

# ELECTROQUÍMICA

Repaso redox  
Celdas voltaicas  
Potencial de celda  
Espontaneidad

# REACCIONES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN

Son reacciones en donde ocurre una transferencia neta de electrones de un reactivo a otro.

☐ Reducción: ganancia de electrones (disminución n° ox.)



☐ Oxidación: pérdida de electrones (aumento n° ox.)



Siempre una oxidación va acompañada de una reducción, y cada una de estas reacciones se denomina semirreacción.



**Agente oxidante:** sustancia capaz de oxidar a otra, reduciéndose.

**Agente reductor:** sustancia capaz de reducir a otra, oxidándose.

**Balanceo de reacciones redox:** debe conservarse masa y carga.

Método del estado de oxidación. Aplicable a toda redox.

Método ion-electrón. Aplicable en solución acuosa.

# MÉTODO DEL ESTADO DE OXIDACIÓN

1. Identificar los átomos que cambian su  $n^\circ$  de ox.
2. Definir las semireacciones, escribiendo únicamente los átomos del punto anterior.
3. Igualar masas mediante coeficientes estequiométricos.
4. Igualar carga añadiendo electrones.
5. Multiplicar cada semirreacción por un número entero, de forma tal que al sumarlas se eliminen los electrones.
6. Sumar las semirreacciones, y transferir los coeficientes estequiométricos hallados a la ecuación original.
7. Comprobar por inspección que la reacción esté balanceada.



# MÉTODO ION-ELECTRÓN

1. Identificar los átomos que cambian su  $n^\circ$  de ox.
2. Definir las semireacciones, escribiendo las especies iónicas o moleculares, según corresponda.
3. Igualar masas mediante coeficientes estequiométricos y/O agregado de  $H^+$  (medio ácido),  $OH^-$  (medio básico) y  $H_2O$ .
4. Igualar carga mediante agregado de electrones.
5. Multiplicar cada semirreacción por un número entero, de forma tal que al sumarlas se eliminen los electrones.
6. Sumar las semirreacciones, y transferir los coeficientes estequiométricos hallados a la ecuación original.
7. Comprobar por inspección que la reacción esté balanceada.



# CELIDAS VOLTAICAS



Pares conjugados:  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$       y       $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

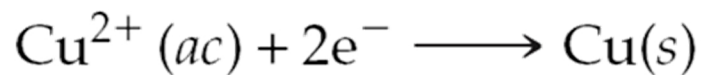
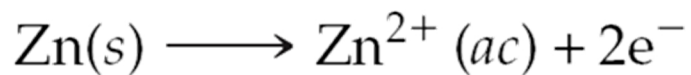
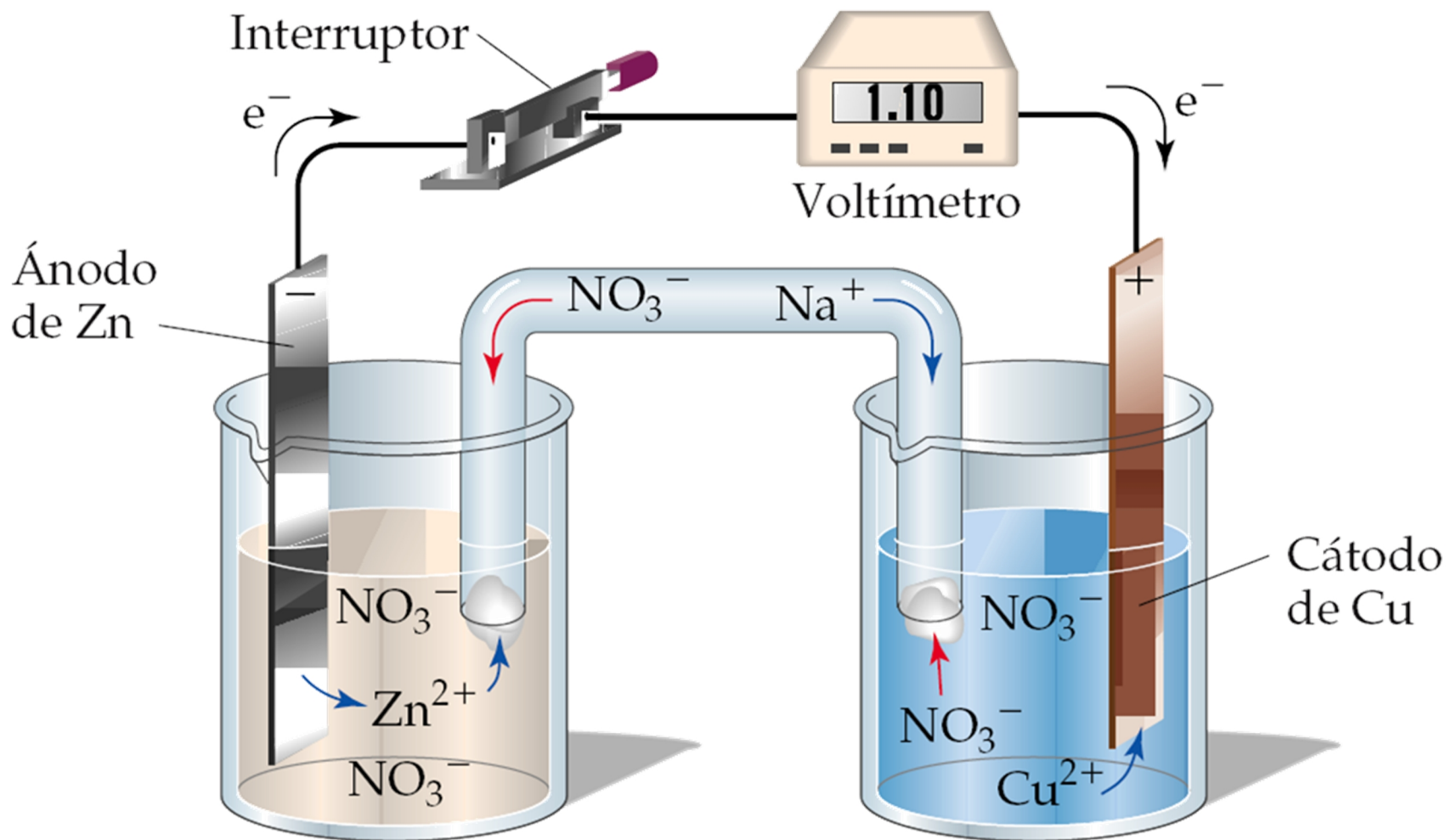
Se realiza una separación **física** de las semirreacciones, con el fin de obtener una corriente eléctrica (trabajo eléctrico) a partir de una reacción espontánea.

Deben existir para ello dos reservorios:

catódico – se da la reducción en el electrodo positivo (cátodo)

anódico – se da la oxidación en el electrodo negativo (ánodo)





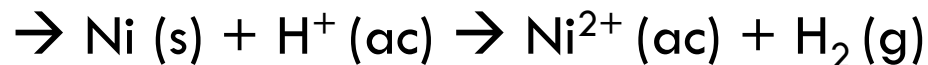
- Los e que se producen en el ánodo debido a la oxidación, circulan hacia el cátodo, produciendo la reducción.
- En la solución de cada reservorio se ganan/pierden iones, de acuerdo a la semirreacción que ocurra.
- El puente salino cierra el circuito. Contiene un gel con electrolitos que no intervienen en la reacción redox, y migran hacia cada reservorio para reestablecer la neutralidad de la solución.
- El voltímetro mide el potencial de la celda.

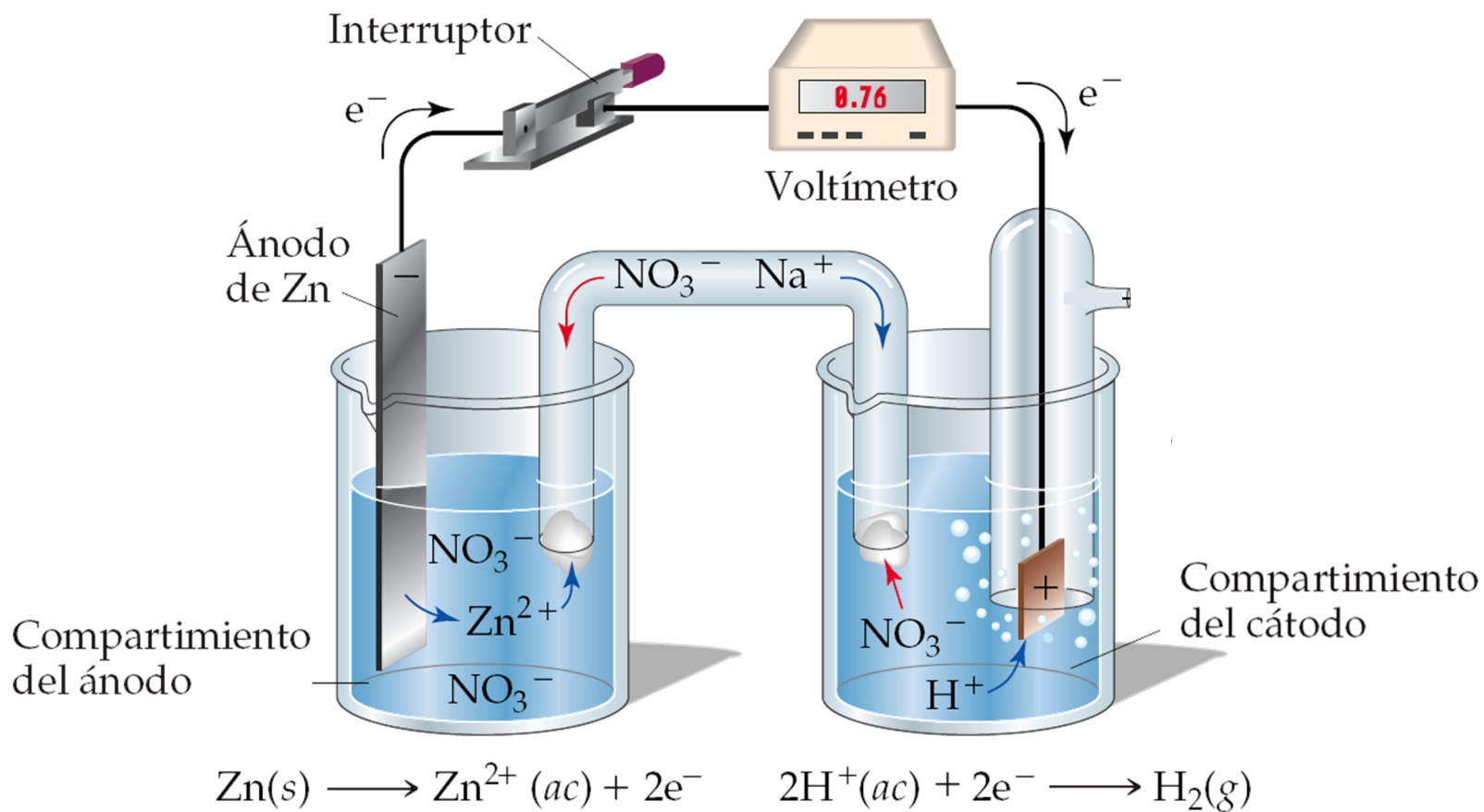
# ESCRITURA DE CELDA

cátodo | oxidación | | reducción | ánodo

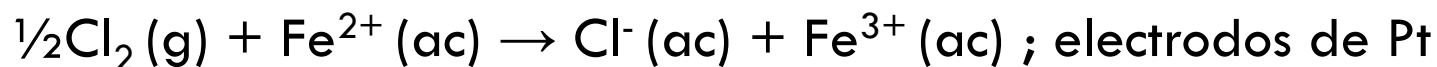
Ej.: Ni (s) | Ni<sup>2+</sup> (ac) | | H<sup>+</sup> (ac) | H<sub>2</sub> (g) | Pt (s)

- Electrodo negativo de Ni, en solución anódica con cationes Ni<sup>2+</sup>. Oxidación produce Ni<sup>2+</sup>, por lo que el electrodo se va deteriorando.
- | separa fases. || representa el puente salino.
- Electrodo positivo de Pt (platino, metal relativamente inerte), en solución catódica ácida. Reducción produce H<sub>2</sub> (g) que se desprende de la solución (ver imagen siguiente).





Ej.:

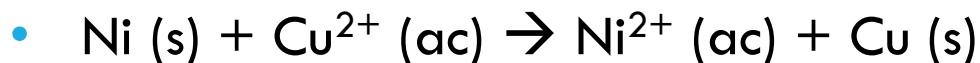


- Ánodo y cátodo de Pt (s)
- $\text{Fe}^{2+}$  se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$  en el ánodo. Ambos en solución (misma fase), por lo que en lugar de usar “|” para separar especies, se usa una coma.
- $\text{Cl}_2$  se reduce a  $\text{Cl}^-$  en el cátodo.

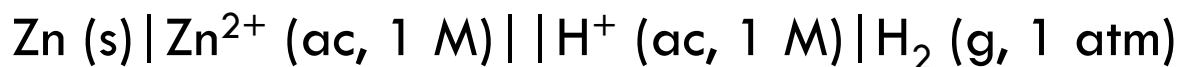


# POTENCIAL DE CELDA ( $E^{\circ}_{\text{celda}}$ )

- Mide la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo de una celda. En términos simples, da una idea de la “fuerza” con la que los electrones circulan por el circuito, por esto también se le llama fuerza electromotriz, o FEM. La unidad de medida es el volt (V).
- Experimentalmente, se mide por medio de un voltímetro. Puede calcularse a partir de los potenciales de reducción estándar ( $E^{\circ}_{\text{red}}$ ) de las semirreacciones involucradas. Estos potenciales se encuentran tabulados.
- $E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{red cátodo}} - E^{\circ}_{\text{red ánodo}}$
- Los  $E^{\circ}_{\text{red}}$  tabulados se determinan experimentalmente con un electrodo de hidrógeno y otro electrodo con la especie química a evaluar, ambos en condiciones estándar. Al electrodo estándar de hidrógeno se le asigna el  $E^{\circ}_{\text{red}} (\text{H}_2 (\text{g})) = 0 \text{ V}$ .



$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{red}} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ_{\text{red}} (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) \\ &= 0,339 - (-0,236) = 0,575 \text{ V} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{red}} (\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ_{\text{red}} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,762 \text{ V (experimentalmente)} \\ &= 0 - E^\circ_{\text{red}} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,762 \text{ V} \\ &\rightarrow E^\circ_{\text{red}} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,762 \text{ V} \end{aligned}$$

# ESPONTANEIDAD

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

con  $n$  = moles de  $e$  transferidos;  $F$  (cte. de Faraday) = 96500 C/mol;  
 $E^\circ$  = potencial estándar de la celda

→ una reacción será espontánea si  $E^\circ > 0$

lo cual equivale a decir que el  $E^\circ$  determinará los electrodos + y -

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq} \text{ en el equilibrio}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{si convertimos a } \log_{10} \text{ y consideramos } T = 298 \text{ K}$$

$$\rightarrow E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

Ecuación de Nernst



- Conociendo las especies en reacción, aquella que tenga un mayor  $E^{\circ}_{\text{red}}$  será la que tenga más tendencia a reducirse, por tanto, su electrodo será el positivo.
- Hay que tener en cuenta que modificando las condiciones de reacción de un proceso espontáneo, el potencial no estándar ( $E_{\text{celda}}$ ) puede hacerse negativo, y por tanto invertir la polaridad de la celda (el proceso espontáneo deja de serlo, y se da la reacción opuesta).
- Un proceso no espontáneo puede “convertirse” en espontáneo modificando las condiciones de reacción, o bien suministrando energía al sistema (los e son aportados externamente, produciendo la reacción de interés).
- La ecuación de Nernst nos permite, entre otras cosas: calcular potenciales no estándar; deducir concentración de especies en el equilibrio; calcular la constante de equilibrio de una reacción o la  $K_{\text{ps}}$  de una sal (ver ej. 5 del 16/08/2013)

# EJERCICIOS DE EXÁMENES

**6) (0.5 puntos)** Una disolución de iones plata se mezcla con una disolución que contiene iones cúprico e iones cuproso. Se evalúan electroquímicamente usando una varilla de cobre puro metálico. Indicar, con una cruz, cuál de las siguientes reacciones será la espontánea con mayor probabilidad. Datos:  $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$ ;  $E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) = 0.17 \text{ V}$ .

	Opción correcta
$\begin{array}{l} \text{Ag}^{+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) \\ \text{Cu}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^{-} \\ \hline 2\text{Ag}^{+}(\text{ac}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) \end{array}$	
$\begin{array}{l} \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}(\text{ac}) \\ \text{Cu}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^{-} \\ \hline \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{+}(\text{ac}) \end{array}$	
$\begin{array}{l} \text{Cu}^{+}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{e}^{-} \\ \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) \\ \hline 2\text{Cu}^{+}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + \text{Cu}(\text{s}) \end{array}$	

# EJERCICIOS DE EXÁMENES

**5) (0.75 puntos)** Para la celda galvánica en circuito abierto que se muestra a continuación



cuyas reacciones electroquímicas son:



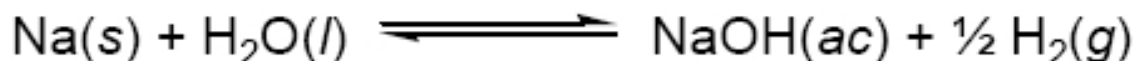
Indique, con una cruz, el valor del potencial de celda a 298 K correcto.

Datos:  $K_{ps_{\text{AgCl}}} = 1.77 \times 10^{-10}$ ,  $E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0.799 \text{ V}$ ,  $E^0_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = 0.2222 \text{ V}$ ,  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ .

	Opción correcta
$E_{\text{celda}} = 0.0003 \text{ V}$	<input type="checkbox"/>
$E_{\text{celda}} = 0.5768 \text{ V}$	<input type="checkbox"/>
$E_{\text{celda}} = 1.1533 \text{ V}$	<input type="checkbox"/>

# EJERCICIOS DE EXÁMENES

**6) (0.5 puntos)** Se desea construir una celda de forma que la reacción química en equilibrio sea:



El potencial normal de dicha celda es 3.536 V. Sabiendo que el potencial normal para el sistema  $\text{Na}^+/\text{Na}$  es - 2.710 V, indicar entre las siguientes propuestas cual es la que representa el potencial normal del sistema  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  y el cambio de energía libre para el mismo sistema.

	Opción correcta
$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0.826 \text{ V} \quad \Delta G^\circ = 159.4 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0.826 \text{ V} \quad \Delta G^\circ = -159.4 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V} \quad \Delta G^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0.826 \text{ V} \quad \Delta G^\circ = -79.71 \text{ kJ mol}^{-1}$	

# EJERCICIOS DE EXÁMENES

**6) (0.5 puntos)** Se construye una celda, de forma tal que la reacción química global en equilibrio es:

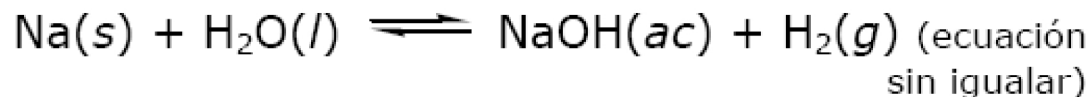


De las siguientes opciones, seleccione la que representa correctamente la ecuación de Nernst para dicho sistema en equilibrio.

	Opción correcta
$E = E_{\text{celda}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$	<input type="checkbox"/>
$E = E_{\text{celda}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Zn}]} \right)$	<input type="checkbox"/>
$E = E_{\text{celda}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right)$	<input type="checkbox"/>
$E = E_{\text{celda}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{Zn}^{2+}]} \right)$	<input type="checkbox"/>
$E = E_{\text{celda}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right)$	<input type="checkbox"/>

# EJERCICIOS DE EXÁMENES

**5) a) (1.5 puntos)** Se desea construir una celda de forma que la reacción química total sea:



Igualé dicha reacción redox, indicando semi-reacción de oxidación y semi-reacción de reducción:

**b) (0.5 puntos)** Sabiendo que el potencial normal para el sistema  $\text{Na}^+/\text{Na}$  es  $E^0_{(\text{Na}^+/\text{Na})} = -2.710 \text{ V}$  y para el sistema  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  es  $E^0_{(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)} = 0.826 \text{ V}$ , elegir, entre los siguientes, el valor del cambio de energía libre normal de la celda,  $\Delta G^0$ . Dato:  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ .

	Opción correcta
$\Delta G^0 = 682.45 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$\Delta G^0 = -79.7 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$\Delta G^0 = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$\Delta G^0 = -1.2 \text{ MJ mol}^{-1}$	
$\Delta G^0 = -682.45 \text{ kJ mol}^{-1}$	