

Unidad 6: ELECTROQUIMICA

REACCIONES DE OXIDACION-REDUCCION

Las reacciones redox son aquellas en las cuales hay intercambio de electrones entre las sustancias que intervienen en la reacción.

Oxidación: Pérdida de electrones por un átomo, ion o molécula (aumenta el número de oxidación).

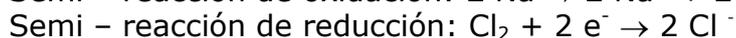
Reducción: Ganancia de electrones por un átomo, ion o molécula (disminuye el número de oxidación).

Una reacción de oxidación – reducción es una reacción en la cual ocurren simultáneamente la oxidación y la reducción porque el número de electrones perdidos en la oxidación debe ser igual al número de electrones ganados en la reducción.

Agente reductor: Sustancia que se oxida (pierde electrones, aumenta el número de oxidación).

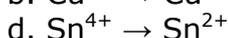
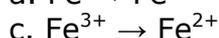
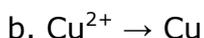
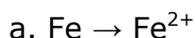
Agente oxidante: Sustancia que se reduce (gana electrones, disminuye el número de oxidación).

Ejemplo de reacción de oxidación – reducción:



Agente reductor: Na ; Agente oxidante: Cl_2 .

EJERCICIO: determinar en cada caso si se trata de una oxidación o una reducción



ELECTROQUIMICA

La electroquímica es la parte de la química que estudia las relaciones entre las reacciones de oxidación – reducción y la energía eléctrica.

- Si una reacción química se produce espontáneamente puede, bajo condiciones apropiadas, producir energía eléctrica: obtención de celdas electroquímicas o pilas galvánicas.
- Si un proceso no es espontáneo puede ocurrir, bajo condiciones apropiadas, si se le suministra energía eléctrica: electrólisis o celdas electrolíticas.

Cuando se introduce una lámina de cinc en una solución acuosa de CuSO_4 se produce una reacción de oxidación – reducción espontánea: se forma un depósito rojizo de cobre sobre la superficie del cinc; la solución inicialmente azul va perdiendo su color; la lámina de cinc se empieza a disolver y la temperatura de la solución aumenta.

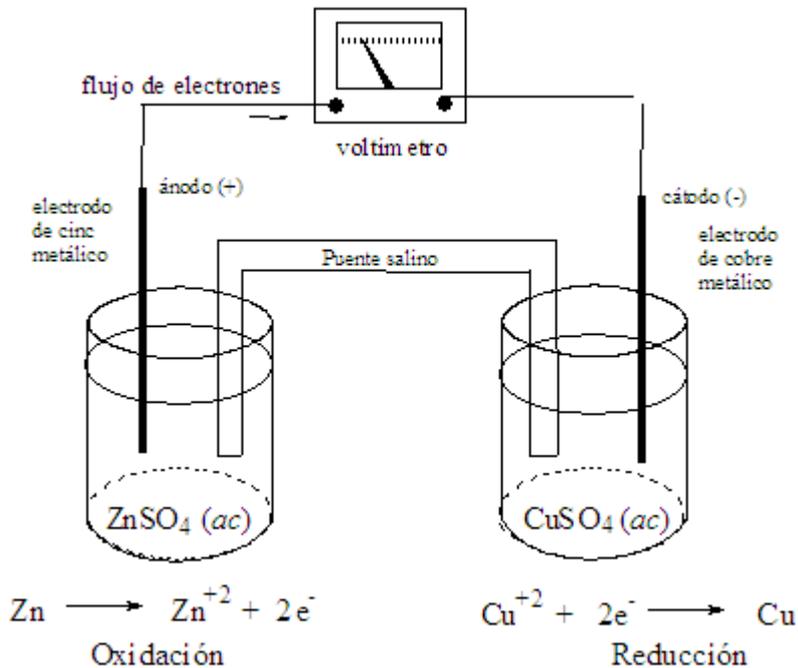
La reacción es: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$. (Semi – reacción de oxidación).
 $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$. (Semi – reacción de reducción).

Para utilizar una reacción espontánea de oxidación – reducción en producción de corriente eléctrica, es necesario que las semi - reacciones de oxidación y de reducción no estén en contacto sino en recipientes separados, llamadas **semiceldas**, para que los electrones involucrados en el proceso circulen primero por un conductor metálico externo.

CELDA ELECTROQUIMICAS O GALVANICAS

Una semicelda electroquímica está constituida por una lámina metálica llamada **electrodo**, sumergida en una solución acuosa de sus iones, llamada **electrólito**.

Un metal en contacto con una solución 1 M de sus iones a 25° C y 1 atm, constituye una **semicelda normal o patrón**.



Equilibrio dinámico entre el Zn sólido (electrodo) y los iones Zn^{2+} de la solución:
 $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

Semicelda normal

Equilibrio dinámico entre el Cu sólido (electrodo) y los iones Cu^{2+} de la solución:
 $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

Semicelda normal

El puente salino que une las dos semiceldas es un tubo de vidrio con una solución de una sal apropiada (KNO_3 en este caso), taponado en los extremos con un material poroso. Este puente comunica eléctricamente las dos semiceldas ya que los iones K^{+} y NO_3^{-} pueden migrar de un lado a otro, pero al mismo tiempo evita que se mezclen los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} .

El circuito externo consta de un conductor metálico (alambre de cobre) y un voltímetro par medir la diferencia de potencial. El flujo de corriente lo ocasiona la reacción que sucede en la semicelda de Zn donde éste se disuelve (se oxida) por pérdida de electrones: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$. (Semirreacción de oxidación).

Los electrones cedidos por el electrodo de Zn fluyen por el alambre metálico externo hacia el electrodo de Cu donde se deposita cobre metálico pues los iones Cu^{2+} de la solución de la semicelda de Cu ganan electrones: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$ (Semirreacción de reducción)

La reacción neta es: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$.



Reacción neta

A medida que la reacción avanza la concentración de iones Zn^{2+} aumenta en las cercanías del electrodo de cinc y disminuye la concentración de iones Cu^{2+} en las cercanías del electrodo de cobre (aumentando en este sitio la concentración de iones SO_4^{2-}). Entonces, para evitar el desbalance de carga eléctrica los iones NO_3^- del puente salino fluyen hacia la semicelda de cinc neutralizando el exceso de iones Zn^{2+} y los iones K^+ del puente salino migran hacia la semicelda de cobre neutralizando el exceso de iones SO_4^{2-} . Por tanto, el puente salino sirve para que las soluciones no se mezclen y para mantener la neutralidad eléctrica.

La reacción neta es espontánea porque produce energía eléctrica para encender la bombilla; produce algo de calor porque se eleva la temperatura de la solución y del alambre del circuito externo. Si la misma reacción ocurre por la simple mezcla de los reactivos solamente se libera calor.

Esta pila o celda combinada se representa así:

$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} (1 \text{ M}) // \text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) / \text{Cu}$

/: Unión entre el electrodo y la solución.

//: Puente salino o tabique poroso.

Se escribe primero la notación de la semicelda de oxidación.

La diferencia de potencial medida en el voltímetro se llama **fuerza electromotriz (fem)** de la celda normal o **voltaje normal**. Se representa por **E**.

Para esta reacción $E = 1,10 \text{ V}$ pero sólo cuando las soluciones tienen una concentración 1 M (o sea, cuando la celda empieza a funcionar) pues cuando la corriente fluye la concentración de Zn^{2+} aumenta, la de Cu^{2+} disminuye y, por tanto, E disminuye. E es máximo al principio pero gradualmente desciende hasta $E = 0$. Cuando esto sucede la celda deja de funcionar.

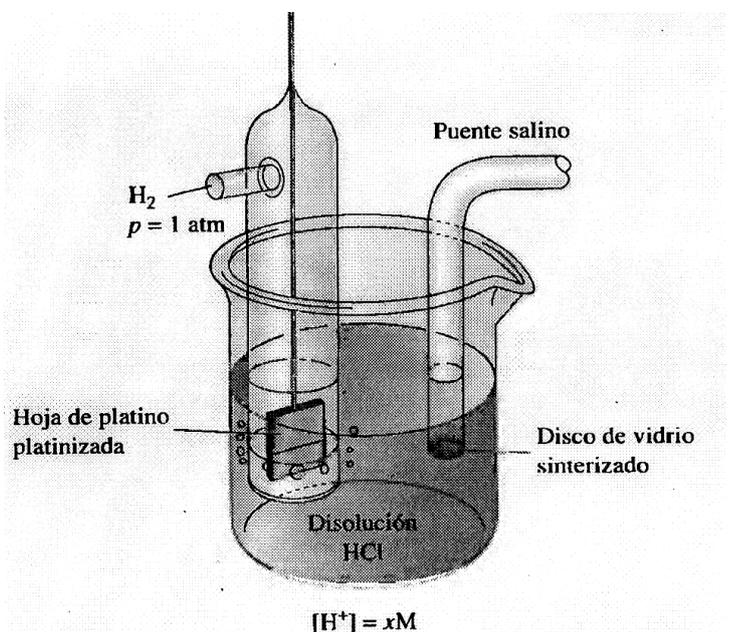
El voltaje de una celda puede tomarse como una medida de la tendencia de una reacción a ocurrir tal como está escrita, bajo condiciones específicas de concentraciones, temperatura y presión.

Para cualquier celda: **Ánodo** es el electrodo donde se produce la oxidación; **Cátodo** es el electrodo donde ocurre la reducción.

POTENCIAL NORMAL DE ELECTRODO

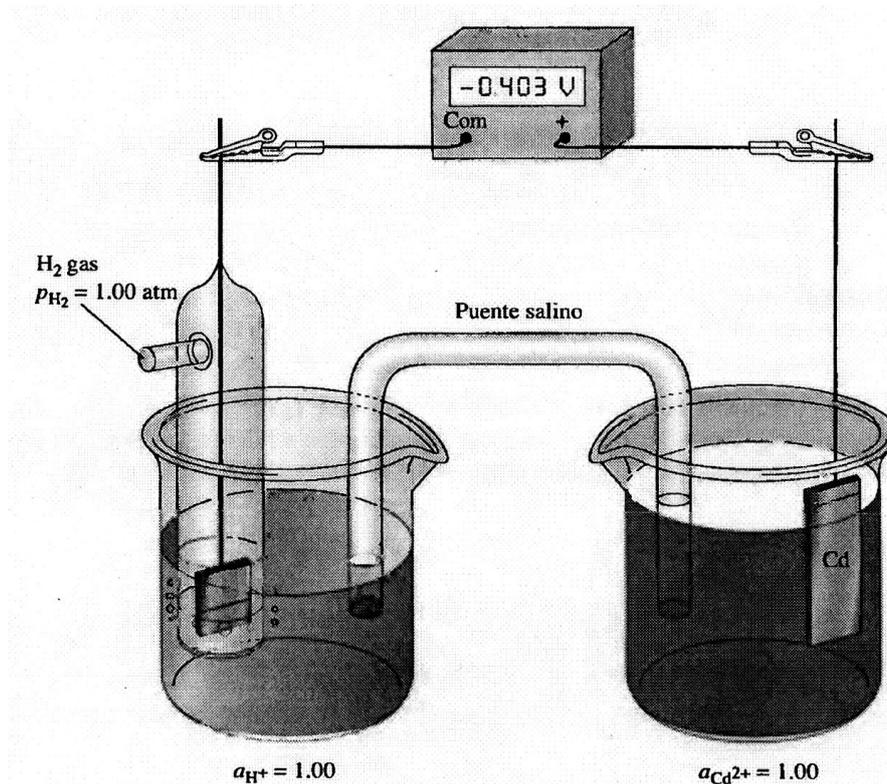
Para determinar la fuerza electromotriz o voltaje de cualquier semicelda, se usa una semicelda normal de hidrógeno tomada como patrón, a la cual se le asigna arbitrariamente potencial cero. Se conectan adecuadamente las dos semiceldas y el voltaje se le asigna a la celda que se quiere medir.

Semicelda normal de hidrógeno: Un alambre de platino que termina en una lámina del mismo metal, sumergida en una solución 1 M de iones H^+ donde se burbujea $\text{H}_{2(g)}$ a 1 atm .



Pt / H_{2(g, 1 atm.)} , H⁺ (1 M)

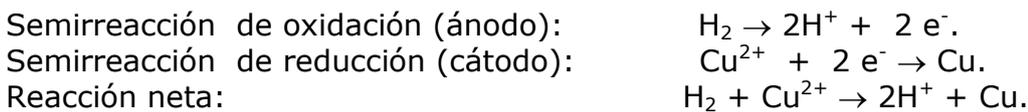
E° = 0,00 voltios.



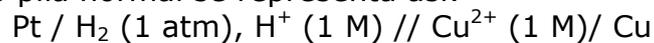
Medición del potencial de una semicelda de cadmio

EJEMPLO: Se conecta la semicelda normal de Cu / Cu²⁺ con la semicelda normal de hidrógeno Pt/H₂, H⁺. Al cerrar el circuito se produce una diferencia de potencial de 0,34 voltios.

De esta situación se puede deducir lo siguiente:



La celda combinada o pila normal se representa así:



E° = 0,34 V

Corresponde a la semirreacción Cu²⁺ + 2 e⁻ → Cu. Se denomina **potencial de reducción normal** (se le asigna sólo a la semipila de cobre). Como E° es positivo, la reacción como está escrita es espontánea con respecto al electrodo normal de hidrógeno.

Haciendo una serie de mediciones similares a la anterior se obtienen los valores de la tabla de potenciales normales de reducción a 25° C. Todas las reacciones se escriben como reducciones.

E positivo: La sustancia se reduce más fácilmente que los iones H⁺.

E negativo: La sustancia se reduce más difícilmente que los iones H⁺.

$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}$ $E^\circ = -0,76$ voltios. La semirreacción, tal como está escrita no es espontánea respecto al electrodo normal de hidrógeno. La reacción espontánea es: $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$, $E^\circ = 0,76$ V. El valor 0,76 V corresponde al potencial de oxidación del Zn.

EJERCICIO: (a) Indique cuál es el cátodo, cuál el ánodo, la reacción neta y el voltaje normal, cuando se conectan adecuadamente semiceldas normales Ag^+ , Ag y Cu^{2+} , Cu.
 (b) Haga un esquema de la celda combinada y en él indique el flujo de los cationes, de los aniones y el de los electrones en el circuito externo.
 (c) ¿Cómo se representa esta celda combinada?.

EJERCICIO: calcule el voltaje normal (o estándar) de la celda:



La tabla de potenciales normales de reducción sirve para seleccionar las sustancias que son buenos agentes oxidantes y buenos agentes reductores:

- Las sustancias que aparecen a la izquierda de la doble flecha se comportan como agentes oxidantes, de ellos los que se encuentran al final de la tabla como se reducen más fácilmente son los mejores oxidantes: el F_2 es mejor oxidante que el Cl_2 ; el ion Ag^+ es mejor oxidante que el ion Cu^{2+} .
- Todas las medias reacciones de la tabla son reversibles. Cuando proceden de derecha a izquierda, la especie que aparece a la derecha de la tabla se comporta como agente reductor: el Li es el mejor agente reductor y el ion F^- el peor.

Para que una reacción sea espontánea, el E° de la oxidación más el E° de la reducción debe ser positivo.

EJERCICIO: calcule el potencial estándar de la siguiente celda electroquímica



EJERCICIO: Determine si las siguientes reacciones son espontáneas:

- 1) $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Sn} + \text{Fe}^{3+}$
- 2) $\text{Pb}^{2+} + \text{Cd} \rightarrow \text{Pb} + \text{Cd}^{2+}$

EFECTO DE LAS CONCENTRACIONES SOBRE EL POTENCIAL NORMAL. ECUACION DE NERNST.

Nernst, midiendo voltajes de celdas en función de sus concentraciones, llegó a la conclusión de que para cualquier reacción general $aA + bB \rightarrow cC + dD$, el voltaje E de la celda se puede expresar así:

$$E_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{cel}} - (0,059/n) \log_{10}([\text{C}]^c[\text{D}]^d / [\text{A}]^a [\text{B}]^b)$$

donde: E_{cel} : es el potencial a condiciones no estándar, V
 E°_{cel} : es el potencial a condiciones estándar, V
 n: es el número de electrones transferidos
 [] = Concentraciones molares. Para sólidos y líquidos puros a 25° C y 1 atm, la concentración se toma como la unidad.

EJERCICIO1: Para la reacción: $\text{Co} + \text{Ni}^{2+} \text{-----} > \text{Co}^{2+} + \text{Ni}$

(a) Calcule el potencial normal de la celda.

(b) Calcule el potencial de la pila cuando la concentración del Ni^{2+} es 0,01 M y la de Co^{2+} es 1M.

EJERCICIO2: calcular el potencial de la siguiente celda



EJERCICIO3: calcular el potencial de la siguiente celda



EJERCICIO4: calcular el potencial de la siguiente celda

