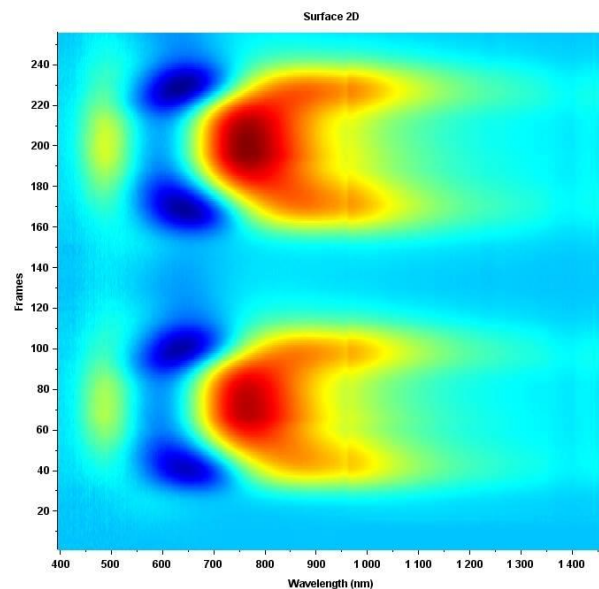


Chang: Capitulo 19
Brown: Capitulo 20



CAPITULO VI ELECTROQUÍMICA



Dr. Jorge Vergara C.



Batería de celular



Baterías



Corrosión



Carro eléctrico



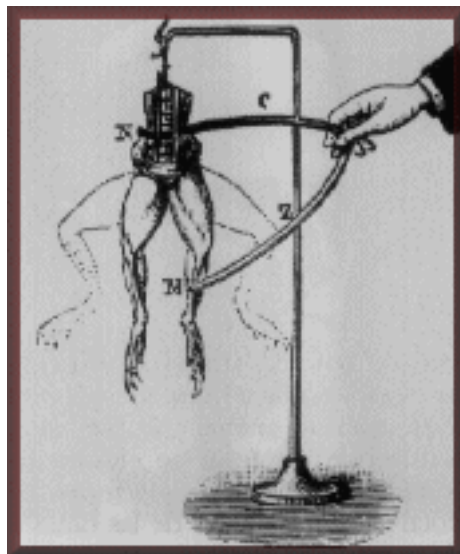
ELECTROQUÍMICA



Alessandro Volta



Luigi Galvani



1780 - 1800

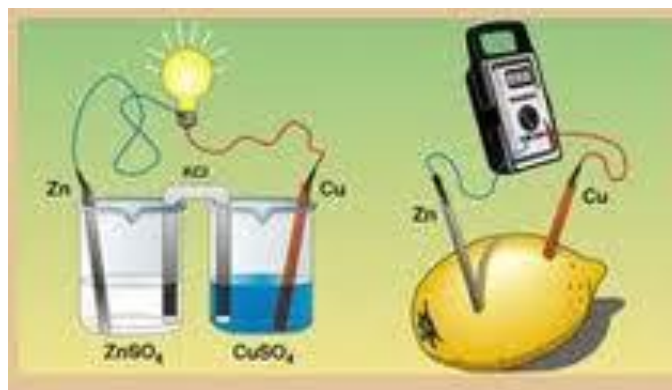


CELDAS ELECTROQUÍMICAS



Se clasifican en:

- **Celdas Galvánicas (Voltaica):** Son aquéllas en las que las reacciones químicas espontáneas producen electricidad y la suministran a un circuito externo.
- **Celdas Electrolíticas:** Son aquellas en las que la energía eléctrica procedente de alguna fuente externa hace que tenga lugar una reacción química no espontánea.





CELDAS VOLTAICAS O GALVANICAS



Son celdas electroquímicas en las que las reacciones **redox** espontáneas producen energía eléctrica.

- Está formada por: **dos semiceldas** en las cuales ocurre cada semireacción y se conectan mediante un **punto salino**.
- **Dos electrodos** los cuales están ubicados en cada **semicelda**.
- **Un voltímetro** para medir la diferencia de potencial entre los electrodos.





ELECTRODOS



- Los electrodos son **superficies** sobre las que tienen lugar las **semi-reacciones** de **oxidación** y **reducción**.

- Para ambos tipos de celdas los electrodos se identifican de la manera siguiente:

CATODO: Electrodo en el que ocurre reducción.

ANODO: Electrodo en el que ocurre **oxidación**

- Estos pueden ser positivos o negativos.





¿Cómo se conduce la corriente eléctrica?



La corriente eléctrica representa transferencia de carga.

La **carga** se puede **conducir** a través de **metales** y de **electrólitos líquidos** puros o de **disoluciones** conteniendo electrólitos.

Conducción metálica: flujo de electrones que atraviesan las redes relativamente fijas de los iones metálicos positivos.

Conducción iónica o electrolítica: conducción eléctrica mediante movimiento de iones a través de una solución, o un líquido puro.

Iones (+) Cationes migran hacia el **cátodo (+)**

Iones (-) Aniones migran hacia el **ánodo (-)**



¿QUE ES EL PUENTE SALINO?



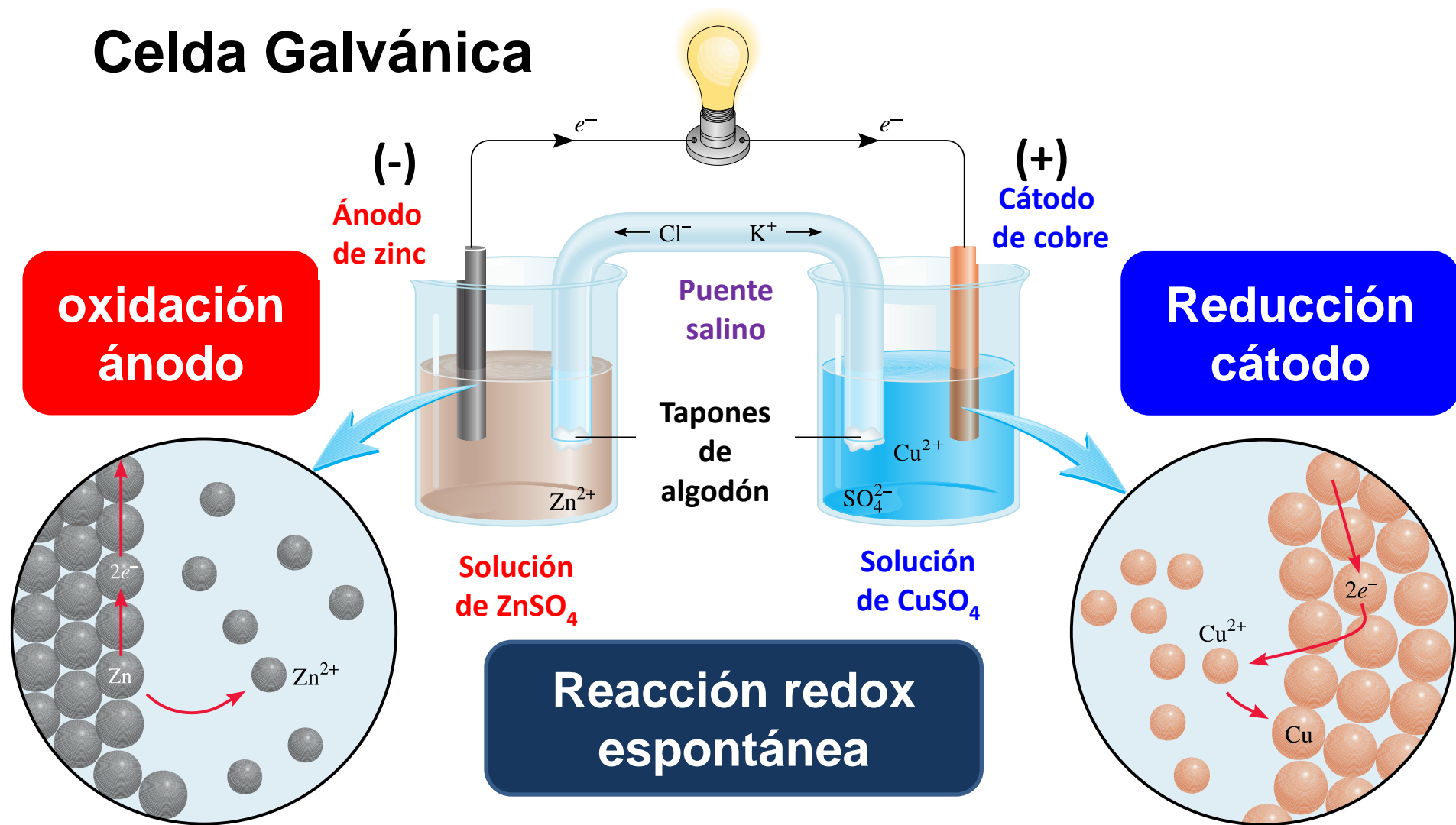
Puede ser cualquier **medio (solución)** a través del cual pueden pasar **iones lentamente**.

FUNCIONES: Permite **contacto eléctrico** entre las disoluciones.

- **Evita mezcla** de las disoluciones de los electrodos.
- Mantiene la **neutralidad eléctrica** en cada semicelda a medida que los iones fluyen dentro y fuera del puente salino.



Celda Galvánica



El Zinc se oxida
a Zn^{2+} en el ánodo



Reacción neta

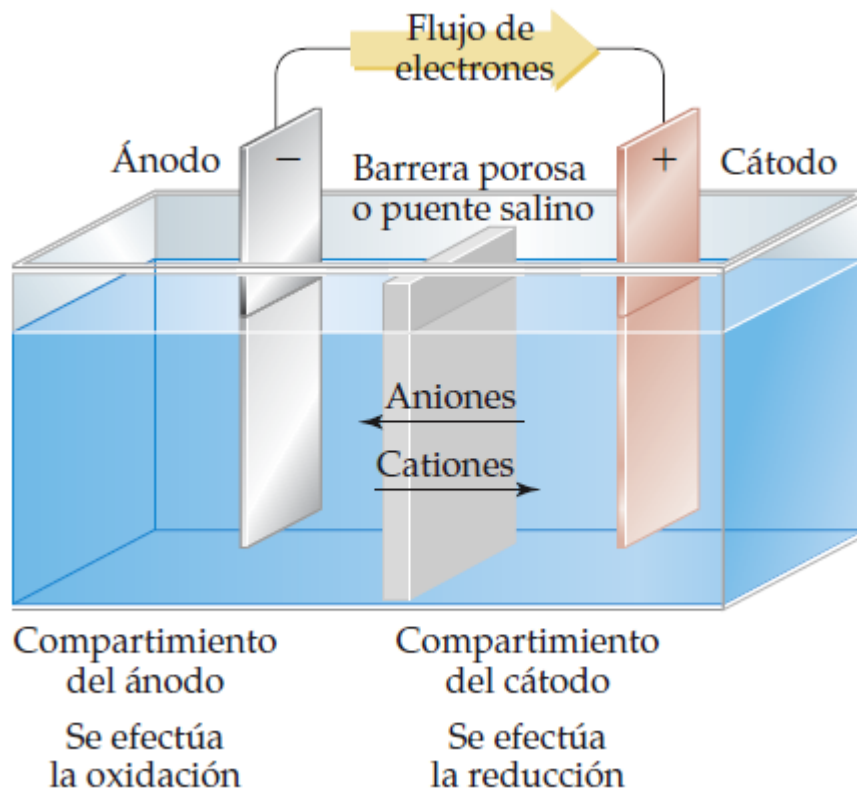


El Cu^{2+} se reduce
a Cu en el cátodo





REACCIONES



$\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^-$ El Zinc se oxida a Zn^{2+} en el ánodo

$2\text{e}^- + \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) \rightarrow \text{Cu(s)}$ El Cu^{2+} se reduce a Cu en el cátodo

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

Reacción neta



NOTACIÓN DE UNA CELDA



- **El ánodo**, electrodo en el que tiene lugar la oxidación, se sitúa a la izquierda.
- **El cátodo**, electrodo en el que tiene lugar la reducción, se sitúa a la derecha.
- El contacto del electrodo con la solución y sus iones mediante una sola línea oblicua (/)
- La unión líquida (puente salino) entre las dos semiceldas, se representa mediante una doble línea oblicua (//)
 - Las especies en solución acuosa se sitúan a ambos lados de la doble línea oblicua.
 - Las especies distintas de la misma solución, se separan entre sí por una coma.



NOTACIÓN DE UNA CELDA



Especie (conc)	//	Especie (conc)
Oxida (ánodo)	P. Salino	Reduce (cátodo)

Ejemplos:

- Pila de Daniell: Celda de cinc-cobre:



- Celda de cobre-plata:





NOTACIÓN DE UNA CELDA



Especie (conc)	//	Especie (conc)
Oxida (ánodo)	P.salino	Reduce (cátodo)

Considera la reacción: $\text{Zn(s)} + \text{Cd}^{+2}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{+2}(\text{aq}) + \text{Cd(s)}$

- Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción
- Indica el agente oxidante y el reductor.
- Escribe el esquema de la pila que se puede formar con dicha ecuación.
- Indica el ánodo y el cátodo de la pila.

Considera la pila: $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{+2}(\text{aq}) \parallel \text{Sn}^{+2}(\text{aq}) \mid \text{Sn(s)}$

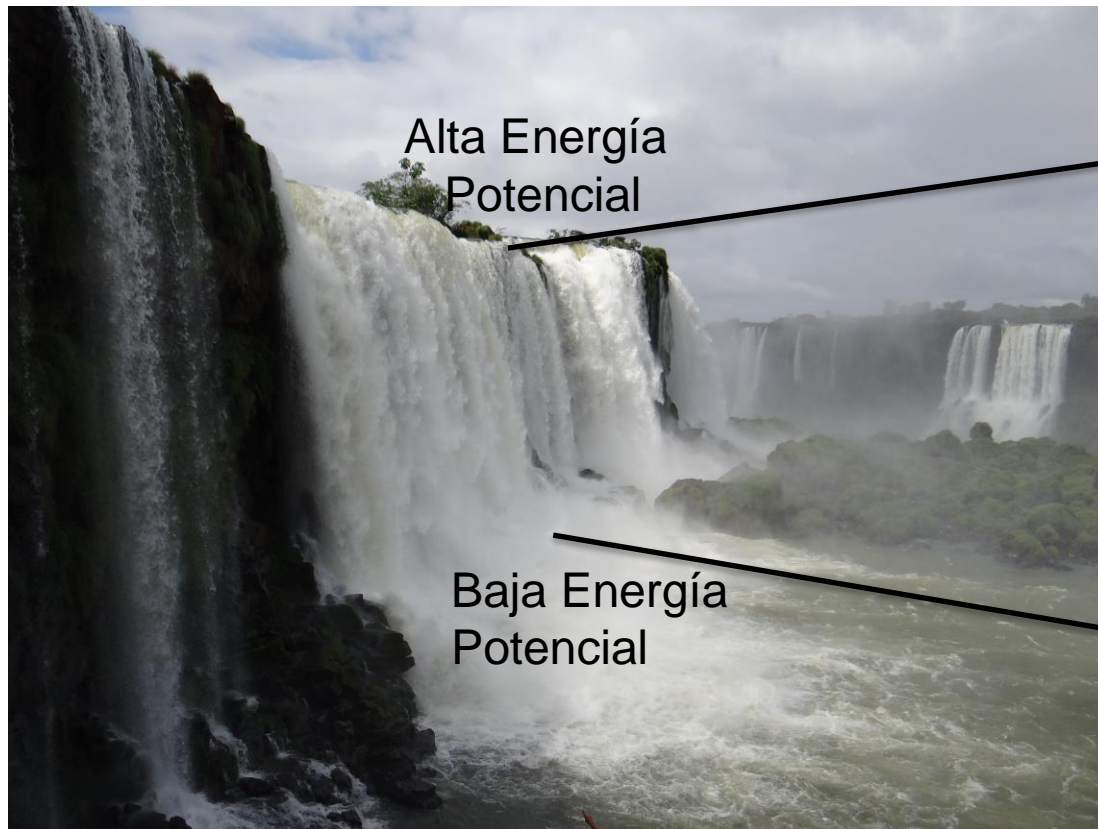
- Escribe las semirreacciones de oxidación y de reducción.
- Indica el agente oxidante y el reductor.
- Escribe la reacción neta.
- Indica el polo positivo y el negativo de la pila.



FUERZA IMPULSORA



- El flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo es espontáneo en una pila.
- Los electrones fluyen desde el punto de mayor hacia el de menor potencial eléctrico.



Anodo



Cátodo



FUERZA ELECTROMOTRIZ *FEM*



- **Diferencia de potencial (ΔE) o Fuerza Electromotriz (FEM):** Es la diferencia de potencial eléctrico por unidad de carga y se mide en Volts (V).
- **Un voltio** es la diferencia de potencial eléctrico necesaria para impartir **un joule** de energía a una carga de **un coulomb**:

$$1\text{ V} = \frac{1\text{ J}}{1\text{ C}}$$



FUERZA ELECTROMOTRIZ ESTÁNDAR



- **Fuerza Electromotriz (FEM) (ΔE):**
 - Naturaleza de los reactivos y productos.
 - Concentración
 - Temperatura
- **Fuerza Electromotriz Estandar (ΔE°):** Reactivos y productos se hallan a una temperatura de **25 °C**, compuestos acuosos a concentración **1 mol/L** y **1 atm** si son gases.

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{(Reducción del catodo)}} - E^\circ_{\text{(Reducción del ánodo)}}$$



POTENCIAL DE UNA CELDA



- Corresponde a la diferencia de potencial entre dos electrodos de una celda. Se denomina fuerza electromotriz (**FEM**) o potencial de celda y **se mide mediante el uso de un voltímetro**.
- En condiciones estándar (1M de concentración para soluciones y 1 atm de presión para gases) a 25°C (298 K) , se denomina **potencial estandar (E^0)**.
- En cada semicelda, existe un potencial: el de oxidación **$E^0_{oxidación}$** y el de reducción **$E^0_{reducción}$** .
- La fem estándar de la celda corresponde a la suma de los potenciales estándar de oxidación y reducción.

$$E^0_{celda} = E^0_{oxidación} + E^0_{reducción}$$

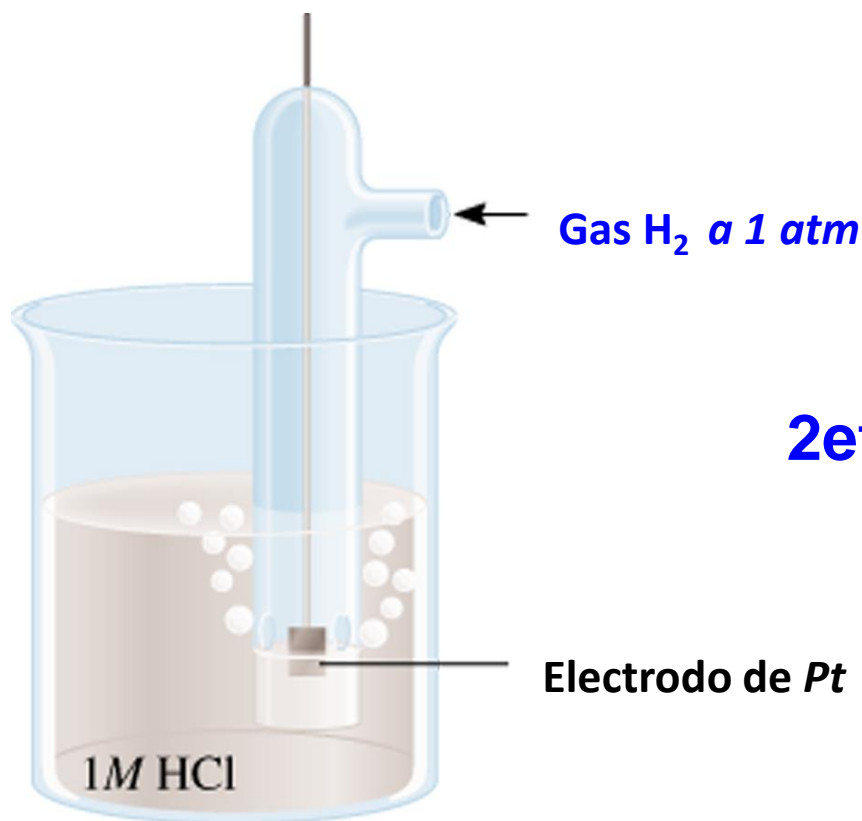




Potenciales Estándares del Electrodo



El potencial estándar reducción (E^0) es el voltaje secundario a una **reacción de reducción** en un electrodo cuando todos los solutos son 1 mol/L y todos los gases están a 1 atm.



Reacción de reducción



$$E^0 = 0\ V$$

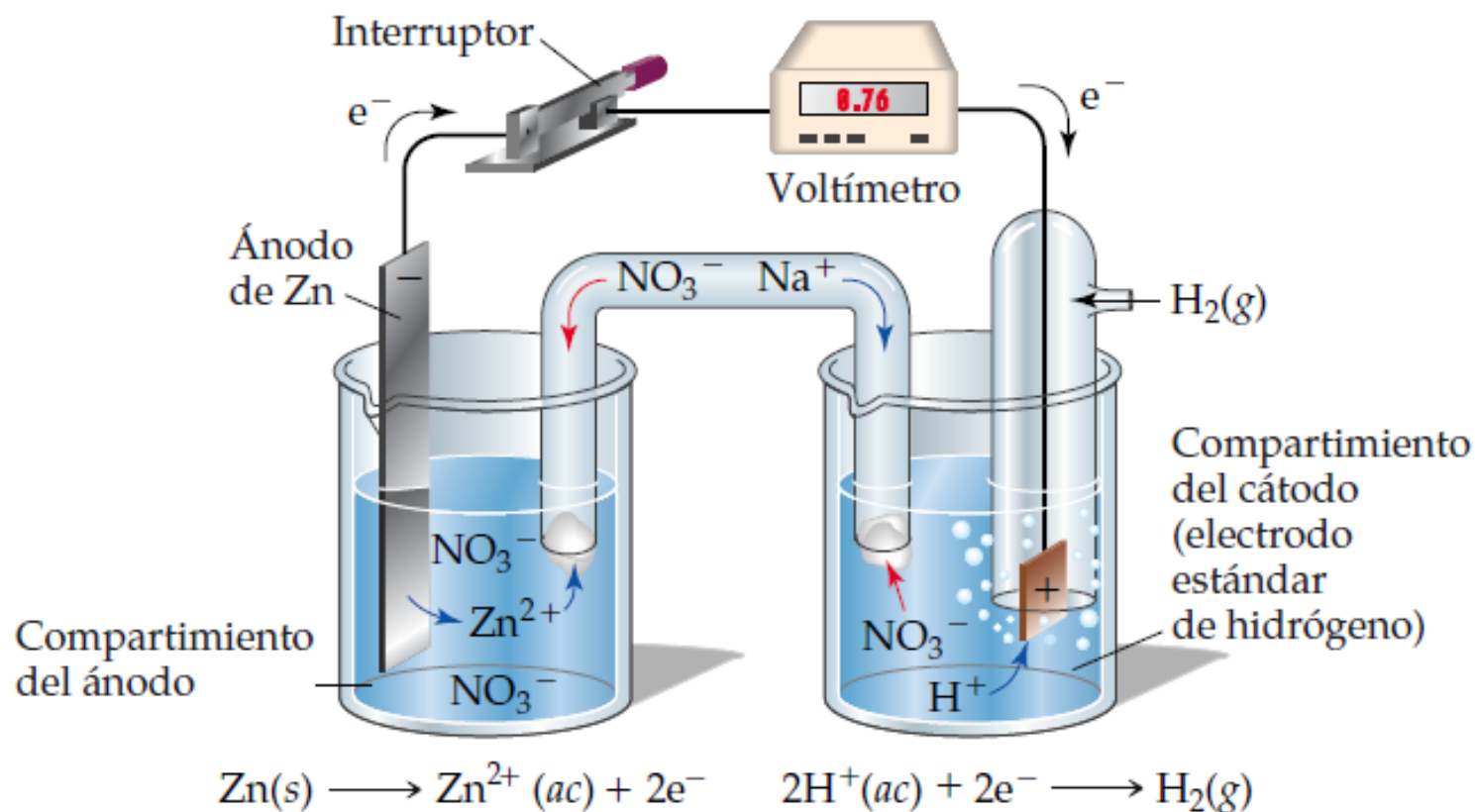
Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)



Potenciales Estándares del Electrodo

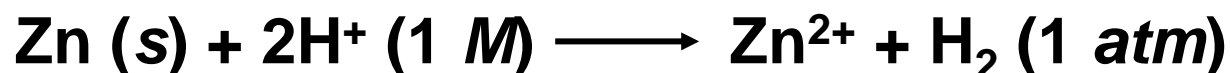
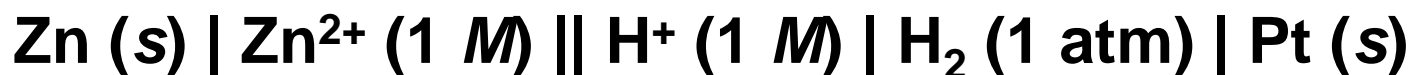
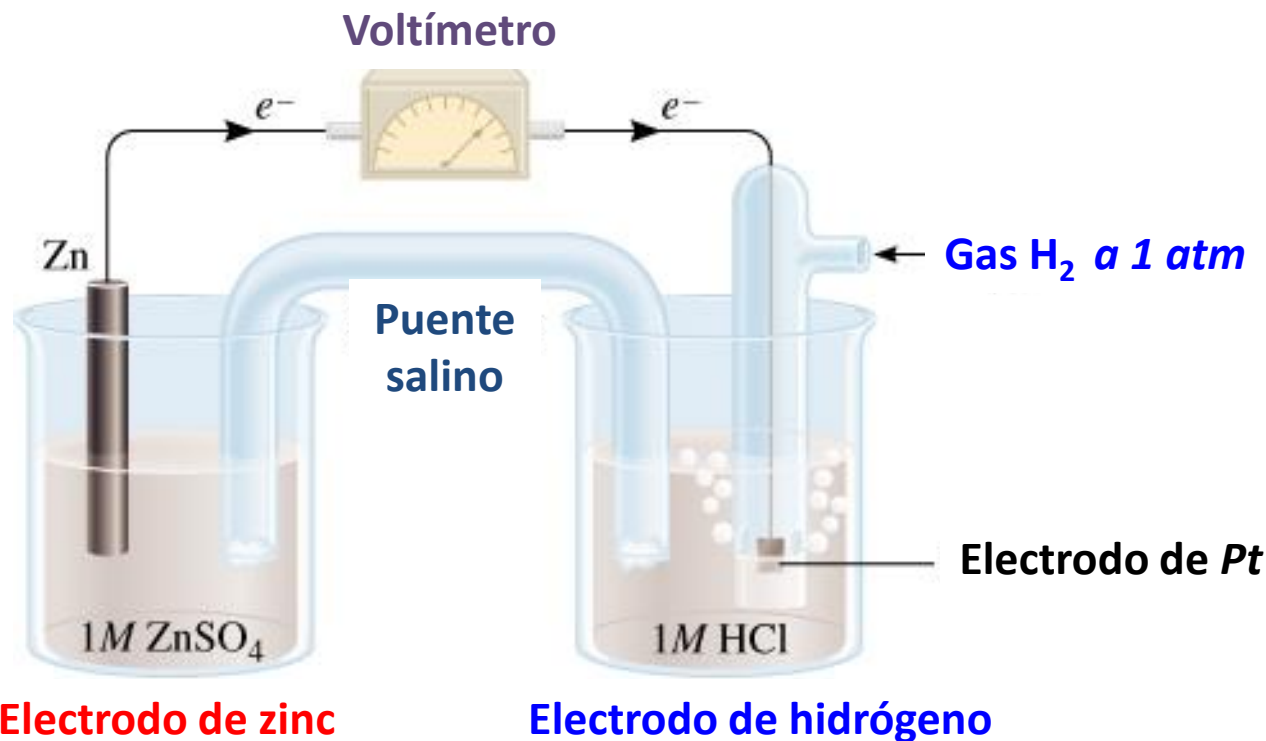


CELDA VOLTAICA QUE EMPLEA UNA ELECTRODO ESTÁNDAR DE HIDRÓGENO





Potenciales Estándares del Electrodo



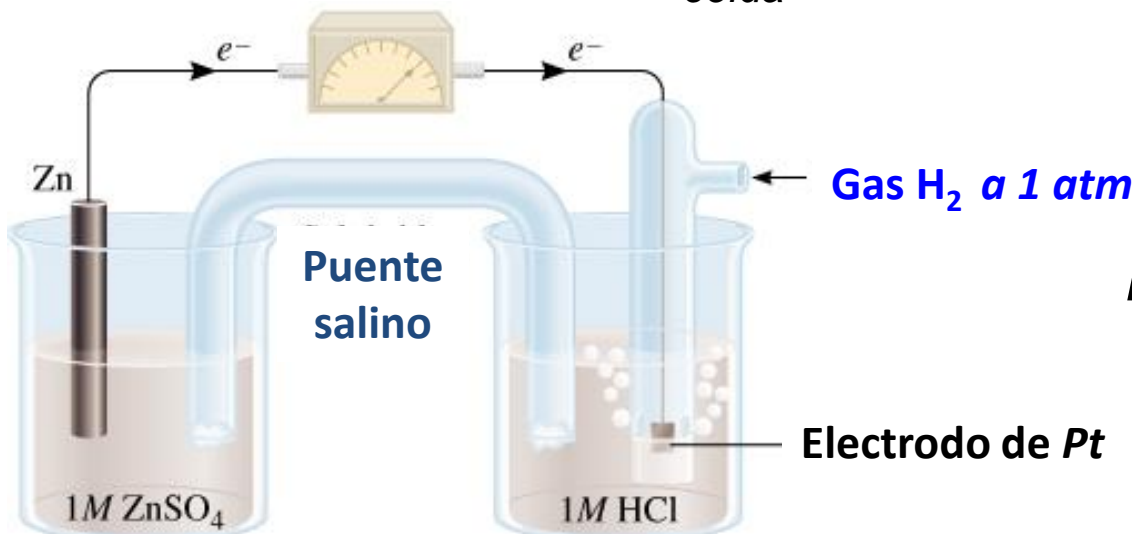


CÁLCULO DE LA FEM



Voltímetro

$$E_{\text{celda}}^0 = + 0.76 \text{ V}$$

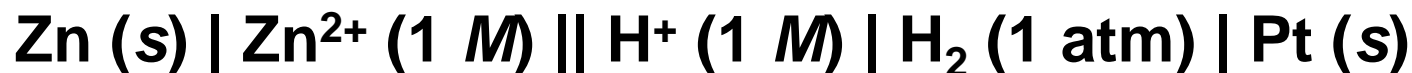


Estándar fem (E_{Celda}^0)

$$E_{\text{Celda}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 + E_{\text{ánodo}}^0$$

Electrodo de zinc

Electrodo de hidrógeno



$$E_{\text{celda}}^0 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0$$

$$0.76 \text{ V} = 0 + E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0$$

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = + 0.76 \text{ V}$$





CÁLCULO DE LA FEM



$$E_{\text{celda}}^0 = 0.34 \text{ V}$$

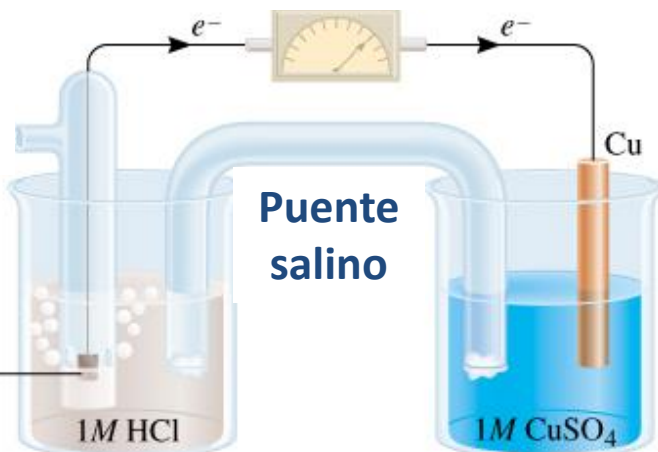
Voltímetro

Gas H_2 a 1 atm

Electrodo de Pt

Electrodo de hidrógeno

Electrodo de cobre



$$E_{\text{celda}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 + E_{\text{ánodo}}^0$$

$$E_{\text{celda}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

$$0.34 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 0$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ V}$$

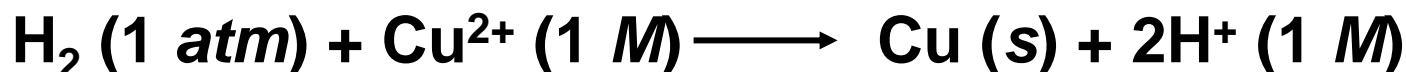
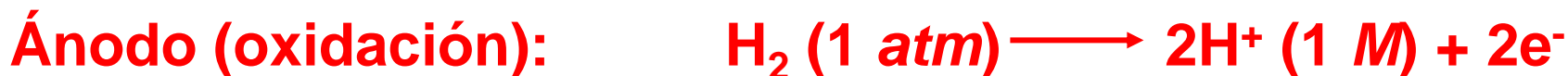
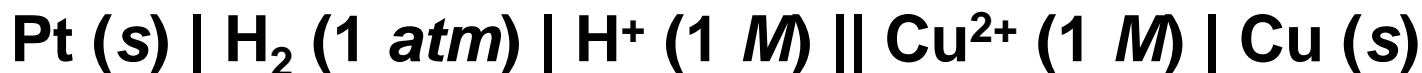


Table 19.1 Standard Reduction Potentials at 25°C*

Half-Reaction	$E^\circ(\text{V})$
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.82
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.50
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	+1.07
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.92
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.85
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+0.68
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.59
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.53
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+0.40
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.15
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.13
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-0.31
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.18
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Be}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Be}(\text{s})$	-1.85
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2.89
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.90
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05

Increasing strength as oxidizing agent

Increasing strength as reducing agent

- E^0 es para la reacción como esta escrito
- Cuanto más positivo E^0 mayor será la tendencia de la sustancia a reducirse
- Las reacciones de semicelda son reversibles
- El signo de E^0 cambia cuando la reacción se invierte
- Si se cambia los coeficientes estequiométricos de una reacción de semicelda **no** cambia el valor de E^0

* For all half-reactions the concentration is 1 M for dissolved species and the pressure is 1 atm for gases. These are the standard-state values.



Potrncial Estándar de Reducción



Potenciales estándar de reducción en agua a 25°C

Potencial (V)	Media reacción de reducción
+2.87	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{ac})$
+1.51	$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac})$
+1.33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + 14\text{H}^+(\text{ac}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.23	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+1.06	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{ac})$
+0.96	$\text{NO}_3^-(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
+0.80	$\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$
+0.77	$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$
+0.68	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$
+0.59	$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{ac})$
+0.54	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{ac})$
+0.40	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{ac})$
+0.34	$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0	$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0.83	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$
-2.71	$\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$
-3.05	$\text{Li}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$



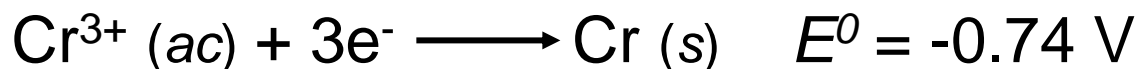
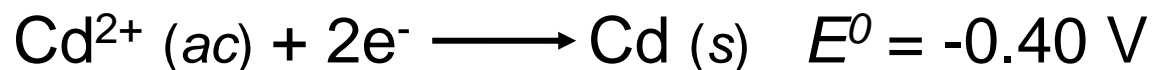
CÁLCULO DE LA FEM



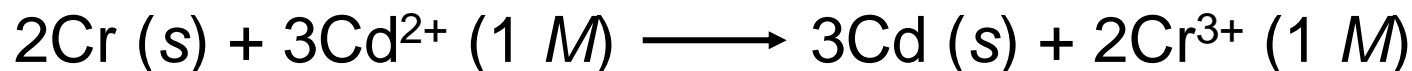
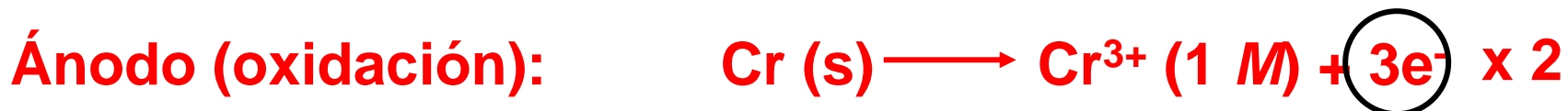
Dependiendo del valor del potencial total de la celda, se puede predecir si una redox será espontánea o no:

- $E^0 > 0$: reacción espontánea
- $E^0 < 0$: reacción no espontánea

¿Cuál es la fem estándar de una celda electroquímica formada de un electrodo de Cd en una disolución 1.0 mol/L de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y un electrodo de Cr en una disolución 1.0 mol/L de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$?



Cd es el oxidante más fuerte Cd oxidará al Cr



$$E_{\text{celda}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 + E_{\text{ánodo}}^0$$

$$E_{\text{celda}}^0 = -0.40 + 0.74$$

$$E_{\text{celda}}^0 = 0.34 \text{ V}$$



Termodinámica de las reacciones REDOX



La Energía eléctrica en una celda es el producto de la fem de la celda por la carga eléctrica total (en Coulombs) que pasa a través de la celda.

$$\text{Energía eléctrica} = \text{Volts} \times \text{Coulombs}$$
$$1 \text{ J} = 1 \text{ V} \times 1 \text{ C}$$

La carga total está determinada por el número de electrones que atraviesa la celda:

$$\text{Carga total} = \text{número de } e^- \times \text{carga de un } e^-$$

En general se utilizan cantidades molares y la carga eléctrica de un mol de electrones se denomina **Constante de Faraday (F)**.

$$1 \text{ F} = 6.02 \times 10^{23} \text{ e}^-/\text{mol } e^- \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C/e}^-$$

$$1 \text{ F} = 9.647 \times 10^4 \text{ C/mol } e^- = 96500 \text{ C/mol } e^-$$



Termodinámica de las reacciones REDOX



$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}} \quad n = \text{número de moles de electrones en la reacción}$$

$$\Delta G^0 = -nFE_{\text{celda}}^0 \quad F = 96.500 \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \text{mol}} = 96.500 \text{ C/mol}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{\text{celda}}^0$$

$$E_{\text{celda}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n (96.500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

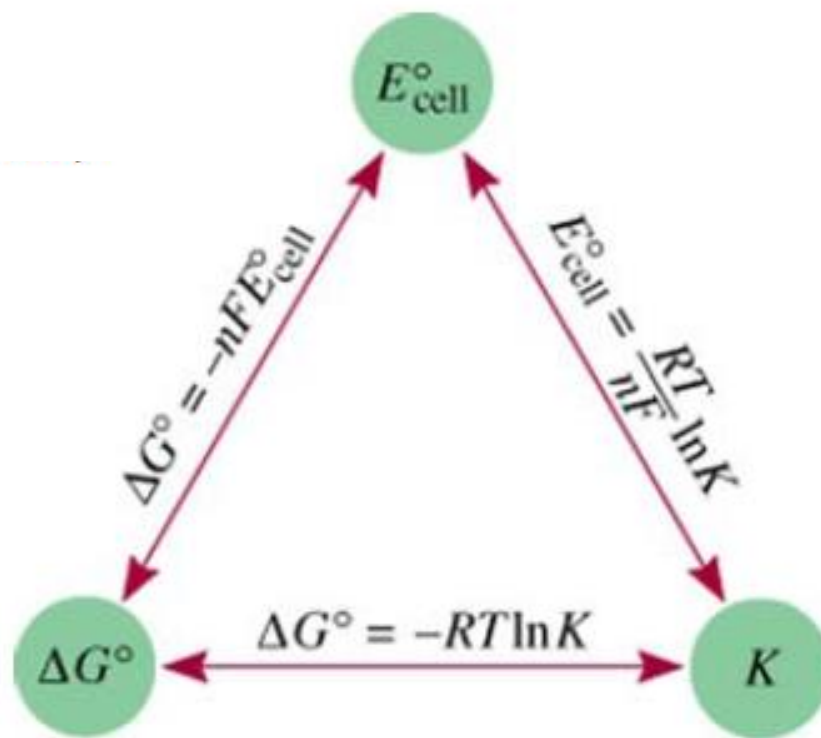


Termodinámica de las reacciones REDOX



$$E_{\text{celda}}^0 = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$$

$$E_{\text{celda}}^0 = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K$$

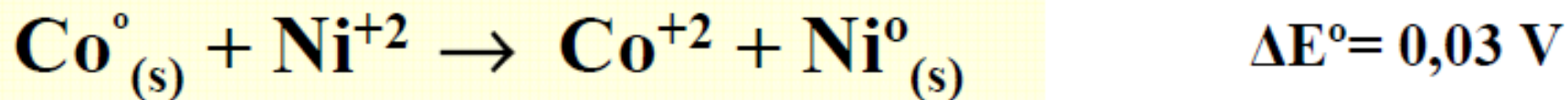







EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN



EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS Y PRODUCTOS SOBRE LA FEM



$[\text{Ni}^{+2}]$ (M)	$[\text{Co}^{+2}]$ (M)	Dirección reacción
1	1	
3	1	
0,01	1	



ECUACIÓN DE NERST



$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log Q$$

n : moles de electrones que se transfieren en la ecuación

ΔE° : Potencial estándar de la reacción

Q : expresión de equilibrio de la reacción

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log Q$$

• En el equilibrio: $Q = K_{eq}$; $\Delta E = 0$

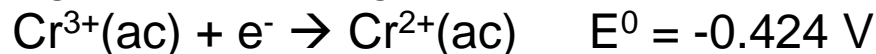
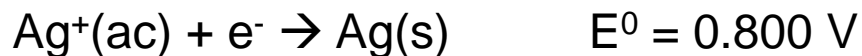
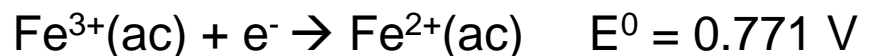
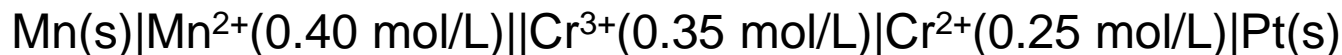
$$0 = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log K_{eq}$$



ECUACIÓN DE NERST



Determine el valor de E_{cel} y ΔG para la siguiente celda electroquímica a 298 K.

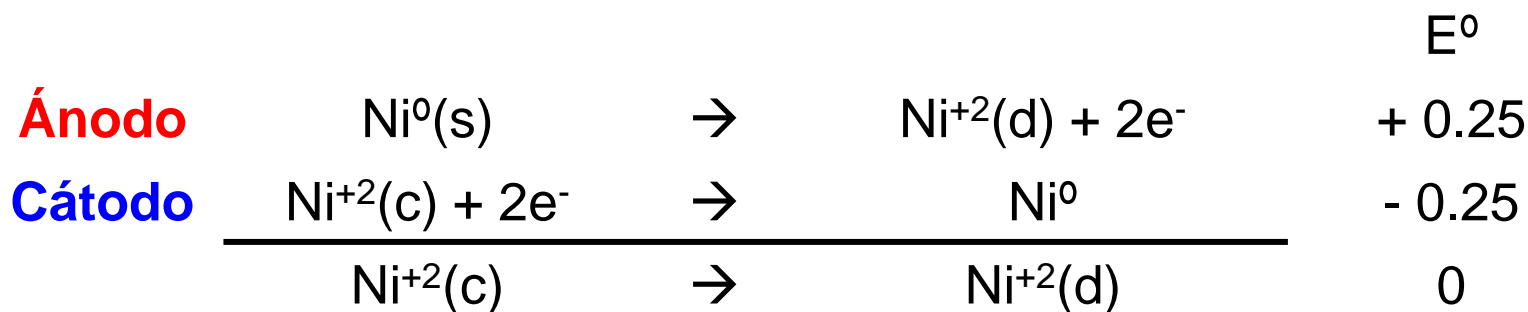




CELDA DE CONCENTRACIÓN



- Las dos cemiceldas (hemiceldas) contienen las mismas sustancias, pero en diferentes concentraciones.
- Ejemplo: $\text{Ni}^0(\text{s}) / \text{Ni}^{+2}(\text{d})(1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}) // \text{Ni}^{+2}(\text{c})(1.0 \text{ mol/L}) / \text{Ni}^0(\text{s})$



$$DE = DE^0 - \frac{0.059}{n} \log Q \qquad DE = 0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{\text{Ni}_{(d)}^{+2}}{\text{Ni}_{(c)}^{+2}}$$

$$DE = 0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1 \times 10^{-3}}{1.0} = 0.088 \text{ V}$$

Cierta celda voltaica emplea la reacción siguiente y funciona a 25 °C:



¿Cuál es la fem de esta celda en condiciones estándar?

¿Cuál es la fem de la celda cuando $[\text{Fe}^{+2}]=3.0 \text{ mol/L}$; $[\text{Fe}^{+3}]=0.010 \text{ mol/L}$; $P_{\text{O}_2}=0.50 \text{ atm}$ y el pH de la disolución del comportamiento catódico es de 3?

Reacción	Potencial V
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac})$	+1.36
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$\text{Fe}^{+3}(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}(\text{ac})$	+ 0.77
$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Na}^+(\text{ac}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	-0.83



CELDAS ELECTROLÍTICAS



- Consta de un recipiente con el material de reacción y **los electrodos inmersos** en el material de reacción y conectados a una **fuerza de corriente continua**. Generalmente se usan **electrodos inertes**
- Estas celdas transforman la **energía eléctrica** producida mediante un generador en **energía química**.
- La reducción ocurre en el cátodo y la oxidación en el ánodo (igual que en las pilas).
- En las celdas electrolíticas el **cátodo es negativo** y el **ánodo es positivo** (Contrario a las pilas)

Anodo (+)

Catodo (-)

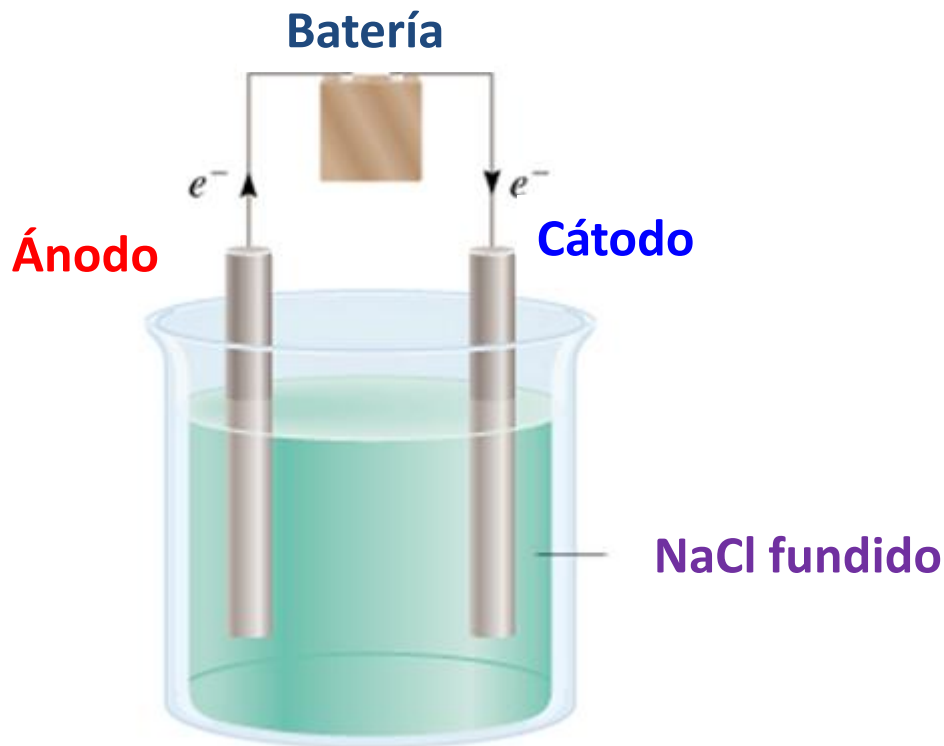
$E^0 < 0$ Reacción no espontánea



ELECTRÓLISIS



Electrólisis: Es el proceso en el cual la energía eléctrica se usa para inducir una reacción química **no espontánea**.



Oxidación

Reducción



ELECTRÓLISIS DE NaCl FUNDIDO



Electrólisis del NaCl fundido



Los **electrones** se desplazan desde **ánodo** a **cátodo**.

$E^0_c < E^0_a \rightarrow E^0_c - E^0_a < 0$ reacción no espontánea.

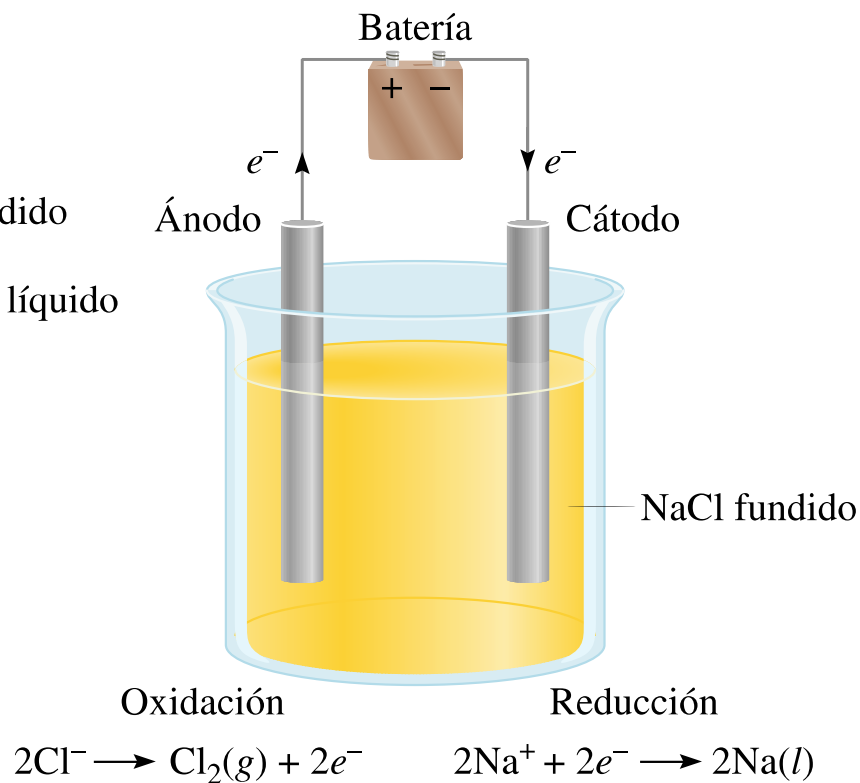
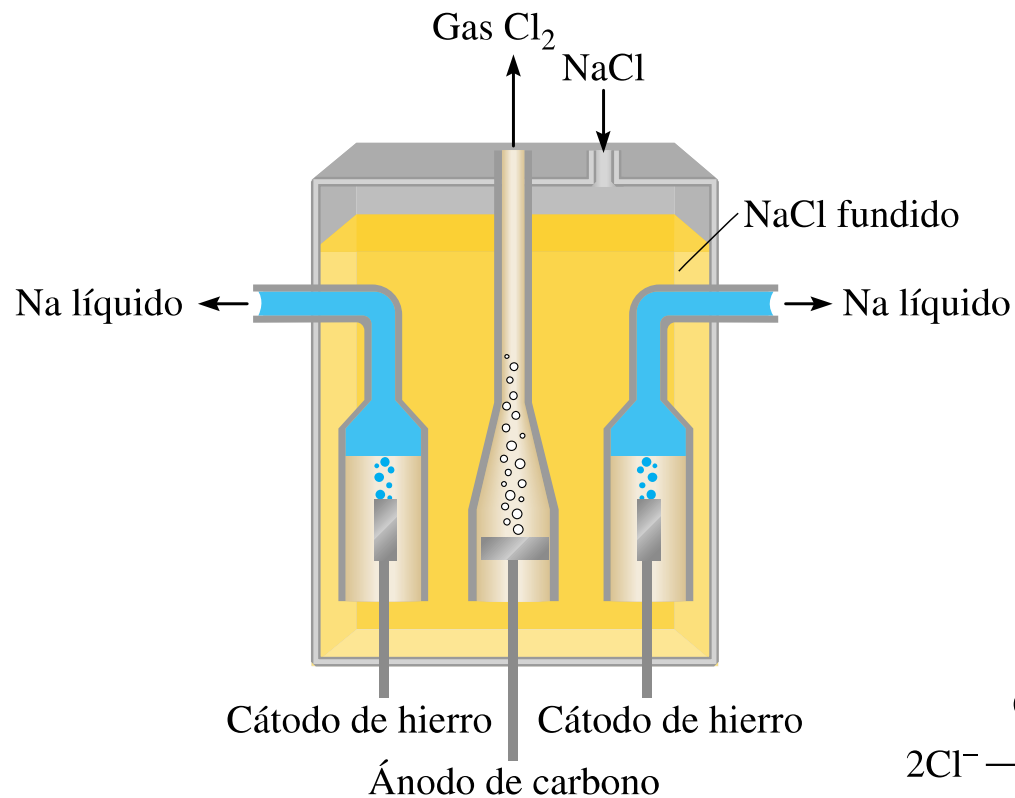
$$E^0_c = (-) \quad E^0_a = (+)$$



ELECTRÓLISIS DE NaCl FUNDIDO

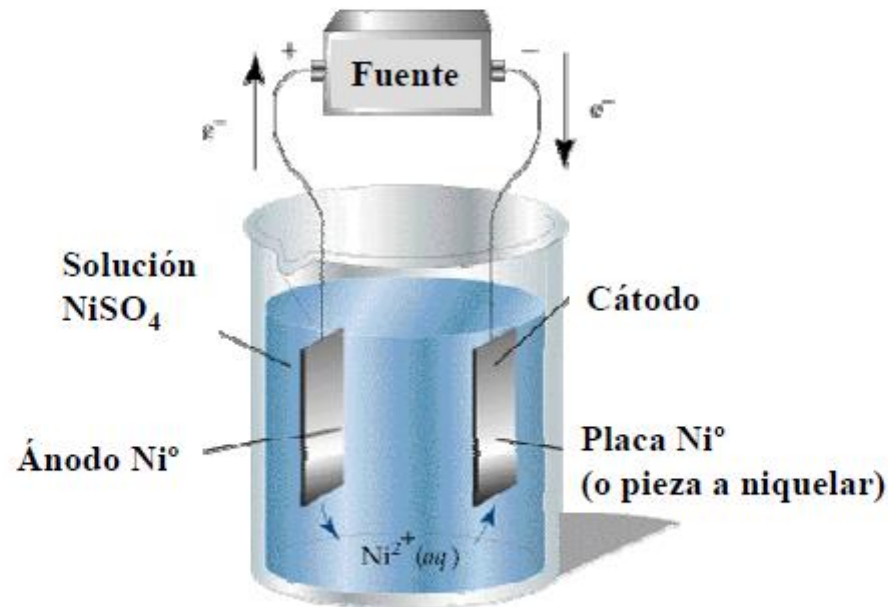


Obtención de metales activos mediante electrólisis de sólidos fundidos



POSIBLES USOS DE CELDAS ELECTROLÍTICAS

- Obtención de metales activos a partir de sales fundidas.
- Refinación electrolítica de metales : Al^0 , Cu^0 , Ni^0 , etc.
- Plateado o niquelado electrolítico.





ELECTRÓLISIS DEL AGUA



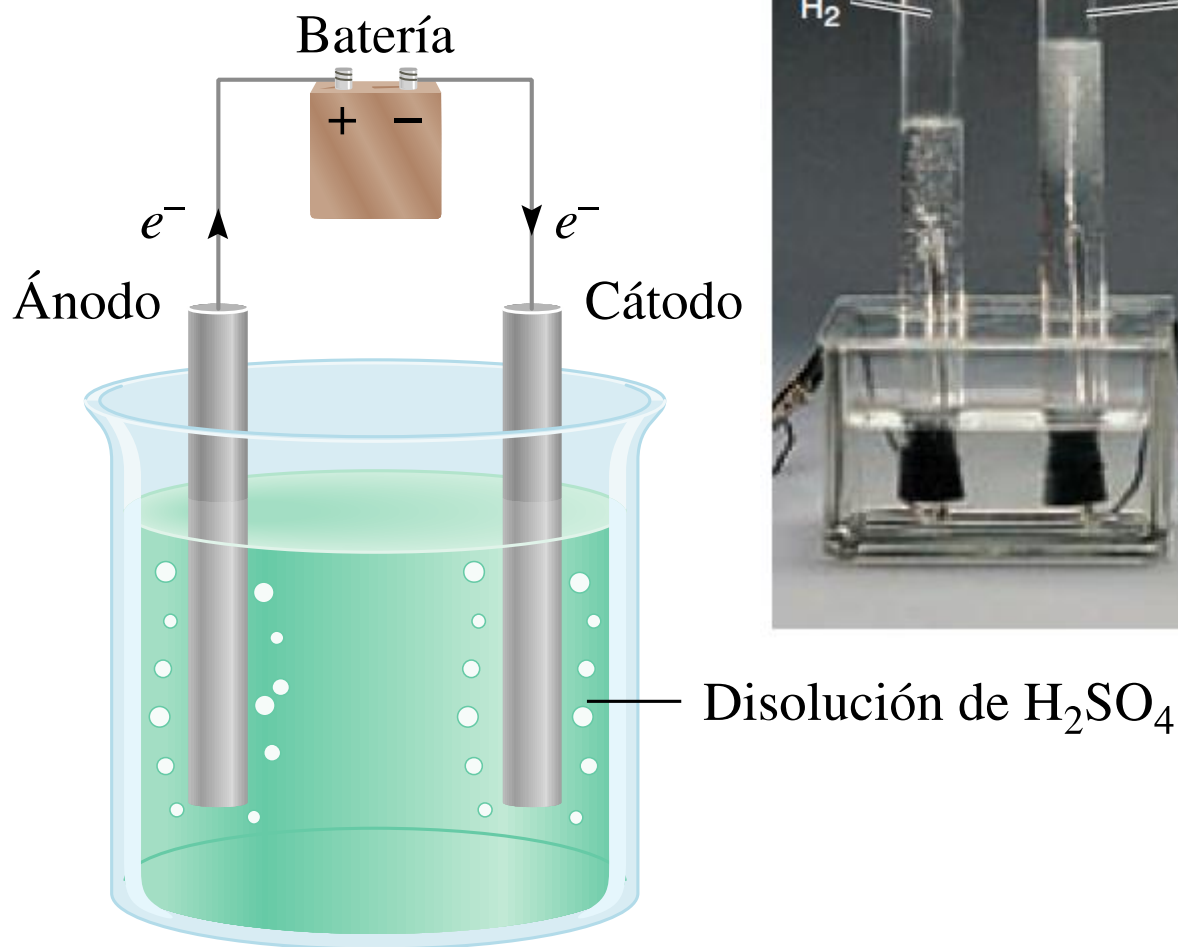
REACCIÓN GLOBAL



$$E^\circ = -1.23 \text{ V}$$

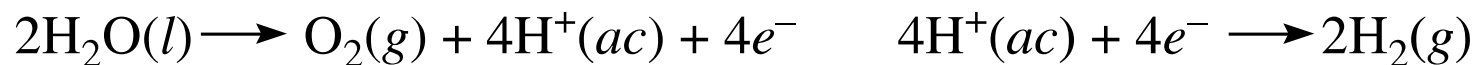


ELECTRÓLISIS DEL AGUA



Oxidación

Reducción





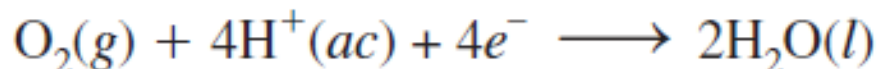
ELECTRÓLISIS DE NaCl en Agua



ÁNODO



$$E^\circ = 1.36 \text{ V}$$



$$E^\circ = 1.23 \text{ V}$$

NO se produce oxígeno gaseoso por el **sobre-voltaje**

sobre-voltaje: Diferencia entre el potencial del electrodo y el voltaje real necesario para la electrólisis, en el caso para el O_2 el sobre-voltaje es muy elevado por lo que en el ánodo se forma **Cl_2**



ELECTRÓLISIS DE NaCl en Agua



CÁTODO

- 3) $2\text{H}^+(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$ $E^\circ = 0.00 \text{ V}$
- 4) $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$ $E^\circ = -0.83 \text{ V}$
- 5) $\text{Na}^+(\text{ac}) + e^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$ $E^\circ = -2.71 \text{ V}$

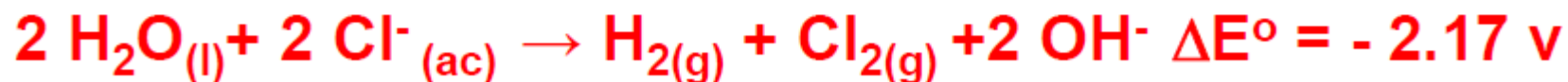
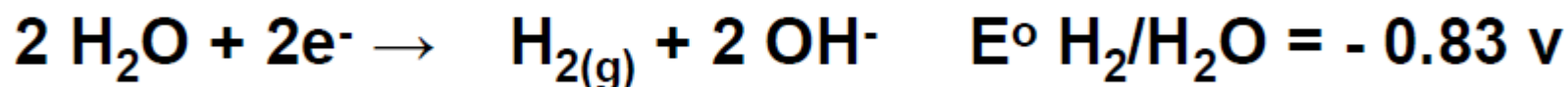
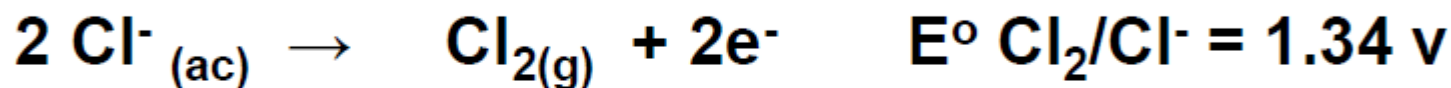
NaCl Tiene un pH = **7** y la concentración de **H⁺ = 1x10⁻⁷ mol/L**
concentración muy baja para utilizar la ecuación 3)



ELECTRÓLISIS DE NaCl en Agua



ELECTRÓLISIS DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE NaCl



Se obtienen 3 productos importantes $\text{H}_{2(\text{g})}$, $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ y $\text{NaOH}(\text{ac})$



Ley de Faraday



1. La masa de un elemento transformada en una electrólisis es independiente de la composición química del electrolito, siempre que el estado de oxidación del elemento sea el mismo (ej: CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$).
2. Las masas de distintos elementos transformadas en un mismo circuito electrolítico son directamente proporcionales a sus pesos equivalentes químicos.
3. La masa de un elemento depositado o disuelto en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que circuló en la celda.

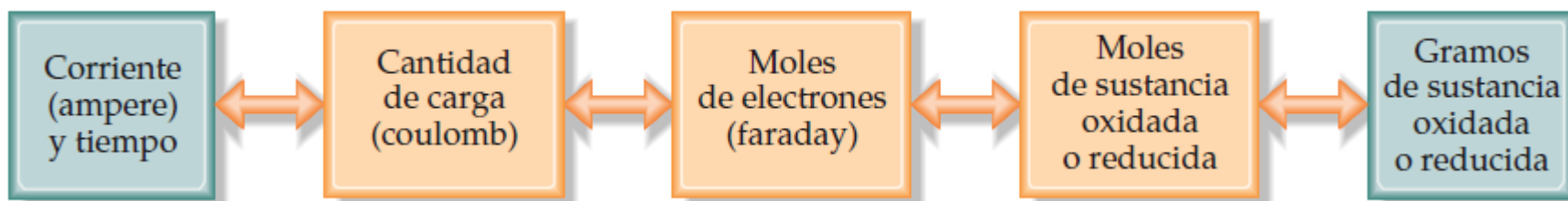


Ley de Faraday



$$1 F = 96\,500 \text{ C/mol } e^{-}$$

Couloms = ampere x segundo

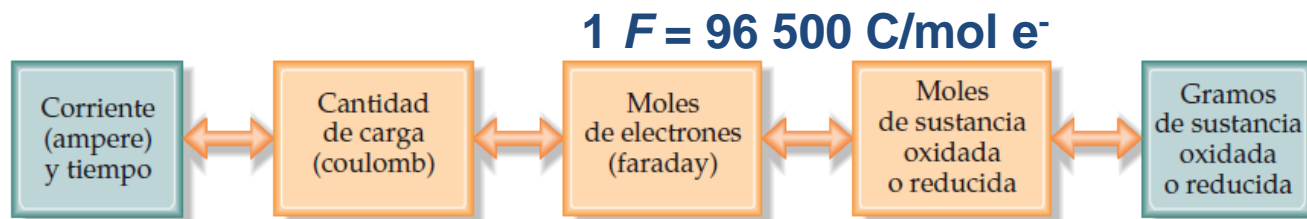




Ley de Faraday



Calcule cuantos gramos de aluminio produce en 1.00 hora la electrolisis del AlCl_3 fundido si la corriente eléctrica es de 10.0 A (Al 27 g/mol)



Coulombs = ampere x segundo



Ley de Faraday



La media reacción de formación de magnesio metálico por electrólisis de MgCl_2 fundido es $\text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^{-1} \rightarrow \text{Mg}^{\circ}$, Calcule la masa que se forma por el paso de una corriente de 60.0 A durante un periodo de 4.00×10^3 s.



Ley de Faraday



Cuantos segundos se necesitarán para producir 50.0 g de Mg a partir de MgCl_2 si la corriente es de 100.0 A



PILAS



APLICACIONES DE LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS

PILAS COMERCIALES

Pila: Fuente de energía portátil

Batería: Arreglo de pilas conectadas en serie

- **Pila Seca**
- **Acumulador de Plomo**
- **Celda de combustible**

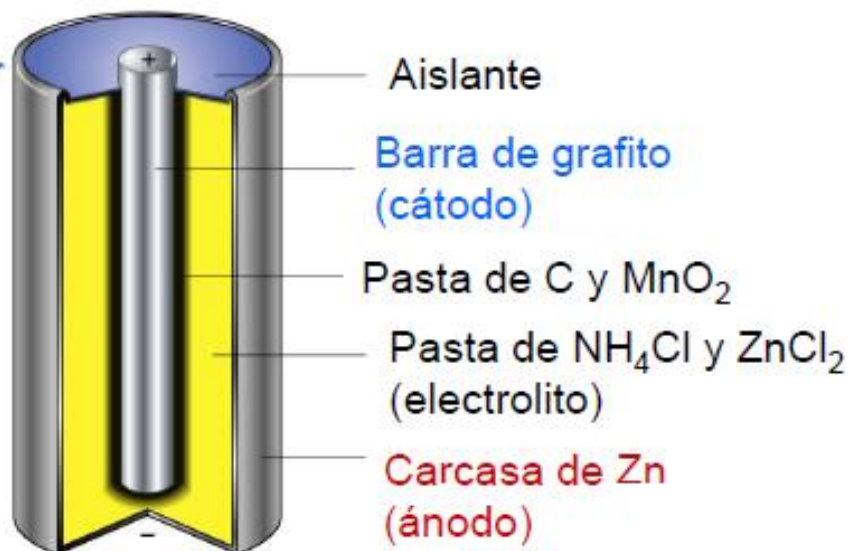
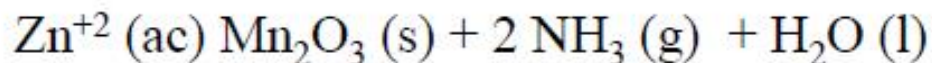
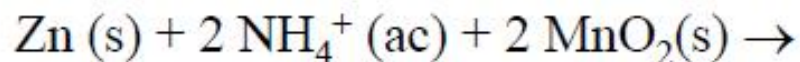
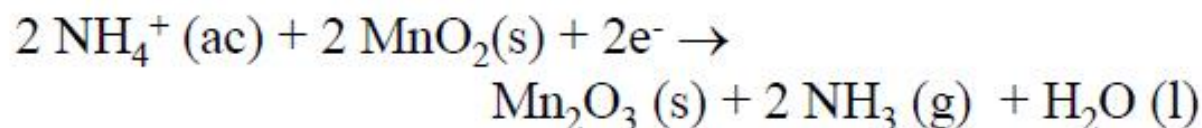
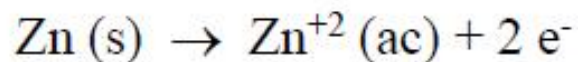


PILAS



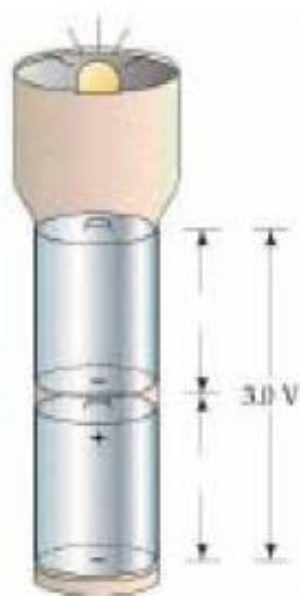
Pila seca

$$E = 1,5 \text{ V}$$





PILAS



Usos: artefactos comunes del hogar (linternas, radios, juguetes)

👍 **Ventaja:** baratas, seguras, disponibles en varios tamaños

👎 **Desventaja:** cuando el drenaje de corriente es grande, el $\text{NH}_{3(g)}$ acumulado provoca una caída de voltaje y una vida útil corta.



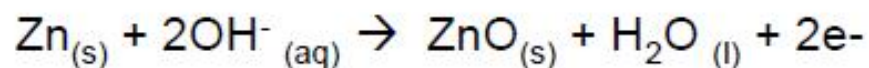
PILAS



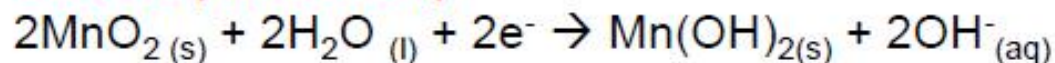
Pilas alcalinas:

Electrolito: NaOH

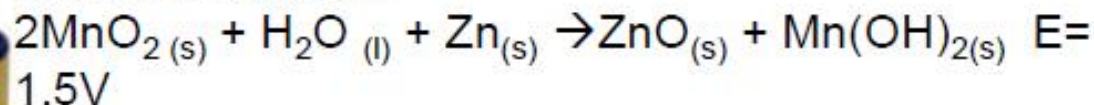
Ánodo (oxidación)



Cátodo (reducción)



Reacción global:



👍 **Ventaja:** mayor vida útil que las pilas comunes

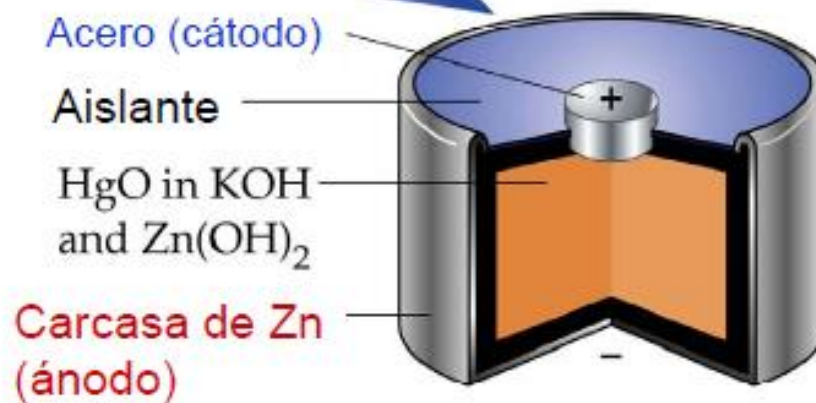
👎 **Desventaja:** más caras que las pilas comunes



PILAS



Pila de mercurio y pila de plata



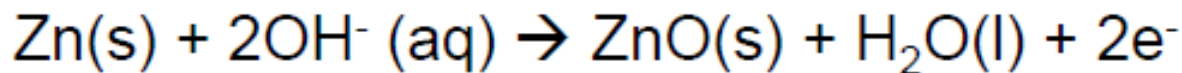


PILAS

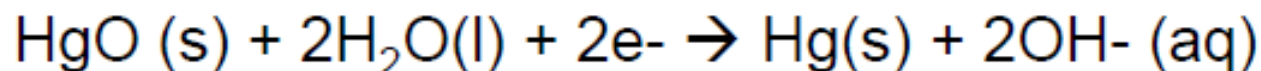


$$E = 1.6 \text{ V}$$

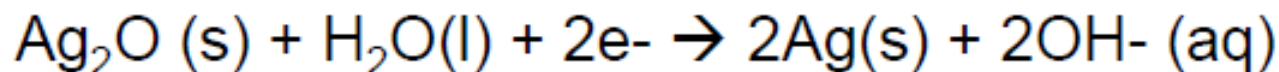
Anodo:



Catodo (Hg):



Catodo (Ag):



👍 **Ventajas:** pequeñas, potencial alto, la plata no es tóxica

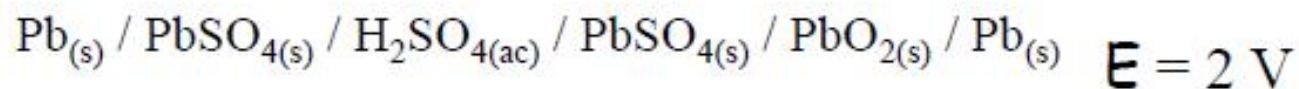
👎 **Desventajas:** el mercurio es tóxico, la plata es cara.



PILAS

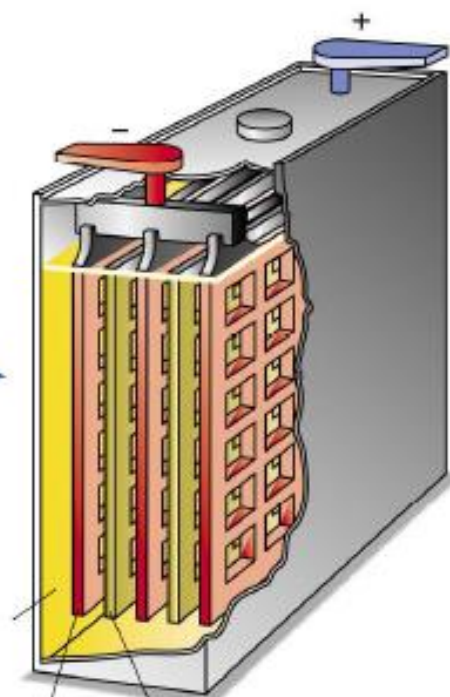


Acumulador de plomo



H_2SO_4
(electrolito)

Malla de plomo
(ánodo)



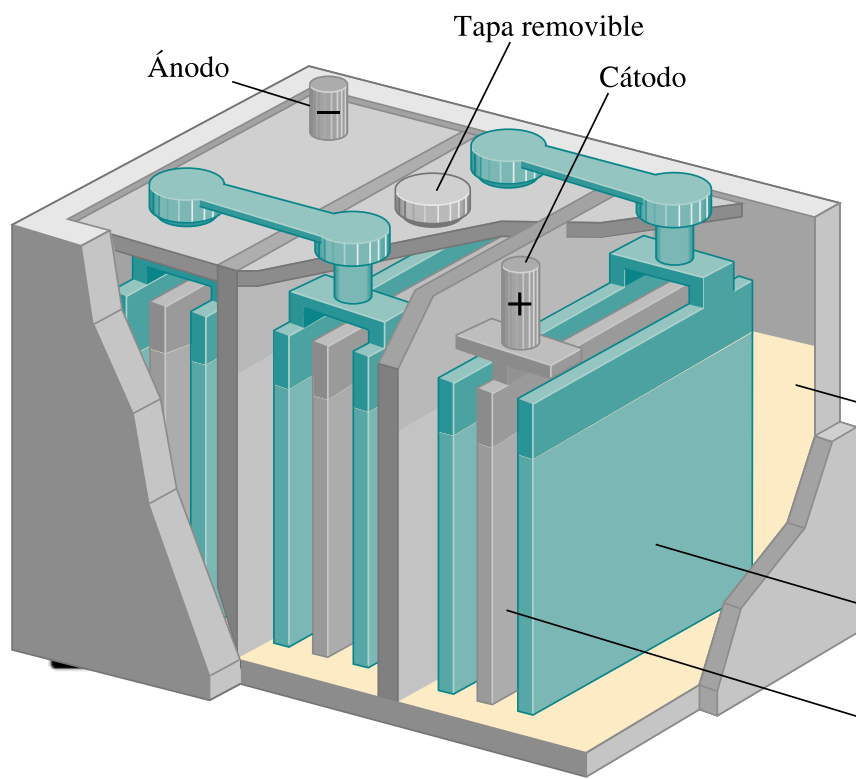
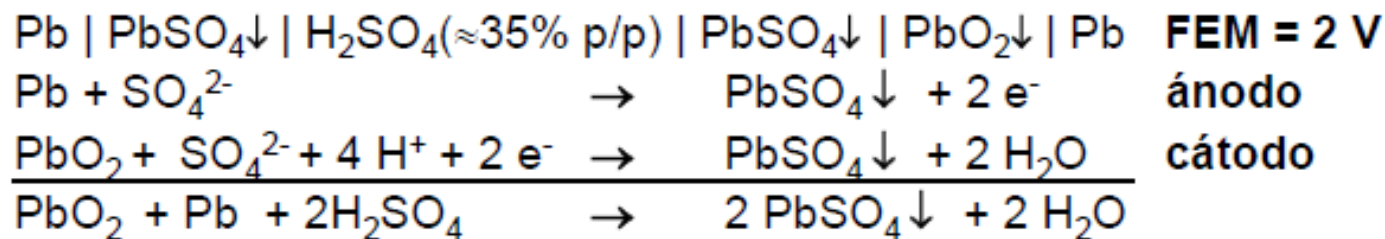
Malla de plomo
con PbO_2
(cátodo)



PILAS



Acumulador de plomo 100 años, es la tecnología más antigua del automóvil)



Electrólito de H_2SO_4

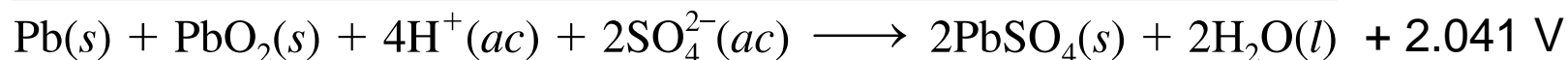
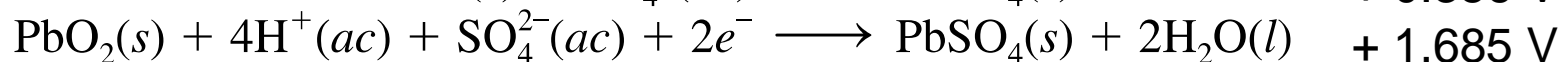
$\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \delta = 1,2-1,3 \text{ gr/ml}$: Por lo tanto puede medirse el estado del acumulador usando un densímetro.

Placas negativas (emparrillado de plomo relleno con plomo esponjoso)

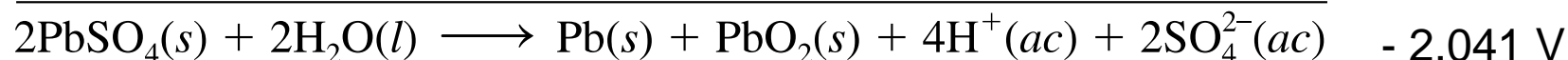
Placas positivas (emparrillado de plomo relleno con PbO_2)



PILAS

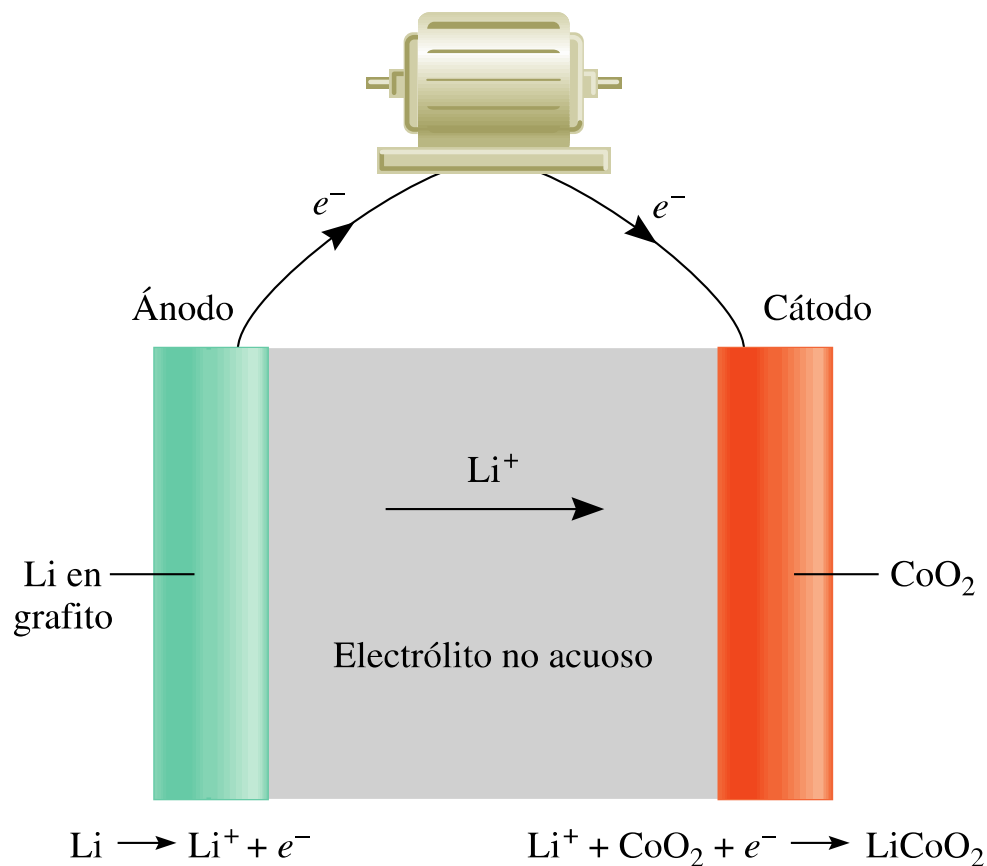
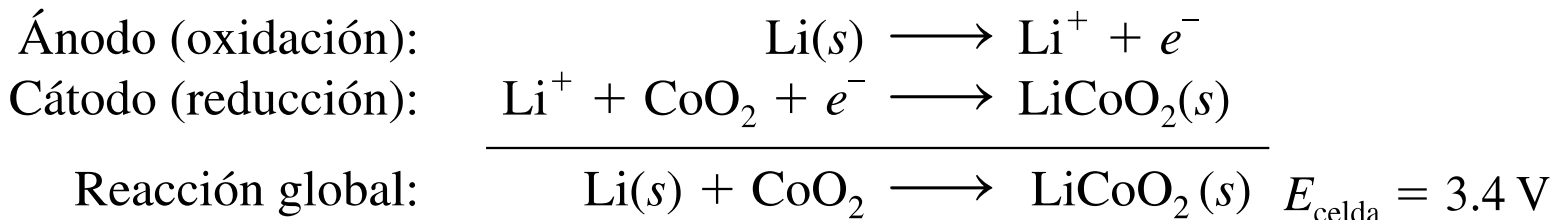


- Los electrodos están separados entre sí por espaciadores de fibra de vidrio o madera, para evitar que se toque directamente.
- La batería de un auto está formada por seis de estas celdas conectadas en serie (12 V).





BATERÍA DE IÓN LITIO





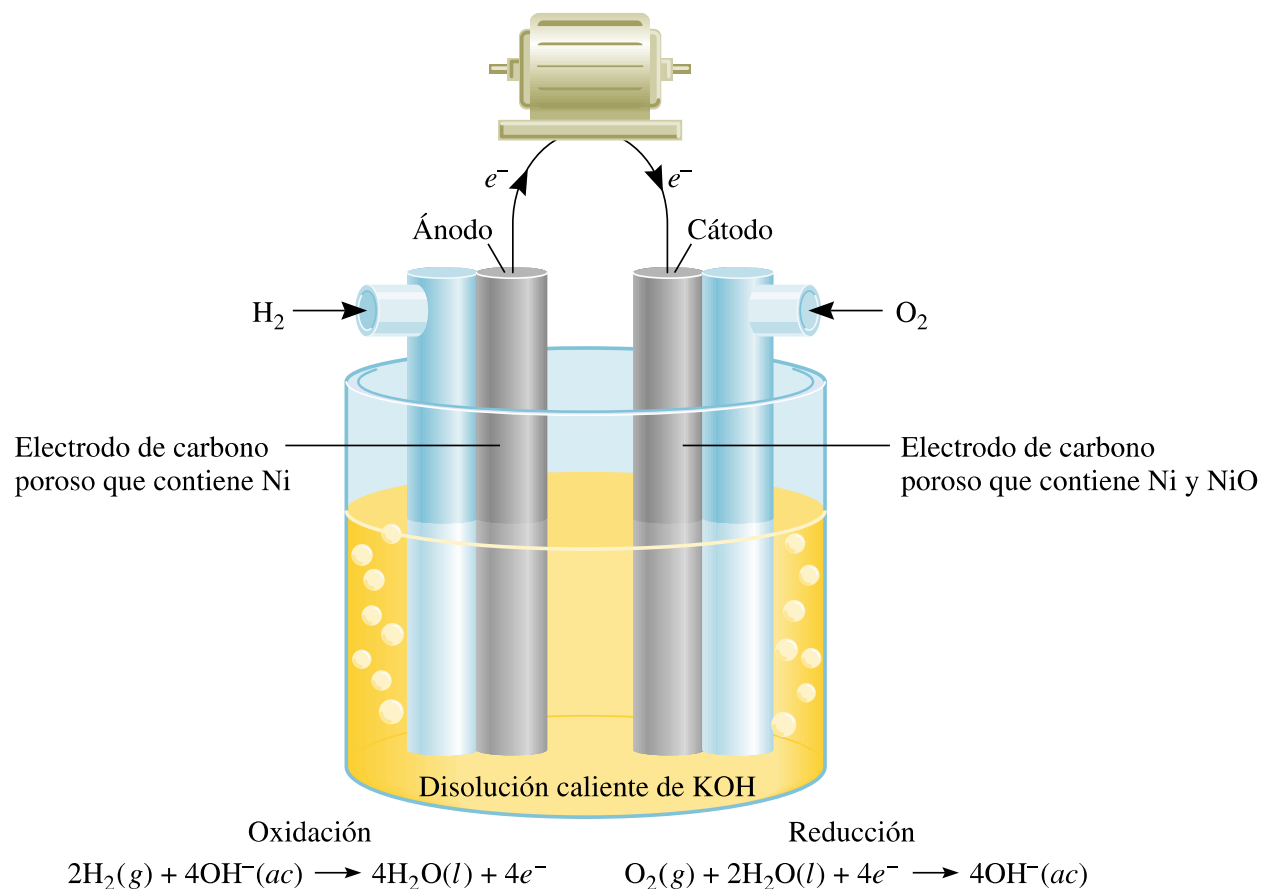
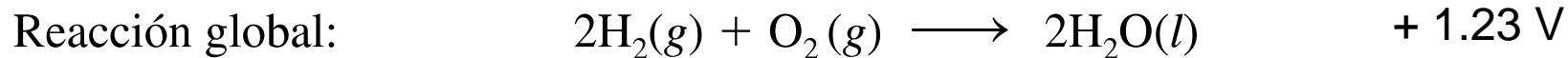
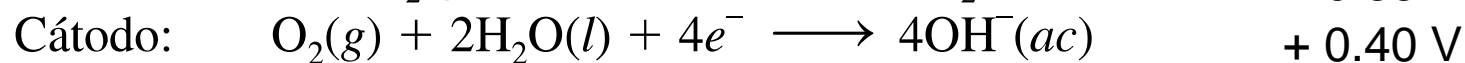
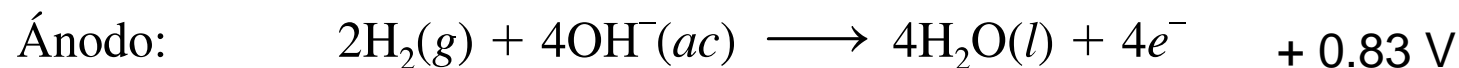
BATERÍA DE IÓN LITIO



- El Litio tiene el potencial estándar de reducción mas negativo.
- Al ser un material ligero solo se necesitan 6.9 g de litio para generar un mol de electrones.
- Las baterías de litio se pueden recargar virtualmente cientos de veces sin deteriorarse.
- Por todo esto se utilizan en diversos aparatos electrónicos de alta demanda.



CELDAS DE COMBUSTIBLE





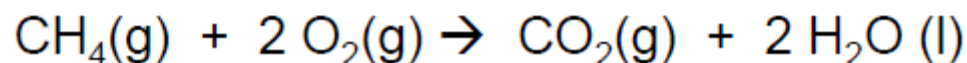
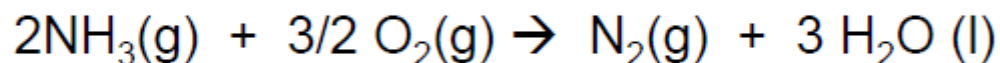
PILAS



👍😊 **Ventajas:** limpia; no produce contaminantes. Son eficientes: convierten el 75% de la energía de enlace del combustible en electricidad.

😞👎 **Desventaja:** no almacena energía, sino que opera con un flujo continuo de reactivos; los materiales de los electrodos tienen una vida útil corta y son caros

Otras reacciones en celdas combustible:





CORROSIÓN



CORROSIÓN

¡No todas las reacciones redox espontáneas son beneficiosas!





CORROSIÓN

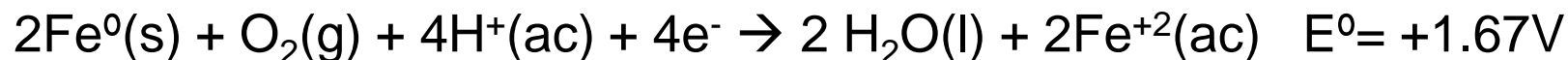




CORROSIÓN



Corrosión: Deterioro de metales por un proceso electroquímico

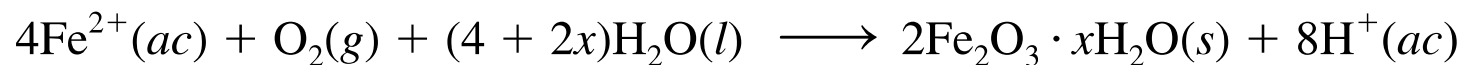
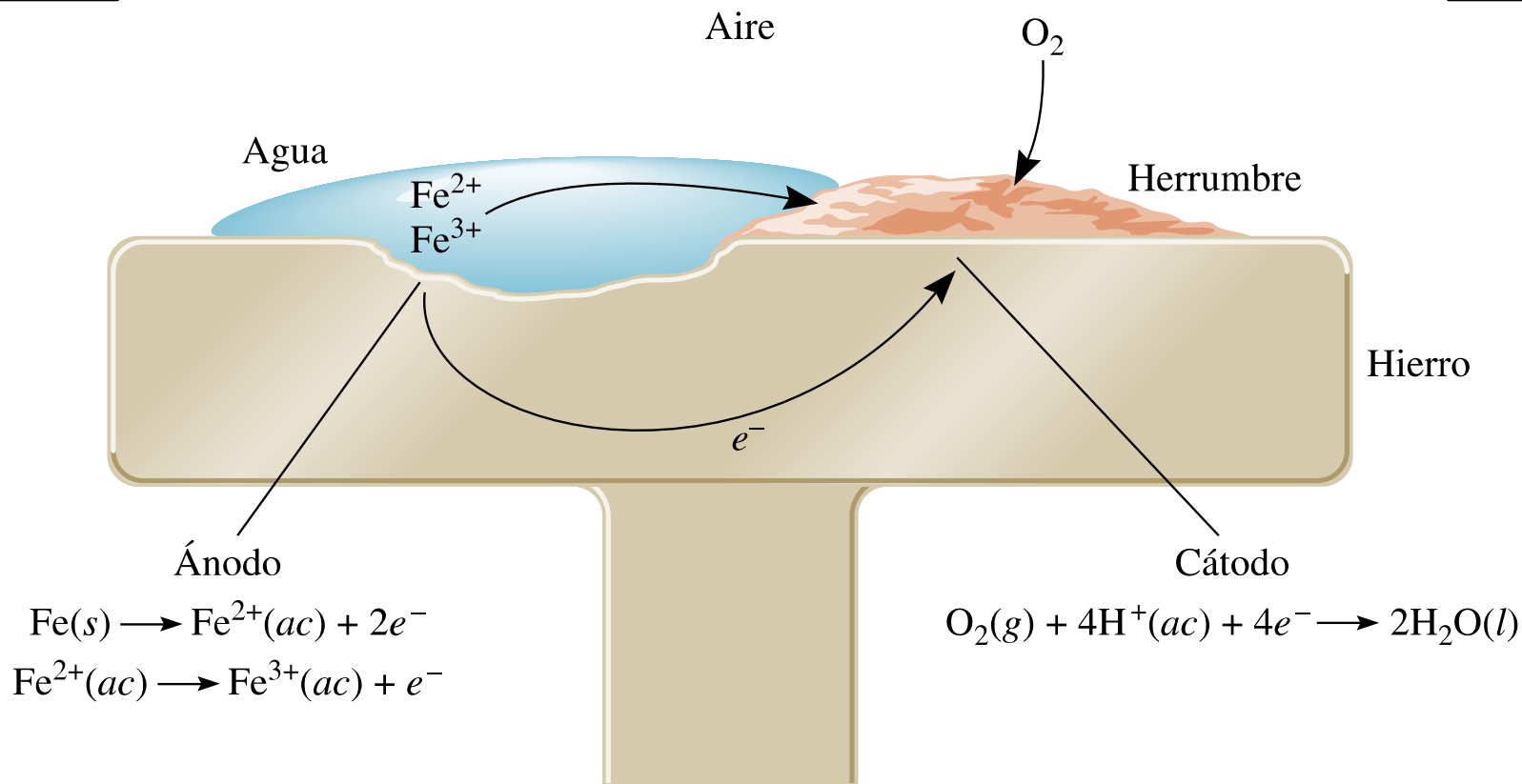


Los H^+ provienen de la formación del H_2CO_3 por la interacción entre el CO_2 y el agua.





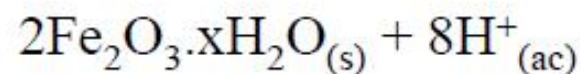
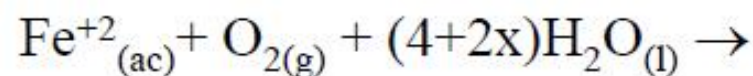
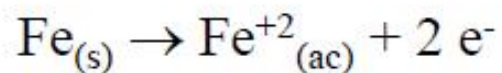
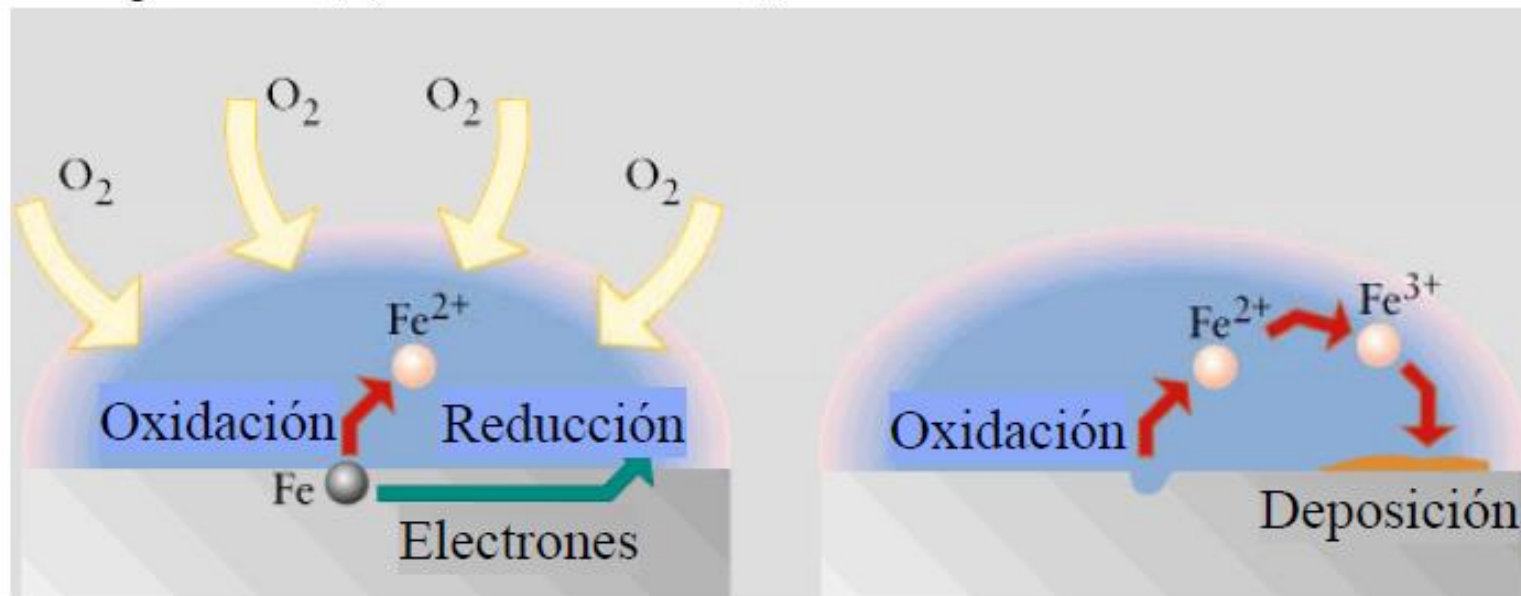
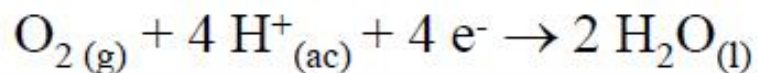
CORROSIÓN



El Fe²⁺ se sigue oxidando por la presencia de oxígeno y agua se forma la **herrumbre (Fe₂O₃ • xH₂O)**



CORROSIÓN



El hierro no sufre corrosión en aire seco y/o agua libre de oxígeno. Se corroe más rápidamente en soluciones iónicas y a bajos pH.



PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN



- **PINTURAS**
- **PASIVACIÓN**
- **ÁNODOS DE SACRIFICIO**
- **RECUBRIMIENTOS METÁLICOS**
 - **HOJALATA**
 - **HIERRO GALVANIZADO**



PINTURAS



Pinturas





PASIVACIÓN



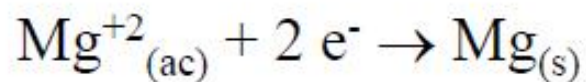
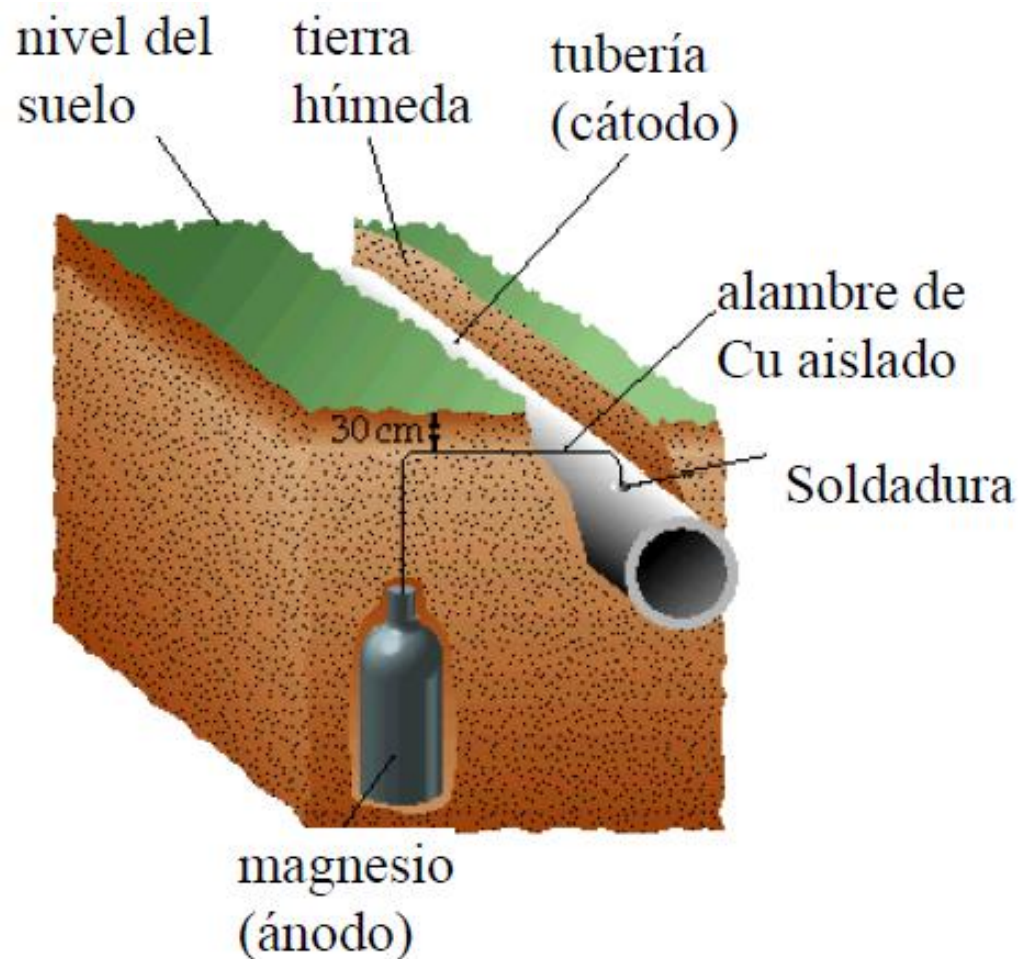
Pasivación

Recubrimiento de una película por un material (frecuentemente metálico) que impide la reacción electroquímica de corrosión del material interno.

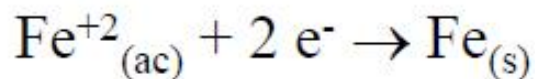




ÁNODOS DE SACRIFICIO



$$E^{\circ} = -2,37 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = -0,44 \text{ V}$$



ÁNODOS DE SACRIFICIO

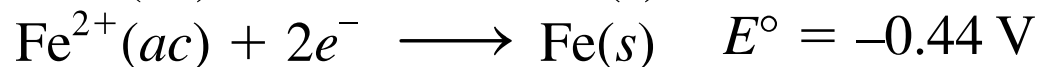
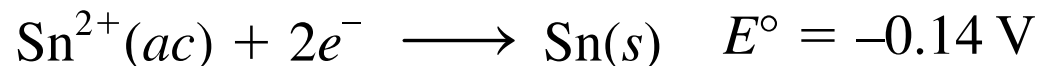




RECUBRIMIENTOS METÁLICOS



Hojalata: El hierro esta recubierto de estaño. El estaño se recubre rápidamente con una película de oxido. Esta protección dura mientras la lámina no presente raspaduras. Si hay raspaduras ocurre inmediatamente la corrosión del hierro por sus diferencias en los potenciales.



Hierro Galvanizado: Es mas duradero. El hierro galvanizado esta recubierto de cinc. El Cinc se recubre rápidamente al reaccionar con O_2 y CO_2 de la atmósfera, evitando una corrosión posterior. Si hay raspaduras el cinc es el que se corroe primero, impidiendo la corrosión del hierro. El cinc cubre la raspadura evitando que la corrosión continúe.

