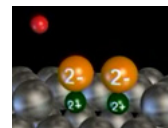
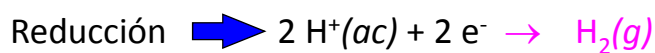
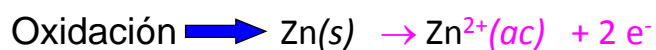
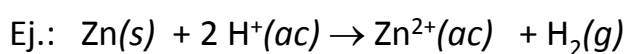


Reacciones de oxido-reducción

Oxidación → pérdida de electrones
 Reducción → ganancia de electrones



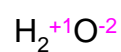
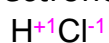
Las reacciones de oxido-reducción tienen lugar mediante intercambio de electrones



- La oxidación y la reducción ocurren a la vez, en la misma reacción. No se puede producir una sin la otra.
- No hay cambio neto de e^- en una reacción redox.
- Los e^- aparecen a la derecha de la semi-reacción de oxidación; y a la izquierda en la semi-reacción de reducción.

NÚMERO DE OXIDACIÓN

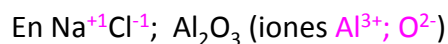
Representa la carga que tendría un átomo si los electrones de enlace se asignasen arbitrariamente al elemento más electronegativo.



Reglas para asignar n° de oxidación

1.- El n° de oxidación de un elemento es una sustancia elemental es 0 (cero). Ej.: Cl_2^0 ; Fe^0

2.- El n° de oxidación de un elemento en un ión monoatómico es igual a la carga del ión.



3.- Ciertos elementos tienen el mismo n° de oxidación en todos o casi todos sus compuestos:

- Los Metales del Grupo 1: +1; G 2 : +2

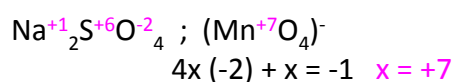
- El oxígeno: -2

Excepción en peróxidos ($\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$)

- El Hidrógeno : +1.

Excepción: hidruros metálicos (NaH^{-1})

4.- La suma de los n°s de oxidación de todos los átomos de una especie neutra es 0 (cero); en un ión es igual a la carga del ión.



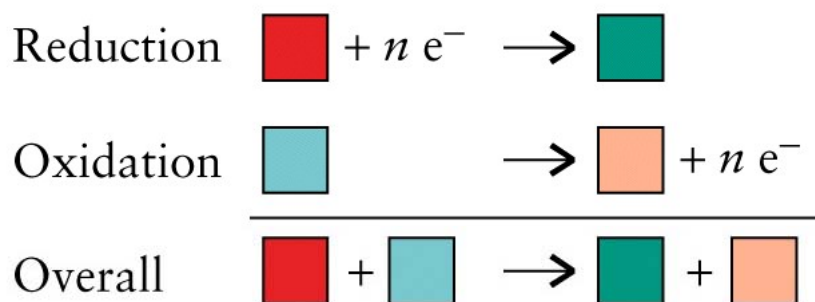
oxidación \Rightarrow pérdida de e^- \Rightarrow aumento en n° de oxidación

reducción \Rightarrow ganancia de e^- \Rightarrow disminución n° de oxidación

AGENTE

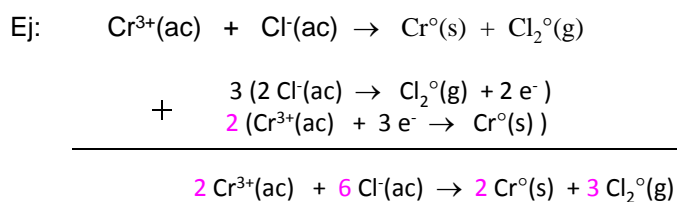
oxidante: oxida otra especie \Rightarrow le quita e^-
 \Rightarrow se reduce a sí misma

reductor: reduce otra especie \Rightarrow le cede e^-
 \Rightarrow se oxida a sí misma.

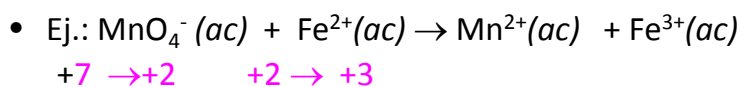


• AJUSTE DE REACCIONES REDOX

- 1.- Dividir la reacción en 2 semirreacciones: una de oxidación y otra de reducción.
- 2.- Ajustar las 2 hemirreacciones separadamente:
 - respecto a masa y carga.
- 3.- Se combinan de tal manera que obtengamos una ecuación total en la cual no haya cambio neto del número de electrones.



En disolución ácida (H⁺)



1) Reconocer las especies que se oxidan y las que se reducen las 2 semirreacciones

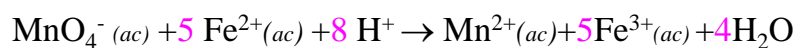
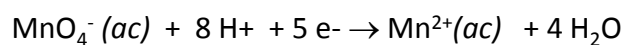
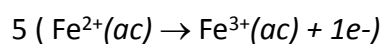
2) Ajustar cada una :

Ajuste *del oxígeno \rightarrow con H₂O

*del Hidrógeno \rightarrow con H⁺

*carga \rightarrow con e⁻

3) Se combinan de manera que desaparezcan los e⁻ de la reacción global.



ELECTROQUÍMICA

Conversión de energía eléctrica Energía Química

Celdas Electrolíticas

Proceso



ELECTRÓLISIS

Conversión de energía química energía eléctrica

PILAS GALVÁNICAS

Reacciones espontáneas de oxidorreducción



CONDUCTORES

- de primera especie

la conducción se efectúa por el libre movimiento de los e^- a través de la red cristalina metálica.

(activos: Cu, Zn; inertes: Pt, grafito)

- de segunda especie

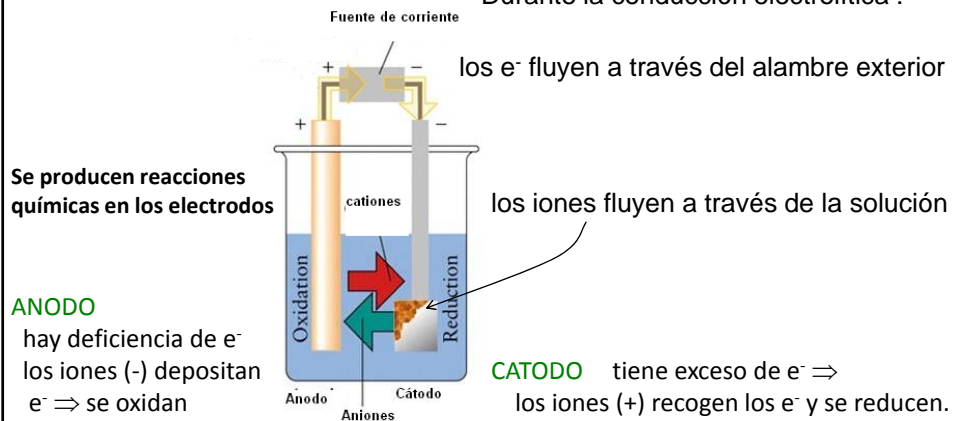
la sustancia conductora es una solución electrolítica:

los iones conducen la electricidad

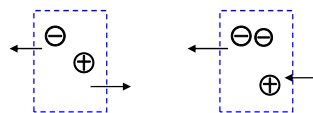
ELECTRÓLISIS

- Proceso en el cual el paso de electricidad a través de una solución suministra energía para dar lugar a una reacción de oxido-reducción no espontánea.

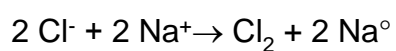
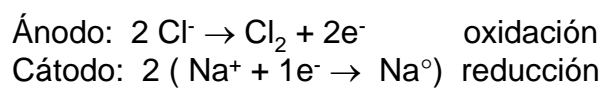
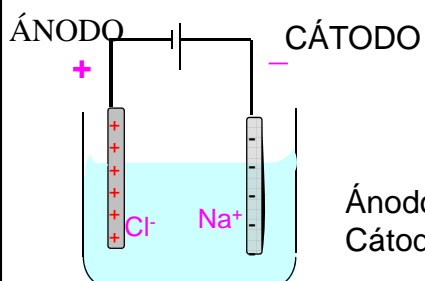
Durante la conducción electrolítica :



Todo el movimiento iónico y las reacciones en los electrodos se producen manteniendo la neutralidad eléctrica:

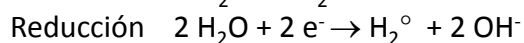
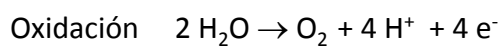


Electrólisis del NaCl (fundido)

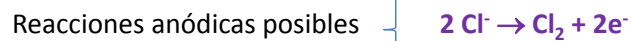


ELECTRÓLISIS EN SOLUCIÓN ACUOSA

El H_2O puede oxidarse o reducirse

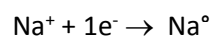


Electrólisis del NaCl (acuoso)



+ 4 e⁻

Reacciones de reducción posibles



OH

Experimentalmente es más fácil reducir el agua que Na^+ y el Cl^- se oxida más fácilmente que el agua.

Ejemplo: $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au (s)}$
 para depositar 1 mol de átomos de Au en el cátodo.

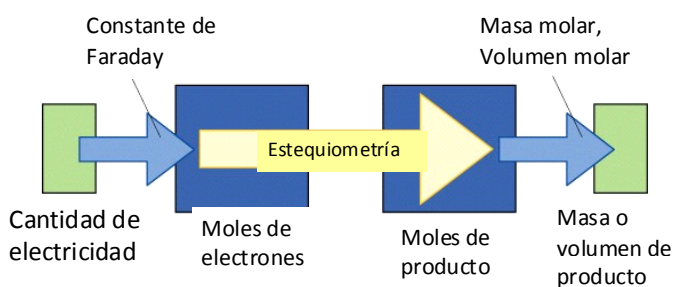
$$Q = 3 F = n e^- F$$

Durante una electrólisis la **MASA** de un elemento liberado o depositado, sobre un electrodo es \sim a la **cantidad de carga** que pasa a través del sistema líquido.

$$m \sim Q$$

Para convertir la carga transportada en moles de electrones transferidos, se usa la constante de Faraday, F, que es la magnitud de la carga por mol de electrones:

$$\text{moles de electrones} = \text{Carga} / F = I \cdot t / F$$



Combinando el número de moles de e⁻ requeridos con la relación molar a partir de la estequiometría de la hemirreacción, se puede deducir la cantidad de producto obtenido.

Ejemplo:

- En una celda electrolítica ¿cuántos gramos de cobre a partir de una solución de CuSO_4 , se depositarán, si se suministra una corriente de 1,5 A durante 2 horas?



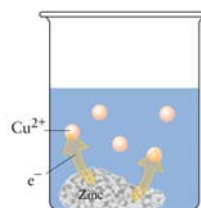
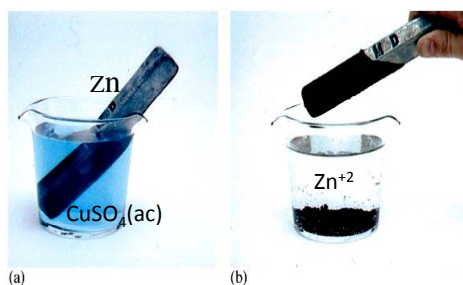
número de coulombios que pasan a través de la celda:

$$Q = I \times t = 1,5 \text{ A} \times 7200 \text{ s} = 10800 \text{ C}$$

$$m = 10800 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mole}^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol de Cu}}{2 \text{ moles } e^-} \times \frac{63,5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 3,5 \text{ g}$$

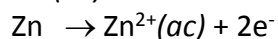
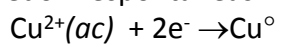
CELDAS GALVÁNICAS O PILAS

- Son celdas electroquímicas en las cuales las reacciones de oxidación y reducción espontáneas producen energía eléctrica.

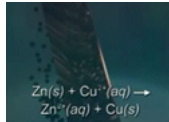


Los iones Cu^{2+} son eliminados espontáneamente y reemplazados por los Zn^{2+} (incolores).

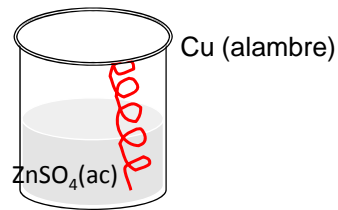
El flujo de e^- se produce como resultado de reacciones redox espontáneas.



No se obtiene flujo útil de electrones; sólo calor.



No se produce cambio



CELDA VOLTAICA SIMPLE de Zn-Cu (pila de Daniell)

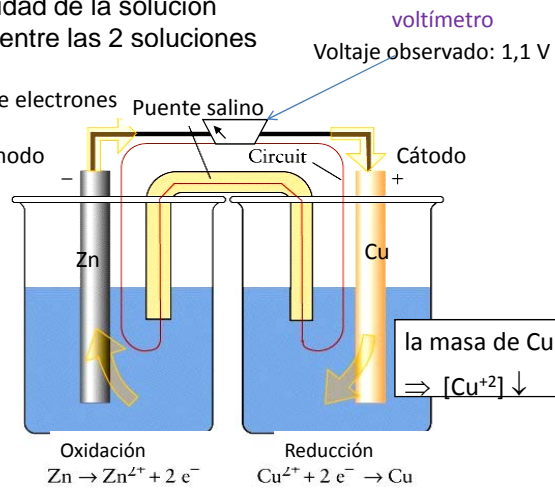
Puente salino

- permite el paso lento de iones
- ↻ mantiene la electroneutralidad de la solución
- permite el contacto eléctrico entre las 2 soluciones



la masa de Zn ↓
⇒ [Zn⁺²] ↑

Semicelda:
contiene las formas oxidada y reducida
elemento en contacto mutuo



$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \quad \text{ÁNODO (-)}$$

$$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{\circ} \quad \text{CÁTODO (+)}$$

$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Cu}^{\circ} + \text{Zn}^{2+}(\text{ac})$$

Anodo Cátodo

Flujo de electrones

Oxidación Reducción

$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

Diagrama simbólico de la pila

electrodo (-) // especie en contacto con la superficie del electrodo // especie en contacto con la superficie del electrodo // electrodo (+)

Celda galvánica estándar

- en la cual los reactivos se encuentran en su estado termodinámico estándar \Rightarrow 1 Molar (iones) $P_{\text{gas}} = 1 \text{ atm.}$

E (o ε) = fem de una celda (V) fuerza electromotriz

- $\text{Volt} = \text{J/C}$ medida de la energía por unidad de carga que se puede extraer.
- $\varepsilon =$ función (naturaleza de reactivos, []_{especies}, temperatura)

$\varepsilon = E^{\circ}_{\text{celda}}$ = potencial de celda estándar

tendencia de las reacciones a producirse espontáneamente

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{Catodo}} - E^{\circ}_{\text{Anodo}}$$

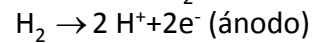
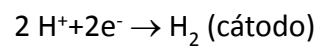
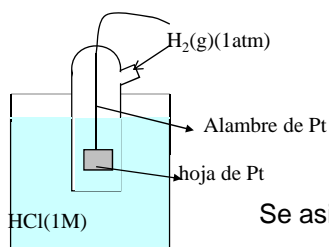
Potencial estándar de electrodo

ELECTRODO NORMAL DE HIDROGENO (ENH)

- **Toda oxidación debe ir acompañada por una reducción**

Es imposible determinar experimentalmente el potencial de un solo electrodo se establece un electrodo estándar arbitrario

- **un electrodo de referencia: el ENH**



$$E^\circ = 0,00 \text{ V}$$

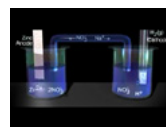
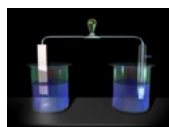
Se asigna por acuerdo internacional potencial 0,00V

POTENCIAL ESTANDAR DE ELECTRODO

Es conveniente separar el potencial de una celda en las contribuciones individuales de las 2 semi-reacciones en los electrodos



determinar las tendencias relativas que tienen determinadas semirreacciones de oxidación o reducción para ocurrir.



Celda Zn-EHE

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

Anode compartment Cathode compartment (standard hydrogen electrode)

H₂(g)(1 atm)

(-) KCl

Zn ZnCl₂ HCl(1M)

Se observa:

- Pot. Celda = 0,763 V
- masa Zn ↓ [Zn²⁺] ↑
- [H⁺] ↓ ⇒ se produce H₂(g)

ánodo	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	E^0	
cátodo	$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	0,763V	
	$Zn + 2 H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$	0,00 V	
		0,763 V	

Potencial estandar de reducción

Tabulados para semirreacciones de reducción

—————>

(por convención internacional) indican las tendencias de los electrodos a comportarse como cátodos con respecto al ENH

$Li^+ + 1e^- \rightarrow Li$ -3,04 V $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ -0,763 V $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ 0,00 V $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ 0,34 V $F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$ 2,87 V	<p style="color: blue;">Tendencia a existir como catión</p> <p>Actúan como ánodos frente a ENH</p> <p style="color: blue;">Los E° ⊕ ⇒</p> <p style="color: red;">Actúan como cátodos frente a ENH</p> <p style="color: green;">Aumenta la fuerza como oxidante</p>
---	--

TABLA 20.1 Standard Reduction Potentials in Water at 25°C

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

Potencial estándar de celda

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{Catodo}} - E^\circ_{\text{Anodo}}$$

Son potenciales estándar de reducción

Ejemplo:

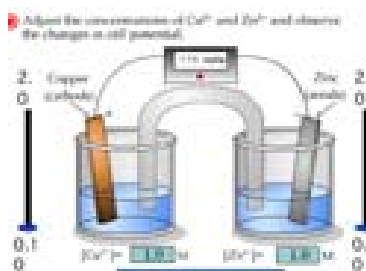
Pila de Zn/Cu

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

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

$$E^\circ = 0,34 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,10 \text{ V}$$

ECUACIÓN DE NERNST



ECUACIÓN DE NERNST

Efecto de la concentración sobre el potencial de electrodo

Para una semirreacción

ajustada como reducción

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{reducida}]}{[\text{oxidada}]}$$

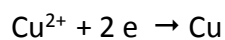
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{reducida}]}{[\text{oxidada}]}$$

$$F = 96500 \text{ coul}$$

$$\ln = 2,303 \log$$

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$R = 8,314 \text{ J/K mol}$$



$$E = 0,34 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

PILAS SECAS Y BATERÍAS

- **BATERÍA:** celda electroquímica, o varias celdas electroquímicas conectadas en serie, que pueden ser usadas como una fuente de corriente eléctrica directa a un voltaje constante.

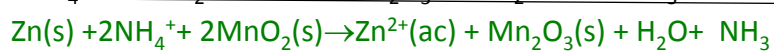
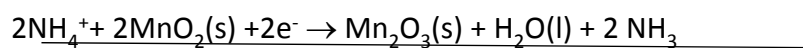
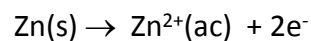
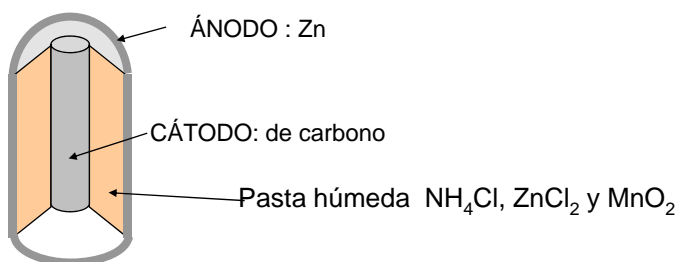
Tipos

a) Pilas primarias:

la reacción ocurre una sola vez luego se agota.

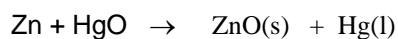
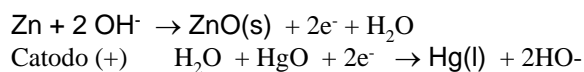
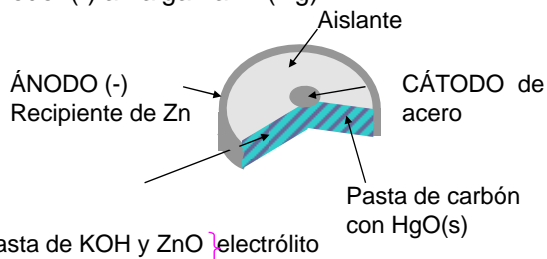
b) Pilas o celdas voltaicas secundarias: se recarga por el paso de una corriente eléctrica

Pila seca (de Leclanché)



Pila de Hg (relojería, audífonos etc)

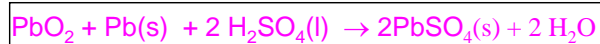
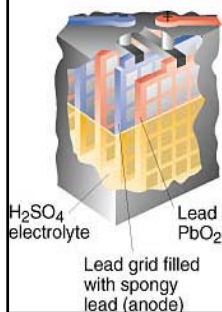
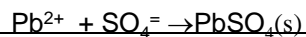
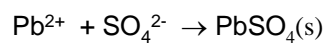
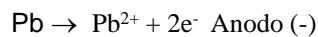
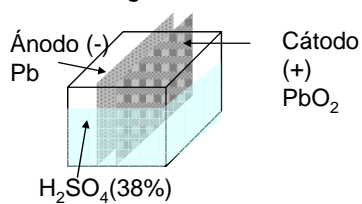
Anodo (-) amalgama Zn(Hg)



PILA SECUNDARIA Acumulador de Pb

Consta de 6 celdas idénticas unidas en serie.

En la descarga:



Celda de Ni-Cd (1,4 V)

Anodo: de Cd

Cátodo: lámina de metal conteniendo NiO₂

electrólito de KOH

