

ELECTROQUIMICA

CELDA GALVANICA,
ELECTROLISIS Y
ELECTROQUIMICA
APLICADA

¿QUE ES LA ELECTROQUIMICA?

- Es la parte de la química que se encarga del estudio de las relaciones cualitativas y cuantitativas existentes entre la energía eléctrica y las reacciones químicas. Ya que esta relación implica que en las reacciones debe haber una transferencia de electrones, necesariamente hablamos de reacciones del tipo REDOX.

**CEL
DAS
GALVANICAS**

The diagram illustrates the relationship between chemical reactions and electrical energy. It features two orange rectangular boxes: one on the left labeled 'Reacciones químicas' and one on the right labeled 'Energía eléctrica'. A yellow curved arrow points from the left box to the right box, labeled 'CEL D A S GALVANICAS'. A yellow curved arrow points from the right box back to the left box, labeled 'ELECTROLISIS'. The background is dark brown with vertical stripes, and a black wavy line is at the bottom.

**Reacciones
químicas**

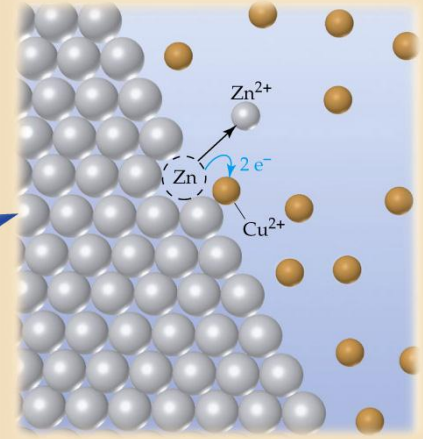
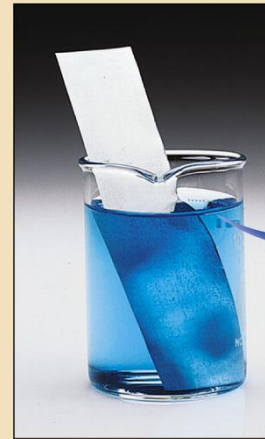
**Energía
eléctrica**

ELECTROLISIS

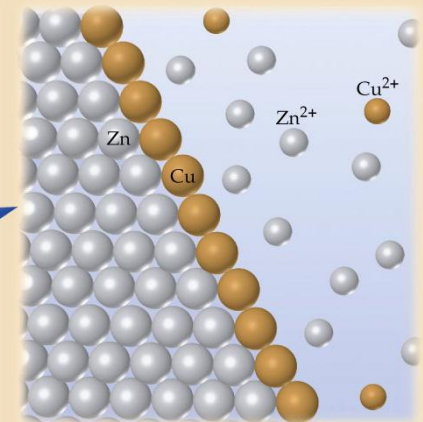
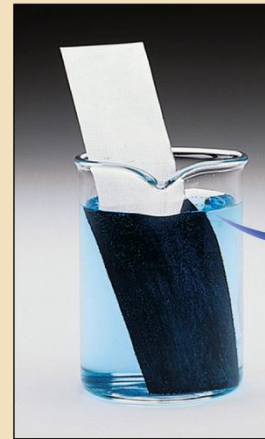
CELDA GALVANICA

Introducción: ¿Qué sucede cuando una lamina de zinc es sumergido en una solución de sulfato cúprico?

Podemos notar que se la solución se decolora, además de que aparece sobre la superficie del zinc una coloración rojiza. ¿Por qué?



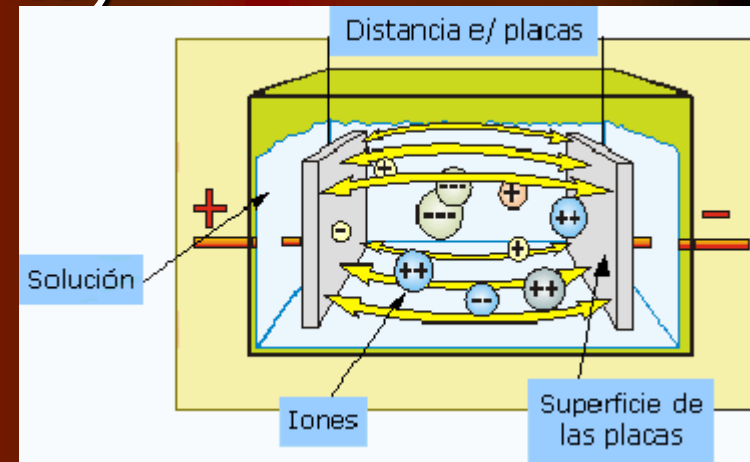
(a)



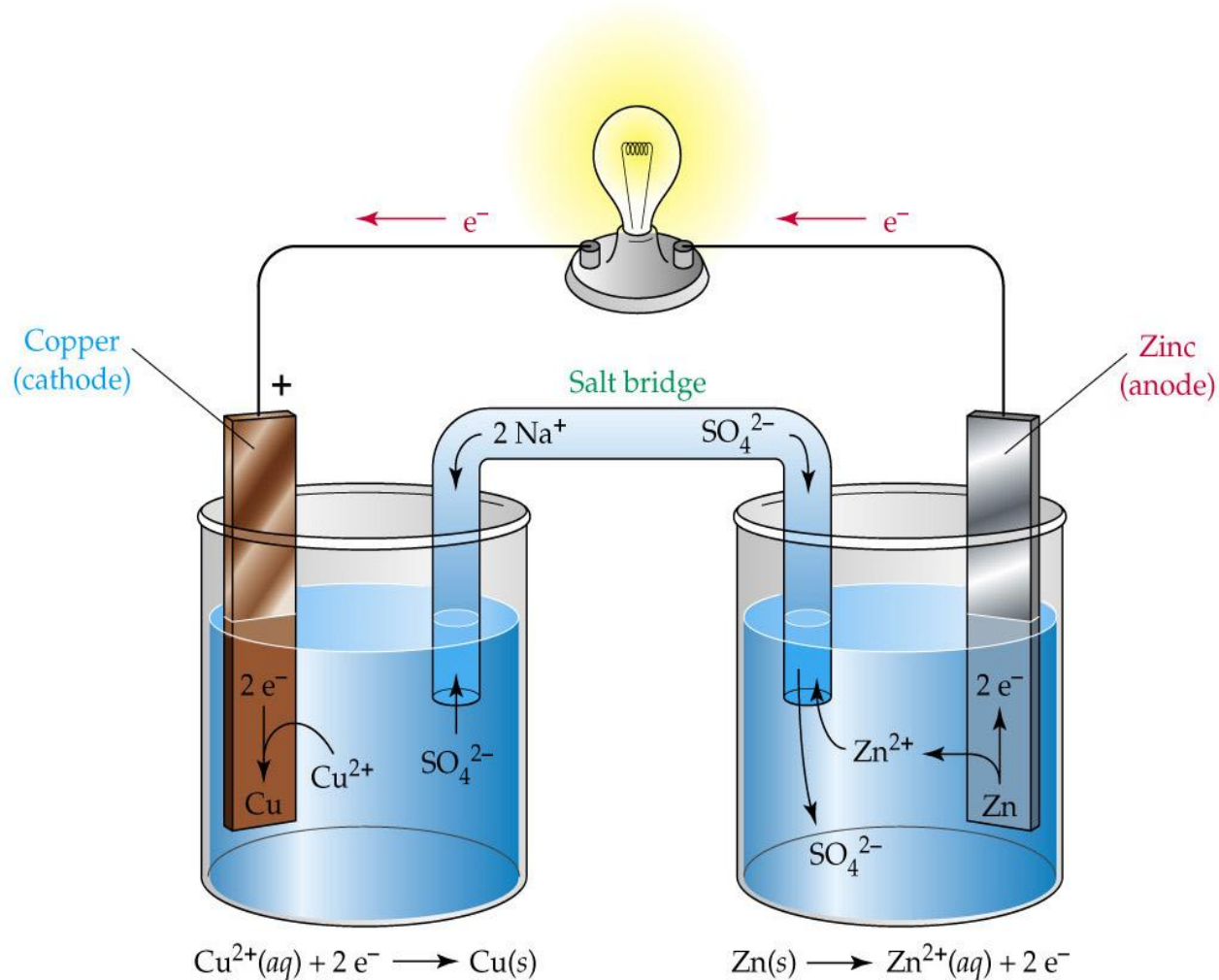
(b)

CELIDAS GALVANICAS

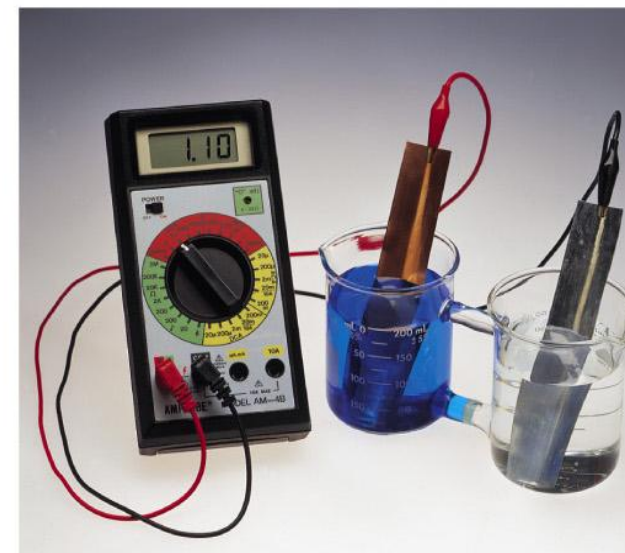
- Lo que hemos visto anteriormente se puede definir como una reacción redox, pero si nos ponemos a analizar, estas reacciones redox implican una transferencia de electrones (es decir corriente eléctrica).
- Una corriente eléctrica implica la transferencia de cargas eléctricas (no necesariamente electrones, también pueden ser iones).



CELDAS GALVANICAS



(a)



(b)

CELDAS GALVANICAS

¿Qué sucede en la pila de Daniell?

Existe una transferencia de electrones desde el zinc hasta el cobre a través del alambre conductor externo, llevándose a cabo la oxidación del zinc y la reducción de los iones cúprico en cobre metálico.

CELDA GALVANICA

¿CUALES SON LOS COMPONENTES DE UNA CELDA GALVANICA?

La hemicelda en la cual se lleva a cabo la reacción de reducción se llama cátodo, mientras que la hemicelda en la que se lleva a cabo la oxidación se denomina ánodo. Las hemiceldas están unidas por el alambre conductor externo y el puente salino.

CELDA GALVANICA

¿UN PUENTE SALINO?

Un puente salino es un dispositivo que contiene una dispersión iónica (puede ser una solución salina o una sal dispersa en gel de Agar Agar). Tiene por objetivo:

1. Separar físicamente las hemiceldas.
2. Unir eléctricamente las hemiceldas.
3. Evitar la polarización de celdas.

CELIDAS GALVANICAS



Pero ... según la física, para que haya flujo de cargas (en este caso transferencia de electrones) tiene que existir una diferencia de potencial ... ¿eso también se aplica en este caso?

CELDA GALVANICA

En el caso de las celdas galvánicas también debe existir una diferencia de potencial eléctrico, y el trabajo que realiza cada unidad de carga al ir de un punto a otro se denomina FUERZA ELECTROMOTRIZ (f.e.m.).

Estas magnitudes son numérica y dimensionalmente iguales.

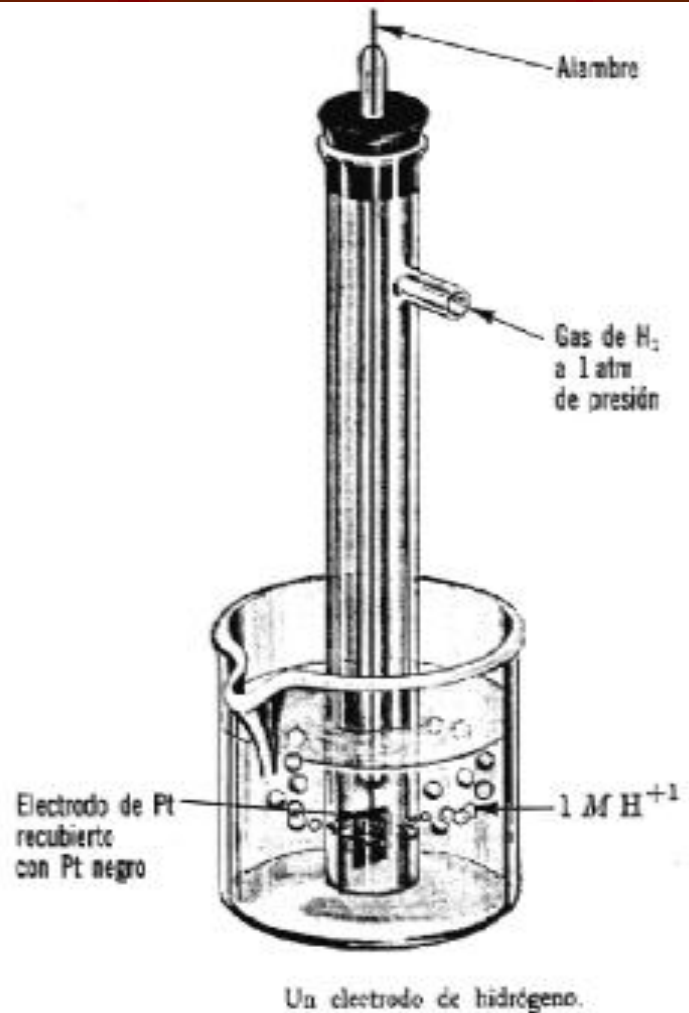


CELDA GALVANICA

¿Cómo se determina la f.e.m. de una celda?

Ya que es igual a la diferencia de potencial, lo que se hace es darle valores referenciales de potencial a los diversos procesos de oxidación y reducción. Estos valores dependen de las condiciones de temperatura, presión y concentración en que se lleve a cabo el proceso.

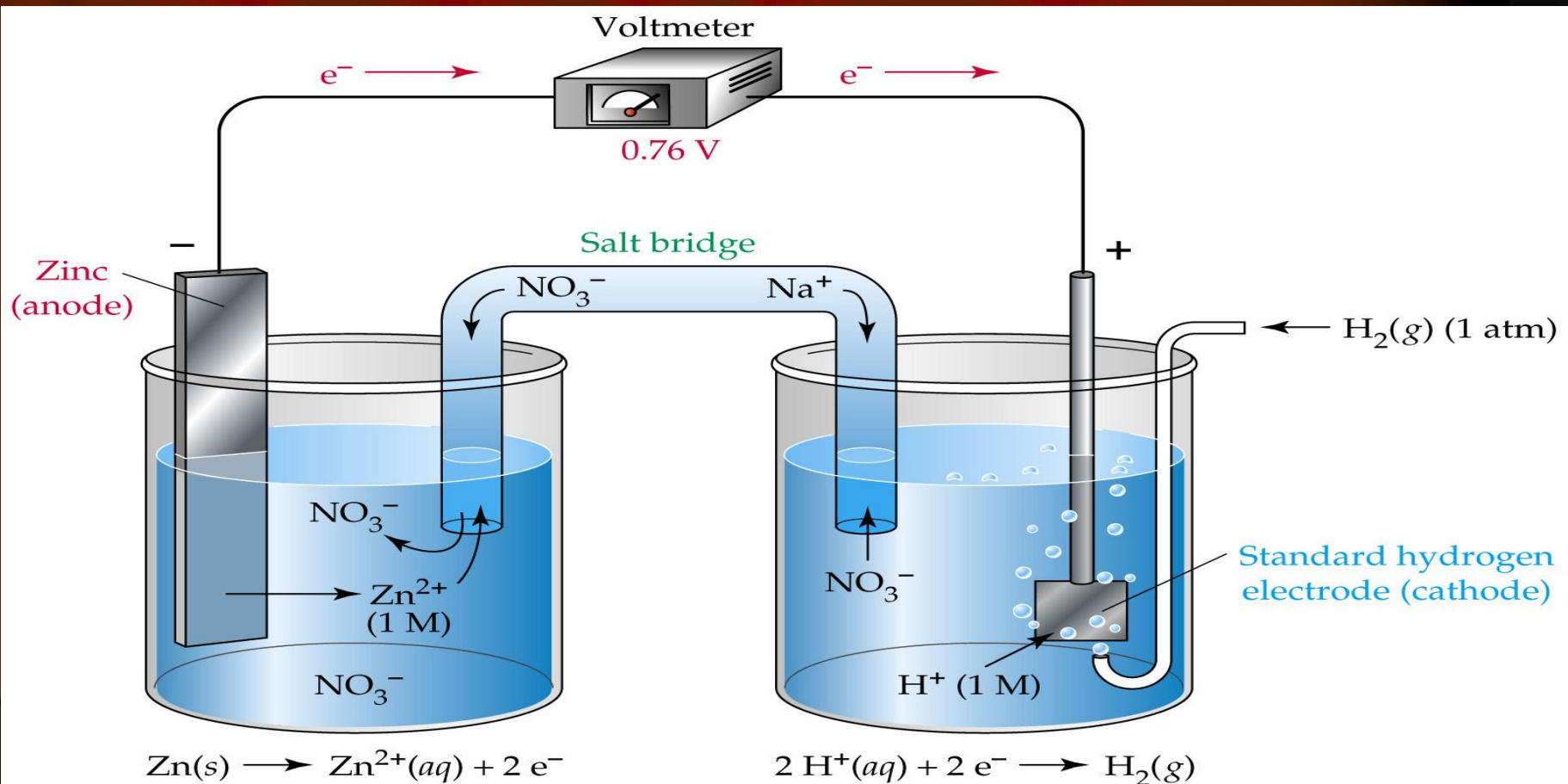
CELDA GALVANICA



- El electrodo estándar de hidrogeno es un dispositivo en los cuales hay iones hidronio en concentración 1M e hidrogeno gaseoso a 1 atmósfera, el sistema se mantiene a 25°C (condiciones standard)

CELDA GALVANICAS

Cuando el electrodo de hidrógeno se usa en la construcción de una celda galvánica junto con otro electrodo, permite calcular el potencial estándar de éste electrodo.



CELDA GALVANICA

- Los potenciales estándar de oxidación o reducción son valores que están tabulados y que se toman como referencia para poder determinar el potencial de la celda.
- Los potenciales de semireacción son propiedades intensivas de la materia.
- Están calculados tomando en cuenta las condiciones estándar de las semiceldas.

TABLE 18.1

Standard Reduction Potentials at 25°C

	Reduction Half-Reaction	E° (V)	
Stronger oxidizing agent 	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87	Weaker reducing agent 
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0	
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.13	
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26	
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40	
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45	
Weaker oxidizing agent	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76	Stronger reducing agent
	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83	
	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66	
	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37	
	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71	
	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04	

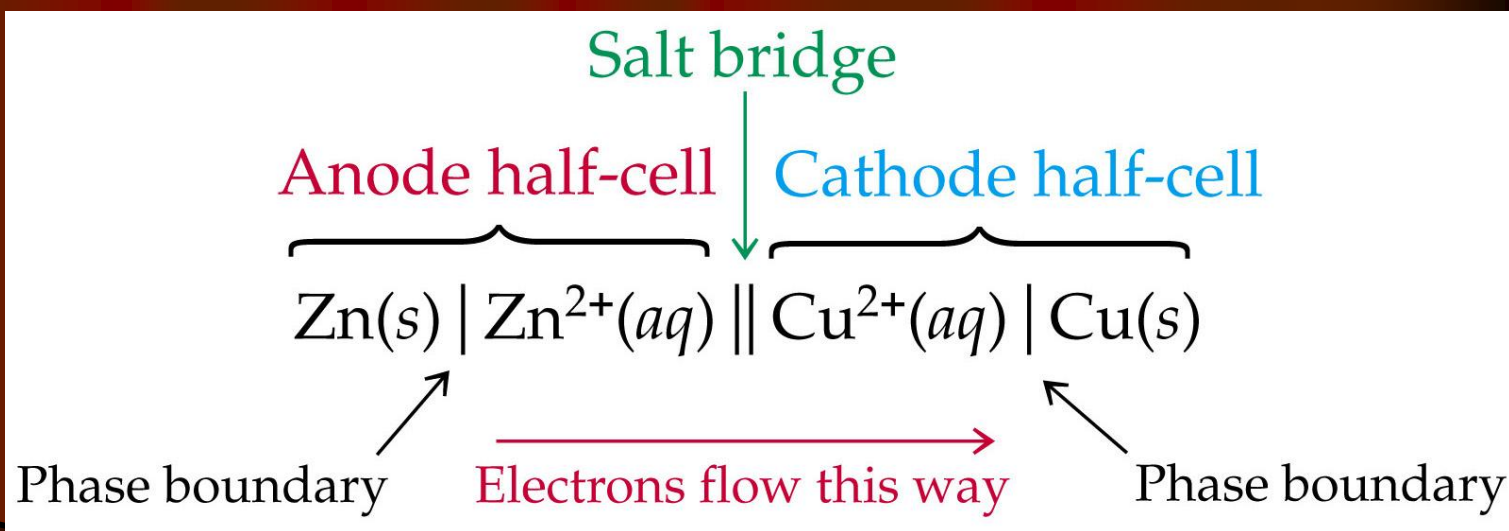
CELDA GALVANICA

- De acuerdo a la lista anterior, indique de entre las sustancias:
 - A. ¿Quién es el mejor agente reductor?
 - B. ¿Quién es el mejor agente oxidante?
- El agente reductor es aquel que se oxida, por lo tanto el mejor agente reductor es el litio (Li).
- El mejor agente oxidante es el que se reduce, en este caso el ion fluoruro (F^-).

CELDA GALVANICA

NOTACION DE UNA CELDA GALVANICA.

Las celdas galvánicas se van a denotar mediante el uso de semiecuaciones en las cuales solo se indiquen los reactantes y productos de cada semicelda.



CELDA GALVANICA

ECUACION DE NERNST

Esta expresión matemática nos permite calcular el potencial de una celda o semicelda (ánodo o cátodo) a condiciones no estándar.

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \text{Log } Q$$

E: potencial no estándar

E° : potencial estándar

n: cantidad de electrones transferidos por unidad estructural o ecuación química.

Q: cociente de reacción (en equilibrio es K_{eq}).

CELDA GALVANICA

Características del potencial de oxidación o reducción:

- | | | |
|----|----------------------------|---------------------------------------|
| 1. | Zn/Zn^{+2} | $E^{\circ} = 0.76 \text{ V}$ entonces |
| | Zn^{+2}/Zn | $E^{\circ} = -0.76 \text{ V}$ |
- | | | |
|----|------------------------------|---------------------------------------|
| 2. | Cu^{+2}/Cu | $E^{\circ} = 0.34 \text{ V}$ entonces |
| | $2\text{Cu}^{+2}/2\text{Cu}$ | $E^{\circ} = 0.34 \text{ V}$ |
3. $E(\text{celda}) = E(\text{ánodo}) + E(\text{cátodo})$.

CELDA GALVANICA

ESPONTANEIDAD DE LOS PROCESOS REDOX:

La espontaneidad de los procesos redox depende del valor del potencial de celda:

- Si $E = (+)$ el proceso es espontáneo
- Si $E = (-)$ el proceso no es espontáneo.
- Si $E = 0$ entonces el proceso esta en equilibrio (y $Q = K_{eq}$).

CELDA GALVANICA

¿Seria correcto poner una solución de nitrato de plata 1M en un recipiente de cobre a 25 °C?

Rpta: analicemos los potenciales de las probables reacciones:



$$E_{\text{celda}} = 0.44 \text{ V}$$

No seria recomendable, ya que la solución reaccionaria con el recipiente.

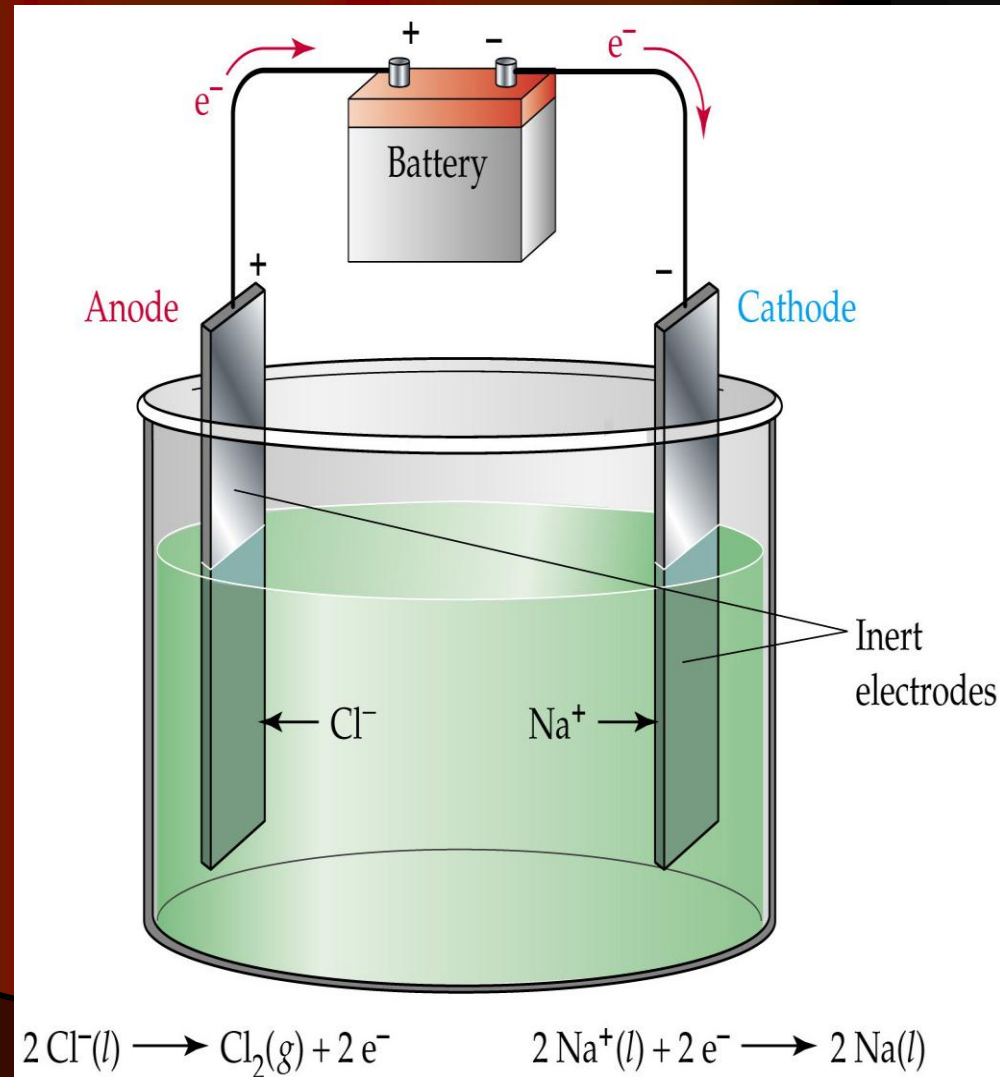
ELECTROLISIS

La electrolisis es un proceso NO ESPONTANEO en el cual una diferencia de potencial genera una fuerza electromotriz que permite la transferencia de electrones de una sustancia a otra (proceso redox). La electrólisis tiene un gran cantidad de aplicaciones hoy en día, tales como la obtención de metales, producción de lejía, etc.

ELECTROLISIS

Partes de una celda electrolítica:

- Fuente de corriente continua (celda galvánica)
- Electrolito
- Electrodo (dispositivos que permitan el contacto entre el electrolito y la FCC).



ELECTROLISIS

Los electrodos se pueden clasificar según:

El proceso que se lleva a cabo:

1. Ánodo: en donde se lleva a cabo la oxidación
2. Cátodo: donde se lleva a cabo la reducción

La reactividad del electrodo:

1. Activos (hierro, cobre, etc.)
2. Inertes (grafito, diamante, paladio, etc.)

ELECTROLISIS

ELECTROLISIS DE SOLUCIONES ACUOSAS

Cuando el electrolito es una sal fundida como en el ejemplo anterior, es fácil determinar que productos se van a formar, en cambio si el electrolito es una solución acuosa, aparte de los aniones y cationes, en el electrolito se encuentra presente el agua, el cual podría oxidarse y/o reducirse, según sea el caso.

ELECTROLISIS

Se debe considerar las siguientes reglas:

1. En solución acuosa los iones del grupo IA y el Mg^{+2} no se reducen, en su lugar el agua lo hace produciendo hidrogeno molecular.
2. En solución acuosa los oxoaniones perclorato, permanganato, sulfato, nitrato y fosfato no se oxidan, en su lugar el agua lo hace produciendo dioxigeno.

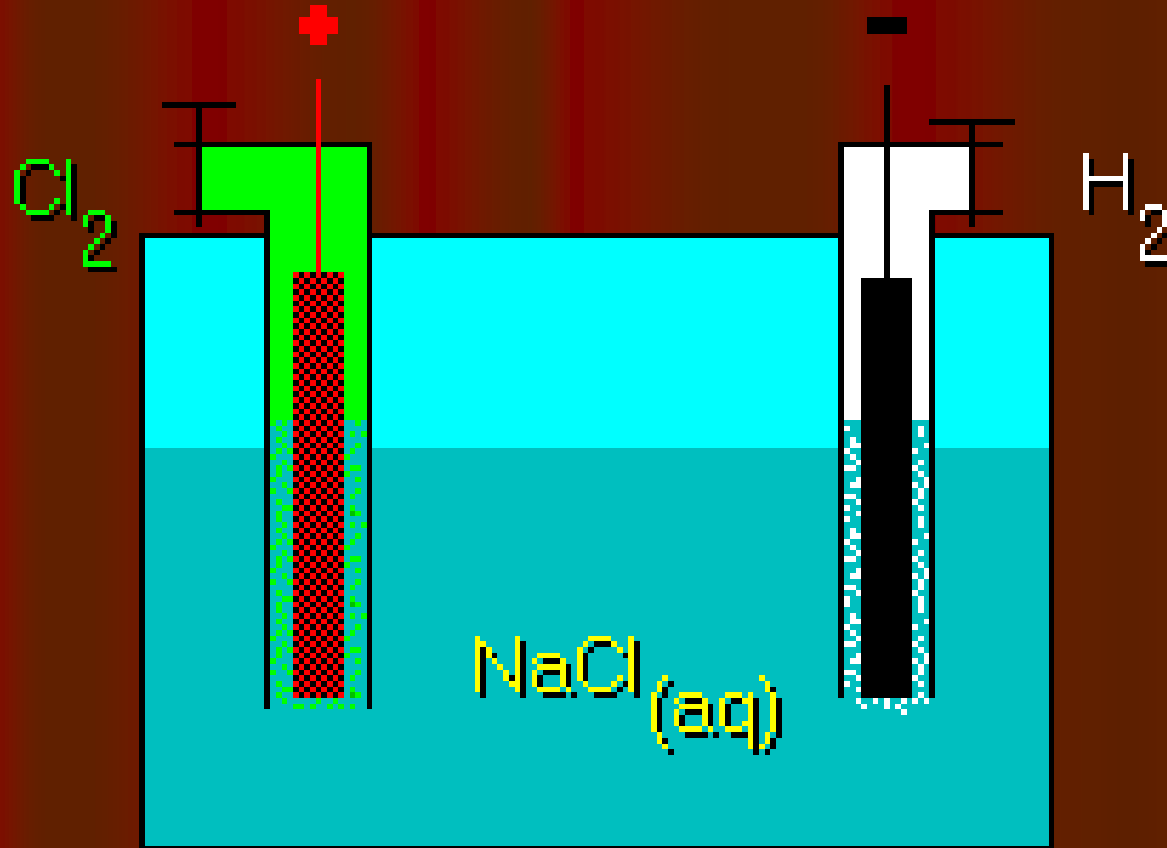
ELECTROLISIS

3. Cuando la solución acuosa es muy diluida (menor a 0.1 M), no se considera la electrolisis del electrolito, solo la oxidación y reducción del agua (electrolisis del agua).

Se debe considerar que en la realidad es muy común trabajar con la electrolisis de las soluciones acuosas, ya que esto disminuye el gasto de combustible.

ELECTROLISIS

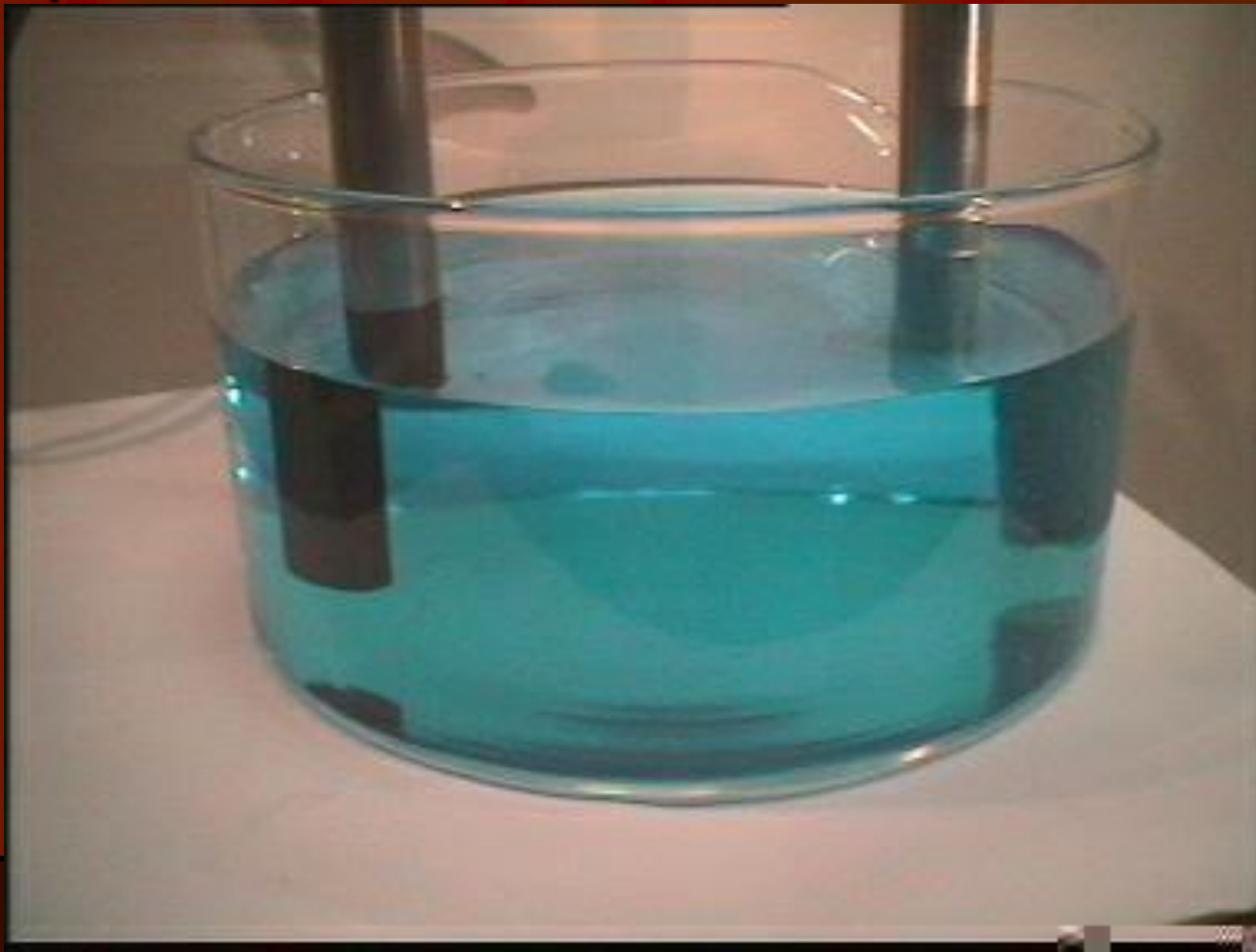
Ejemplo: electrolisis de la salmuera:



Obtención de cloro

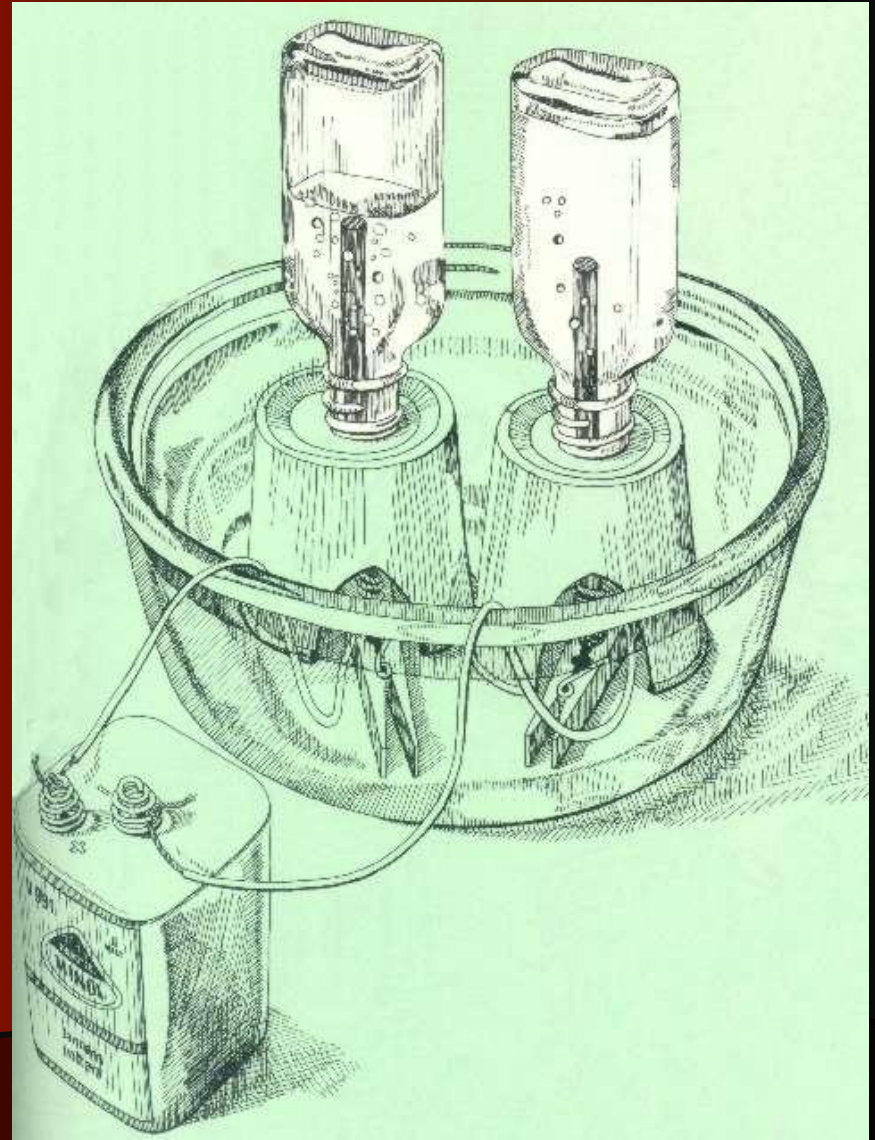
ELECTROLISIS

Ejemplo: electrolisis del sulfato de cobre.



ELETROLISIS

- ELECTROLISIS DEL AGUA ACIDULADA:
El agua acidulada es una solución muy diluida de ácido sulfúrico, en ella , solo el agua se oxida y reduce.



ASPECTOS CUANTITATIVOS DE LA ELECTROQUIMICA

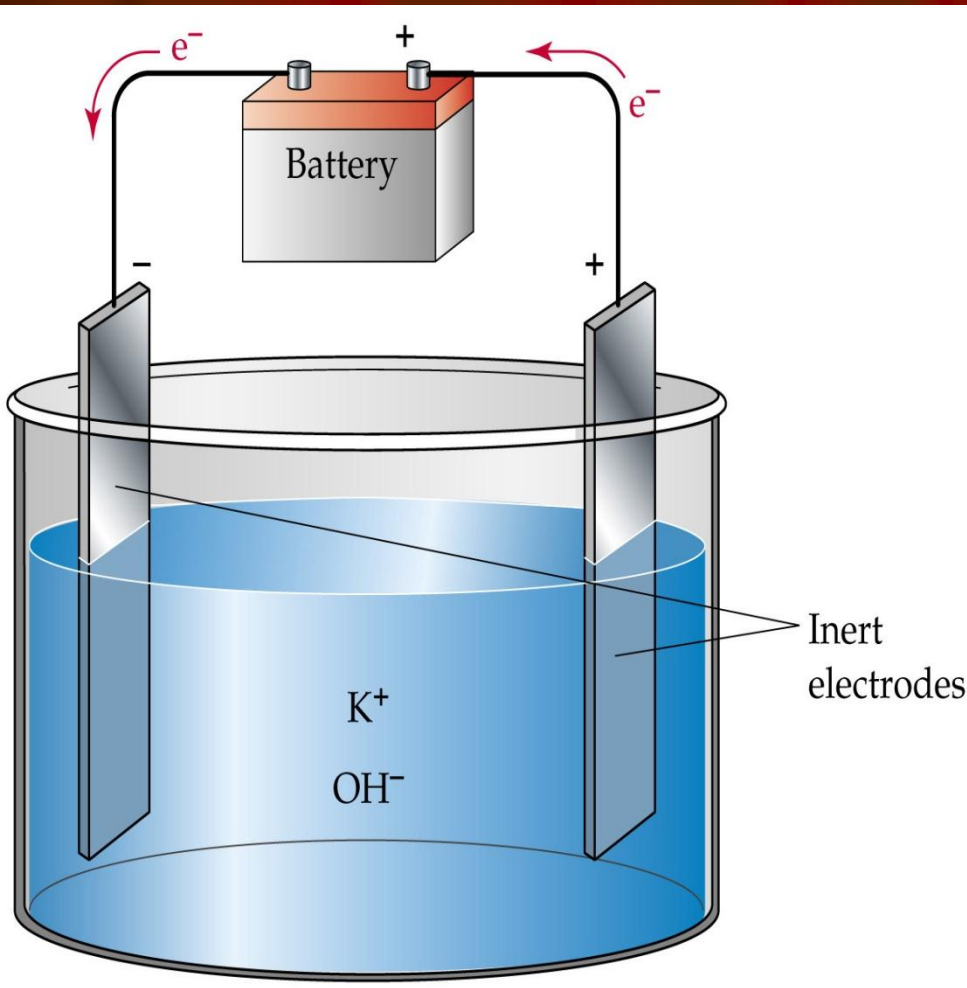
- Tanto las celdas galvánicas como las celdas electrolíticas cumplen con las relaciones estequiométricas, en las cuales se debe considerar:

$$1 \text{ mol de electrones} = 96500 \text{ C} = 1 \text{ Faraday}$$

ASPECTOS CUANTITATIVOS DE LA ELECTROQUIMICA

EJEMPLO: Si a través de una solución de yoduro de potasio se hace pasar una corriente de 1.93 A por 5 min., indique la cantidad de producto formado en cada electrodo, teniendo en cuenta que el peso atómico del potasio es 39 UMA y del Yodo es 127 UMA.

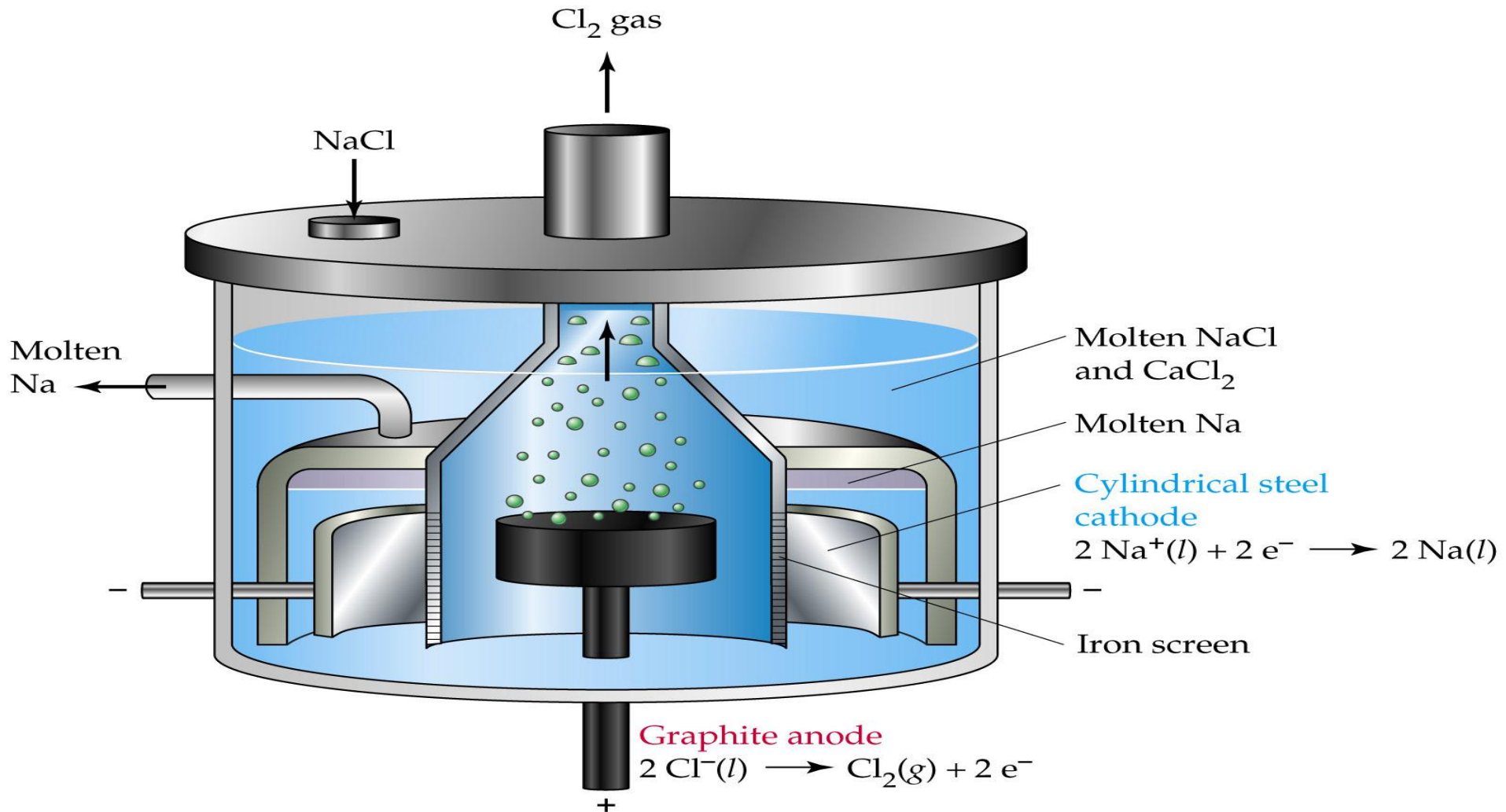
ELECTROQUIMICA APLICADA



Mediante la electrolisis del hidróxido de potasio fundido, Humphrey Davy en 1907 pudo obtener por primera vez el potasio puro.

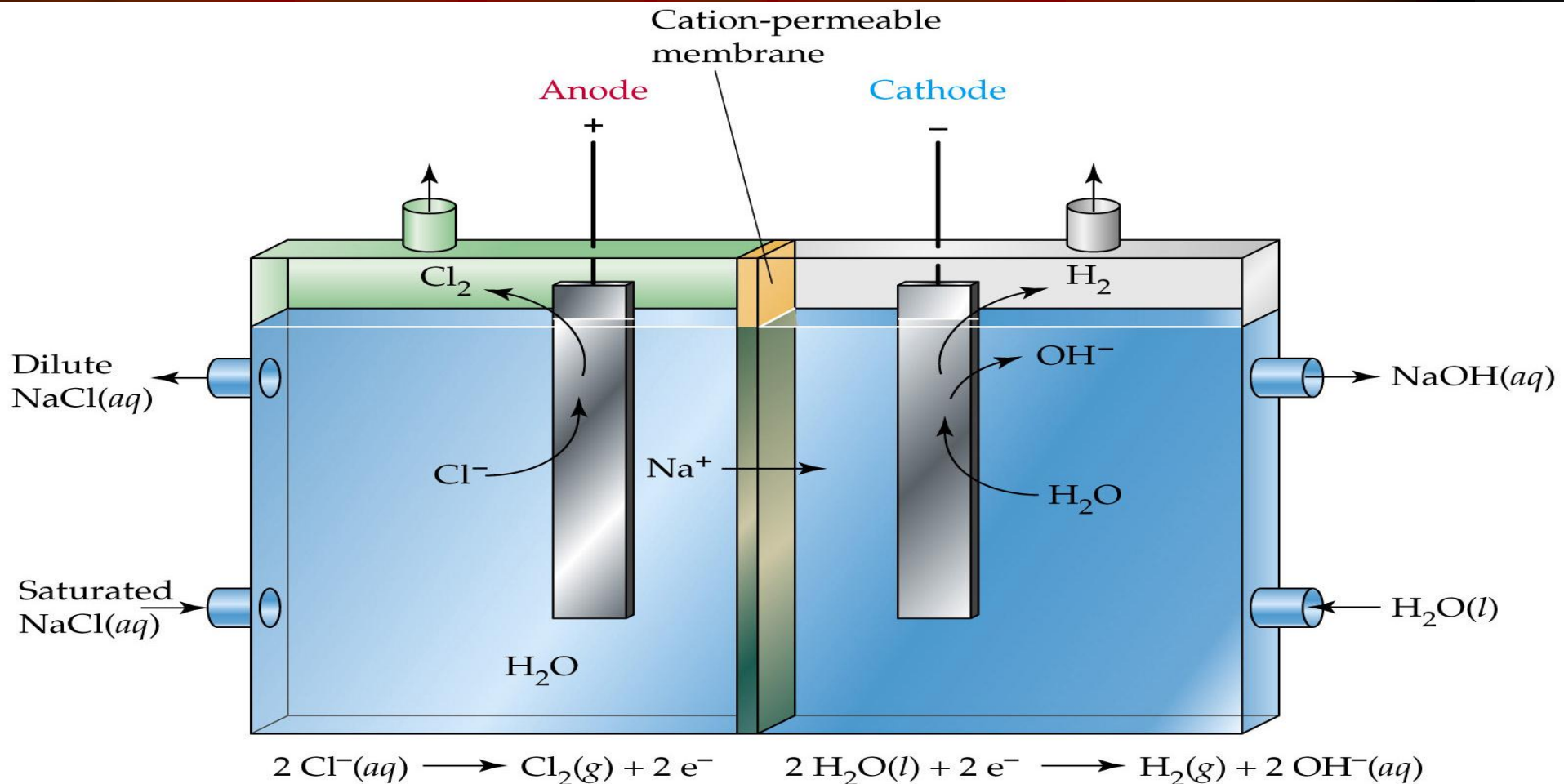
ELECTROQUIMICA APLICADA

ELECTROLISIS INDUSTRIAL DE LA SAL FUNDIDA



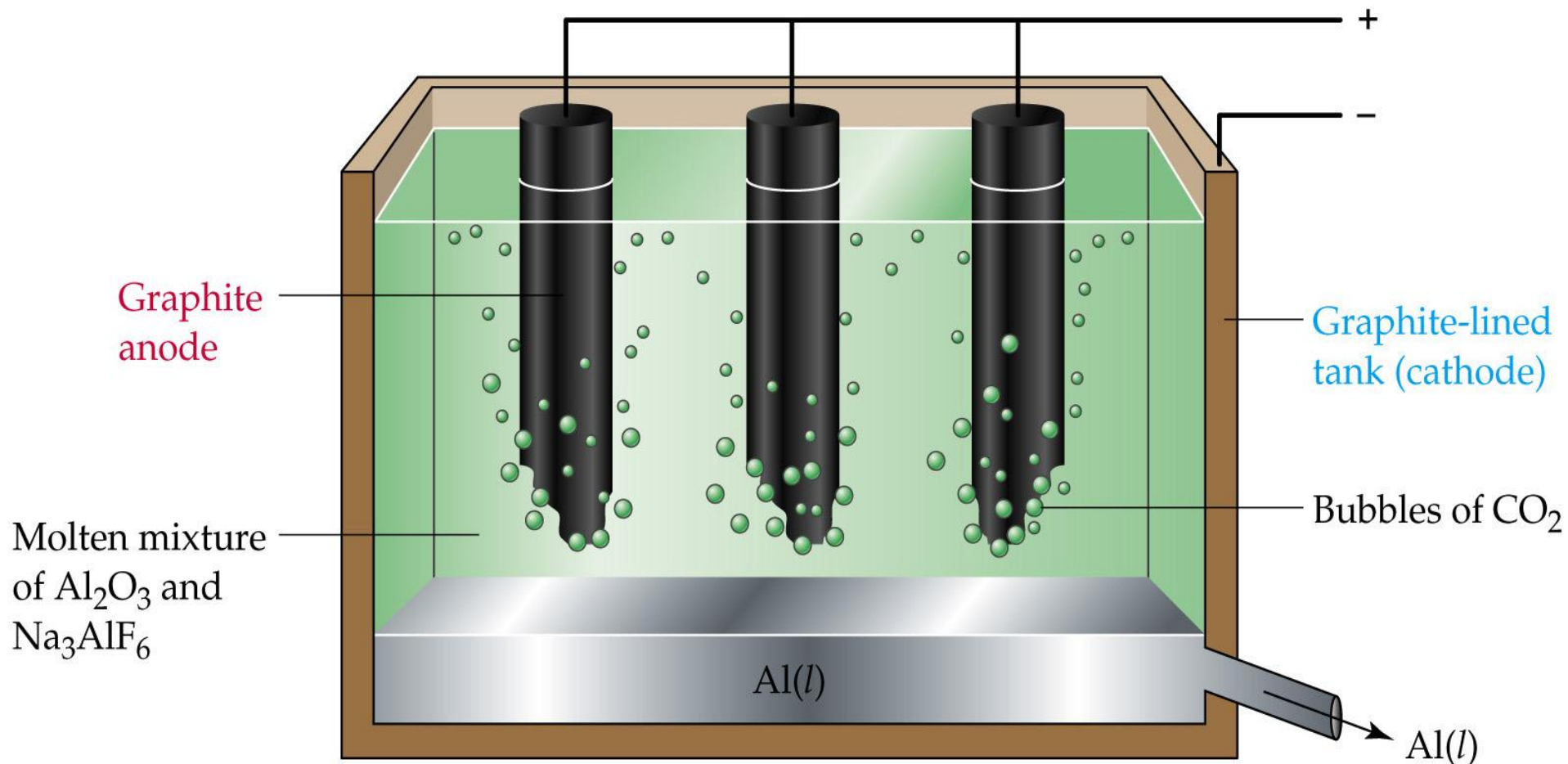
ELECTROQUIMICA APLICADA

OBTENCION DE HIDROXIDO DE SODIO



ELECTROQUIMICA APLICADA

Proceso Hall para la obtención de aluminio

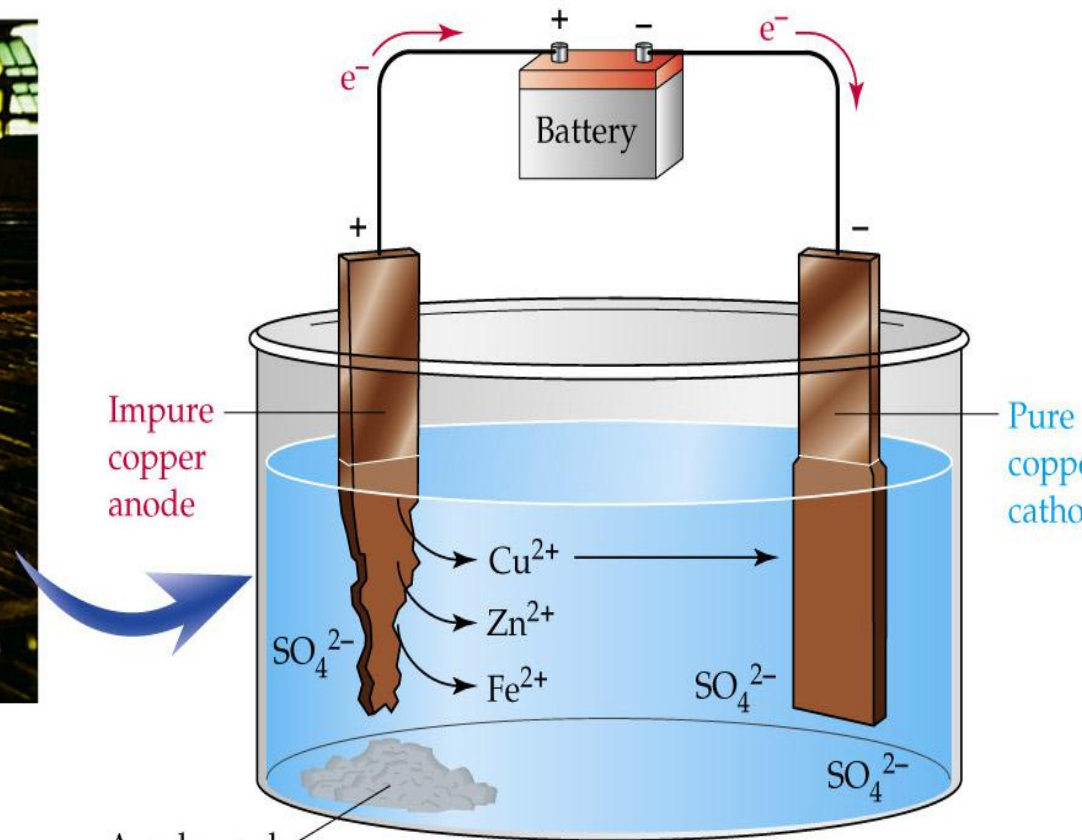


ELECTROQUIMICA APLICADA

ELECTROREFINACION DEL COBRE



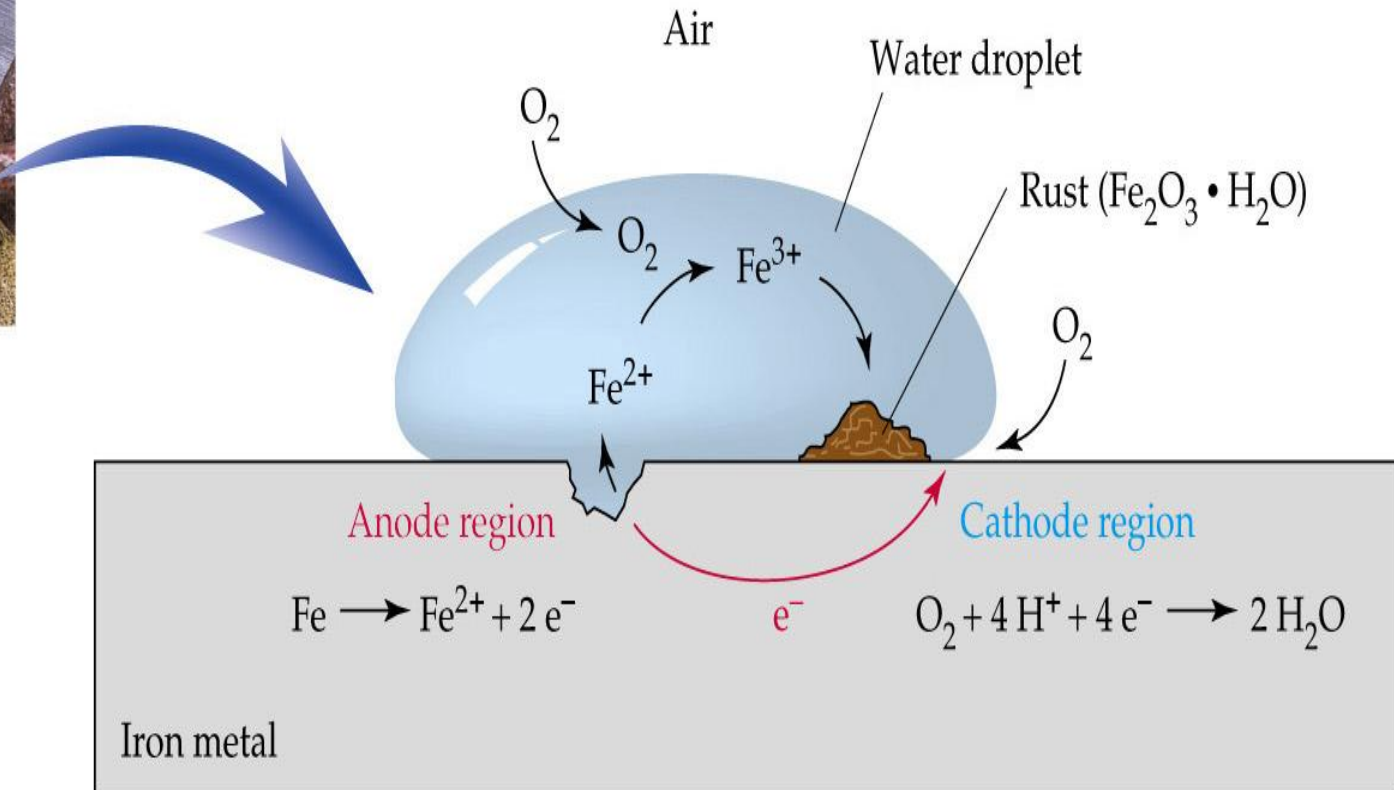
(a)



(b)

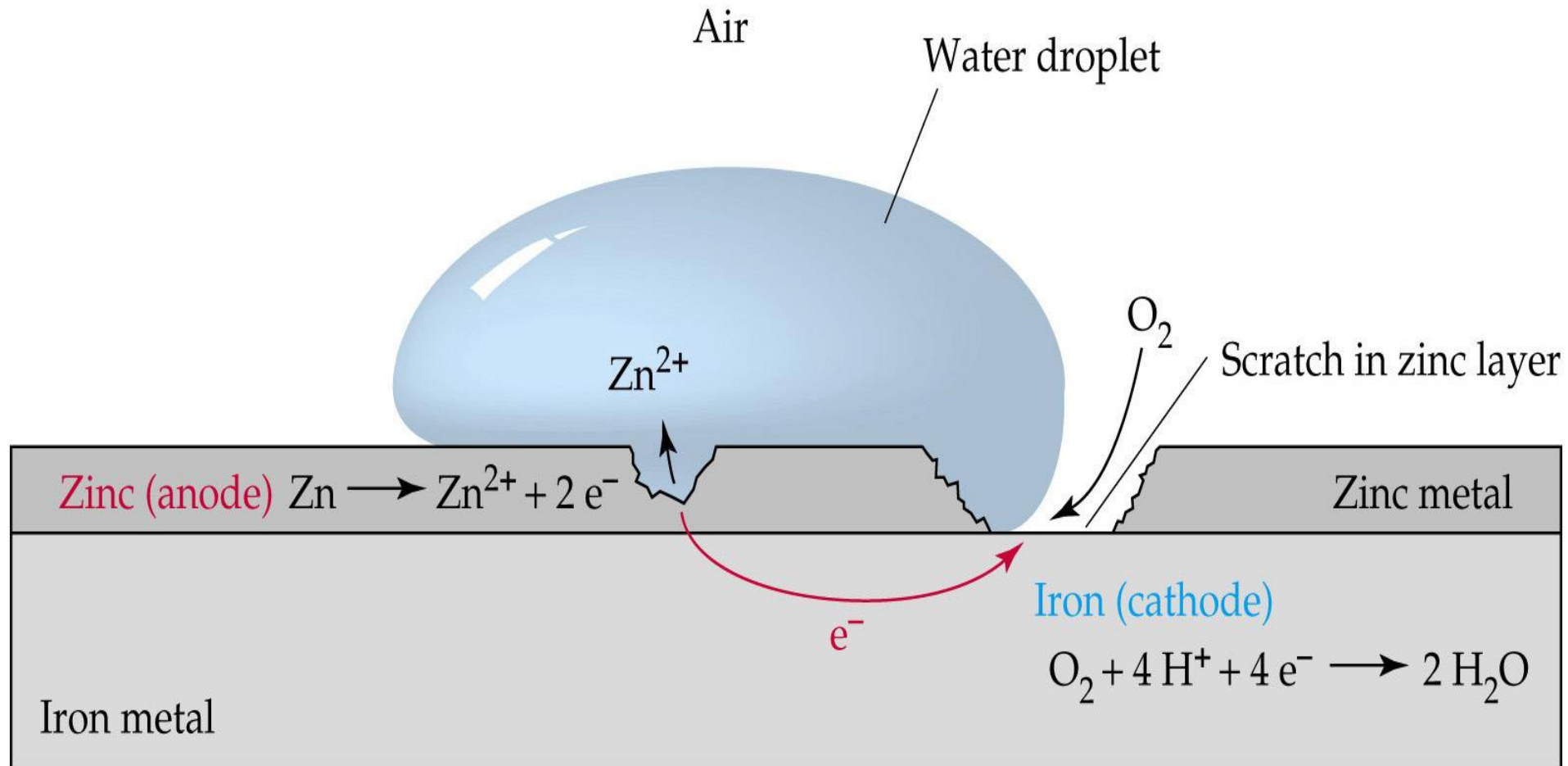
ELECTROQUIMICA APLICADA

CORROSION



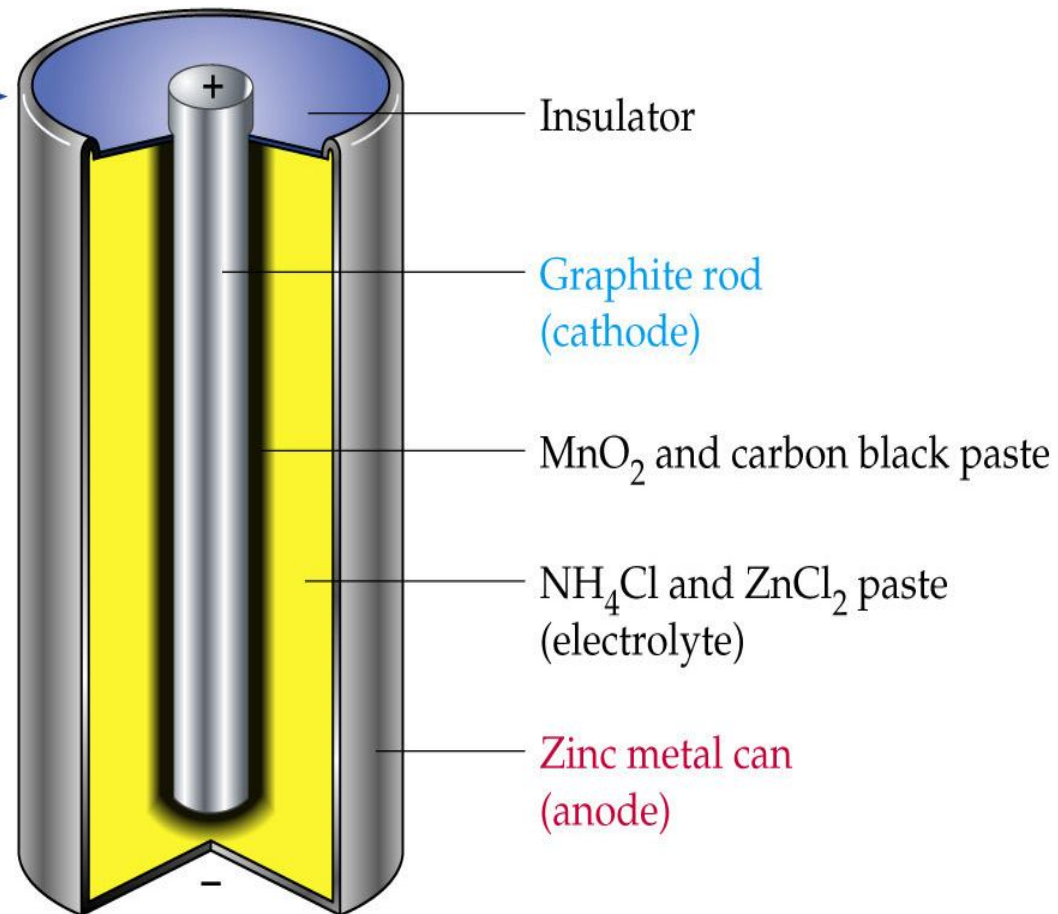
ELECTROQUIMICA APLICADA

PREVENCION DE LA CORROSION



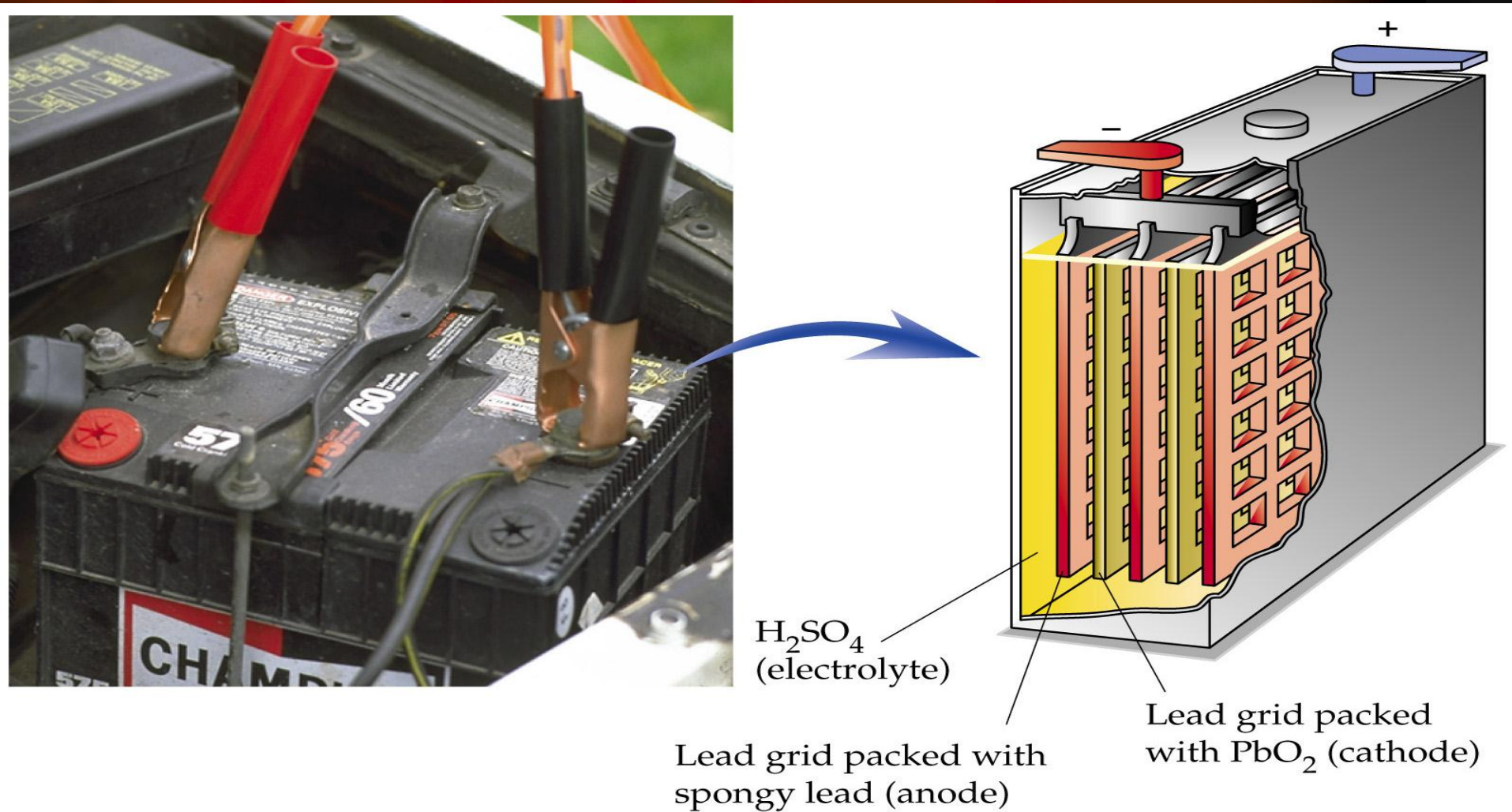
ELECTROQUIMICA APLICADA

PILA PRIMARIA (SECA O DE LECLANCHÉ)



ELECTROQUIMICA APLICADA

PILA SECUNDARIA: ACUMULADOR DE PLOMO



ELECTROQUIMICA APLICADA

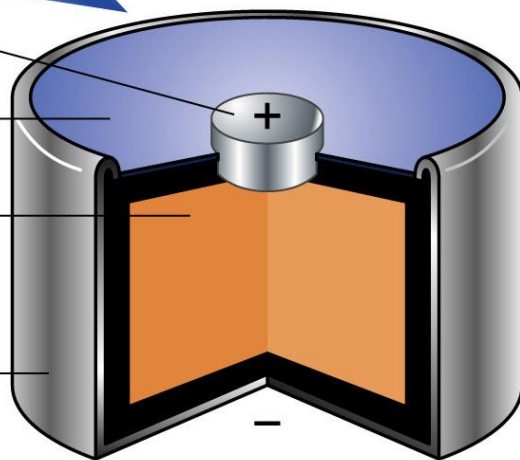


Steel (cathode)

Insulator

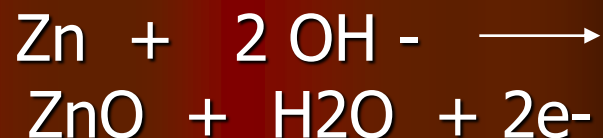
HgO in KOH
and Zn(OH)_2

Zinc container
(anode)

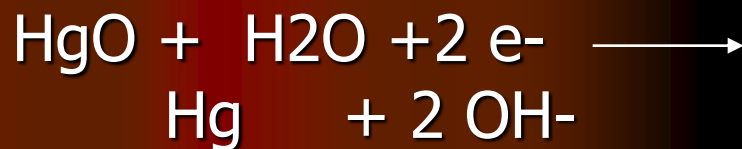


Las reacciones en la celda son:

Ánodo :



Cátodo :



Global



ELECTROQUIMICA APLICADA

CELIDAS DE COMBUSTIBLE

