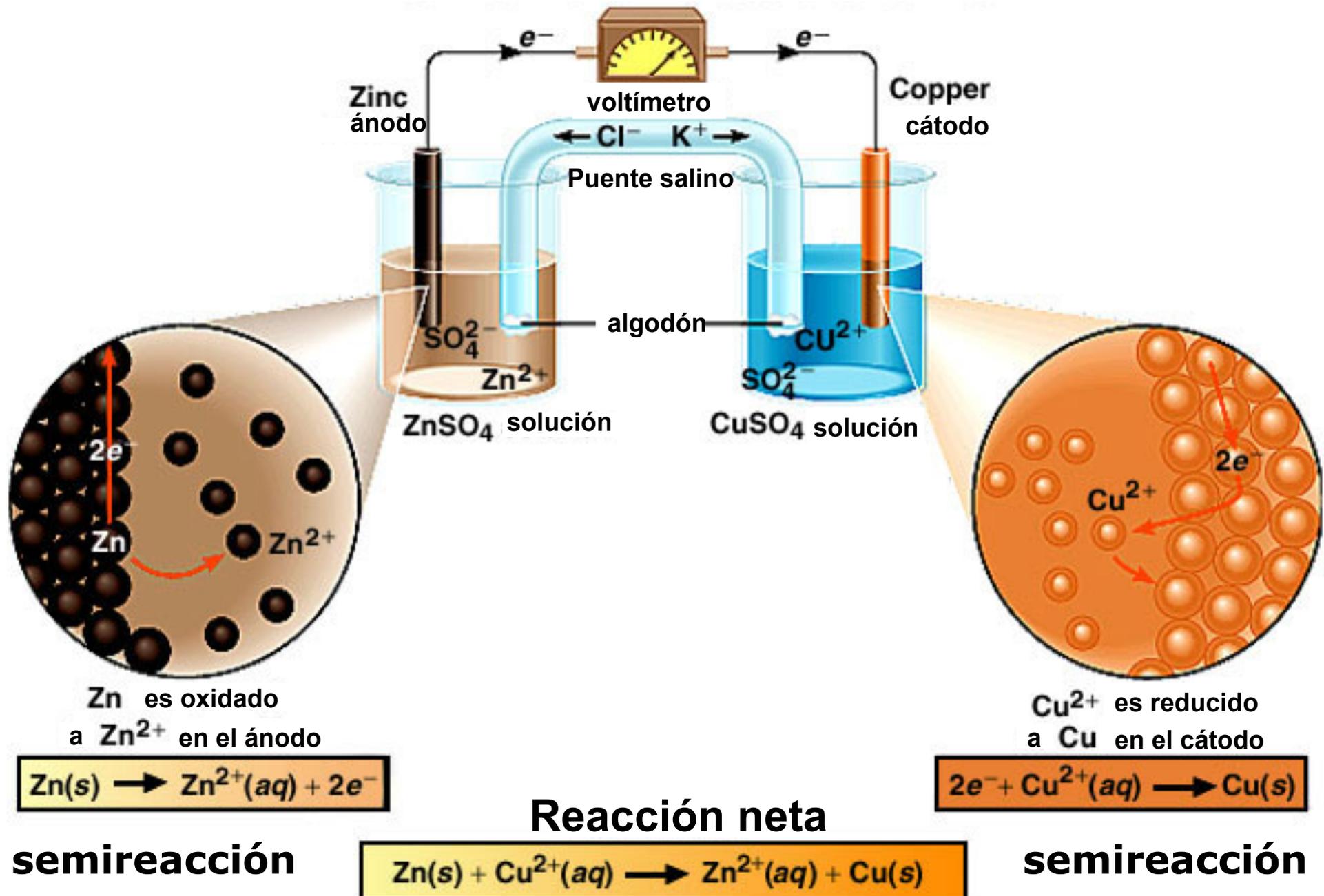


- Es un dispositivo experimental para generar electricidad a partir de una reacción REDOX Espontánea

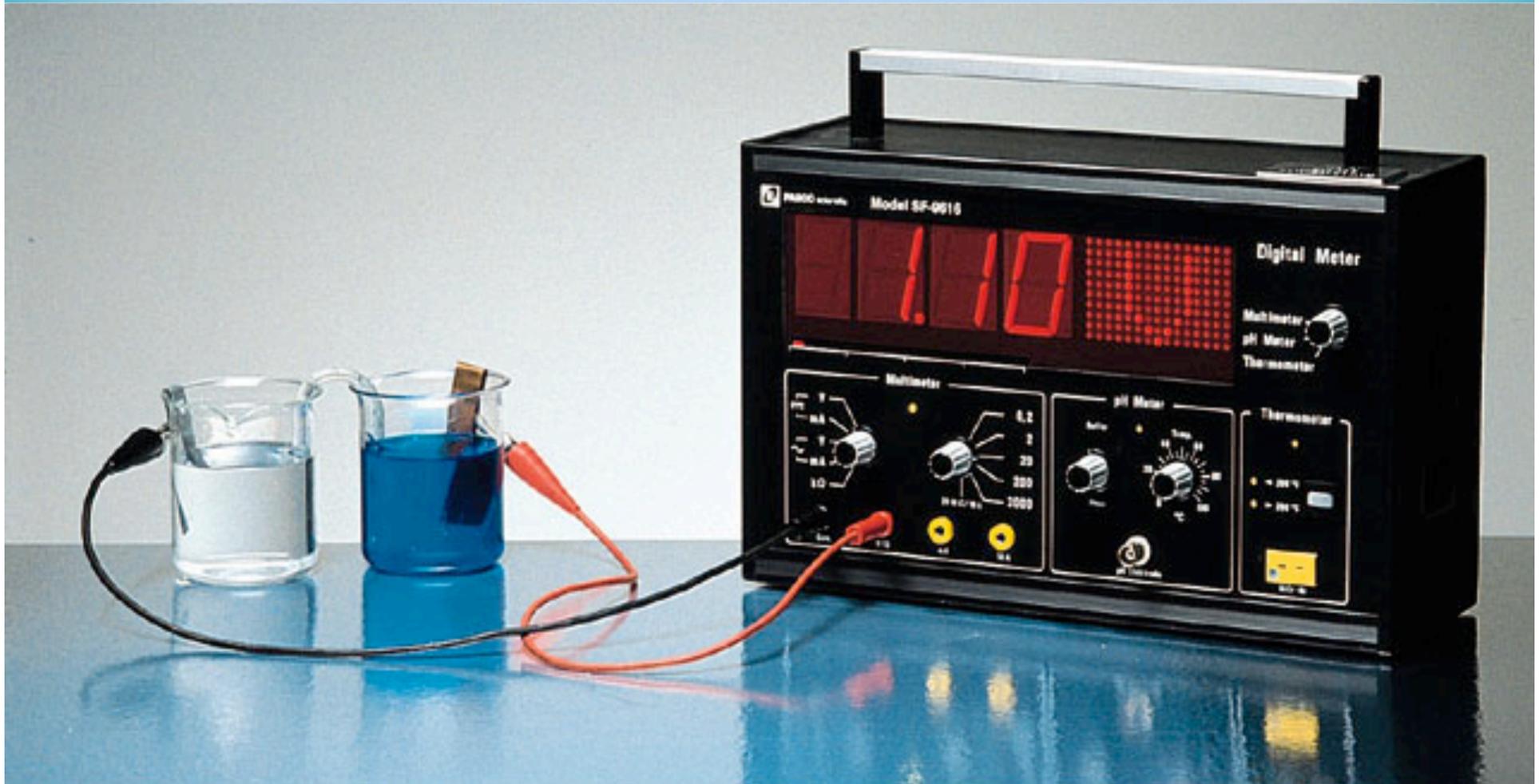
# Características

- En el **Ánodo** siempre ocurre la **Oxidación**
- En el **Cátodo** siempre ocurre la **Reducción**
  - Vocal con vocal y Consonante con consonante
- Convención para Pilas:
  - El **Ánodo** es el Polo Negativo (-) → Salen los electrones
  - El **Cátodo** es el Polo Positivo (+) → Entran los electrones
- El Puente Salino es un medio conductor de cargas que cierra el circuito eléctrico y redistribuye las cargas
  - El más utilizado es una solución de Cloruro de Potasio (KCl)
- Conectando un Voltímetro por el circuito externo puede medirse la FEM (Fuerza ElectroMotriz)
  - También puede medirse la corriente eléctrica que circula

# Celda electroquímica



# Dispositivo Experimental





# Notación

- Cada línea vertical representa cada uno de los límites entre las distintas fases
  - La doble barra en el centro indica el puente salino
- Siempre se comienza con la hemirreacción de oxidación en el lado izquierdo
  - Se empieza por el Ánodo siguiendo el flujo de e<sup>-</sup> hacia el Cátodo
- Para cada Fase se indica el estado de agregación
  - En el caso de soluciones acuosas también debe indicarse la concentración expresada en Molaridad
  - En el caso de gases, debe indicarse la presión del mismo
  - Cuando sea necesario debe indicarse la temperatura
- Se Define un Estado Estándar (°):
  - Concentración 1,0 M; P = 1 atm; T° = 25 °C

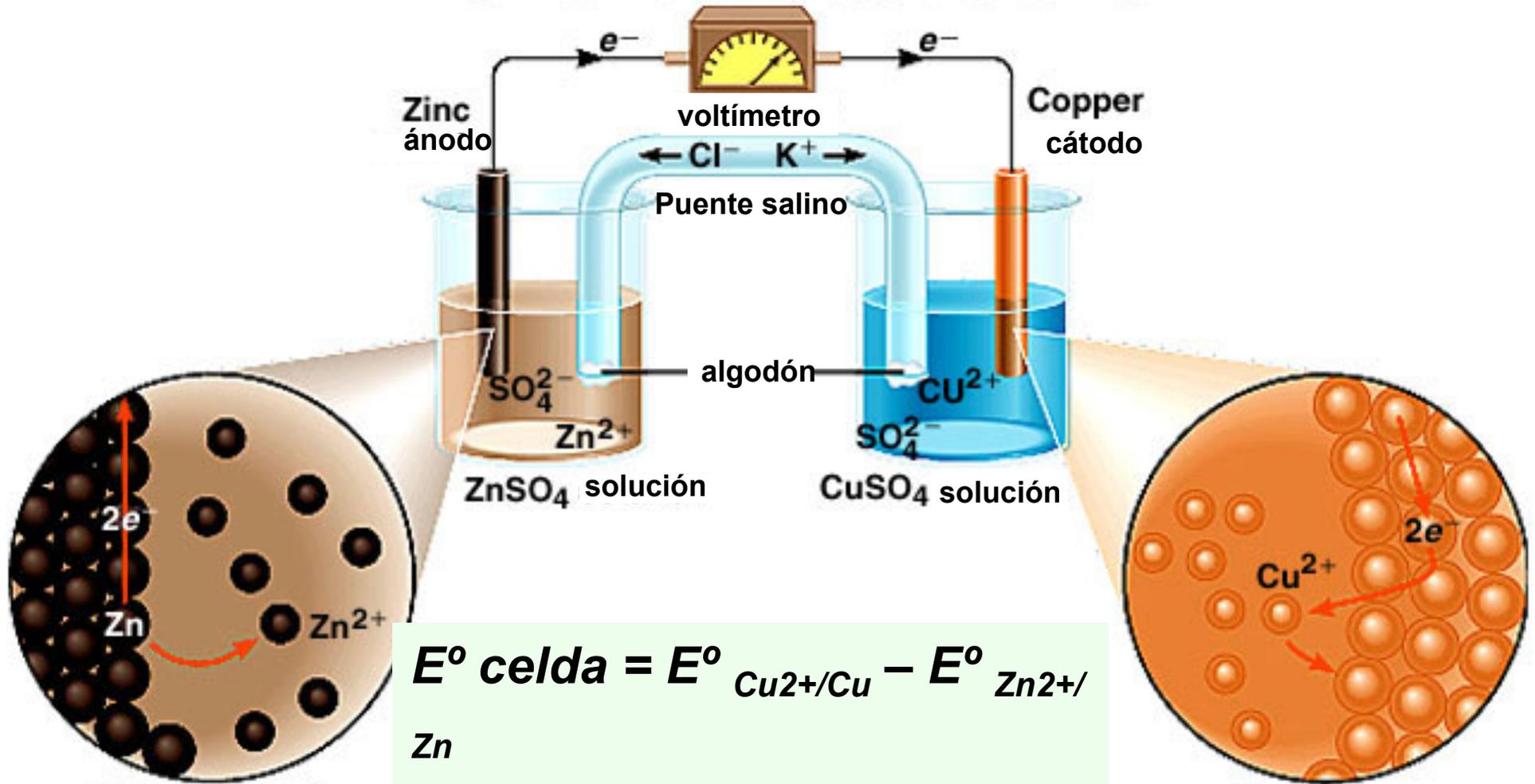
# Potencial de Celda

- Permite predecir la Espontaneidad de las reacciones
  - reconocer en que sentido ocurrirá una dada reacción química
- Para ello es preciso determinar la Fuerza Electromotriz
  - La FEM es la fuerza eléctrica o potencial eléctrico que otorga la energía necesaria para que ocurra la reacción
  - En cierta medida es una medida de la relación entre la afinidad electrónica y las energía de ionización de las especies involucradas
- Se determina sumando ambas Hemirreacciones
  - $E^{\circ} = E_{\text{red}} + E_{\text{ox}} = E_{\text{red}}(\text{Reduce}) - E_{\text{red}}(\text{Oxida})$
  - Se precisan 2 hemirreacciones para medirlo
  - Es por ello que se asignó un valor nulo al Electrodo de Hidrógeno por convención

# Potencial Estándar de Reducción

- El Potencial estándar está definido por:
  - Concentración 1,0 M; P = 1 atm; T° = 25 °C
- Cada Hemirreacción posee un Potencial ( $E^\circ$ ) conocido
  - Estas tablas se han confeccionado a partir de una gran cantidad de mediciones independientes, utilizando todas las especies como agentes reductores y oxidantes
- Por Convención se Tabulan los valores de Reducción
  - Para obtener los valores de Oxidación se invierte la ecuación y se le cambia el signo al potencial
  - $E_{\text{ox}} = - E_{\text{red}}$
- Una reacción es espontánea si su potencial de celda es positivo ( $E^\circ > 0 \text{ V}$ )
  - Las reacciones con  $E^\circ < 0 \text{ V}$  pueden producirse entregando energía eléctrica al sistema (Celda Electrolítica)

# Celda electroquímica



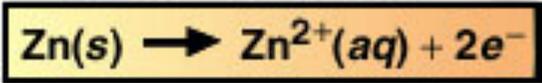
$$E^{\circ} \text{ celda} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$E^{\circ} \text{ celda} = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V})$$

$$E^{\circ} \text{ celda} = 1.10 \text{ V}$$

Zn es oxidado a Zn<sup>2+</sup> en el ánodo

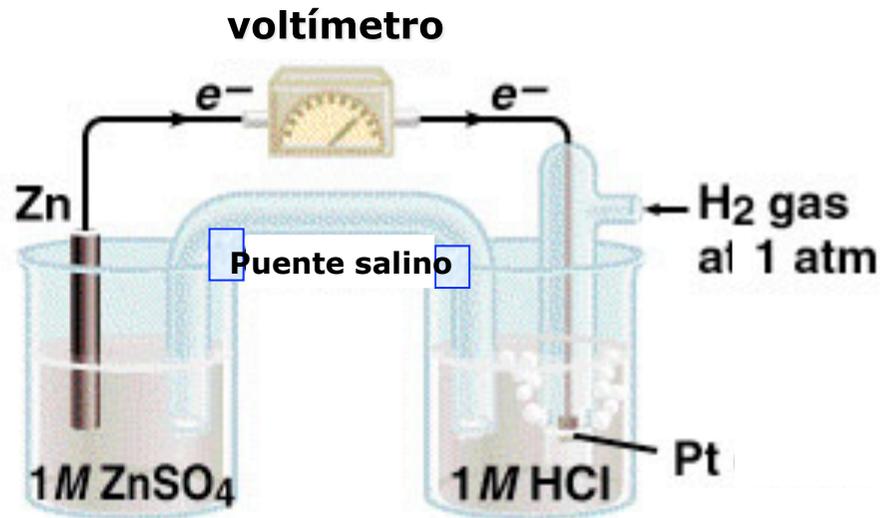
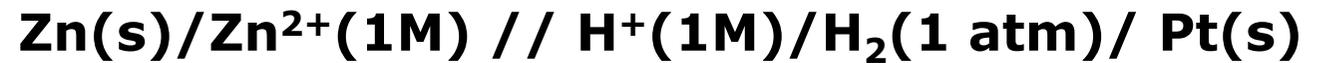
Cu<sup>2+</sup> es reducido a Cu en el cátodo



# Electrodo de Hidrógeno

- Se tomó por convención como electrodo de referencia
  - Se le asignó arbitrariamente un valor de  $E^{\circ} = 0 \text{ V}$
- Es un tubo invertido dentro del cual se burbujea  $\text{H}_2$  a 1 atm de presión dentro de una solución de  $\text{HCl}$  1,0 M.
  - Posee un electrodo de Platino, el cual es inerte pero permite la disociación de la molécula de  $\text{H}_2$  en 2 átomos de H
  - Si el electrodo actúa como cátodo, estos átomos de H se reducen consumiendo electrones
  - Si el electrodo actúa como ánodo, estos átomos de H se oxidan perdiendo electrones
- En bibliografía se conoce como el Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH)
  - $2\text{H}^+ (\text{ac}, 1,0\text{M}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}, 1\text{atm}) \quad E^{\circ} = 0 \text{ V}$

## Celdas que operan en condiciones estándar

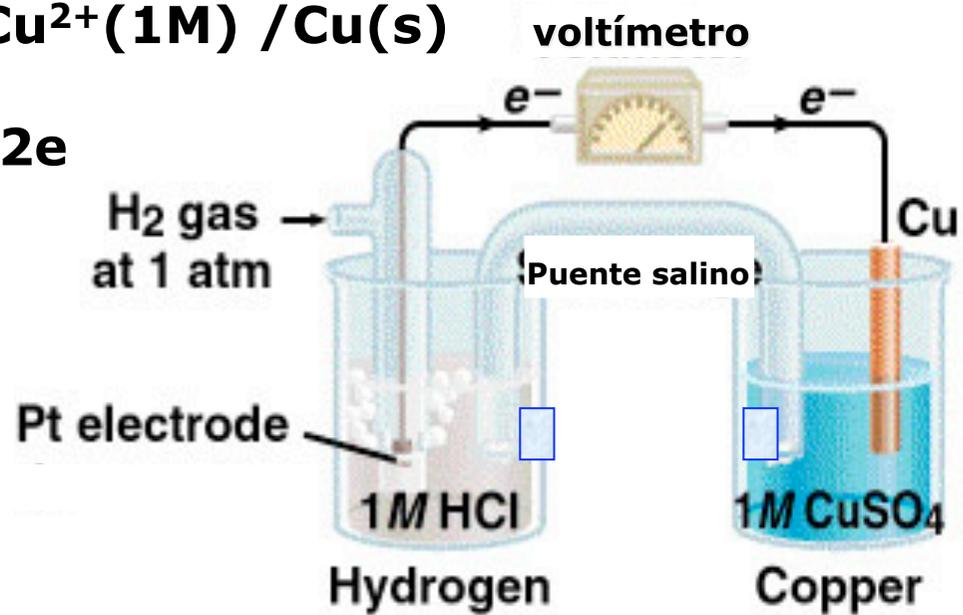


$$E^{\circ} \text{ celda} = E^{\circ} \text{ cátodo} - E^{\circ} \text{ ánodo}$$

$$E^{\circ} \text{ celda} = E^{\circ}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

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

### Celdas que operan en condiciones estándar



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

$$E^\circ \text{ celda} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$0.34\text{V} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0\text{V}$$

# Serie Electroquímica

- Cuando los pares redox se ordenan por su potencial estándar, se obtiene una lista de agentes oxidantes y reductores
  - Cuánto más negativo es el potencial estándar de un par, mayor es su fuerza reductora.

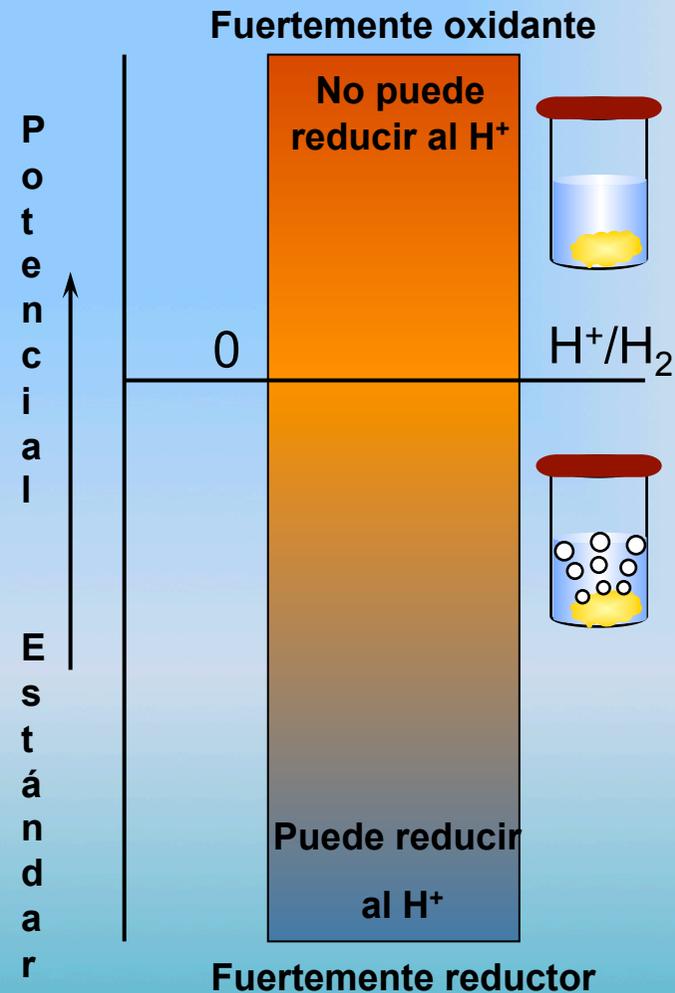


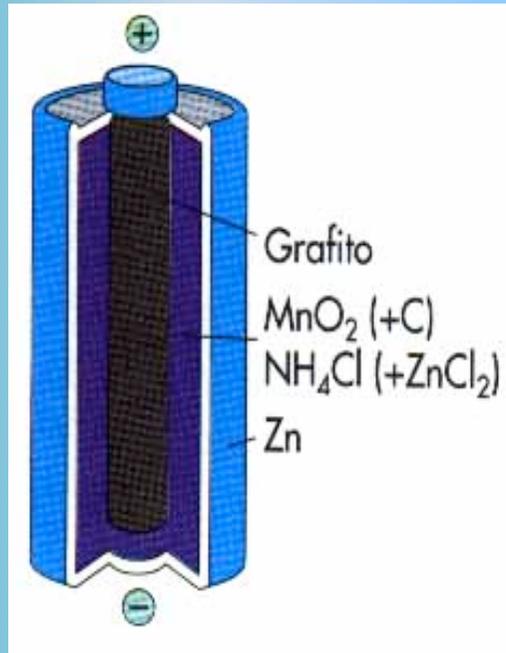
TABLA 20.1 Potenciales estándar de reducción en agua a 25°C

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

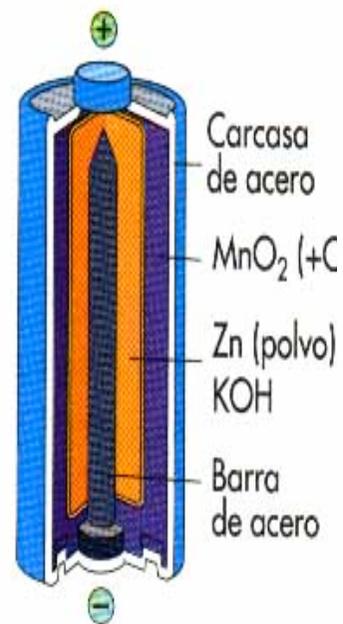
Electrodo de referencia

# Pilas Comerciales

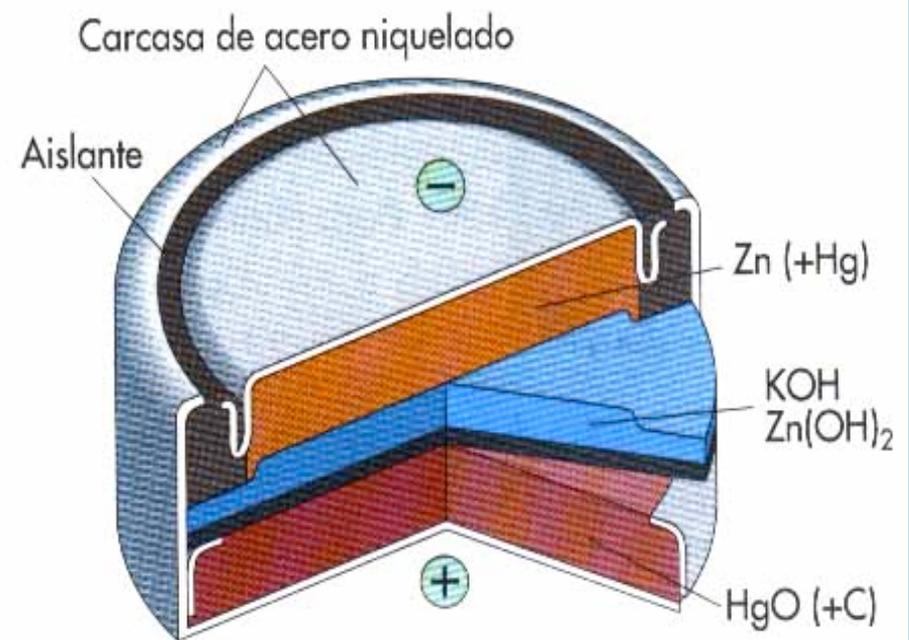
## Salina



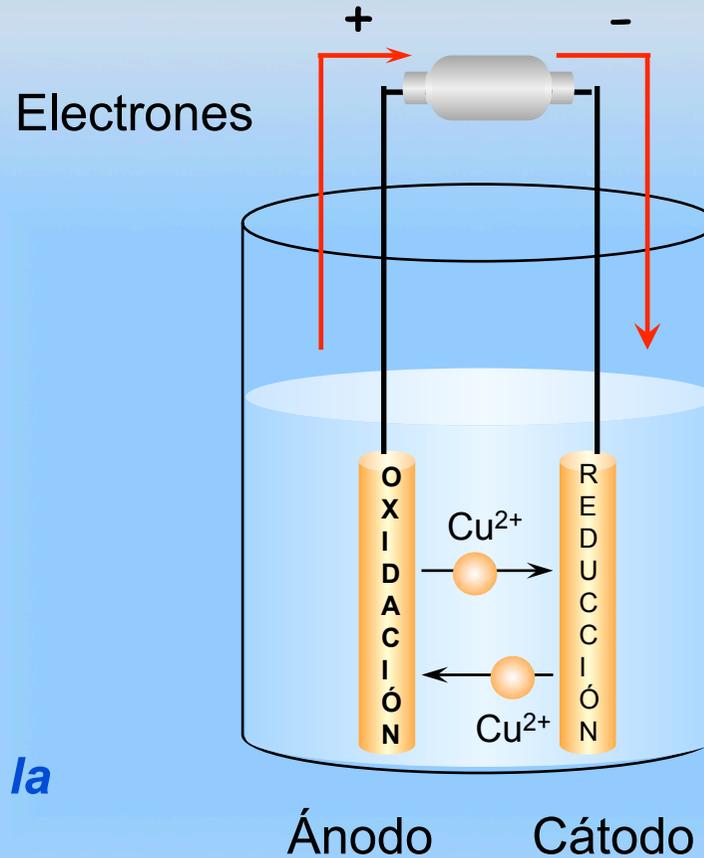
## Alcalina



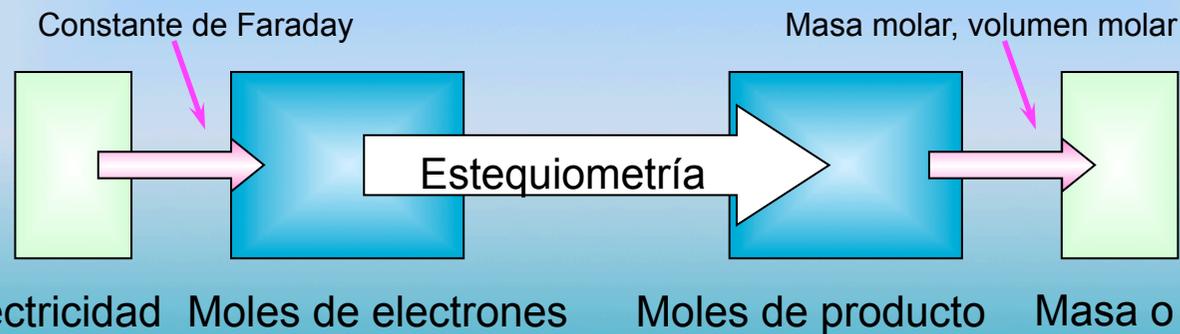
## De mercurio (botón)



# Celdas Electroquímicas



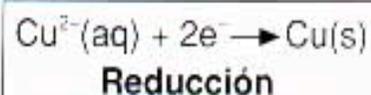
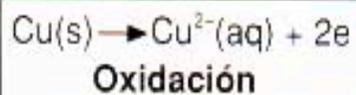
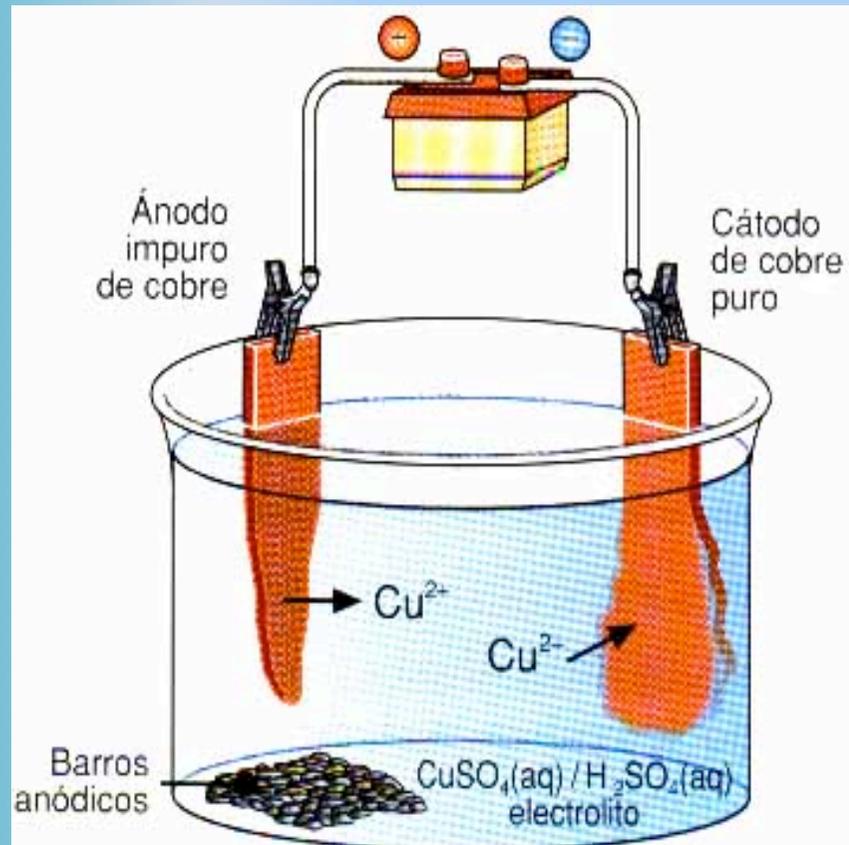
*Productos de la  
electrólisis*



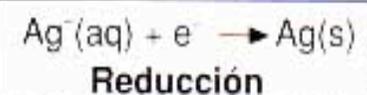
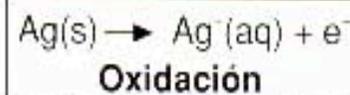
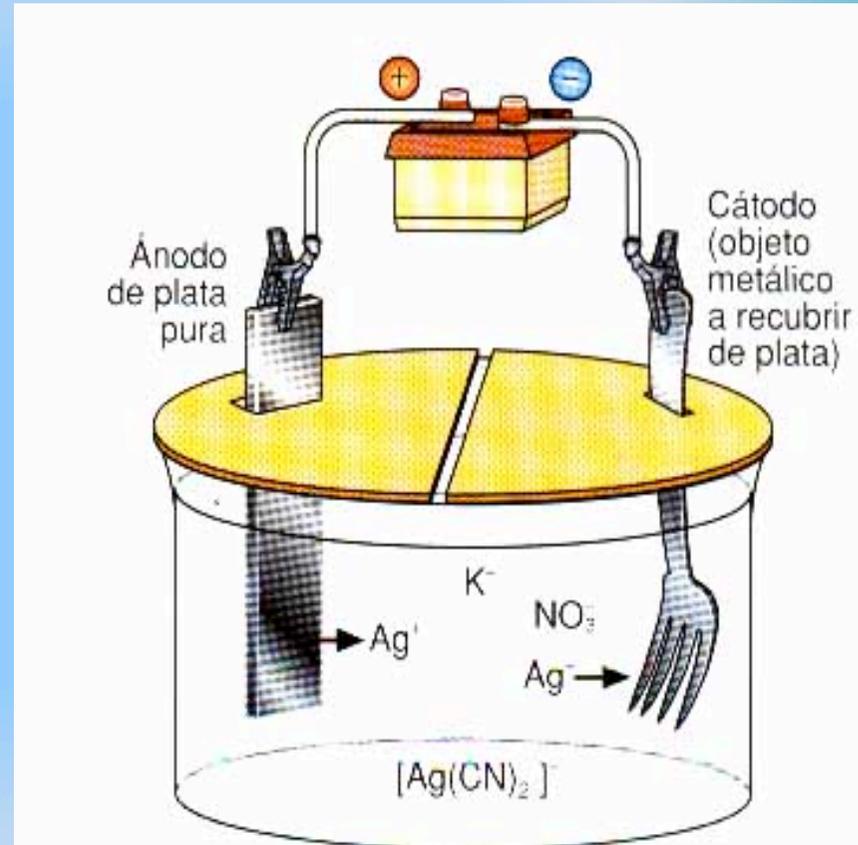
Cantidad de electricidad   Moles de electrones   Moles de producto   Masa o volumen de producto

# Aplicaciones de la Electrólisis

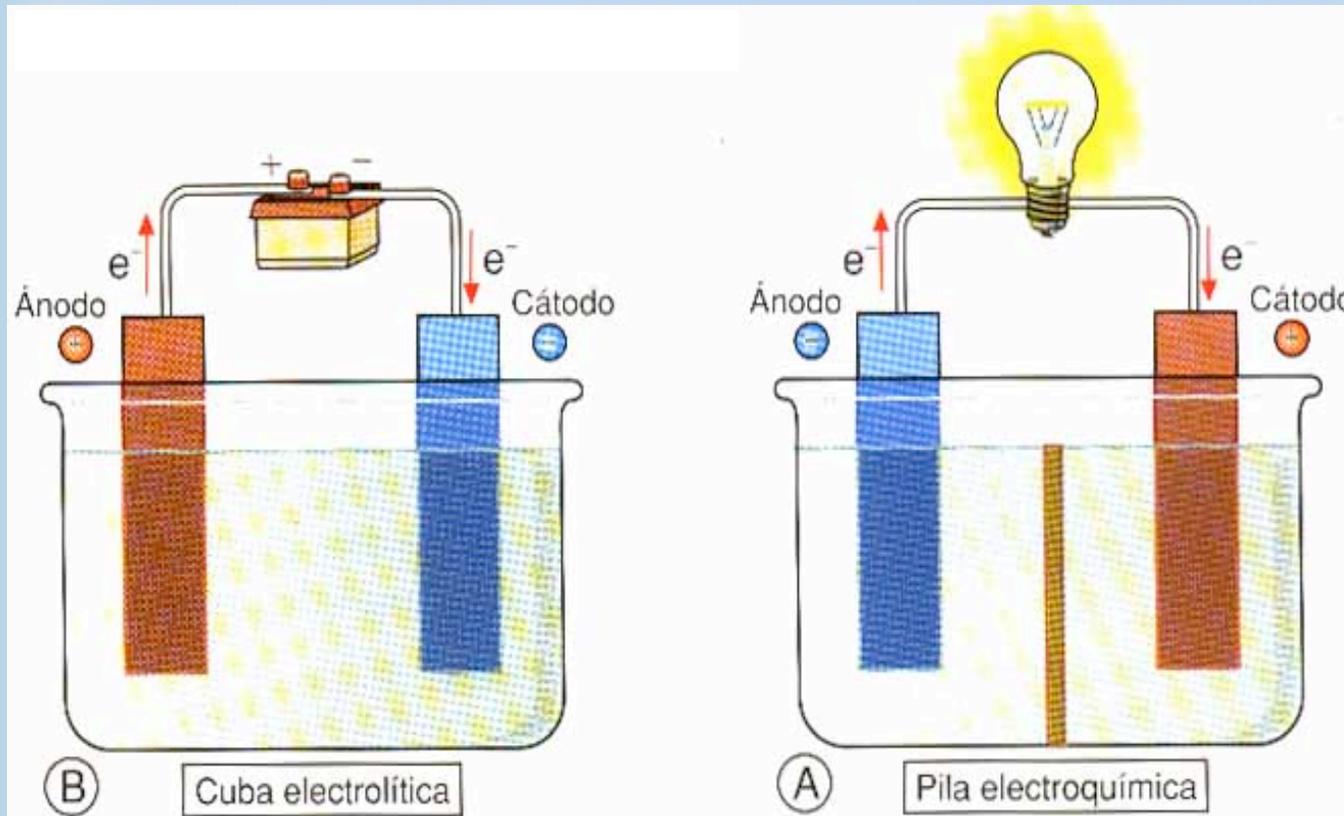
## Electrorrefinado del Cu



## Electrodeposición de Ag



# Comparación de la polaridad de los electrodos en pilas y electrólisis



Ánodo	Cátodo		Ánodo	Cátodo
+	-	Signo	-	+
Salida	Entrada	Movimiento de electrones	Salida	Entrada
oxidación	reducción	Semirreacción	oxidación	reducción