

ELECTROQUÍMICA

Celdas Galvánicas
Celdas electrolíticas

QUÍMICA GENERAL
QUÍMICA GENERAL E INORGÁNICA

FACULTAD DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO



<https://youtu.be/Y5sJEWL7Sqi>

<https://youtu.be/ORxnfFcwNgE>

Dra. Graciela Valente

ELECTROQUÍMICA

La **electroquímica** se dedica al estudio de los cambios químicos que produce la corriente eléctrica y la generación de electricidad mediante reacciones químicas.

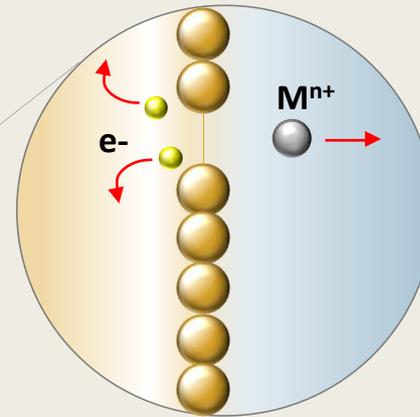
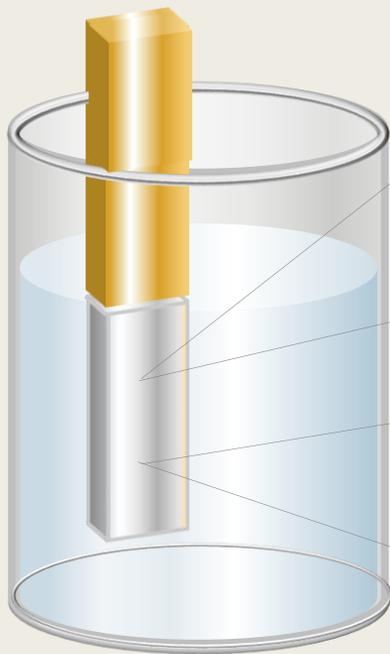
Todas las reacciones electroquímicas comprenden la transferencia de electrones y por lo tanto, son reacciones de óxido reducción (redox).

Los sitios de oxidación y de reducción están separados físicamente. En los procesos electroquímicos se requiere algún método para introducir una corriente de electrones en algún sistema químico de reacción o de algún medio para retirar electrones. El sistema de reacción se encuentra en una **celda** y una corriente eléctrica entra o sale por los **electrodos**.

Los electrodos son superficies en las cuales tienen lugar las hemirreacciones de oxidación y de reducción. Pueden participar o no de las reacciones. Los que no reaccionan reciben el nombre de inertes.

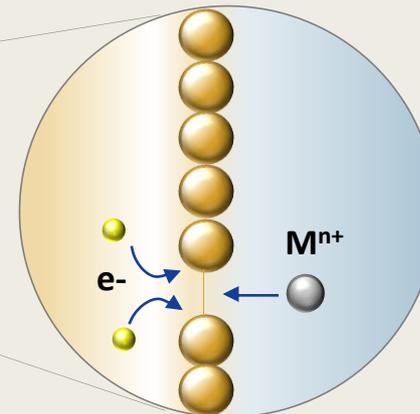


Un electrodo está constituido por una pieza de metal, cuando se encuentra sumergido en una solución que contiene iones del mismo metal, forma parte de una semicelda. Entre los átomos metálicos de electrodo y los iones metálicos en disolución pueden ocurrir dos tipos de interacciones.



OXIDACIÓN

El átomo metálico M de la superficie puede ceder n electrones al electrodo e incorporarse a la disolución como ion M^{n+} . El átomo metálico se oxida.



REDUCCIÓN

Un ion metálico M^{n+} de la disolución puede chocar con el electrodo, tomar de él n electrones y convertirse en un átomo metálico M . El ion se reduce.

CELDA ELECTROQUÍMICA

Dispositivo en el cual una corriente eléctrica se produce por una reacción química espontánea o se usa para forzar una reacción química no espontánea.

CELDA
ELECTROQUÍMICA

Celda voltaica

Celda electrolítica

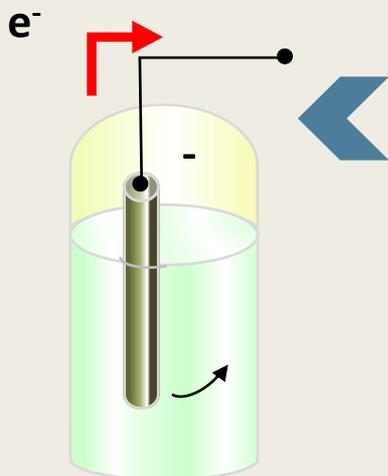
Las reacciones químicas espontáneas generan electricidad y la suministran a un circuito externo.

La energía eléctrica de una fuente externa hace que ocurran las reacciones no espontáneas.

PILAS GALVÁNICAS

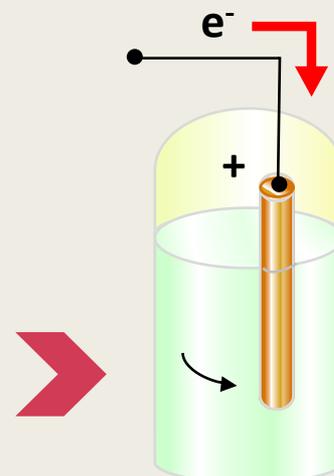
Una pila o celda galvánica es una celda electroquímica en la que una reacción química espontánea se usa para generar corriente eléctrica.

La pila galvánica consiste en dos electrodos, conductores metálicos, que hacen contacto eléctrico con el contenido de la pila, y un electrolito, un medio iónicamente conductor en el interior de la pila, en donde la electricidad se transporta por el movimiento de los iones.



El **ánodo** es el electrodo donde ocurre el proceso de **oxidación** a medida que una especie pierde electrones.

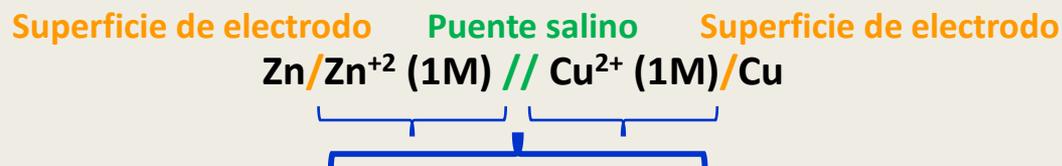
El **cátodo** se define como el electrodo en donde ocurre el proceso de **reducción** a medida que una especie gana electrones



Este proceso genera un flujo de electrones que circula por el circuito externo que une los dos electrodos, y esa corriente puede utilizarse para realizar un trabajo eléctrico. El circuito se completa con los iones que llevan la carga eléctrica a través de la solución (puente salino).

Notación de las pilas

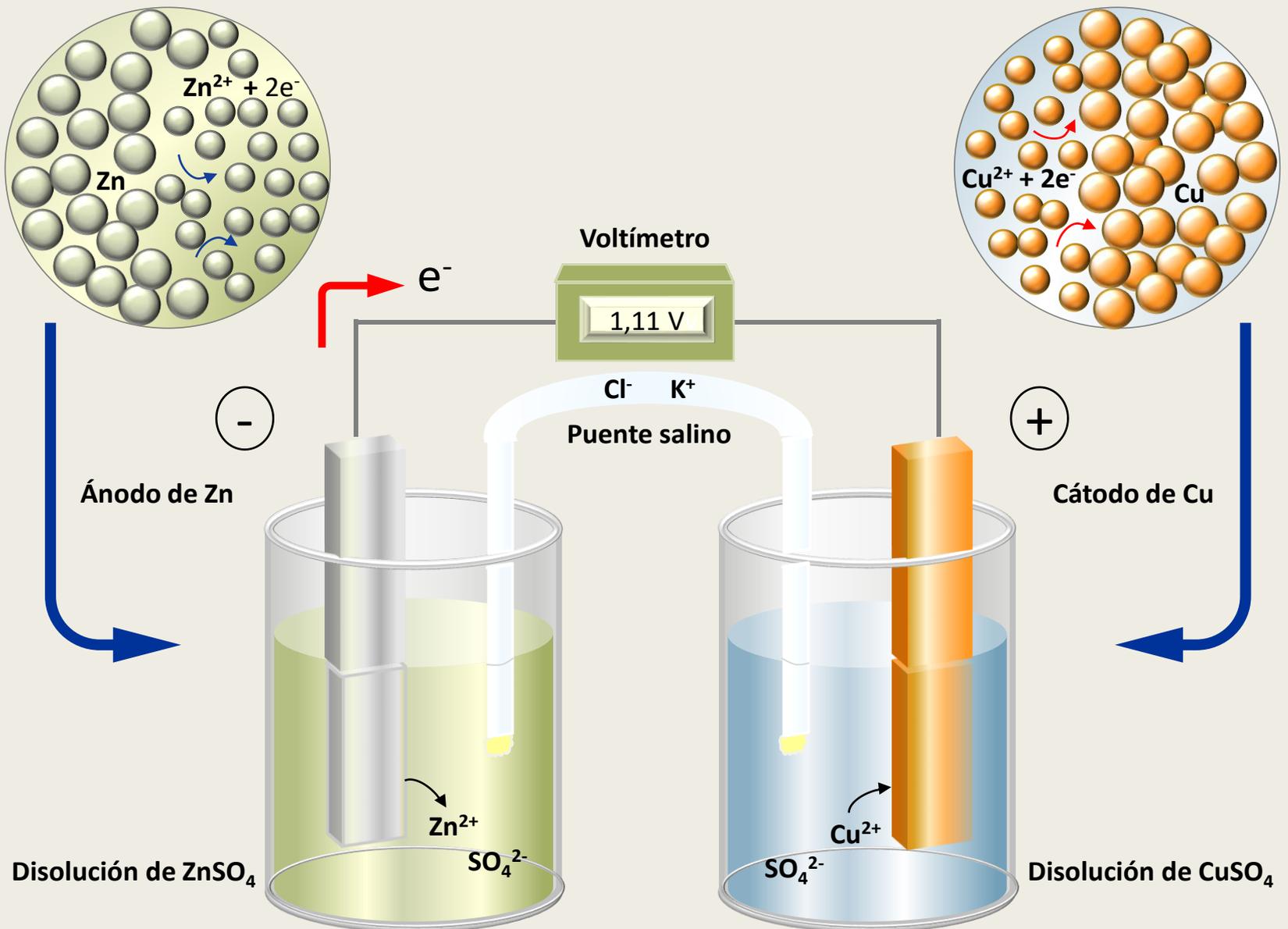
La estructura de una pila se representa con un diagrama de pila simbólico utilizando las convenciones especificadas por IUPAC. Por ejemplo para la celda voltaica zinc-cobre:



Especies (y concentraciones) en contacto con la superficie de los electrodos.

PILAS O CELDAS GALVÁNICAS

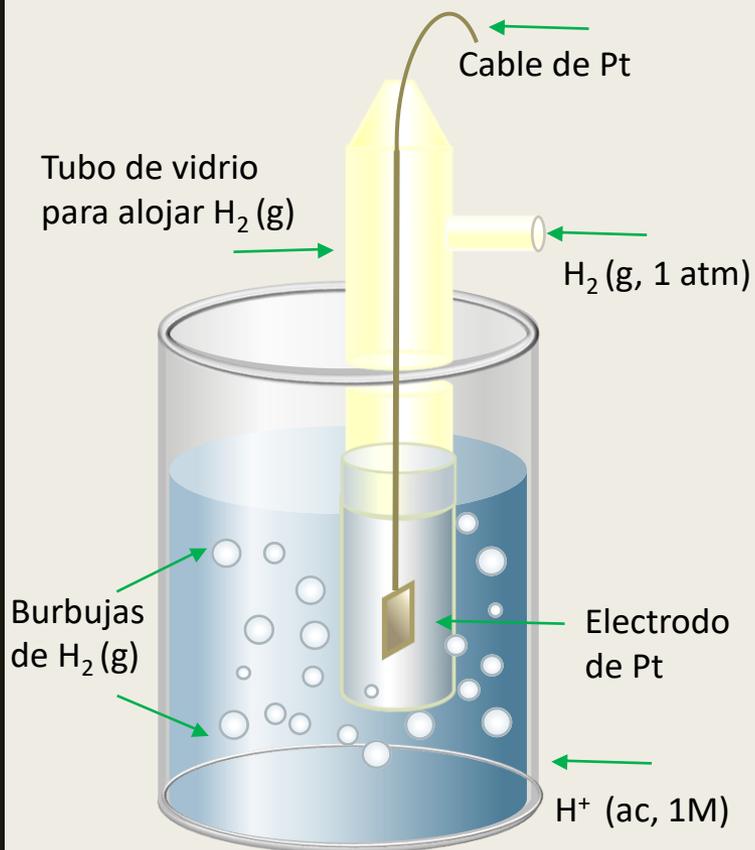
Pila de Daniell (1836)



POTENCIALES ESTÁNDAR DE ELECTRODO

Las medidas de los voltajes de las celdas, es decir las diferencias de potencial entre los electrodos, depende del cátodo y del ánodo que se estén combinando en una celda.

En principio, podrían tabularse todas las combinaciones posibles ya que se trata de determinaciones que pueden realizarse con precisión, sin embargo resulta conveniente separar el potencial total de celda indicando la contribución individual de cada electrodo. Esto permite determinar la tendencia relativa de que en un electrodo ocurra la hemirreacción de oxidación o de reducción. Esta información, además, proporciona la base para establecer la fuerza de agentes oxidantes y reductores.



Para establecer los potenciales de cada electrodo se elige arbitrariamente uno de referencia, al cual se lo asigna como potencial de **electrodo cero**. Posteriormente se comparan los otros electrodos con el de referencia.

El electrodo universalmente aceptado como el de referencia es el **electrodo estándar de hidrógeno (EEH)**.

Un EEH se compone de una pieza de platino inmersa en una disolución acuosa 1 M de iones H⁺ y una corriente de hidrógeno que pasa sobre la superficie del platino. Este metal no reacciona (es inerte) pero proporciona una superficie para la reducción de H⁺(ac) a H₂(g) y para la hemirreacción inversa, la oxidación de H₂ a H⁺.

Hemirreacción EEH E° (potencial estándar de electrodo)



POTENCIALES ESTÁNDAR DE ELECTRODO

Es posible establecer una serie o tabla de potenciales de electrodo, comparando el potencial estándar de otros electrodos con respecto al EEH.

El potencial estándar es aquel medido a **25 °C** cuando la concentración de la solución en la que se encuentra sumergido el electrodo es **1 M** o si en la pila se encuentran involucrados gases, la presión es de **1 atm**.

Por convención internacional, los potenciales estándar de electrodo se tabulan como hemirreacciones de reducción, las cuales indican las tendencias de los electrodos a comportarse como cátodos frente al EEH.

Electrodos con $E^{\circ}_{\text{reducción}}$ positivo	Electrodos con $E^{\circ}_{\text{reducción}}$ negativo
La reducción ocurre con mayor facilidad que la reducción $2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$	La reducción ocurre con mayor dificultad que la reducción $2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$
El electrodo actúa como cátodo frente al EEH (el cual actúa como ánodo)	El electrodo actúa como ánodo frente al EEH (el cual actúa como cátodo)

Cuánto más positivo es el valor de E° de una hemirreacción, tanto mayor es la tendencia para que dicha hemirreacción sea de reducción. Por el contrario, cuanto más negativo es el valor de E° , tanto mayor es la tendencia para que se produzca la oxidación.

POTENCIALES ESTÁNDAR DE REDUCCIÓN EN SOLUCIÓN ACUOSA A 25 °C

Elemento	Hemirreacción de reducción				Potencial estándar de reducción E° (Volts)	
Li	Li ⁺	+	1 e ⁻	→	Li	-3,045
K	K ⁺	+	1 e ⁻	→	K	-2,925
Ca	Ca ²⁺	+	2 e ⁻	→	Ca	-2,87
Na	Na ⁺	+	1 e ⁻	→	Na	-2,714
Mg	Mg ²⁺	+	2 e ⁻	→	Mg	-2,37
Al	Al ³⁺	+	3 e ⁻	→	Al	-1,66
Zn	Zn ²⁺	+	2 e ⁻	→	Zn	-0,763
Cr	Cr ³⁺	+	3 e ⁻	→	Cr	-0,74
Fe	Fe ²⁺	+	2 e ⁻	→	Fe	-0,44
Cd	Cd ²⁺	+	2 e ⁻	→	Cd	-0,403
Ni	Ni ²⁺	+	2 e ⁻	→	Ni	-0,25
Sn	Sn ²⁺	+	2 e ⁻	→	Sn	-0,14
Pb	Pb ²⁺	+	2 e ⁻	→	Pb	-0,126
H ₂	2 H ⁺	+	2 e ⁻	→	H ₂	0,000 Electrodo de referencia
Cu	Cu ²⁺	+	2 e ⁻	→	Cu	+0,337
I ₂	I ₂	+	2 e ⁻	→	2 I ⁻	+0,535
Hg	Hg ²⁺	+	2 e ⁻	→	Hg	+0,789
Ag	Ag ⁺	+	1 e ⁻	→	Ag	+0,799
Br ₂	Br ₂	+	2 e ⁻	→	2 Br ⁻	+1,08
Cl ₂	Cl ₂	+	2 e ⁻	→	2 Cl ⁻	+1,360
Au	Au ³⁺	+	3 e ⁻	→	Au	+1,50
F ₂	F ₂	+	2 e ⁻	→	2 F ⁻	+2,87

Aumento de la fuerza como agente oxidante
facilidad creciente de reducción

Aumento de la fuerza como agente reductor
facilidad creciente de oxidación

USOS DE LOS POTENCIALES ESTÁNDAR DE ELECTRODO

Cada potencial estándar es una medida de la fuerza ejercida sobre los electrones por un electrodo solo. Una aplicación importante es la predicción de la espontaneidad de las reacciones redox.

En una pila galvánica, las acciones de los electrodos tienen direcciones opuestas, por lo tanto, la fuerza neta ejercida por la pila, el potencial estándar de la pila, es la diferencia de los potenciales estándares de los electrodos. Esta diferencia se escribe:

$$E^{\circ}\text{pila} = E^{\circ} (\text{electrodo de la derecha}) - E^{\circ} (\text{Electrodo de la izquierda})$$

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

$$E^{\circ}\text{pila} = E^{\circ} \text{hemirreacción de reducción} - E^{\circ} \text{hemirreacción de oxidación}$$

EJEMPLO 1. Calcular el potencial estándar de la pila de Daniell.

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

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

$$E^{\circ}\text{pila} = 0,337 \text{ V} - (-0,763) \text{ V}$$

$$E^{\circ}\text{pila} = 1,1 \text{ V}$$

Un potencial positivo indica que la reacción de la pila es espontánea en el sentido en que está escrita.

Tanto E° como $E^{\circ}\text{pila}$ son magnitudes intensivas y sus valores no dependen de las cantidades de sustancias implicadas.

EJEMPLO 2. El potencial estándar del electrodo Fe^{2+}/Fe es de $-0,44 \text{ V}$ y el potencial estándar de la pila $\text{Fe}(\text{s})/\text{Fe}^{2+}(\text{ac})//\text{Pb}^{2+}(\text{ac})//\text{Pb}(\text{s})$ es de $+0,31 \text{ V}$. Indique cuál es el potencial estándar del electrodo Pb^{2+}/Pb .

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$$

$$E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E^\circ_{\text{pila}} + E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$$

$$E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = 0,31 \text{ V} + (-0,44 \text{ V})$$

$$E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = \mathbf{-0,13 \text{ V}}$$

Procesos espontáneos en las reacciones de óxido reducción

Predecir el sentido de un proceso espontáneo en una reacción redox es sencillo si se toman en cuenta las siguientes consideraciones:

- Si el E°_{pila} o celda es positivo, la reacción tiene lugar de forma espontánea en sentido directo para las condiciones indicadas. Si el E°_{pila} o celda es negativo, la reacción tiene lugar de forma espontánea en sentido inverso para las condiciones indicadas. Si el E°_{pila} o celda es igual a 0, la reacción está en equilibrio para las condiciones indicadas.
- Si se invierte la reacción en una celda, el E°_{pila} o celda cambia su signo.

EJEMPLO 3. ¿Desplazará el aluminio metálico a los iones Cu^{2+} de sus disoluciones acuosas?



$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$$

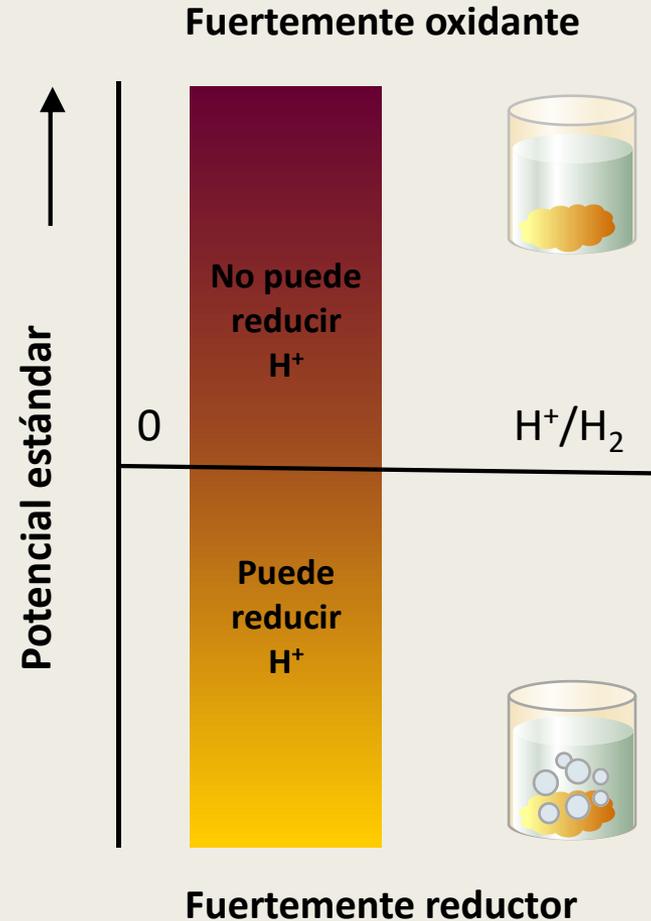
$$E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = 0,340 \text{ V} - (-1,676 \text{ V})$$

$$E^\circ_{\text{pila}} = \mathbf{2,016 \text{ V}}$$

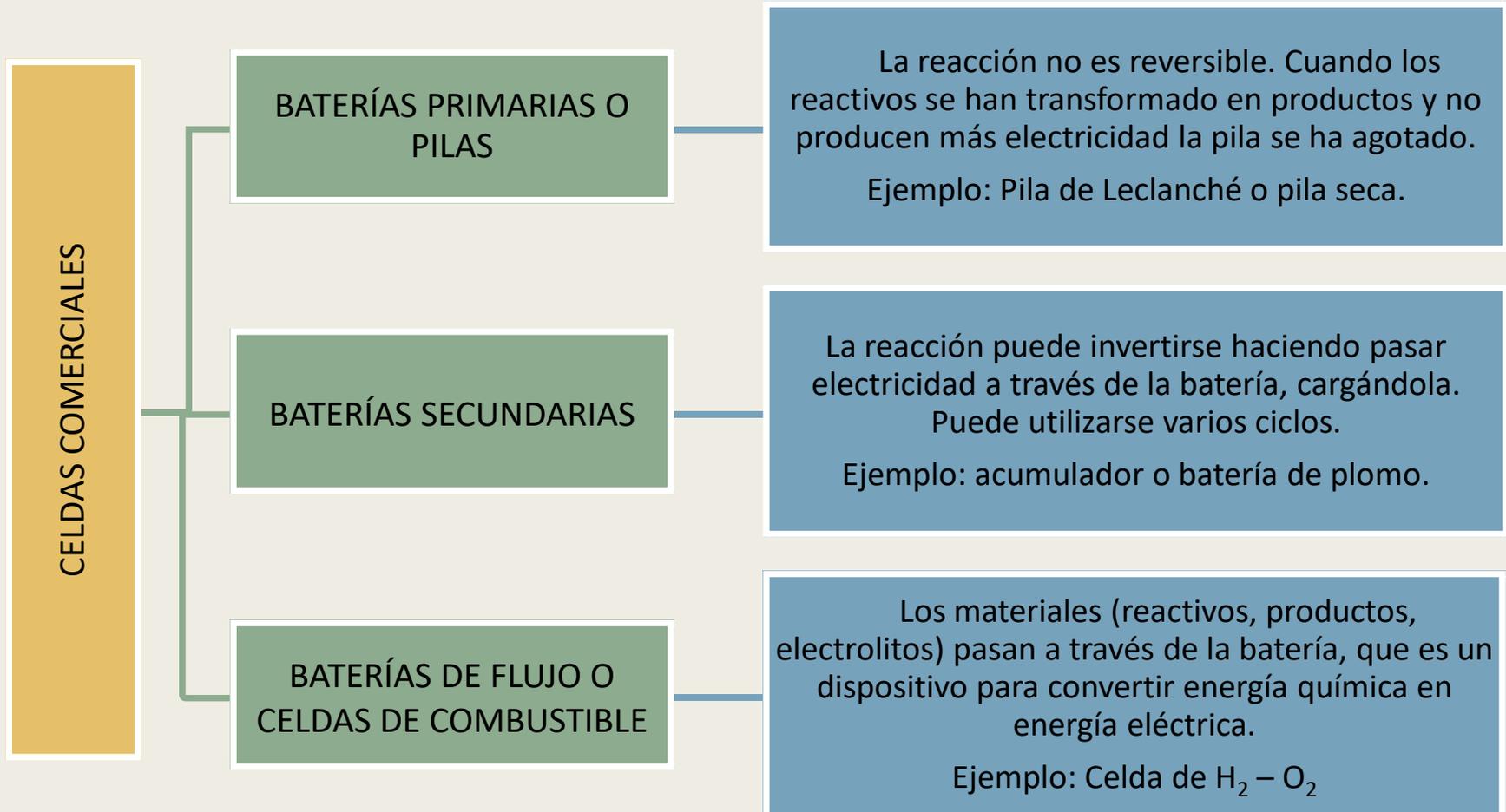
SERIE ELECTROQUÍMICA

Las fuerzas relativas de agentes reductores y oxidantes se denomina serie electroquímica. El poder oxidante y reductor de un par redox determina su posición en la serie electroquímica. Los agentes oxidantes más fuertes están en la parte superior mientras que los agentes reductores se ubican en la parte inferior. El poder reductor aumenta a medida que el potencial estándar se hace más negativo.



CLASIFICACIÓN DE CELDAS O PILAS

Una batería es un dispositivo que almacena energía química para ser liberada luego como electricidad. Algunas baterías están formadas por una sola pila voltaica con dos electrodos y un electrolito adecuado. Otras baterías están formadas por dos o más celdas voltaicas conectadas en serie, para aumentar el voltaje total.

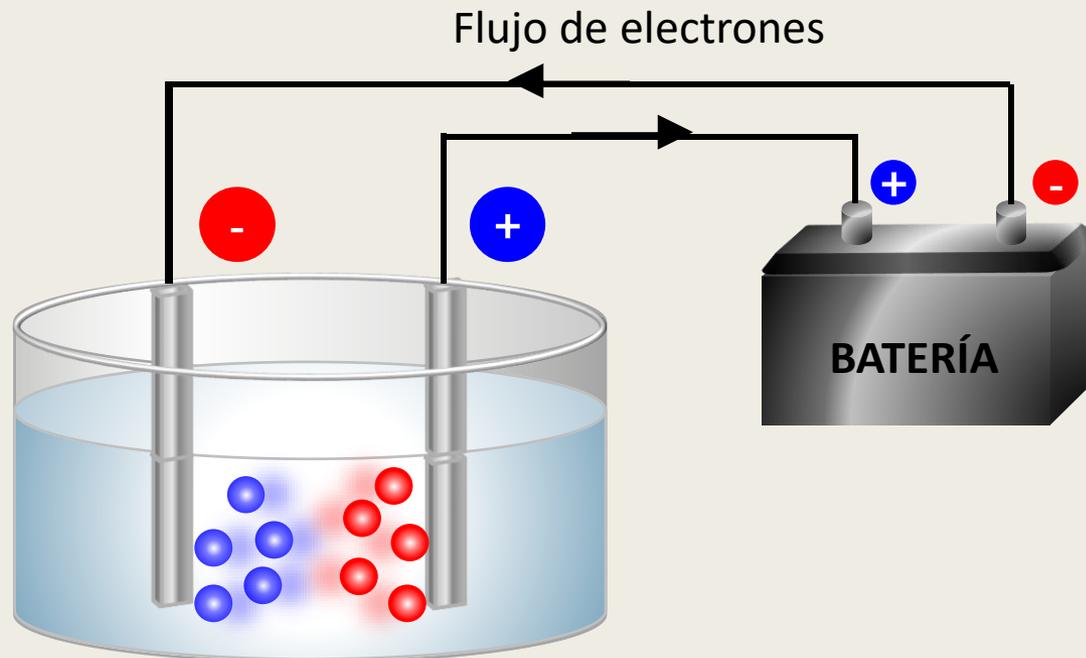


ELECTRÓLISIS

El proceso de forzar una reacción en la dirección no espontánea utilizando una corriente eléctrica, se conoce con el nombre de electrólisis

CELDAS ELECTROLÍTICAS

Una cuba o celda electrolítica es una pila en donde ocurre la electrólisis. La ubicación de los componentes en la pila electrolítica es diferente de la ubicación en la pila galvánica. En general, los dos electrodos comparten el mismo compartimiento, hay un solo electrolito y las concentraciones y las presiones son diferentes a las estándar. Al igual que en las celdas electroquímicas, la corriente es transportada a través del electrolito mediante los iones presentes.

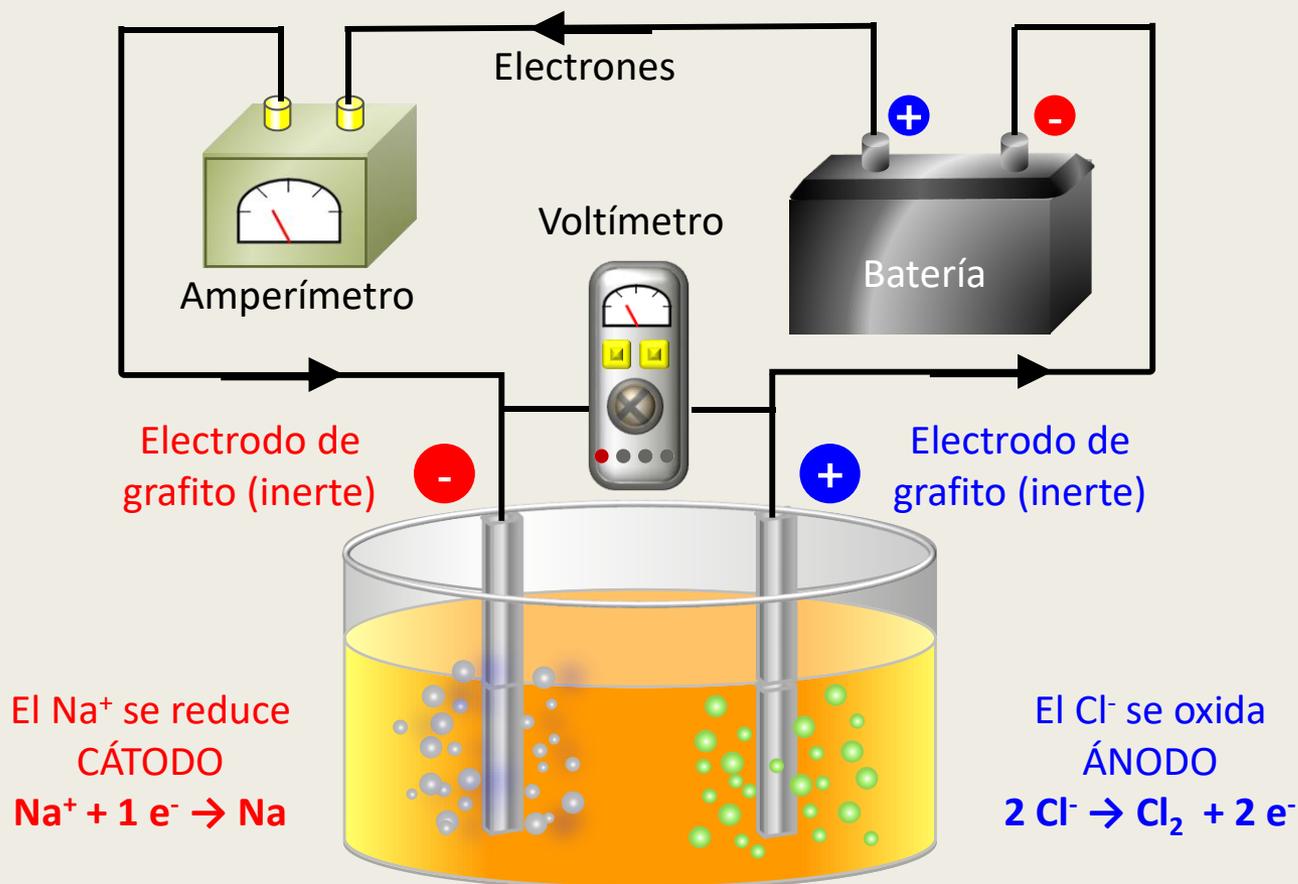


Electrólisis del cloruro de sodio fundido

El NaCl sólido no conduce la electricidad, los iones vibran en sus posiciones fijas. Sin embargo, el NaCl fundido es un conductor excelente ya que sus iones se mueven con libertad.

La celda se conecta a una fuente de corriente directa por medio de alambres a dos electrodos inertes de grafito. Estos se introducen en un recipiente que contiene NaCl fundido. Cuando fluye la corriente se observa lo siguiente:

- En un electrodo se libera un gas de color verde pálido, Cl_2 .
- En el otro electrodo se forma sodio metálico fundido, Na, de aspecto blanco plateado, que flota sobre el cloruro de sodio fundido.

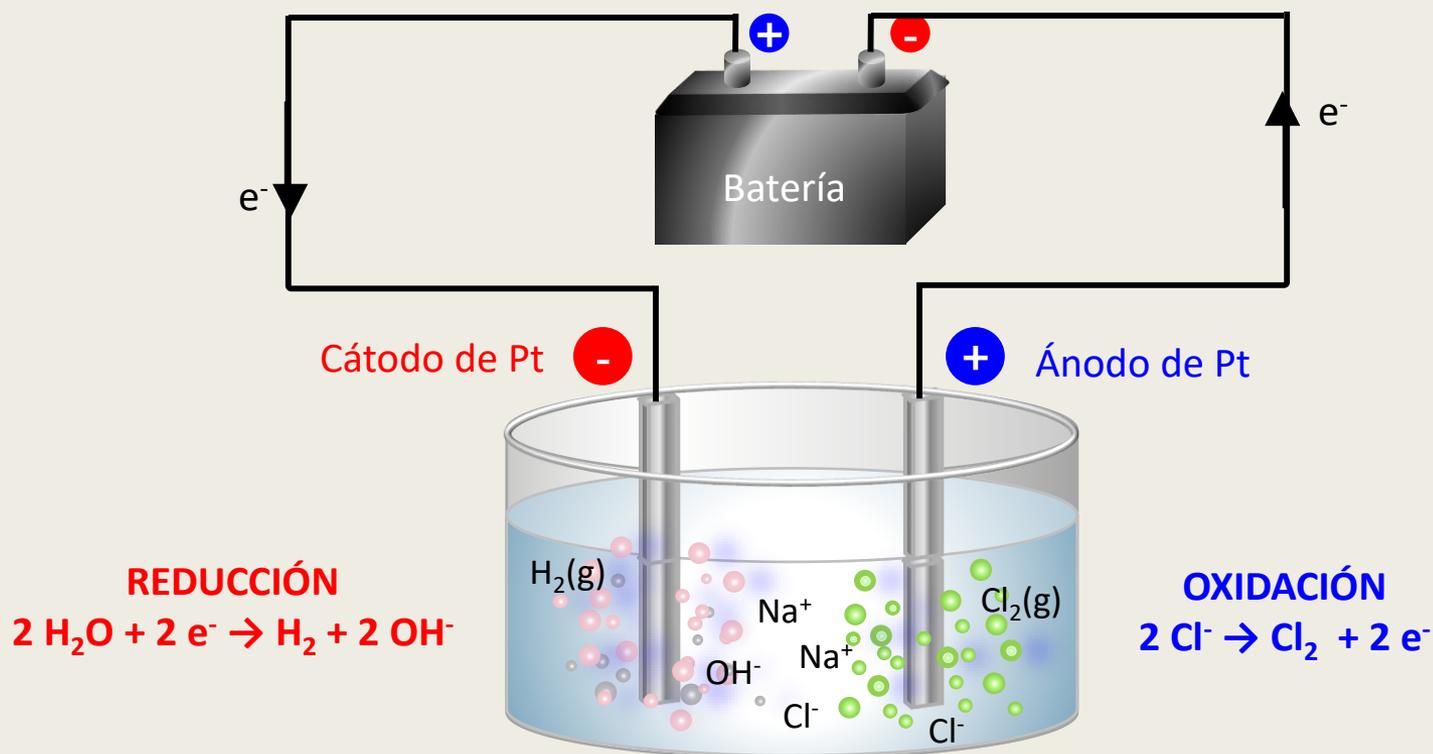


La formación de sodio metálico y de gas cloro a partir de cloruro de sodio responde a un proceso **no espontáneo**.

Electrólisis del cloruro de sodio acuoso

Cuando se realiza la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de sodio de concentración moderada, utilizando electrodos inertes, se observa lo siguiente:

- En un electrodo se libera gas H_2 y la solución se vuelve básica en su vecindad porque se liberan iones OH^- .
- En el otro electrodo se libera Cl_2 gaseoso .



Al igual que en la electrólisis del cloruro de sodio fundido se forma cloro gaseoso en un electrodo, no obstante, en el otro no se observa la formación de sodio metálico y en su lugar se produce gas H_2 e iones OH^- acuosos por reducción en el cátodo de moléculas de H_2O .

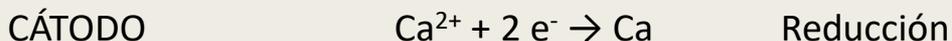
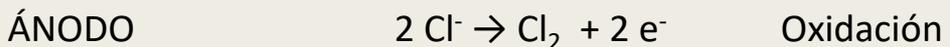
El agua se reduce con mayor facilidad que los iones Na^+ , porque en la reducción del Na^+ se produce Na metálico que es muy activo, en tanto que en la reducción de agua se forman productos más estables.

Metales como Li, K, Ca al igual que el Na, desplazan al hidrógeno de las soluciones acuosas, poseen un potencial de reducción negativo frente al de hidrógeno y en consecuencia en soluciones acuosas de sales de estos elementos quien se reduce es el agua.

EJEMPLO 4. Considere la electrólisis para el cloruro de calcio fundido utilizando electrodos inertes. Cuando se suministra corriente se hacen las siguientes observaciones:

- *En un electrodo se producen burbujas verde pálido de cloro gaseoso.*
- *En el otro electrodo se forma calcio metálico fundido blanco metálico.*

Escriba las hemirreacciones correspondientes, indique ánodo y cátodo y determine cuánto el potencial mínimo que se debería suministrar para iniciar el proceso de electrólisis.



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

$$E^\circ = E^\circ \text{Ca}^{2+}/\text{Ca} - E^\circ \text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$$

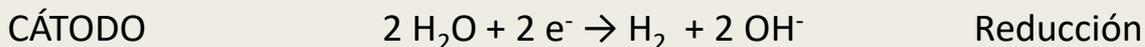
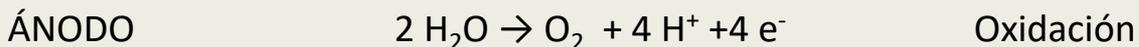
$$E^\circ = -2,87 \text{ V} - 1,36 \text{ V}$$

E°pila = -4,23 V El signo (-) indica que la reacción no es espontánea y que debe suministrarse un mínimo de potencial igual a 4,23 V.

EJEMPLO 5. Cuando se suministra corriente para la electrólisis del solución acuosa de sulfato de potasio, se hacen las siguientes observaciones:

- *En un electrodo se producen burbujas de hidrógeno gaseoso y la solución se torna más básica alrededor de ese electrodo.*
- *En el otro electrodo se producen burbujas de oxígeno gaseoso y la solución se vuelve más ácida alrededor de ese electrodo.*

Escriba las hemirreacciones correspondientes.



El resultado es la electrólisis del agua, la cual ocurre porque el H₂O se reduce con mayor facilidad que el K⁺ y se oxida con más facilidad que el SO₄²⁻. Los iones K⁺ y SO₄²⁻ conducen la corriente eléctrica en la solución pero no toman parte en la reacción, son espectadores.

ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LA ELECTRÓLISIS

Así como es posible calcular el voltaje necesario para producir una electrólisis, igualmente importantes son los cálculos de las cantidades de reactivos consumidos y productos formados en este proceso.

Ley de Faraday

La cantidad de sustancia que experimenta oxidación o reducción en cada electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de corriente que pasa por la celda.

Un Faraday (F) es la cantidad de electricidad que corresponde a la ganancia o pérdida, y por lo tanto al paso, de un mol de electrones.

La cantidad de carga que pasa a través de un circuito eléctrico, se mide por lo general en Coulomb (C).

$$\text{La carga de un mol de electrones} = 96500 \text{ C} = 1 \text{ F}$$

Generalmente no se puede medir directamente la carga eléctrica, lo que se mide es la intensidad de corriente. Un Ampere (A) es la intensidad de corriente eléctrica correspondiente al paso de un coulomb de carga por segundo (C/s). El producto entre la intensidad y el tiempo proporciona la cantidad total de la carga transferida.

$$\text{carga (C)} = \text{intensidad (C/s)} \times \text{tiempo (s)}$$

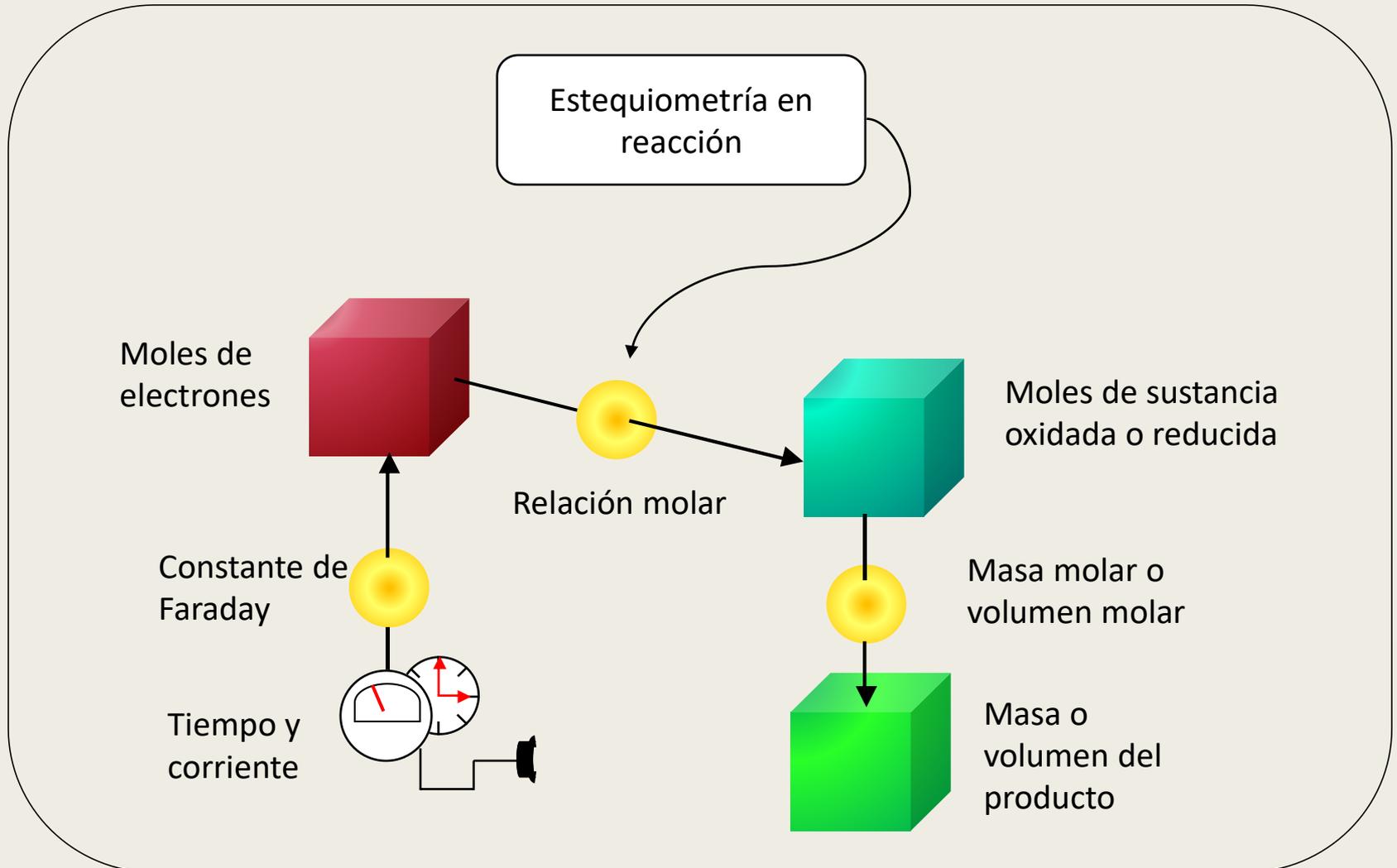
Para determinar el número de moles de electrones implicados en la reacción de electrólisis se puede escribir:

$$\text{Número de moles de electrones} = \text{intensidad (C/s)} \times \text{tiempo (s)} \times 1 \text{ mol de e}^- / 96500 \text{ C}$$

El último paso consiste en relacionar con la cantidad (mol o masa) de producto.

PRODUCTO DE LA ELECTRÓLISIS

La cantidad de producto en una reacción de electrólisis se calcula a partir de la estequiometría de la hemirreacción, la corriente y el tiempo durante el cual ésta fluye.



EJEMPLO 6. Calcule la masa de aluminio que se produce en una hora por electrólisis de AlCl_3 fundido si la corriente eléctrica es de 10 A.



El catión Al^{3+} se reduce a aluminio metálico. Cada 3 moles de electrones se obtiene 1 mol del metal.

A . s = C entonces, 10 A = 10 C/s

1 h = 3600 s

$$\text{masa Al} = 10 \frac{\cancel{\text{C}}}{\cancel{\text{s}}} \times 3600 \cancel{\text{s}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol e}^-}}{96500 \cancel{\text{C}}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol Al}}}{3 \cancel{\text{mol e}^-}} \times \frac{27 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}}$$

$$\text{masa Al} = 3,36 \text{ g}$$



EJEMPLO 7. Determine cuántas horas se requieren para depositar 25 g de cobre metálico a partir de $\text{CuSO}_4(\text{ac})$ 1 M utilizando una corriente de 3 A.



$$\text{tiempo} = 25 \cancel{\text{g}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol Cu}}}{63,5 \cancel{\text{g Cu}}} \times \frac{2 \cancel{\text{mol e}^-}}{1 \cancel{\text{mol Cu}}} \times \frac{96500 \cancel{\text{C}}}{1 \cancel{\text{mol e}^-}} \times \frac{1 \cancel{\text{s}}}{3 \cancel{\text{C}}}$$

$$\text{tiempo} = 25328 \cancel{\text{s}} \times \frac{1 \text{ hora}}{3600 \cancel{\text{s}}}$$

$$\text{tiempo} = 7 \text{ horas}$$

APLICACIONES DE LA ELECTRÓLISIS

Las celdas electroquímicas cumplen un papel importante en la purificación como en la preservación de los materiales metálicos.

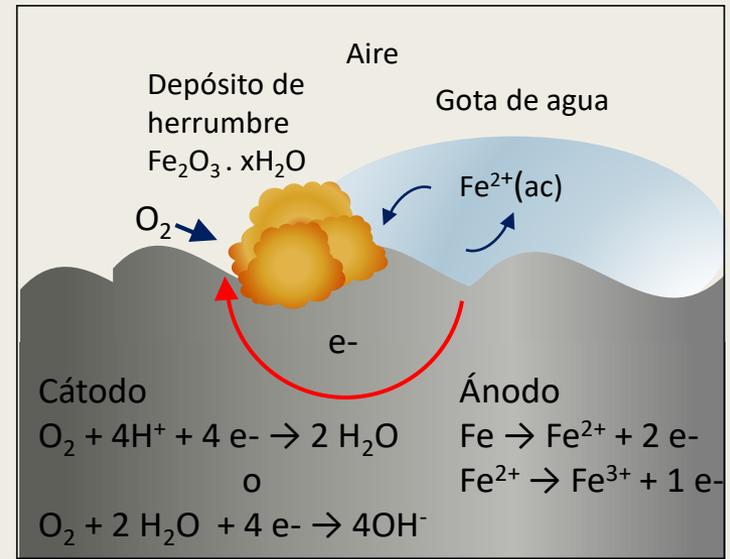
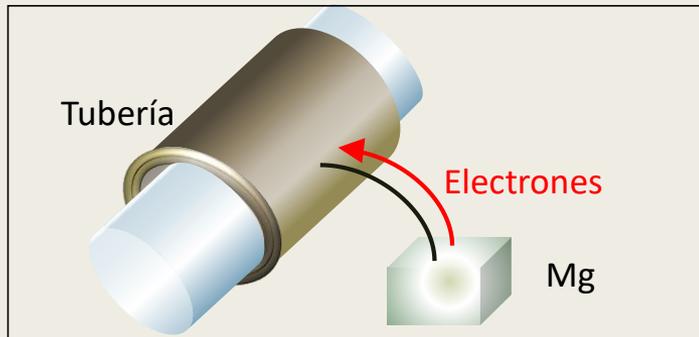
- Refinamiento de cobre.
- Extracción electrolítica del aluminio, del magnesio y del flúor.
- Producción de sodio metálico mediante el proceso Downs.
- Obtención de cloro e hidróxido de sodio acuoso en una modificación del proceso Downs.
- Depósito electrolítico de una capa de fina de metal sobre un objeto, proceso conocido como galvanizado.

CORROSIÓN

La corrosión es la oxidación no deseada de un metal. Reduce la vida útil de los productos de acero y el reemplazo de las partes metálicas corroídas conlleva costos muy elevados.

Es un proceso electroquímico cuyo principal responsable es el agua en presencia de aire o de sales disueltas.

La manera más simple de prevenir la corrosión es proteger la superficie del metal de la exposición del agua y del aire pintándola. Un método que logra mayor protección es el galvanizado del metal, utilizando una película de zinc.



Cuando se trata de superficies muy grandes, se utiliza lo que se conoce como protección catódica. Por ejemplo, cuando se desea proteger una tubería, se conecta a la misma un bloque de un metal más reductor que el Fe, como Mg o Zn. Este bloque se denomina **ánodo de sacrificio** porque se oxida en primer lugar y provee de electrones al hierro para la reducción del oxígeno.

BIBLIOGRAFÍA

- P. Atkins y L. Jones. Principios de Química. 5ª edición (2010). Ed. Médica panamericana.
- T. Brown, H. Le May y B. Bursten. Química: la ciencia central. 7ª edición (1998) . Ed Prentice- Hall. Capítulo 20.
- R.Petrucci, W.Harwood y F. Herring. Química General. 8ª edición. (2003). Ed. Prentice Hall
- Whitten, K.W., Davis, R. E., Peck, M.L. Química. 10ª edición (2015). Ed. Cengage Learning.