

# **CB041 Química y Electroquímica**

---

Departamento de Química

## **Electroquímica II**

Autora: María Andrea Ureña



# **Contenidos de la presentación:**

- Tipos de conductores eléctricos
- Celdas electroquímicas
- Elementos constitutivos de una celda galvánica o pila
- Fuerza electromotriz o fem de una celda
- Potenciales estándar de reducción, electrodo de referencia
- Ecuación de Nernst



## CONDUCTORES ELECTRICOS

Existen dos tipos de conductores eléctricos:

1. **Conductores de 1º especie (electrónicos):** son materiales que conducen la electricidad a través del movimiento de electrones libres. Esto incluye a los **metales** (cobre, oro, plata, etc) y también al **grafito**.  
Estos sólo tienen portadores negativos que son los electrones.
2. **Conductores de 2º especie (electrolíticos o iónicos):** son materiales que conducen la electricidad a través del movimiento de iones (aniones y cationes), no de electrones. Esto incluye **soluciones de electrolitos, compuestos iónicos fundidos** y algunos **sólidos conductores iónicos**. En este caso hay portadores positivos (cationes) y portadores negativos (aniones). La transferencia de carga tiene lugar por migración iónica. Esta migración involucra no sólo una transferencia de electricidad sino también el transporte de materia de una parte a otra del conductor.

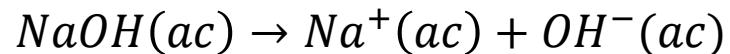
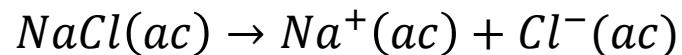


## SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Cuando una sustancia se disuelve en un solvente y se disocia en iones cargados (aniones y cationes), formando una solución capaz de conducir la electricidad, se la denomina **solución de electrolitos o electrolítica**.

Son soluciones de electrolitos:

**Soluciones acuosas de compuestos iónicos** (NaCl, KNO3, CuSO4, NaOH).



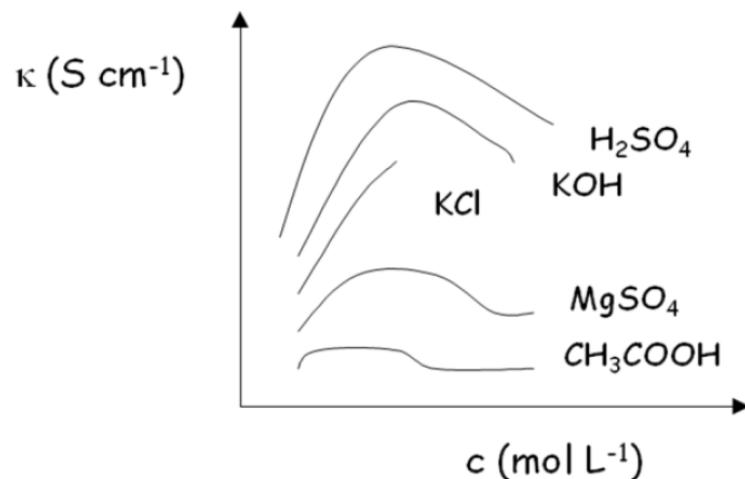
**Soluciones acuosas de algunos compuestos moleculares como los ácidos.**

Los ácidos también son electrolitos, aunque son compuestos moleculares (HCl, H2SO4, HNO3).      
$$\text{HCl}(ac) \rightarrow \text{H}^+(ac) + \text{Cl}^-(ac)$$

Las soluciones de electrolitos se clasifican en **electrolitos fuertes** y **electrolitos débiles** según si están totalmente disociados o si están parcialmente disociados.

La **conductividad de una solución de un electrolito** depende de que tipos de iones están presentes en la solución y de la concentración de estos iones.

- Si los iones son pequeños se mueven más rápido y conducen mejor la electricidad.
- Si comparamos dos soluciones de la misma concentración con iones de igual tamaño, el jón que posee más carga tiene mayor conductividad de corriente eléctrica.
- Si en una solución, la concentración de iones es alta, los iones chocan entre sí dificultando el transporte de cargas



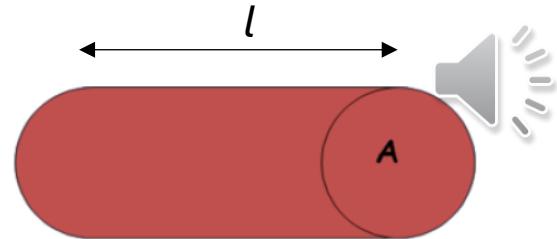
$$\kappa = 1/\rho$$

A. Ureña (FIUBA)

$\kappa = \text{conductividad}$

$\rho = \text{resistividad}$

$$R = \rho \frac{l}{A} \text{ resistencia}$$



# *Electroquímica*

***Estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química***

**Energía eléctrica**  **Energía química**

Estudio de las reacciones químicas espontáneas que producen efectos eléctricos y de los fenómenos químicos causados por la acción de las corrientes o voltajes

**Procesos electroquímicos** → **Reacciones redox**



Para aprovechar la fuerza impulsora de una reacción química espontánea y generar electricidad, o producir una reacción química no espontánea aplicando electricidad se construyen **dispositivos llamados:**



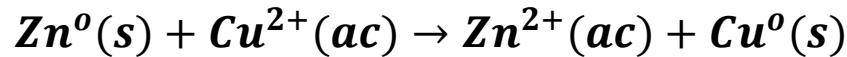
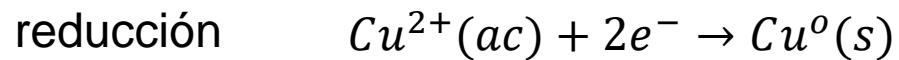
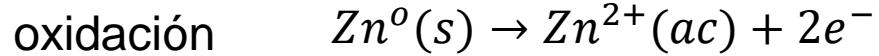
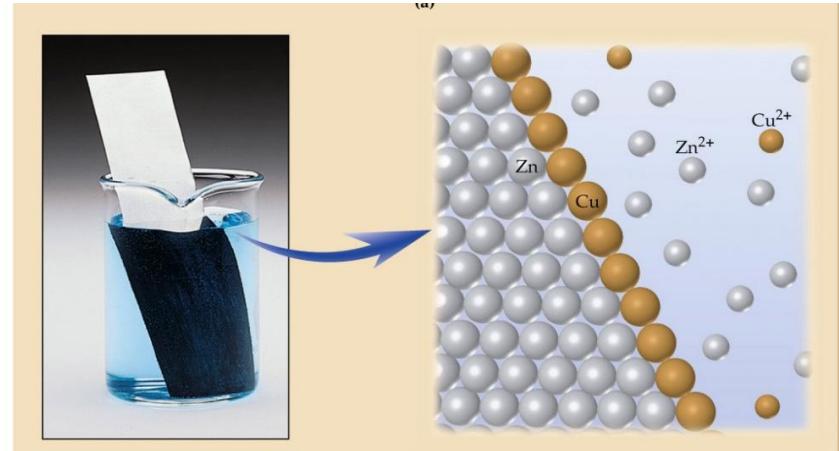
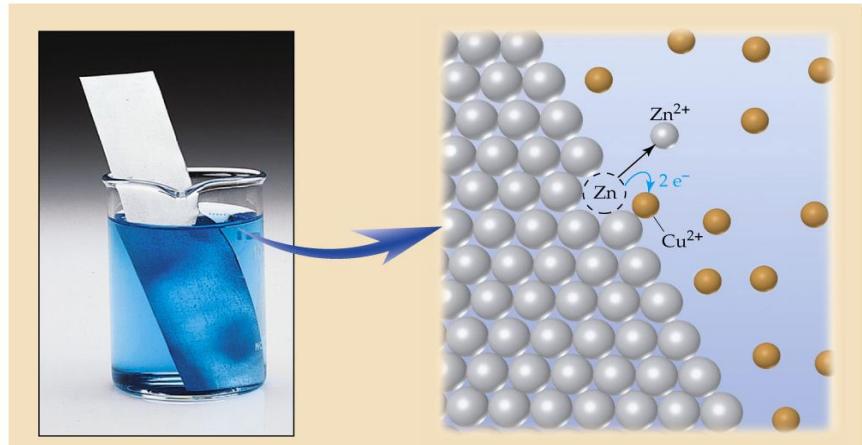
- Genera electricidad a partir una reacción química **redox espontánea ( $\Delta G < 0$ )**.
- Separo físicamente la oxidación de la reducción utilizando generalmente dos compartimentos o hemiceldas (ANODICA Y CATODICA)
- Usos: pilas y baterías



- Usa electricidad externa para forzar una reacción química **redox no espontánea ( $\Delta G > 0$ )**.
- Se realiza el proceso en un único compartimento llamado CUBA ELECTROLÍTICA
- Usos: síntesis de compuestos, recubrimientos metálicos, protección contra la corrosión.

# Pilas o celdas galvánicas

Consideremos la reacción redox espontánea entre el zinc metálico y los iones cobre (II) provenientes del  $\text{CuSO}_4$  (ac):



Los electrones se transfieren y la variación de energía libre de la reacción se aproxima a cero a medida que la reacción se approxima al equilibrio. Sin embargo, los electrones se transfieren, pero no se aprovecha para generar un trabajo eléctrico.

**¿Cómo puede utilizarse una reacción química redox espontánea para generar corriente eléctrica?**

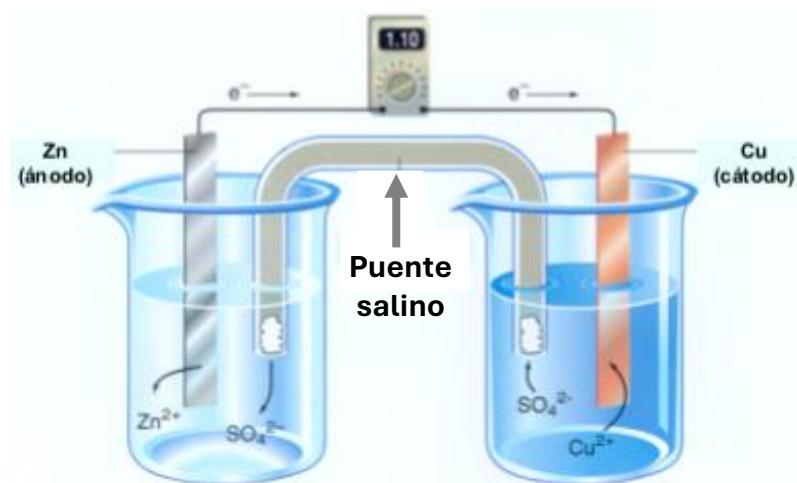
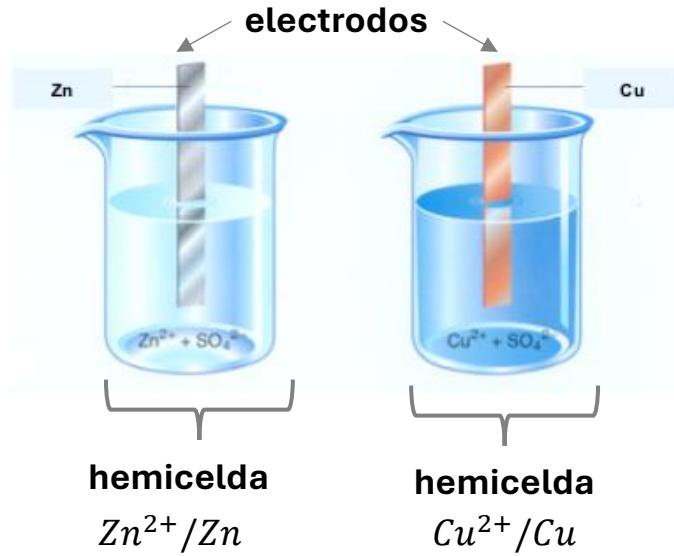
Si separamos los reactivos ( $Zn(s)$  y los iones  $Cu^{2+}$ ), pero proveemos de un camino mediante un conductor externo para que los electrones circulen del zinc metálico a los iones de cobre (II), los electrones ahora pueden generar un trabajo eléctrico a medida que pasan de la especie que se oxida a la especie que es reducida.

**La celda galvánica o voltaica o pila:** permite mantener separadas las sustancias interviniéntes en la reacción (es decir el agente oxidante separado del agente reductor) a fin de que la transferencia de electrones característica de toda reacción redox ocurra forzosamente por un cable conductor situado fuera del electrolito

**La celda galvánica o voltaica o pila** permite realizar las hemirreacciones separadamente, pero en forma simultánea



## Elementos que constituyen la pila:



**1 - Electrodos** (conductores electrónicos): hacen el contacto eléctrico con el contenido de la pila. Donde ocurre la oxidación es el **ánodo** y donde transcurre la reducción es el **cátodo**.

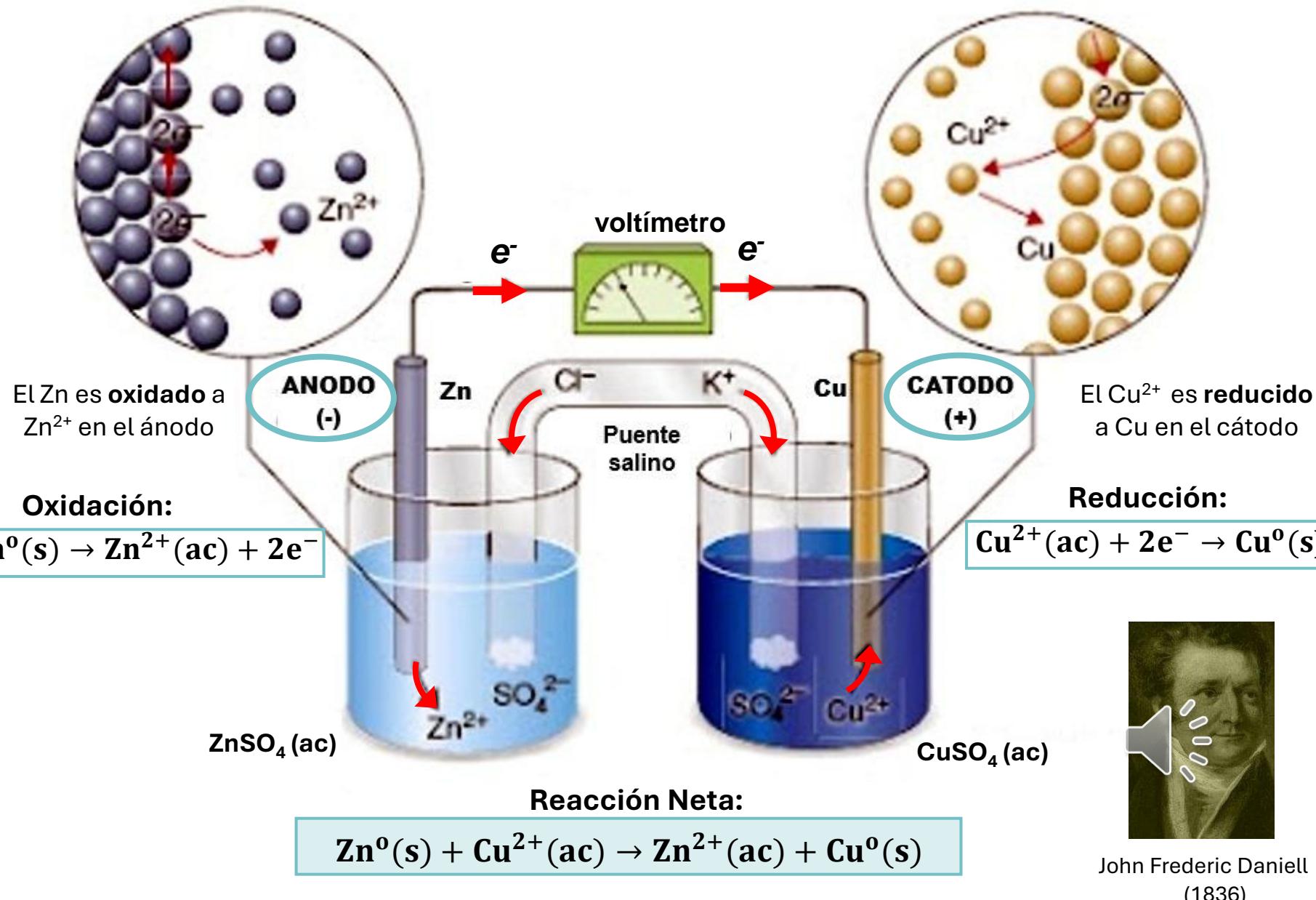
+

**2 - Dos compartimentos conteniendo un electrolito** que es el medio iónicamente conductor en el interior de la pila.

**hemicelda**

**3 - Puente salino o tabique poroso:** El puente salino contiene un electrolito inerte (que no interviene en las reacciones de las hemiceldas). Se usan sales de iones pequeños de gran movilidad y de poca diferencia de velocidad entre anión y catión para evitar una diferencia de potencial (KCl, KI). Permite el contacto eléctrico (iónico) entre las soluciones impidiendo el contacto directo entre los reactivos ( $Zn(s)$  y iones  $Cu^{2+}$ ) e impide la acumulación de cargas en las hemiceldas.

### PILA DE DANIELL



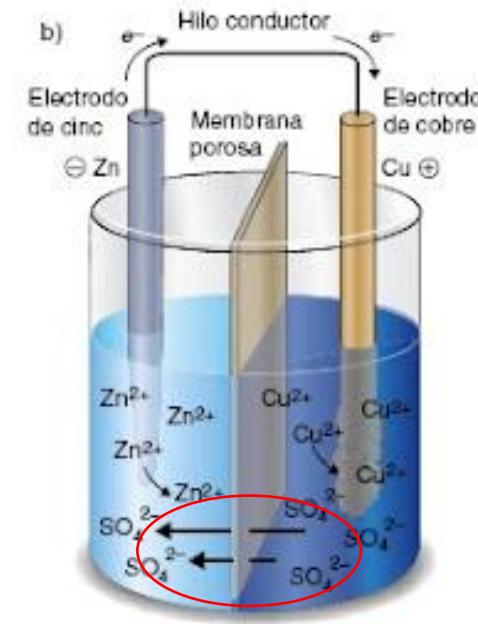
John Frederic Daniell  
(1836)

## Puente salino y tabique poroso



A medida que se produce iones  $\text{Zn}^{2+}$ , el puente salino aporta iones  $\text{Cl}^-$  para neutralizar el aumento de carga (+)

A medida que se consumen los iones  $\text{Cu}^{2+}$ , el puente salino aporta iones  $\text{K}^+$  para compensar la disminución de carga (+)

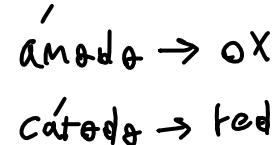


A través del tabique poroso, los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  pueden migrar del compartimiento catódico al anódico para compensar el aumento y consumo de cargas (+) respectivamente

**El puente salino y el tabique poroso** evitan la acumulación de cargas en las hemiceldas permitiendo que las hemirreacciones continúen.



**En una celda galvánica o pila:**



Ocurre una reacción **redox espontánea  $\Delta G < 0$**

La **reacción de oxidación siempre tiene lugar en el ánodo.**

La **reacción de reducción siempre tiene lugar en el cátodo.**

**Por convención:**

**El ánodo corresponde al polo negativo de la pila (-).**

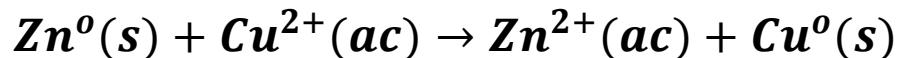
**El cátodo corresponde al polo positivo de la pila (+).**

**El puente salino o tabique poroso se utilizan para conectar iónicamente los dos compartimentos electrolíticos y completar el circuito eléctrico**

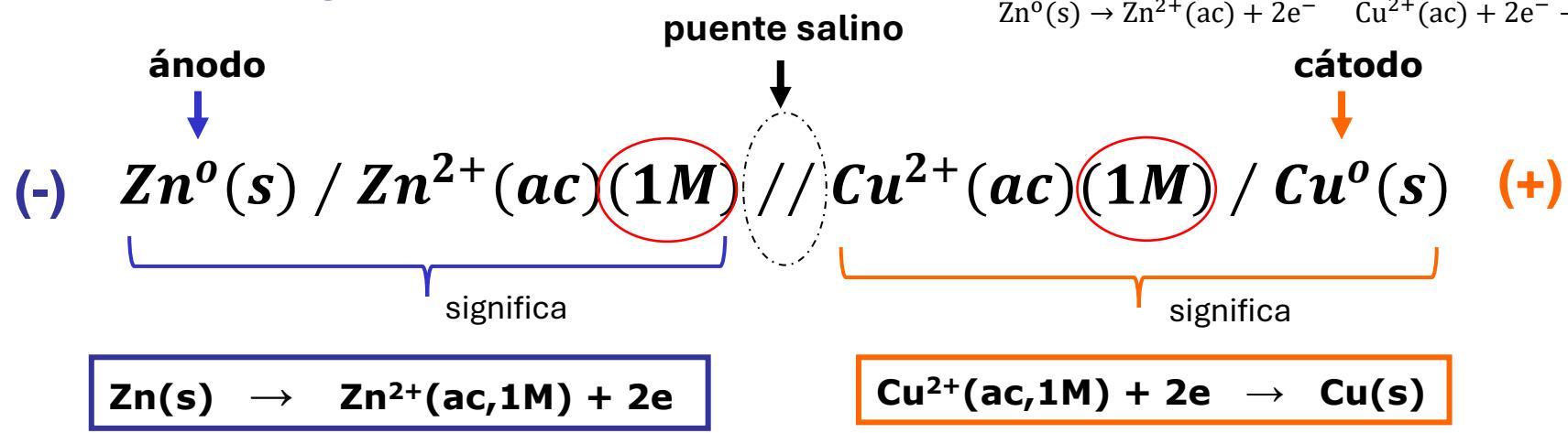


¿Sigue existiendo esta filosofía?  
• es todo una mentira

## Reacción Neta:



## Notación o diagrama de celda:



- Por convención, el ánodo se escribe primero a la izquierda y el cátodo en el extremo derecho.
  - Deben colocarse las concentraciones de los electrolitos

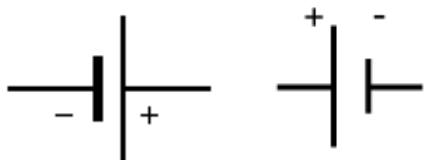
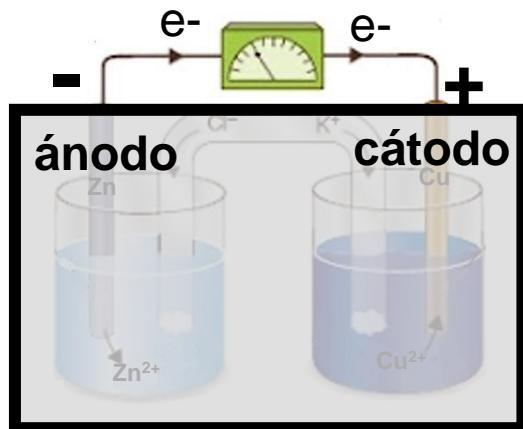
/ interfase (solido-solución ) o tabique poroso



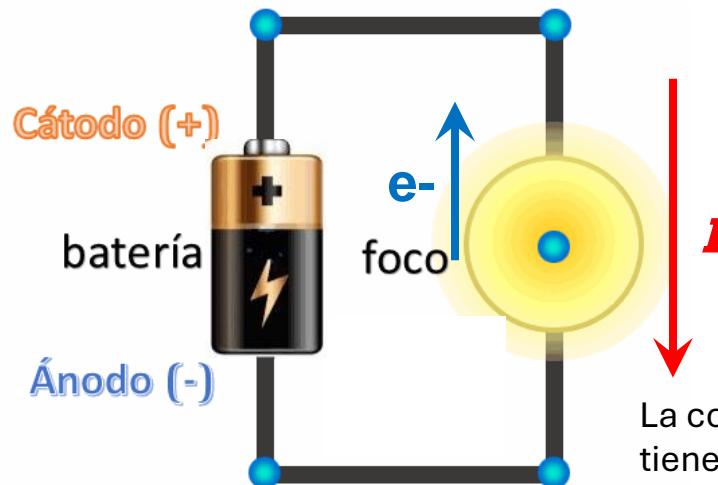
## Símbolos:

// puente salino (hay dos interfases cada extremo del tubo)

, separa a dos especies en la misma fase ( $\text{Fe}^{2+}$  ,  $\text{Fe}^{3+}$ )



Símbolos de una pila en un circuito eléctrico



La corriente eléctrica tiene sentido opuesto al flujo real de electrones por una convención histórica.

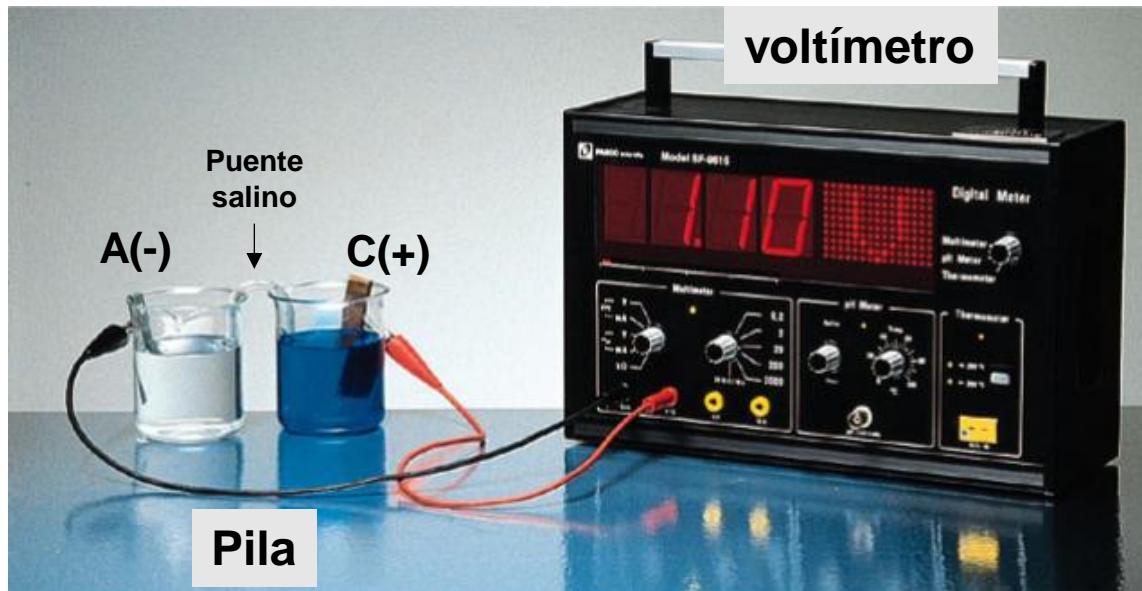


Sentido de la corriente

- ❖ Los electrones circulan de ánodo (-) a cátodo (+)
- ❖ La corriente circula de cátodo (-) a ánodo (+).

→ Esto quedó al revés

## Fem o FUERZA ELECTROMOTRIZ (E)



Cuando conectamos los bornes de una pila a un circuito externo, **los electrones** fluyen del ánodo al cátodo (la corriente en sentido opuesto) porque hay una **diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos producido por la pila.**

La **diferencia de potencial eléctrico** entre el ánodo y el cátodo se mide en forma experimental con un voltímetro, donde la lectura en volts es el voltaje de la celda.

## ¿Qué es la fem o fuerza electromotriz de una pila?

La **fuerza electromotriz o fem (E)** es una medida de la capacidad de una pila para generar una diferencia de potencial eléctrico entre sus terminales (electrodos) o en otras palabras es la capacidad para impulsar el flujo de corriente eléctrica a través de un circuito.

La **fem** es toda causa capaz de mantener una diferencia de potencial entre dos puntos de un circuito abierto o de producir una corriente eléctrica en un circuito cerrado.

**Fem es el trabajo por unidad de carga que puede realizar la pila**

La **fuerza electromotriz o fem (E)** de una pila se determina como la diferencia de potencial entre sus electrodos cuando no circula corriente. Se mide en Voltios (V)

**Unidades [V]:** . Decimos que entre dos puntos hay una diferencia de potencial de 1 volt cuando para trasladar de un punto a otro una carga de 1 coulomb se realiza un trabajo de 1 joule

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



- El valor de la **fem** es característico de la celda y depende de la **naturaleza de los electrodos** y de los iones en el **electrolito**, de sus **concentraciones** y de la **temperatura** a la cual opera la celda.
  
- La **fem** es una **propiedad intrínseca** de cada tipo de celda, pila o batería. Este valor es independiente del tamaño de los electrodos y de la pila.



## FEM O POTENCIAL DE CELDA:

Así como la reacción global de una celda puede considerarse como la suma de dos hemirreacciones (anódica y catódica), la fem medida en la celda puede ser tratada como la diferencia de los potenciales en los electrodos (potencial de reducción del cátodo menos potencial de reducción del ánodo)

La fem de la pila en condiciones estándar se calcula como:

$$fem = E_{celda}^o = E_{catodo}^o - E_{ánodo}^o$$

**Condiciones Estándar:**

Presión de gases: 1 bar

Concentración de soluciones: 1M

Temperatura: 25°C (generalmente)

**E<sup>o</sup>** = Potenciales de reducción en condiciones estándar

Se resta el E<sup>o</sup> de reducción del ánodo porque allí se produce la oxidación (si se utiliza el E<sup>o</sup> de oxidación del ánodo se debería sumar)



## POTENCIAL ESTANDAR DE ELECTRODO:

Es imposible medir el potencial de un solo electrodo pues para que el circuito se complete se requiere la presencia de los dos electrodos.

*Si arbitrariamente se asigna el valor de cero a un electrodo particular, y armamos una celda con este electrodo, lo podemos usar como referencia para determinar el potencial del otro electrodo.*

**Electrodo de referencia:** →

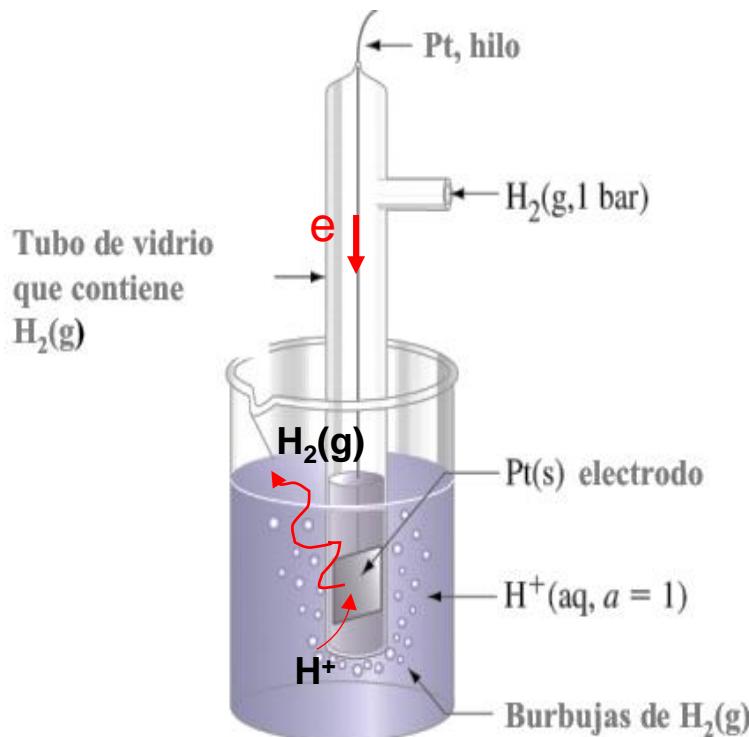
**Electrodo estandar o patrón de hidrogeno (EEH).**

Por convención **se le asigna el valor cero** de potencial de reducción de este electrodo



## Electrodo Est\'andar o patr\'on de Hidr\'ogeno (EEH)

Un electrodo de hidrógeno consiste en un alambre de platino sumergido en una solución de ácido clorhídrico (iones hidrógeno  $H^+$ ) en la que se hace burbujear gas hidrógeno ( $H_2$ ) a través de un capuchón de vidrio.



Reacción de reducción:



Se atribuye el **valor cero** al potencial de reducción cuando opera en condiciones patrón o est\'andar:

$T = 25^\circ\text{C}$  (generalmente)

$P_{H_2} = 1 \text{ bar}$

$[H^+] = 1 \text{ M}$

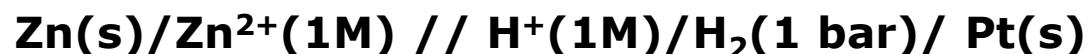
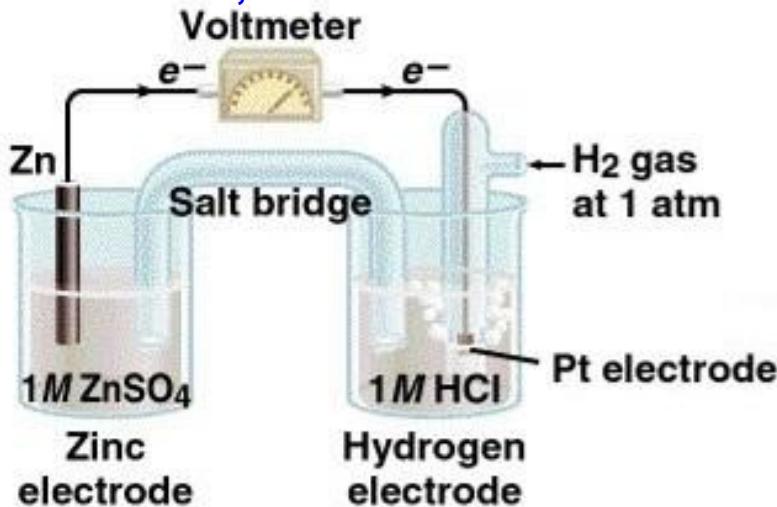
$$E_{H^+/H_2(g)}^{\circ} = 0 \text{ volt}$$

Notación simbólica :  $H^+ / H_2(g) / Pt.$



Para determinar el potencial est醍ndar de un electrodo se arma una pila con un electrodo EEH y el electrodo que queremos caracterizar en condiciones est醍ndar

T= 25°C 0,76 V



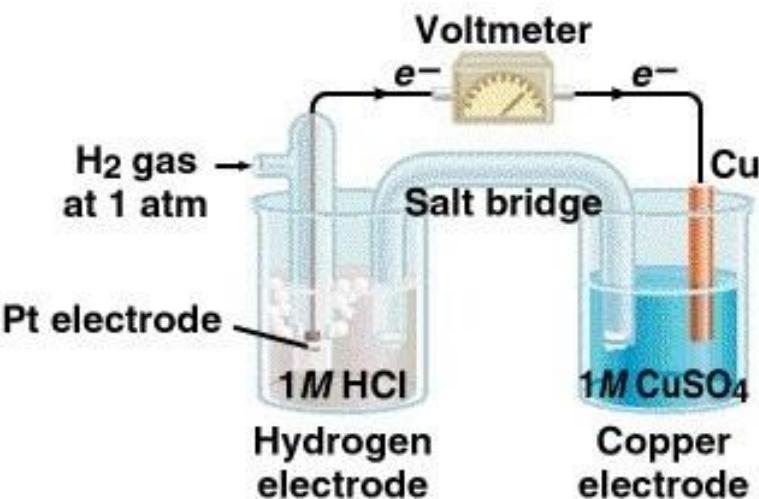
$$E^{\circ} \text{ celda} = E^{\circ} \text{ cátodo} - E^{\circ} \text{ ánodo}$$

$$E^{\circ} \text{ celda} = E^{\circ} \text{ H+}/\text{H}_2 - E^{\circ} \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn}$$

$$0.76\text{V} = 0\text{ V} - E^{\circ} \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn}$$

$$\rightarrow E^{\circ} \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0.76\text{V}$$



$T = 25^\circ\text{C}$  $0,34 \text{ V}$ 

$$E^\circ \text{ celda} = E^\circ \text{ c\'atodo} - E^\circ \text{ \'anodo}$$

$$E^\circ \text{ celda} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$0,34 \text{ V} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$$



De esta manera se construye una **tabla con los potenciales estándar de reducción en agua**, para distintos electrodos

### Potenciales de electrodo estándar de reducción en agua a 25° C

	Semireacción de reducción	$E^\circ(V)$	
<b>Agente oxidante fuerte</b>	$\text{F}_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{F}(aq)$	2.87	<b>Agente reductor débil</b>
	$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$	1.78	
	$\text{MnO}_4^-(aq) + 8 \text{H}^+(aq) + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4 \text{H}_2\text{O}(l)$	1.51	
	$\text{Cl}_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(aq)$	1.36	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14 \text{H}^+(aq) + 6 e^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(aq) + 7 \text{H}_2\text{O}(l)$	1.33	
	$\text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(aq) + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$	1.23	
	$\text{Br}_2(l) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Br}^-(aq)$	1.09	
	$\text{Ag}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s)$	0.80	
	$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	0.77	
	$\text{O}_2(g) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	0.70	
	$\text{I}_2(s) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{I}^-(aq)$	0.54	
	$\text{O}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) + 4 e^- \rightarrow 4 \text{OH}^-(aq)$	0.40	
	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$	0.34	
	$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2 e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	0.15	
	<b><math>2 \text{H}^+(aq) + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2(g)</math></b>	<b>0</b>	
	$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13	
	$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}(s)$	-0.26	
	$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40	
	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow \text{Fe}(s)$	-0.45	
	$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76	
	$2 \text{H}_2\text{O}(l) + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2 \text{OH}^-(aq)$	-0.83	
	$\text{Al}^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow \text{Al}(s)$	-1.66	
	$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37	
	$\text{Na}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Na}(s)$	-2.71	
	$\text{Li}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Li}(s)$	-3.04	

A. Ureña (FIUBA)

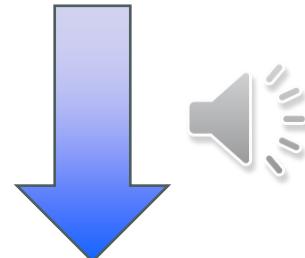
Agente oxidante débil

Mayor tendencia a  
ocurrir la reacción  
de **reducción**



Agente reductor fuerte

Mayor tendencia a  
ocurrir la reacción  
de **oxidación**  
(reacción inversa)



## ¿Cómo determinamos cuál especie se oxida y cuál se reduce en condiciones estándar?

### Utilizando la tabla de potenciales de reducción estándar

Cuando tenemos 2 pares redox, como regla general se aplica:

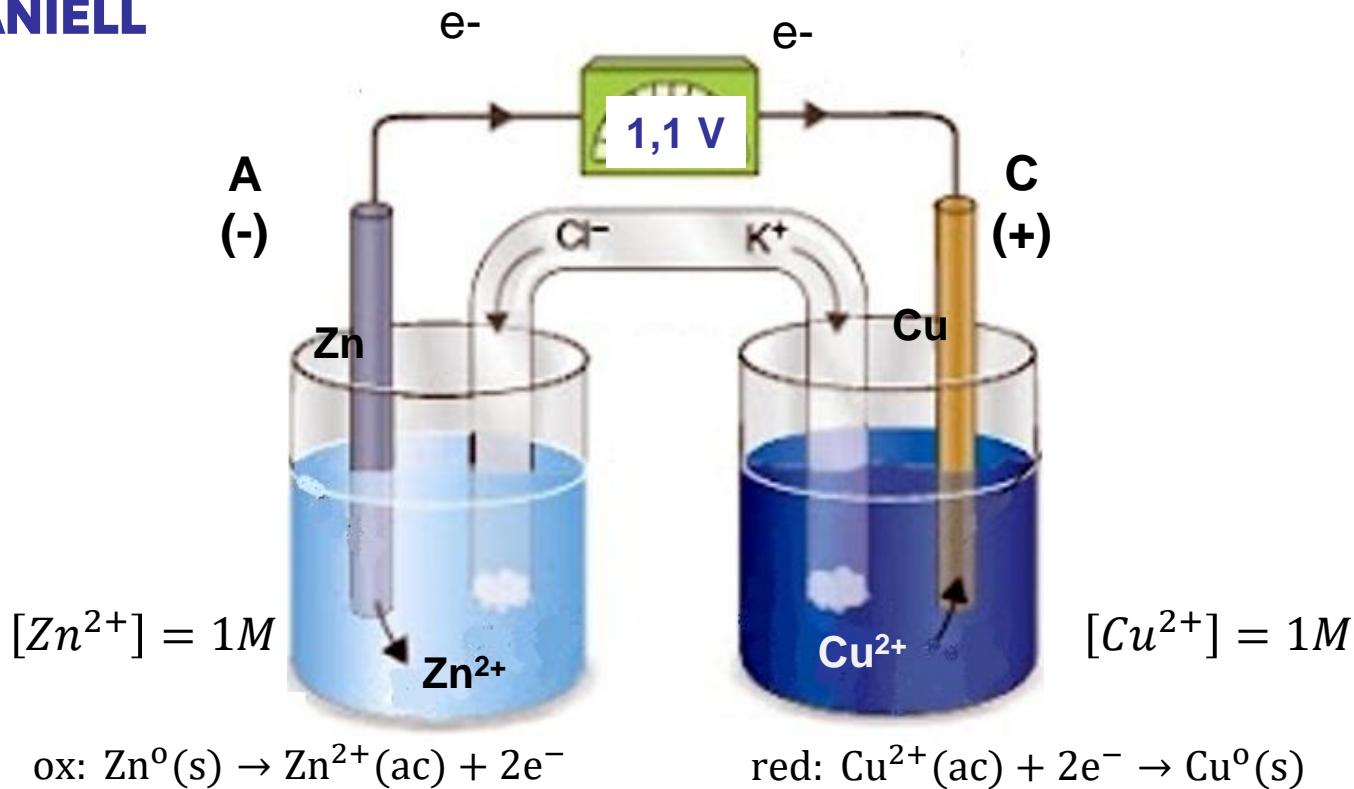
- La especie que tiene **mayor potencial de reducción**, tiene mayor tendencia a **reducirse**
- La especie que tiene **menor potencial de reducción**, tiene mayor tendencia a **oxidarse**.



Una reacción redox espontánea

en condiciones estándar:

$$\text{fem} = E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{catodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ} > 0$$

**PILA DE DANIELL**

**Notación convencional:**  $Zn^0(s) / Zn^{2+}(ac)(1M) // Cu^{2+}(ac)(1M) / Cu^0(s)$

**Fem :**  $E_{celda}^o = E_{Cu^{2+}/Cu}^o - E_{Zn^{2+}/Zn}^o$

$$E_{celda}^o = 0,34V - (-0,76V)$$

$$E_{celda}^o = 1,1 V \quad \Rightarrow \quad + \text{espontanea}$$

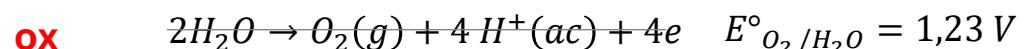
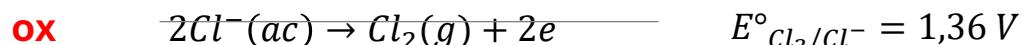
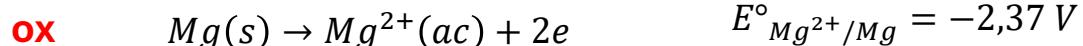


# Predicción de reacciones redox espontáneas

**La tabla de potenciales estándar de reducción nos permite predecir si la reacción redox ocurrirá en forma espontánea.**

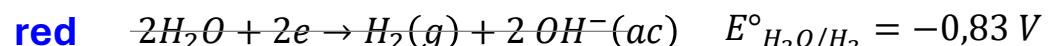
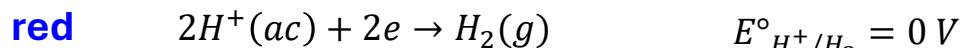
**Ejemplo:** Qué ocurrirá si sumergimos una cinta de Mg en una solución de HCl.

Especies presentes: Mg(s), Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O

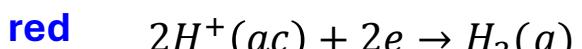
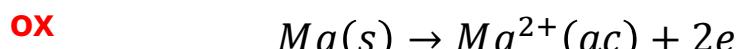


Se oxida el de menor pot de reducción

De todas las oxidaciones posibles me quedo con la más grande



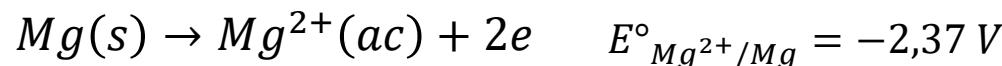
Se reduce el de mayor pot de reducción



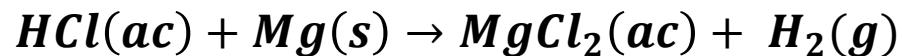
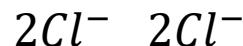
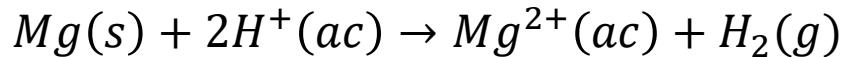
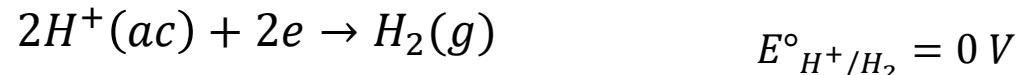
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2,80
$Au^{+} + e \rightleftharpoons Au$	1,70
$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1,69
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	1,50
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36 *
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23 *
$Br_2(l) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,07
$AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1,00
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0,96
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,80
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,54
$NiO_2 + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2OH^-$	0,49
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	0,40
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0,34
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O$	0,17
$HgO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Hg + 2HO^-$	0,098
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,00 *
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,14
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	-0,24
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,25
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,28
$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0,36
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,40
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,48
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$Cd(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Cd + 2OH^-$	-0,81
$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,83 *
$ZnO + H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 2OH^-$	-1,25
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,66
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,37 *
$Mg(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Mg + 2OH^-$	-2,69
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,71
$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,93
$Cu(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Cu + 2OH^-$	-3,03
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3,05

# Predicción de reacciones redox espontaneas

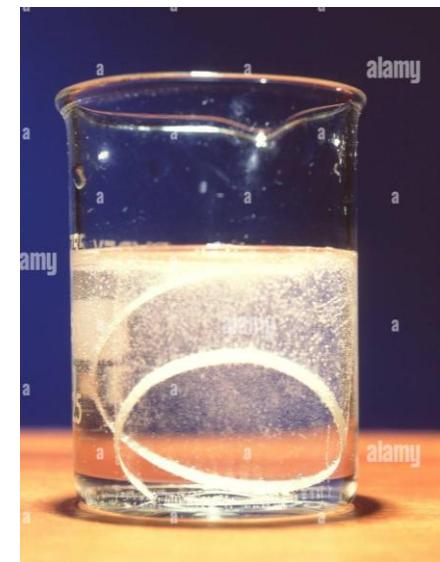
ox



red



Cinta de Mg en una solución de HCl.



Para decir si la reacción ocurrió en forma espontánea debemos calcular la  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta G^\circ_{celda} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Mg^{2+}/Mg} = 0V - (-2,37V) = 2,37V$$

(+) por lo tanto la reacción es espontánea



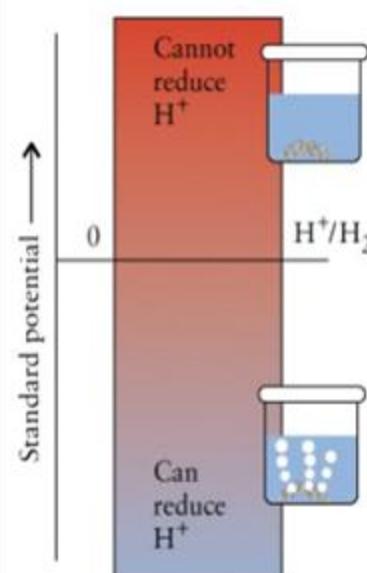
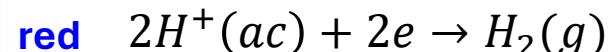
$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,80
$\text{Au}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	1,70
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	1,50
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,07
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1,00
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,54
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$	0,49
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0,40
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{HO}^-$	0,098
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	-0,24
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
$\text{Pb SO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,36
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{S} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{S}^-$	-0,48
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,81
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,25
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,69
$\text{Na}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{K}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-3,03
$\text{Li}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05

No reaccionan

Se oxidan

¿Qué metales se oxidan en presencia de H+ en condiciones estándar?

Todos aquellos que tengan potencial de reducción menor que cero



$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{M}^{n+}/\text{M}(s)}^{\circ}$$

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = 0 - E_{\text{M}^{n+}/\text{M}(s)}^{\circ}$$

(+) (-)

espontánea

Estos valores miden la tendencia a oxidarse/reducirse

Si hubiera más de una oxidación/reducción posible

podes comparar estos valores para saber cuál ocurre

En clara lo vimos con el ejemplo del clavo de hierro

en HCl y el cobre en HCl. El clavo se oxida, al cobre no le pasa nada



## POTENCIAL DE LA PILA Y ENERGÍA LIBRE DE LA REACCIÓN

El potencial de una pila,  $E$ , es una medida de la capacidad de la reacción en la pila de forzar a los electrones a través del circuito.

La fem o potencial de la pila es el trabajo eléctrico máximo, por unidad de carga, que puede entregar la pila.



$\Delta G_r$ , es el máximo trabajo de no expansión que una reacción puede generar a presión y temperatura constante, por ejemplo, el trabajo eléctrico ( $W_e$ ).

$$\Delta G_r = w_e$$



## Relación entre el cambio de energía libre con la FEM

$$\Delta G_r = w_e$$

El trabajo eléctrico generado cuando  $n$  moles de electrones viajan a través de una diferencia de potencial  $E$  es su carga total multiplicada por la diferencia de potencial.

$$W_{max} = W_e = - \underbrace{n F}_{\text{carga}} \underbrace{E_{celda}}_{\text{ddp}}$$

La fem medida es el voltaje máximo que puede alcanzar la celda (cuando no circula corriente)

**$n$  = moles de electrones transferidos**

**$F = 1 \text{ Faraday} = \text{cantidad de carga eléctrica de } 1 \text{ mol de electrones (96500 Coulombios)}$**

La reacción es espontánea cuando  $E_{celda}^{\circ} > 0$

**En condiciones estándar :**

$$\Delta G_r^{\circ} = -n F E_{celda}^{\circ}$$



## Espontaneidad de reacciones redox

$$\Delta G_r = -n F E_{celda}$$

Para una **reacción espontánea**:

$$\Delta G_r < 0 \rightarrow E_{celda} > 0 \quad \text{espontánea}$$

Fuerza impulsora de reacción  $\Delta G$  es proporcional a la fuerza impulsora para mover los electrones que el esa ddp que genera,  $E$

↓ Quién fue el meandtal q' escribió esto?

$$|\Delta G_r| \propto |E_{celda}|$$

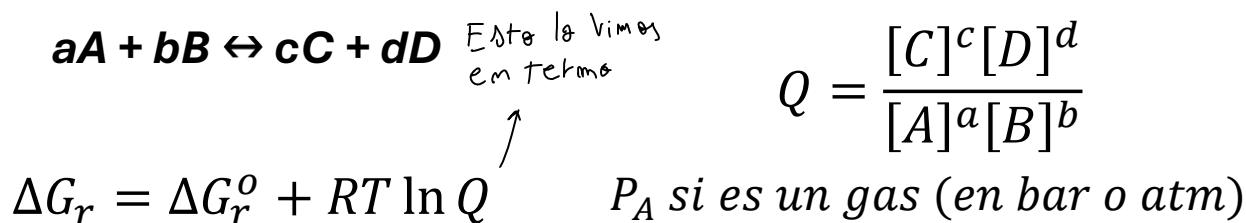
Cuando la reacción llegó al equilibrio y por ende perdió su fuerza para mover electrones y su potencial es cero.

$$\Delta G_r = 0 \rightarrow E_{celda} = 0 \quad \text{Equilibrio}$$



## Dependencia de la FEM con las concentraciones o presiones parciales: Ecuación de Nernst

Para la siguiente reacción redox:



Si reemplazamos

$$\Delta G_r = -nFE_{celda} \quad \Delta G_r^o = -nFE_{celda}^o$$

$$-nFE_{celda} = -nFE_{celda}^o + RT \ln Q$$

Dividiendo la ec por  $-nF$ :

$$E_{celda} = E_{celda}^o - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

relaciona el potencial de la celda con las concentraciones

### Ecuación de Nernst

Impresionante. Un clásico Nernst



## Constante de equilibrio y $E^\circ_{celda}$

Tenemos la siguiente reacción redox:



$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln Q$$

En el equilibrio:  $\Delta G_r = 0$  y  $Q = K_{eq}$

$$0 = \Delta G_r^o + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G_r^o = -RT \cdot \ln K_{eq} \quad \text{como} \quad \Delta G_r^o = -nFE_{celda}^o$$

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta G_r^o}{RT} = \frac{nFE_{celda}^o}{RT}$$

A partir de la ec. de Nernst:  $0 = E_{celda} = E_{celda}^o - \frac{RT}{nF} \ln K$



## Ecuación de Nernst

A veces conviene utilizar esta ecuación con logaritmos decimales, para lo que usamos la relación  $\ln x = 2,303 \log x$ .

$$E_{celda} = E_{celda}^o - \frac{RT}{nF} \ln Q = E_{celda}^o - \frac{RT}{nF} 2,303 \log Q$$

En condiciones estándar la temperatura

T=298 K

F=96500C/mol

R= 8,314 J/(k.mol)

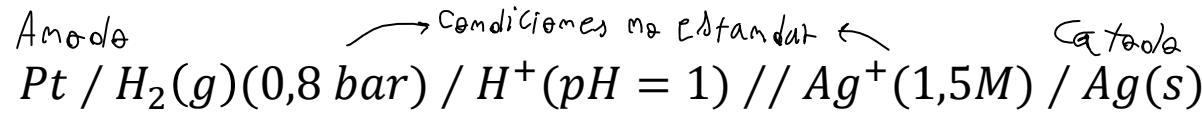
$$E_{celda} = E_{celda}^o - \frac{0,05916 V}{n} \log Q$$

Potencial si las condiciones no son  
estándar



## Ejemplo:

Determinar la fem de la siguiente celda que opera a 25°C:

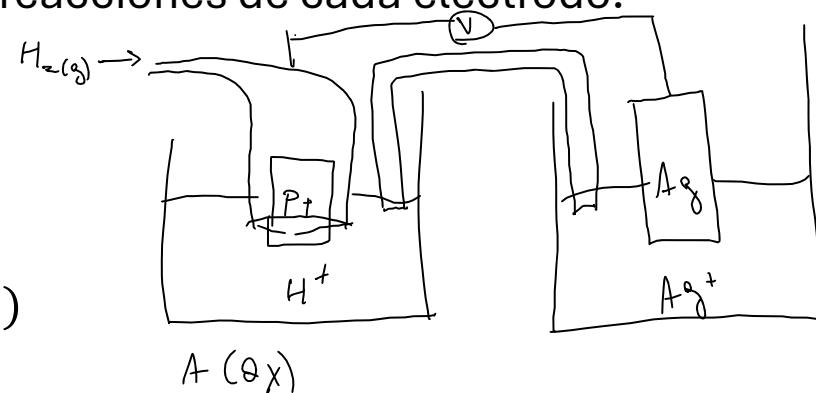
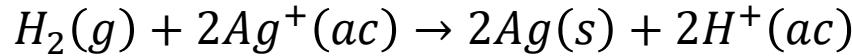
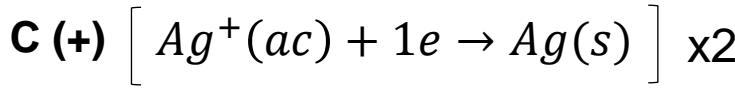
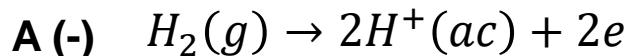


### Datos:

$$E^\circ_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0,80 \text{ V}$$

Primero tenemos que plantear las hemirreacciones de cada electrodo:



Ahora, para calcular la fem en estas condiciones podemos hacerlo de 2 formas diferentes.

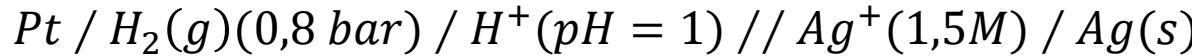
1) Calcular la fem con la ecuación de Nernst para la ecuación iónica neta de toda la reacción redox  $\rightarrow$  Aplicar Nernst a toda la celda

2) Calcular la fem a partir del potencial de reducción de cada electrodo en las condiciones dadas usando la ecuación de Nernst para cada electrodo.

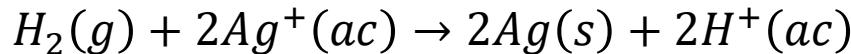
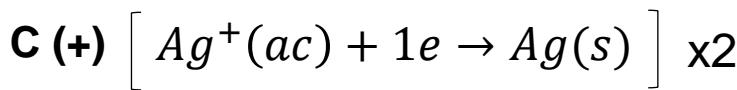
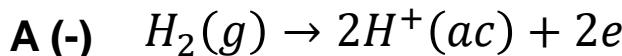
*Aplicar Nernst a cada electrodo*  
A. Ureña (FIUBA)

## Ejemplo:

1) Calcular la fem con la ecuación de Nernst para la ecuación iónica neta de toda la reacción



Primero tenemos que plantear las hemirreacciones de cada electrodo:



$$E_{celda} = E_{celda}^o - \frac{0,05916 \text{ V}}{n} \log Q$$

$$E_{celda} = \left( E_{Ag^+/Ag}^o - E_{H^+/H_2}^o \right) - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \left[ \frac{[H^+]^2}{[Ag^+]^2 \cdot p_{H_2}} \right]$$

$$E_{celda} = (0,80V - 0V) - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log \left[ \frac{[0,1M]^2}{[1,5M]^2 \cdot 0,8\text{bar}} \right] = 0,867V$$

**Datos:**

$$E_{H^+/H_2}^o = 0 \text{ V}$$

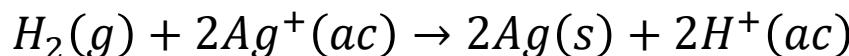
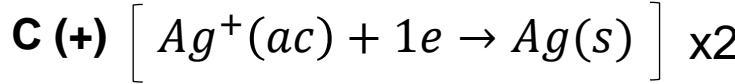
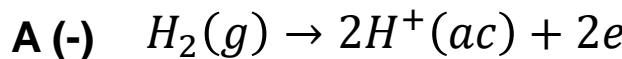
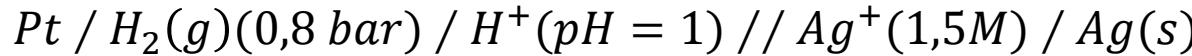
$$E_{Ag^+/Ag}^o = 0,80 \text{ V}$$

- No se ponen los sólidos



## Ejemplo:

2) Calcular la fem a partir del potencial de reducción de cada electrodo en las condiciones dadas usando la ecuación de Nernst para cada electrodo.

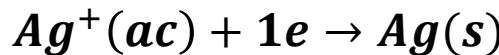


**Datos:**

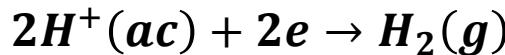
$$E^\circ_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0,80 \text{ V}$$

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-1} = 0,1M$$



$$E_{Ag^+/Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} - \frac{0,05916 \text{ V}}{1} \log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right) = 0,80V - 0,05916 \text{ V} \cdot \log\left(\frac{1}{1,5M}\right) = 0,8014V$$



$$E_{H^+/H_2} = E^\circ_{H^+/H_2} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \log\left(\frac{p_{H_2}}{[H^+]^2}\right) = 0 \text{ V} - \frac{0,05916 \text{ V}}{2} \cdot \log\left(\frac{0,8 \text{ bar}}{[0,1M]^2}\right) = -0,0563V$$



## Ejemplo:

$$E_{celda} = E_{Ag^+/Ag} - E_{H^+/H_2} = 0,8104V - (-0,0563V) = 0,8667V$$

$$E_{celda} = (0,80V - 0V) - \frac{0,05916\text{ V}}{2} \log \left[ \frac{[0,1M]^2}{[1,5M]^2 \cdot 0,8bar} \right] = 0,867V$$



## Bibliografía:

- Principios de la Química. Los caminos del descubrimiento.**  
Atkins. Jones. 3era Edición.
- Química: la ciencia central**  
Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E., & Burdge, J. R. (2004).  
Pearson educación.



