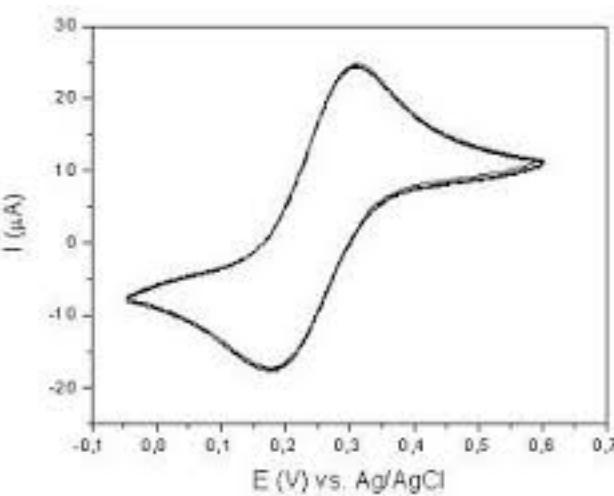
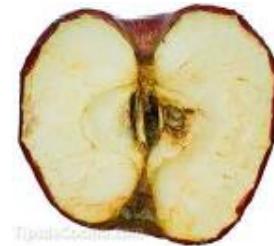
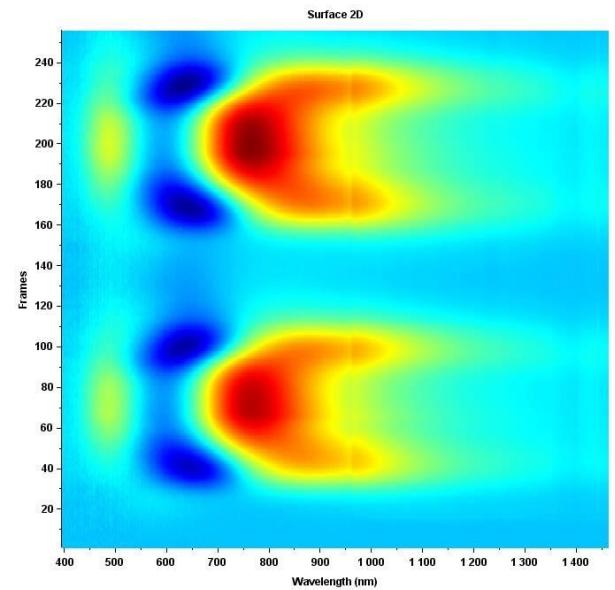


Chang: Capítulo 19  
Brown: Capítulo 20



## CAPITULO VI ELECTROQUÍMICA



Dr. Jorge Vergara C.



Batería de celular



Baterías



Corrosión



Carro eléctrico



# ELECTROQUÍMICA

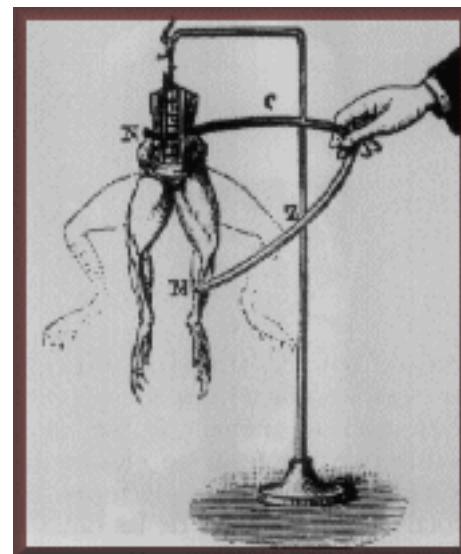
Alessandro Volta



1780 - 1800



Luigi Galvani



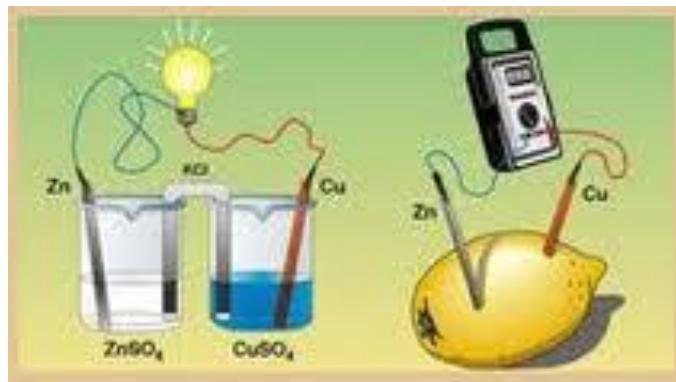


# CELDAS ELECTROQUÍMICAS



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.



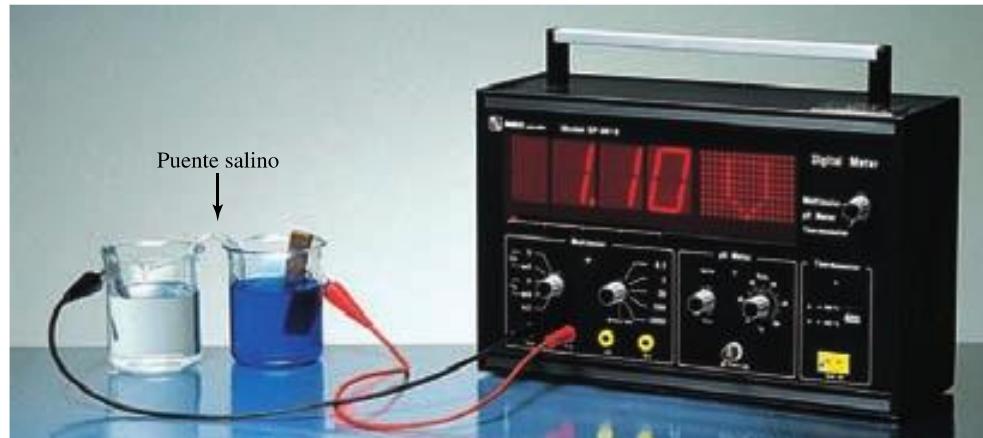


# CELDAS ELECTROQUÍMICAS



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 **ponte salino**.
- **Dos electrodos** los cuales están ubicados en cada **semicelda**.
- **Un voltímetro** para medir la diferencia de potencial entre los **electrodos**.





# CELDAS ELECTROQUÍMICAS



- 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.





# CELDAS ELECTROQUÍMICAS



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 (-)**



# CELDAS ELECTROQUÍMICAS



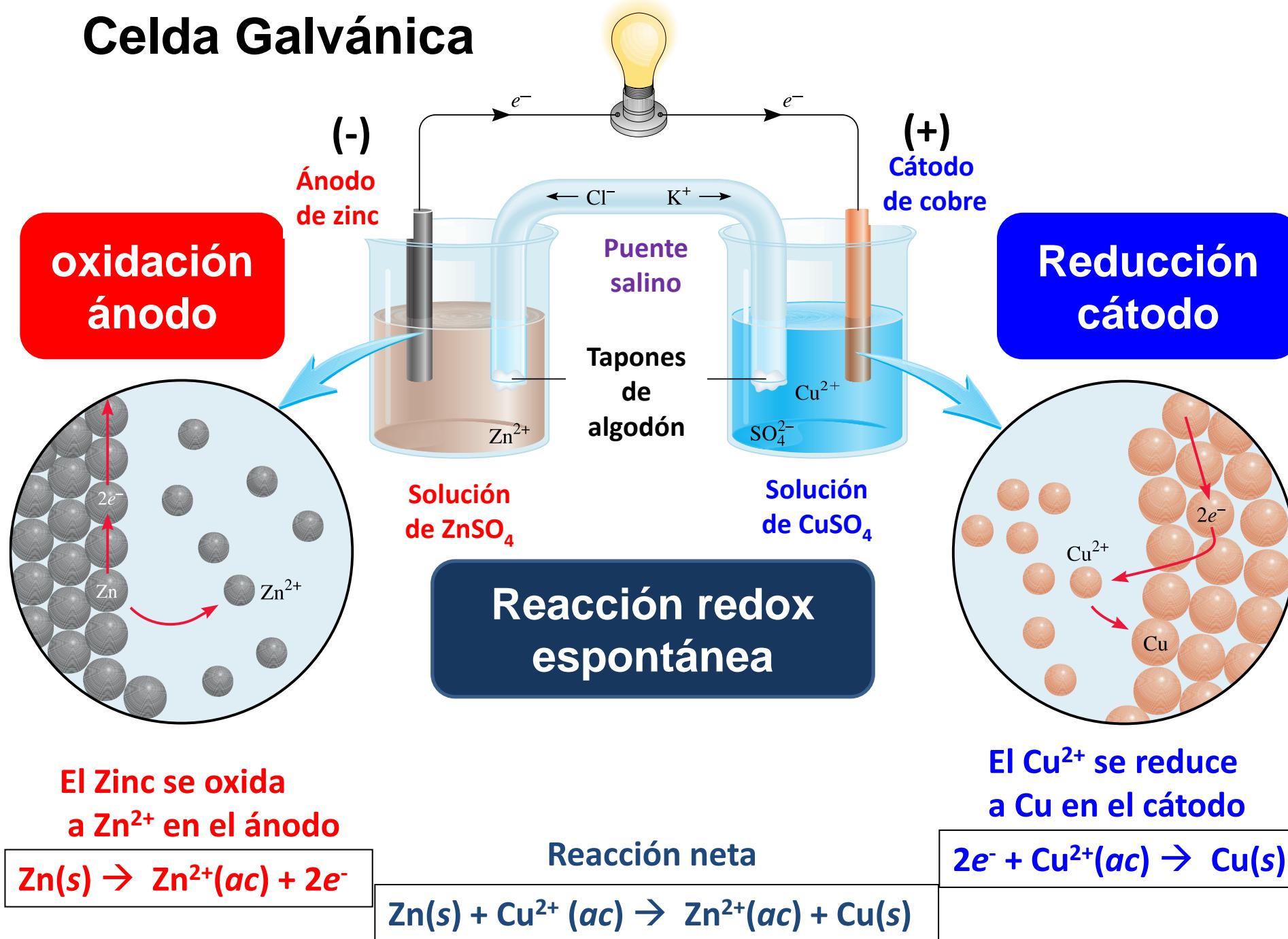
Puede ser cualquier **medio (solución)** a través del cual pueden pasar **iones lentamente**.

**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





# CELDAS ELECTROQUÍMICAS



- **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 (|)**
- **La unión líquida (puente salino) entre las dos semiceldas, se representa mediante una doble línea (||)**
  
- 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.



# **CELDAS ELECTROQUÍMICAS**



**Especie (conc)** || **Especie (conc)**  
**Oxida (ánodo)** P. Salino **Reduce (cátodo)**

## Ejemplos:

- Pila de Daniell: Celda de cinc-cobre:



- **Celda de cobre-plata:**



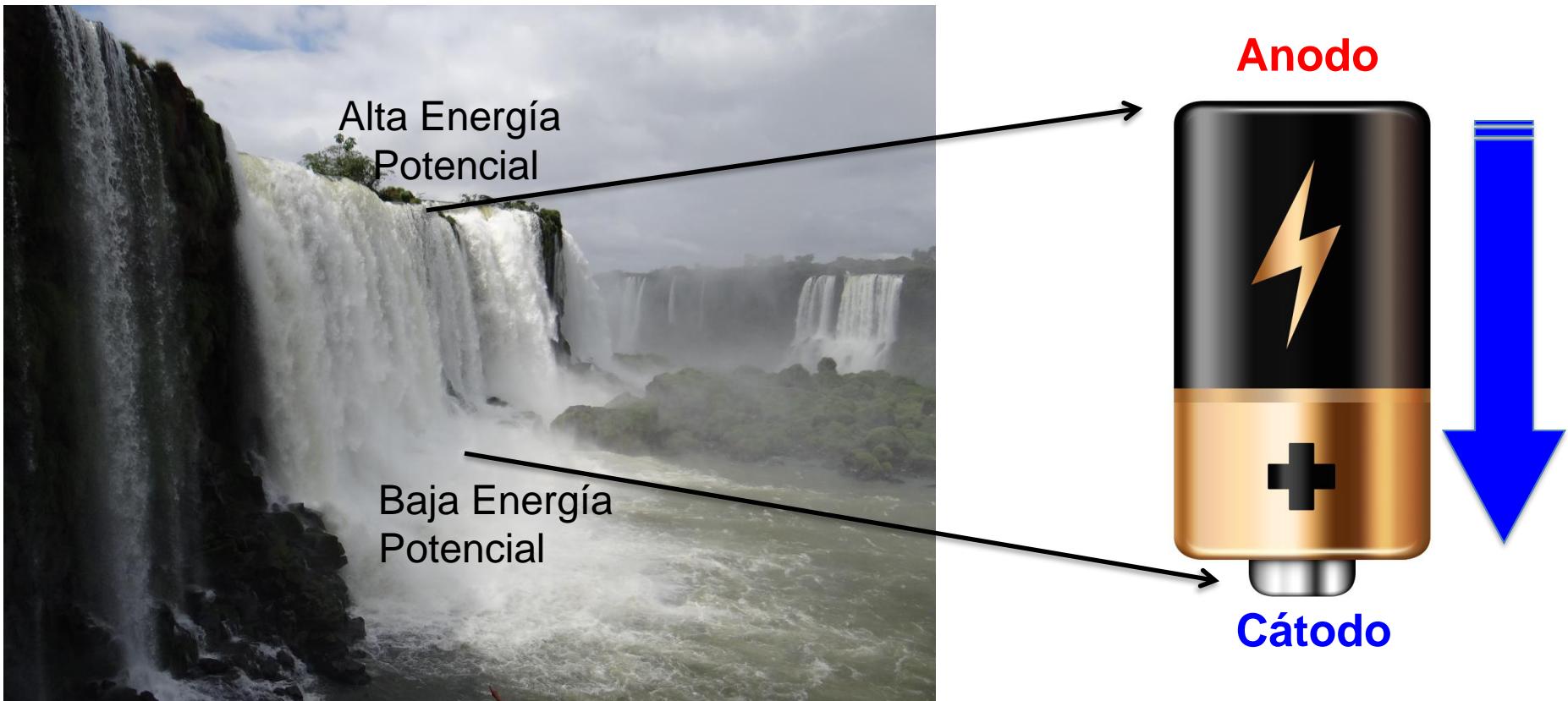
**Pila: Cu/Cu<sup>+2</sup> (1.0 mol/L) // Ag<sup>+</sup> (1.0 mol/L) /Ag**



# CELDAS ELECTROQUÍMICAS



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





# CELDAS ELECTROQUÍMICAS



- **Diferencia de potencial ( $\Delta E$ ) 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**:

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



# FUERZA ELECTROMOTRIZ



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

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



# FUERZA ELECTROMOTRIZ



- 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 (1 mol/L de concentración para soluciones y 1 atm de presión para gases) a 25ºC (298 K) , se denomina **potencial estándar ( $E^o$ )**.
- En cada semicelda, existe un potencial: el de oxidación  $E^o_{oxidación}$  y el de reducción  $E^o_{reducción}$ .
- La fem estándar de la celda corresponde a la suma de los potenciales estándar de oxidación y reducción.
- $$E^o_{celda} = E^o_{oxidación} + E^o_{reducción}$$

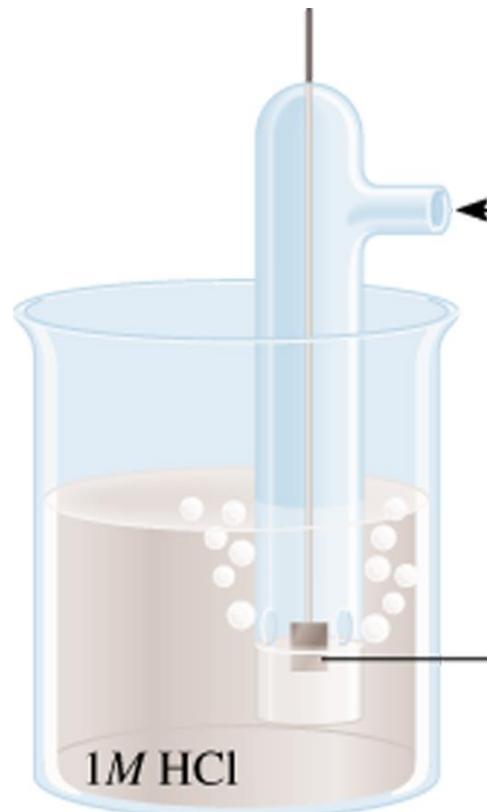




# ELECTRODO ESTANDAR DE HIDRÓGENO



*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**



$$E^0 = 0 \text{ V}$$

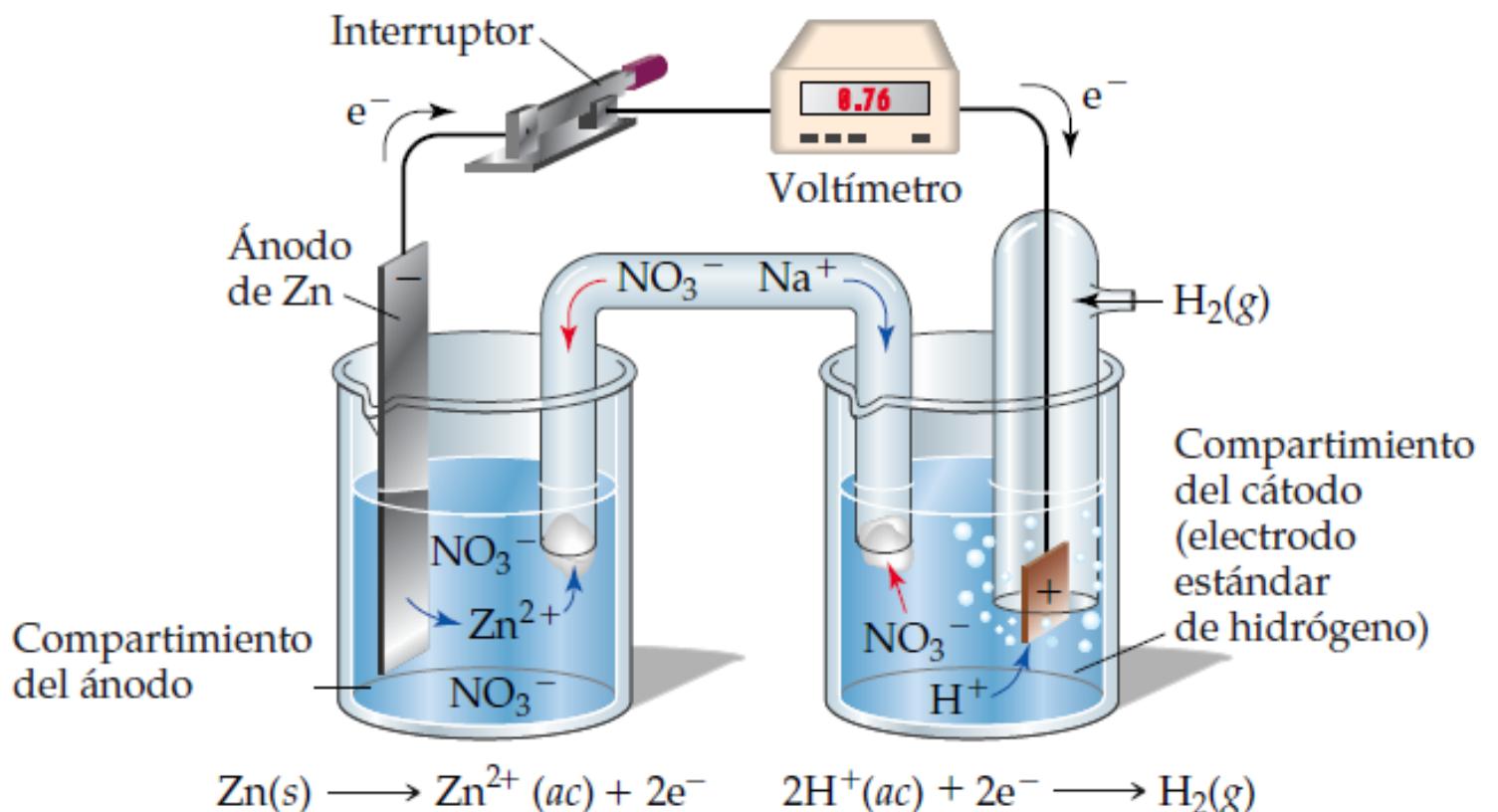
**Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)**



# CELDAS ELECTROQUÍMICAS

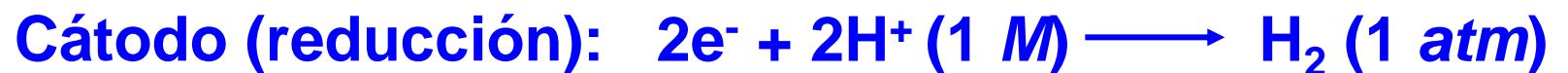
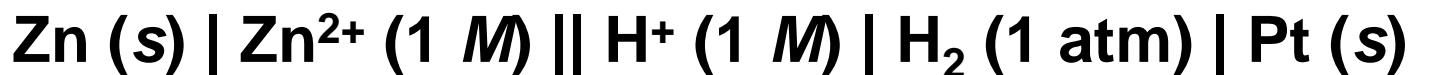
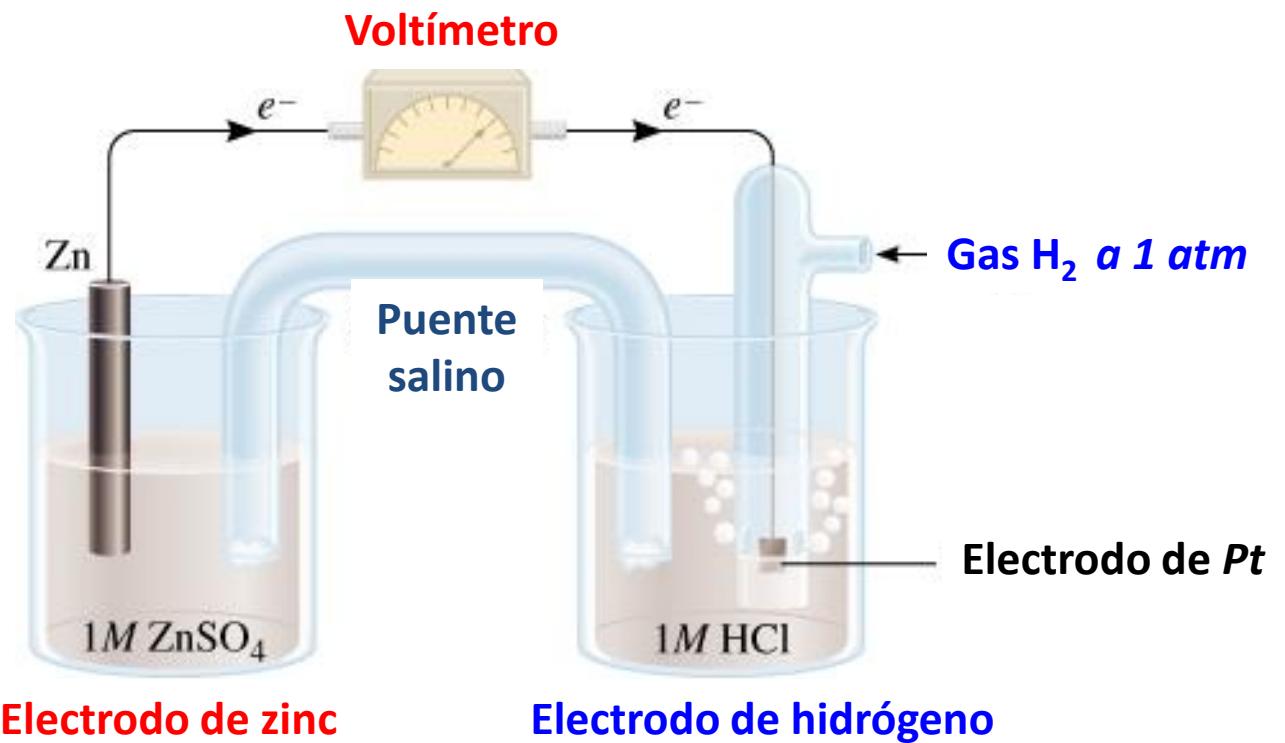


## CELDA VOLTAICA QUE EMPLEA UNA ELECTRODO ESTÁNDAR DE HIDRÓGENO



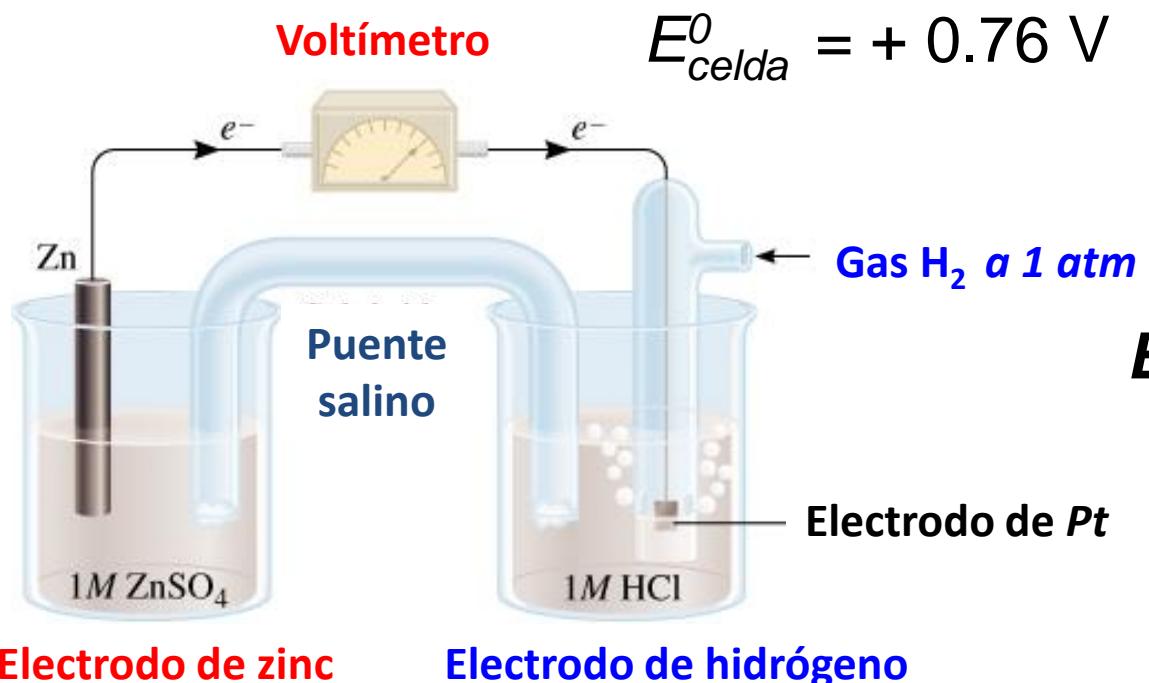


# CELDAS ELECTROQUÍMICAS





# CELDAS ELECTROQUÍMICAS



**Estándar fem ( $E_{Celda}^0$ )**

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



$$E_{celda}^0 = E_{\text{H}^+/H_2}^0 + E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0$$

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

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

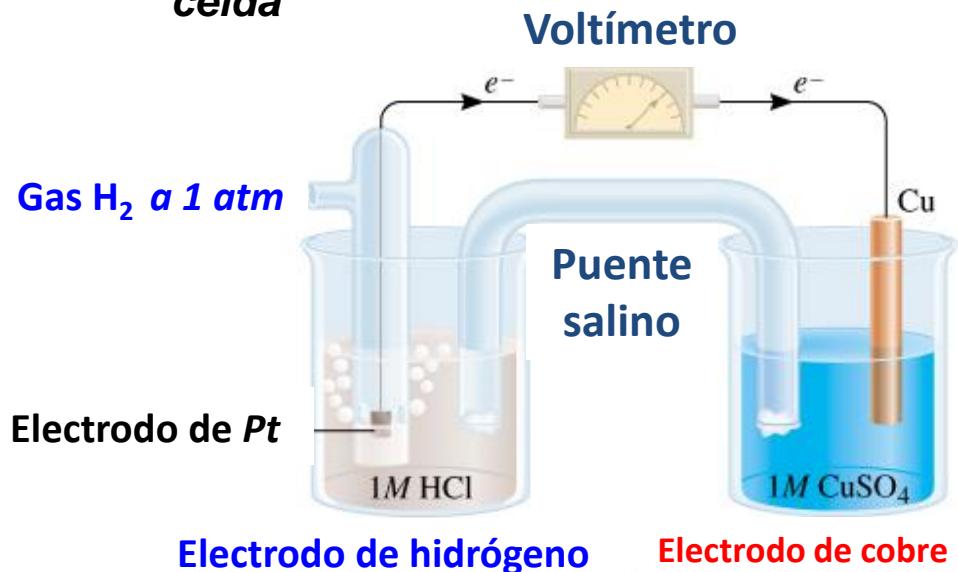




# CELDAS ELECTROQUÍMICAS



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

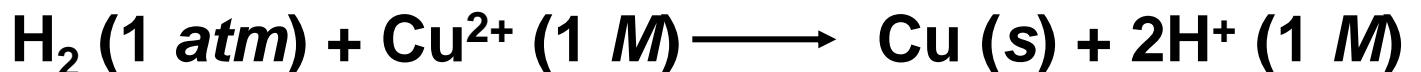
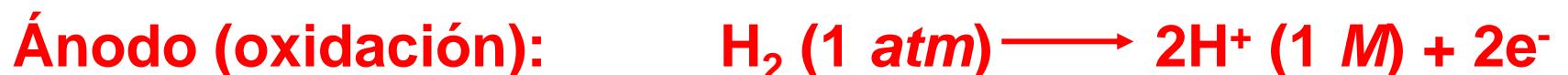


$$E_{celda}^0 = E_{cátodo}^0 + E_{ánodo}^0$$

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

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

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



**Table 19.1** Standard Reduction Potentials at 25°C\*

Half-Reaction	$E^\circ$ (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

\* 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.

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



# POTENCIALES DE REDUCCIÓN



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

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



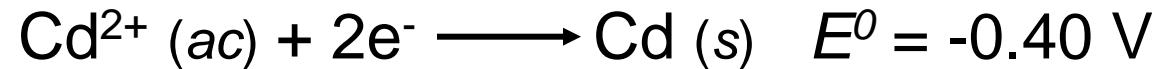
# ESPONTANEIDAD



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

- $E^\circ > 0$  : reacción espontánea
- $E^\circ < 0$  : 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 Cd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y un electrodo de Cr en una disolución 1.0 mol/L de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>?



Cd es el oxidante más fuerte Cd oxidará al Cr

Ánodo (oxidación):



Cátodo (reducción):  $2\text{e}^- + \text{Cd}^{2+} (1 \text{ M}) \longrightarrow \text{Cd} (\text{s}) \times 3$

---



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

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

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



# 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)**.

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

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

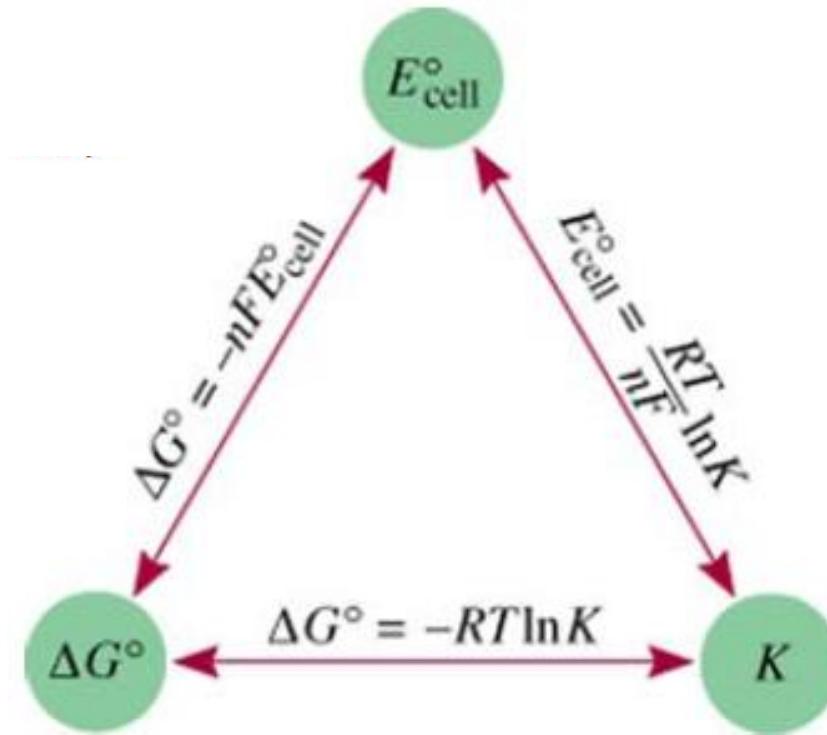


# Termodinámica de las reacciones REDOX



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

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





# ECUACIÓN DE NERST



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

n: moles de electrones que se transfieren en la ecuación

$\Delta E^\circ$ =Potencial estándar de la reacción

Q=expresión de equilibrio de la reacción

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

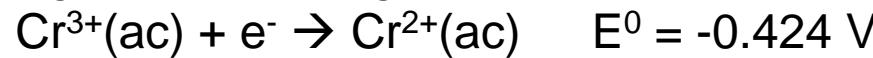
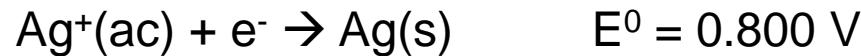
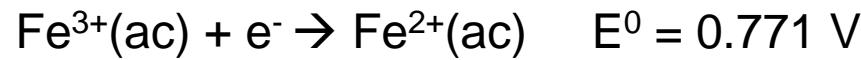
$$0 = \Delta E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log K_{eq}$$



# ECUACIÓN DE NERST



Determine el valor de  $E_{\text{cel}}$  y  $\Delta G$  para la siguiente celda electroquímica a 298 K.

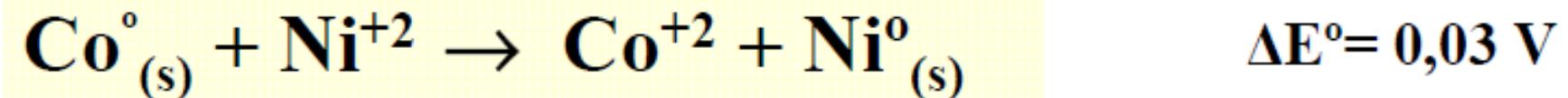




# EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN



## EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS Y PRODUCTOS SOBRE LA FEM



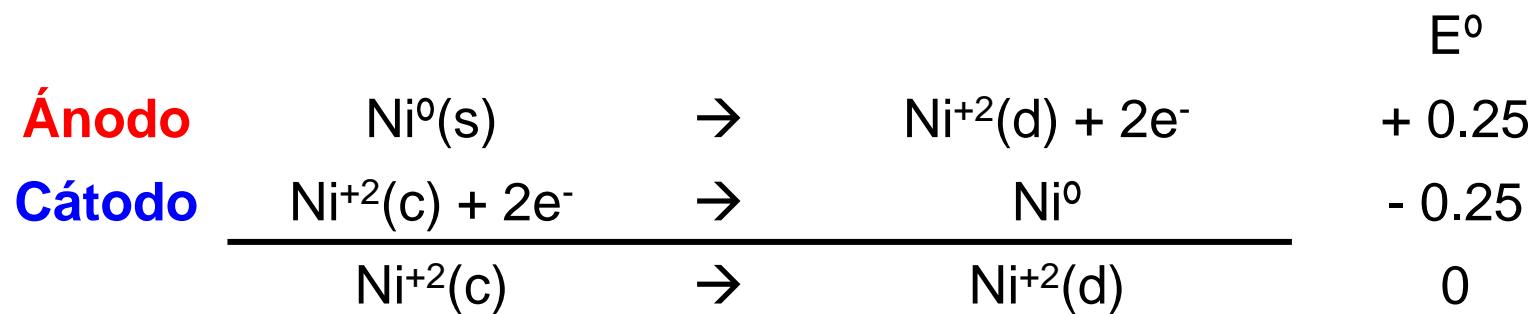
[Ni <sup>+2</sup> ] (M)	[Co <sup>+2</sup> ] (M)	Dirección reacción
1	1	→
3	1	→
0,01	1	←



# CELDAS DE CONCENTRACIÓN



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



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

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



# CELDAS ELECTROLÍTICAS



- Consta de un recipiente con el material de reacción y **los electrodos inmersos** en el material de reacción y conectados a una **fuente 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 (-)**

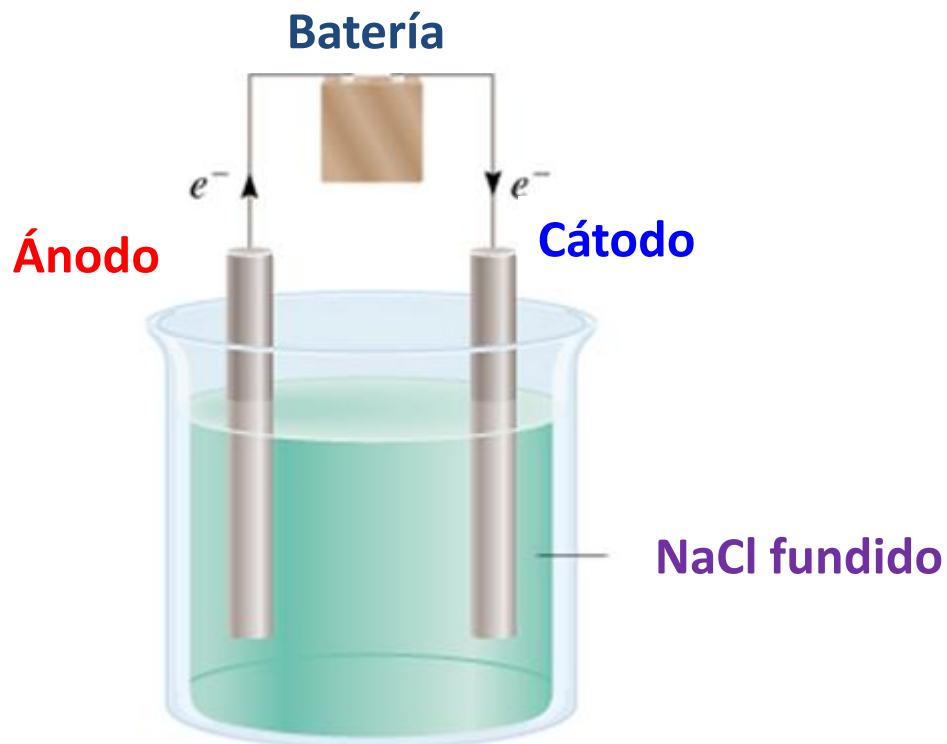
**$E^{\circ} < 0$  Reacción no espontánea**



# 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**.

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

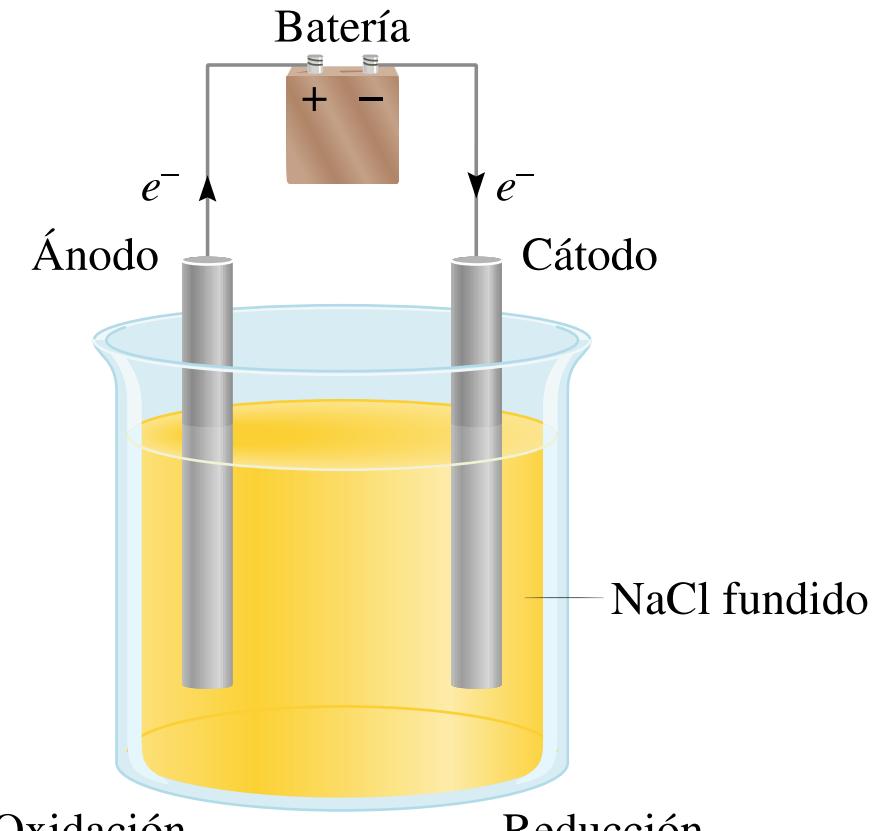
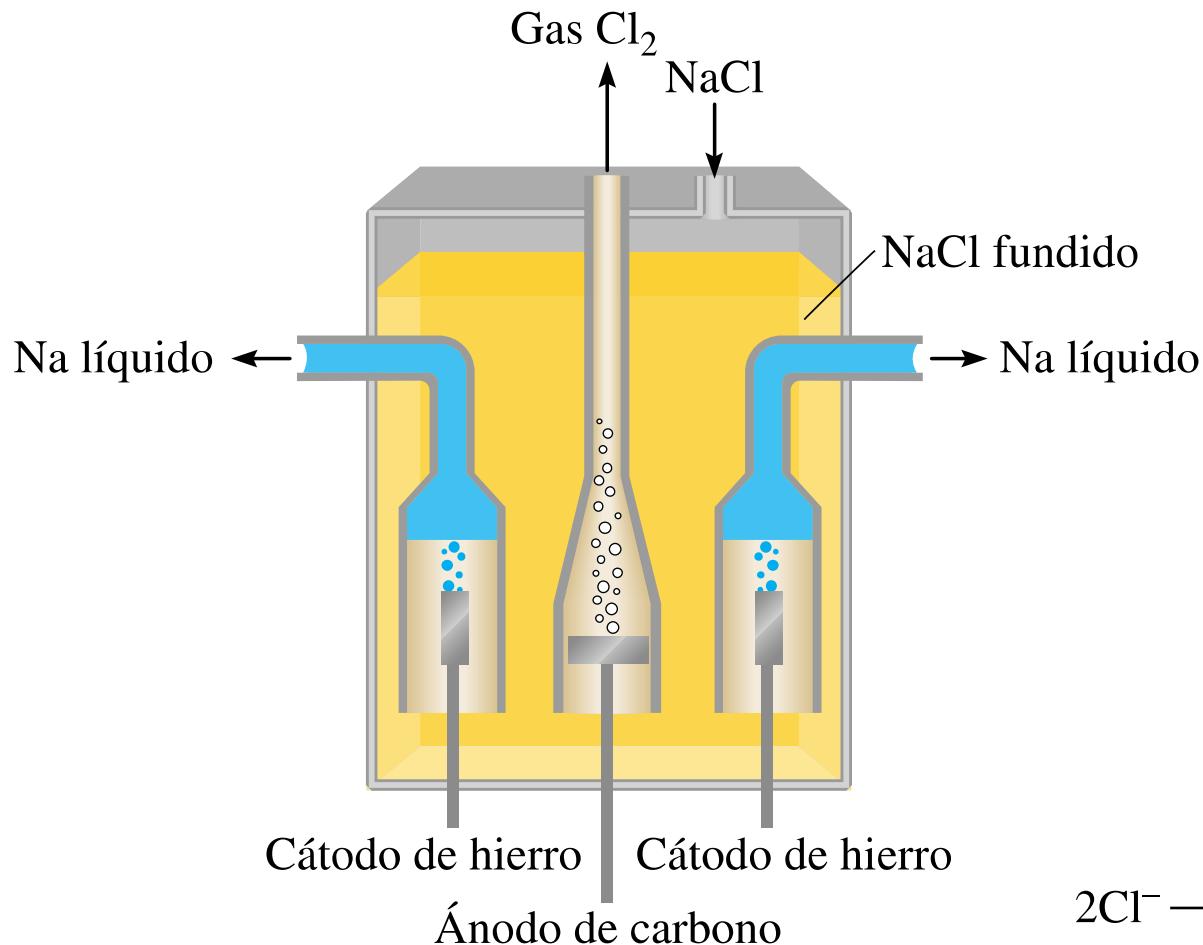
$$E^{\circ}_c = (-) \quad E^{\circ}_a = (+)$$



# ELECTRÓLISIS DE NaCl FUNDIDO

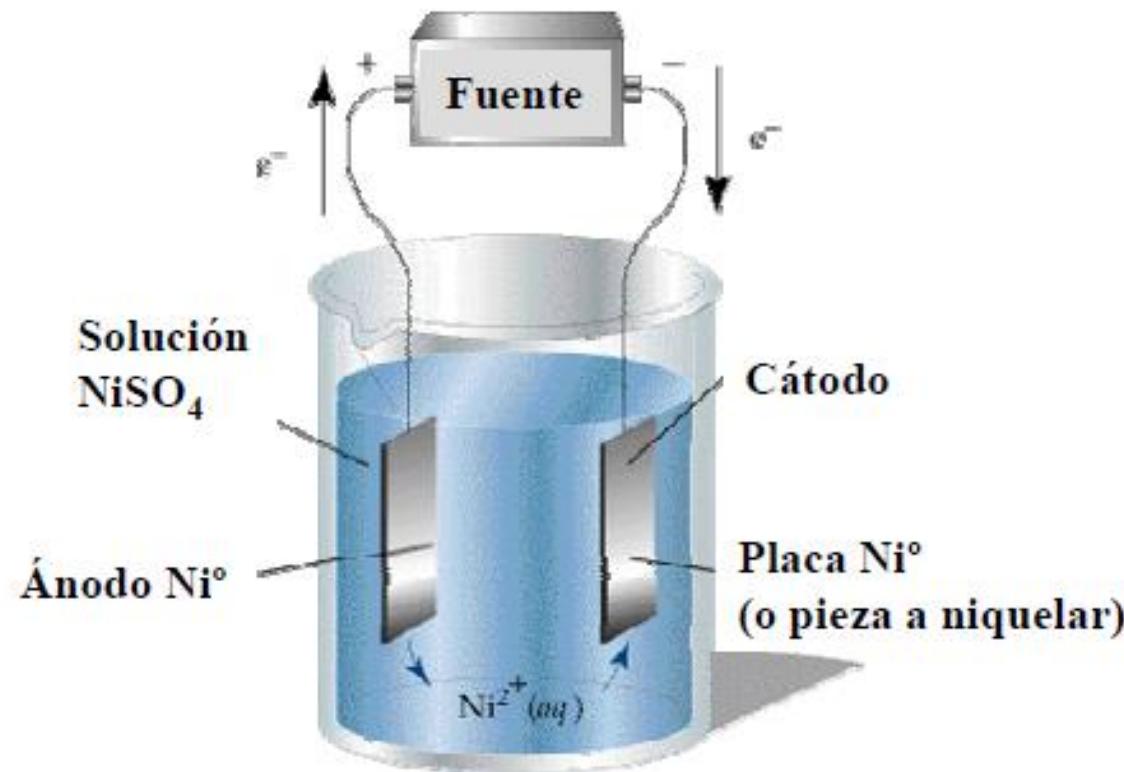


Obtención de metales activos mediante electrólisis de sólidos fundidos



# POSIBLES USOS DE CELDAS ELECTROLÍTICAS

- Obtención de metales activos a partir de sales fundidas.
- Refinación electrolítica de metales : Al<sup>º</sup>, Cu<sup>º</sup>, Ni<sup>º</sup>, etc.
- Plateado o niquelado electrolítico.





# ELECTRÓLISIS DEL AGUA

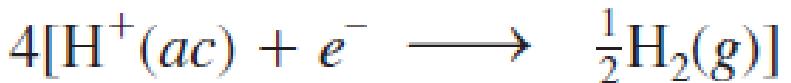


## REACCIÓN GLOBAL

Ánodo (oxidación):



Cátodo (reducción):



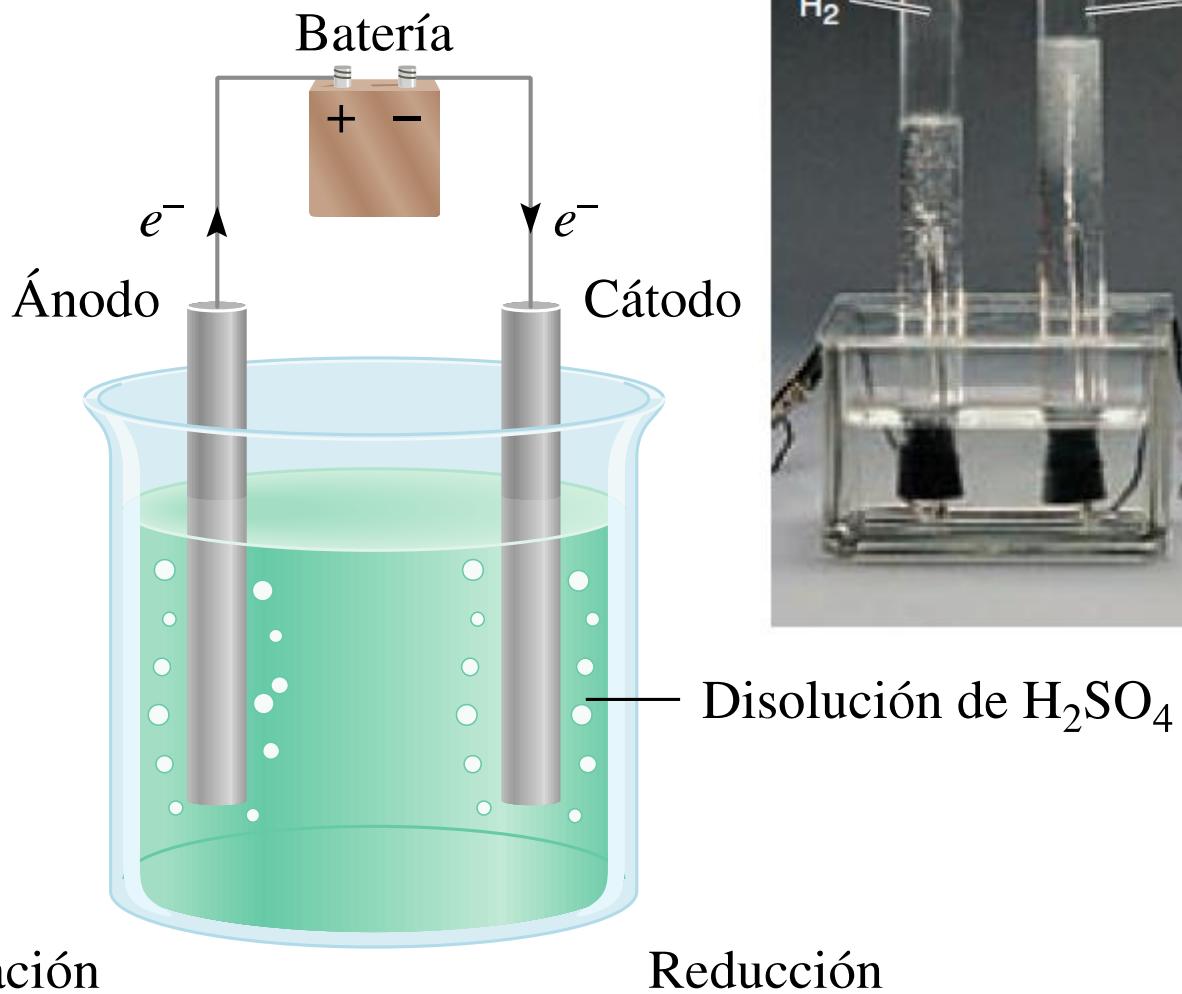
Reacción global:



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



# ELECTRÓLISIS DEL AGUA

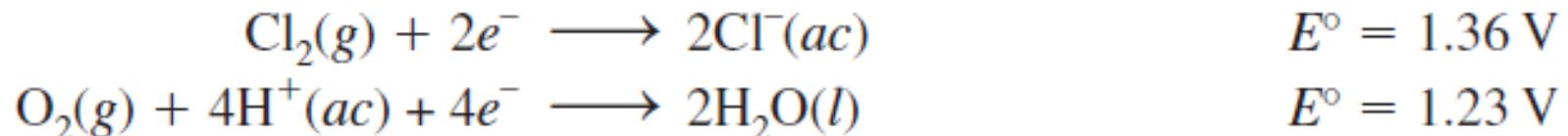
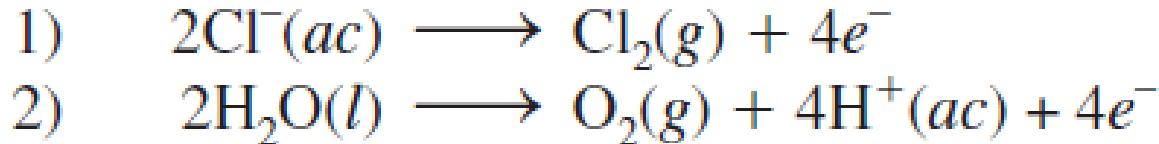




# ELECTRÓLISIS DE NaCl en Agua



## ÁNODO



**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<sub>2</sub> el sobre-voltaje es muy elevado por lo que en el ánodo se forma Cl<sub>2</sub>



# ELECTRÓLISIS DE NaCl en Agua



## CÁTODO

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

**NaCl** Tiene un pH = 7 y la concentración de H<sup>+</sup>= 1x10<sup>-7</sup> 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 sea el mismo. (ej:  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )
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 u electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que circuló en la celda.

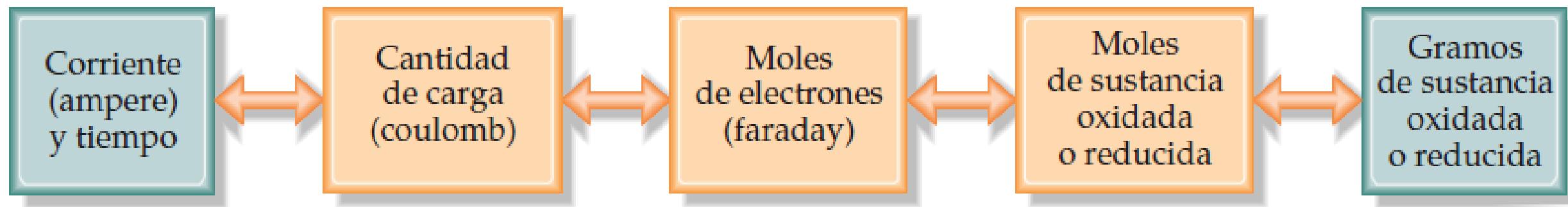


# Ley de Faraday



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

**Coulombs = ampere x segundo**



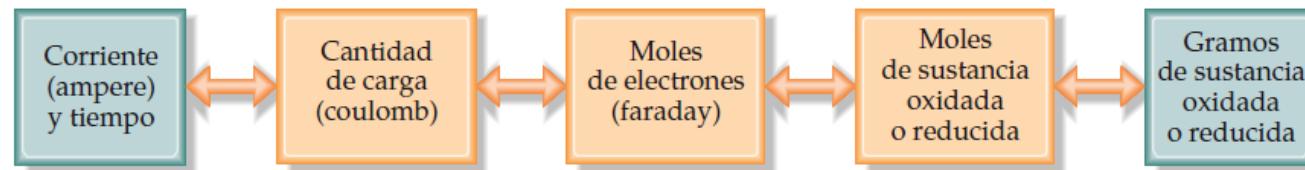


# Ley de Faraday



Calcule cuantos gramos de aluminio produce en 1.00 hora la electrolisis del  $\text{AlCl}_3$  fundido si la corriente eléctrica es de 10.0 A (Al 27 g/mol)

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



$$\text{Coulombs} = \text{ampere} \times \text{segundo}$$



# 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

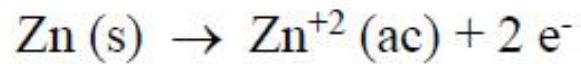
- **Pila Seca**
- **Acumulador de Plomo**
- **Celda de combustible**



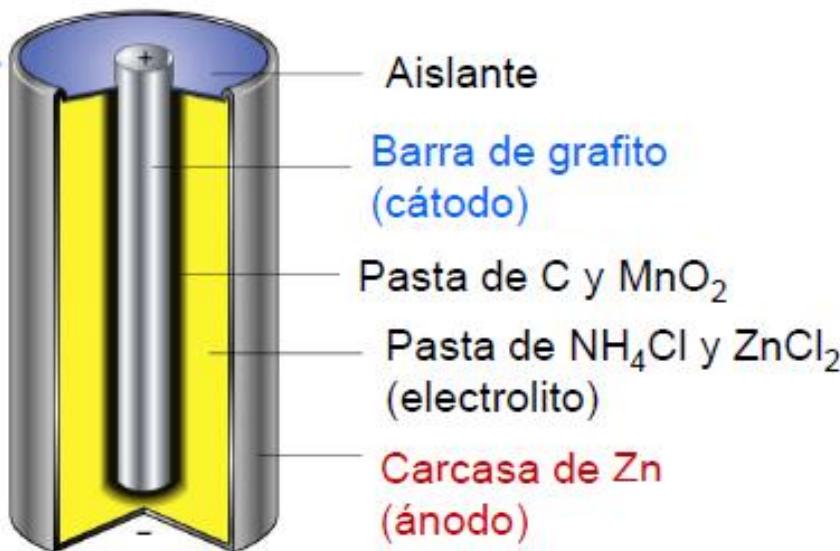
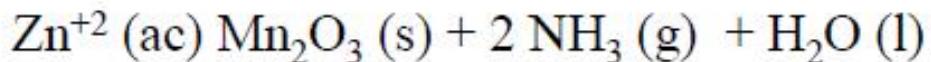
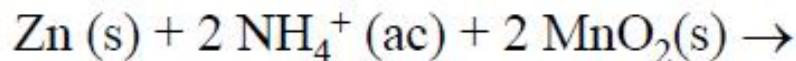
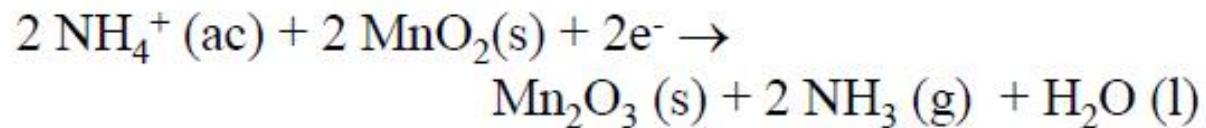
# PILAS



## 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.



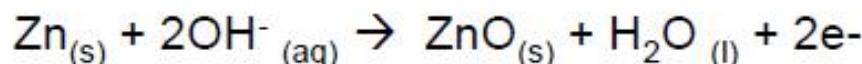
# PILAS



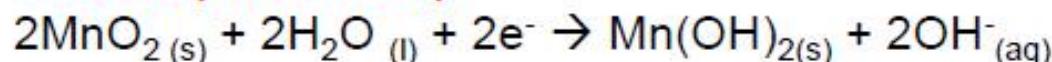
## Pilas alcalinas:

Electrolito: NaOH

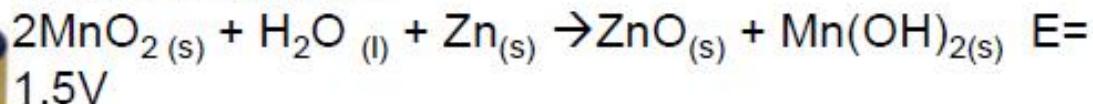
### Ánodo (oxidación)



### Cátodo (reducción)



### Reacción global:



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

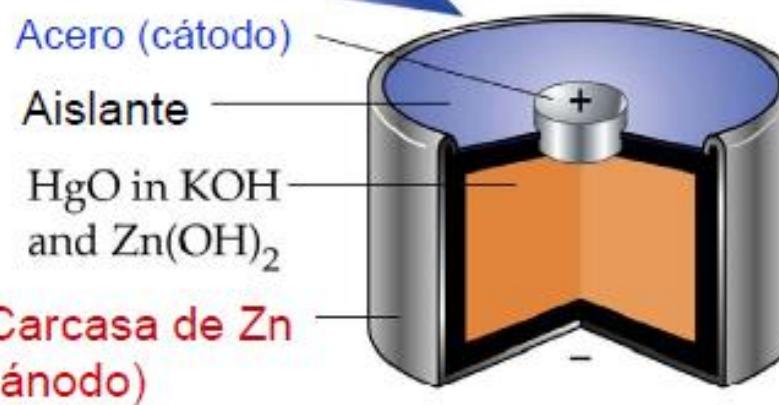
⚠️ **Desventaja:** más caras que las pilas comunes



# PILAS



## Pila de mercurio y pila de plata





# PILAS

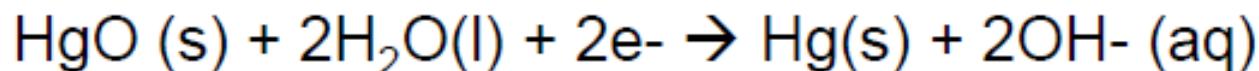


$$E = 1.6 \text{ V}$$

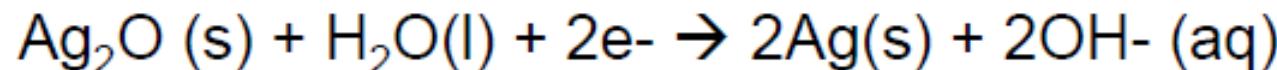
Anodo:



Catodo (Hg):



Catodo (Ag):



💡 Ventajas: pequeñas, potencial alto, la plata no es tóxica

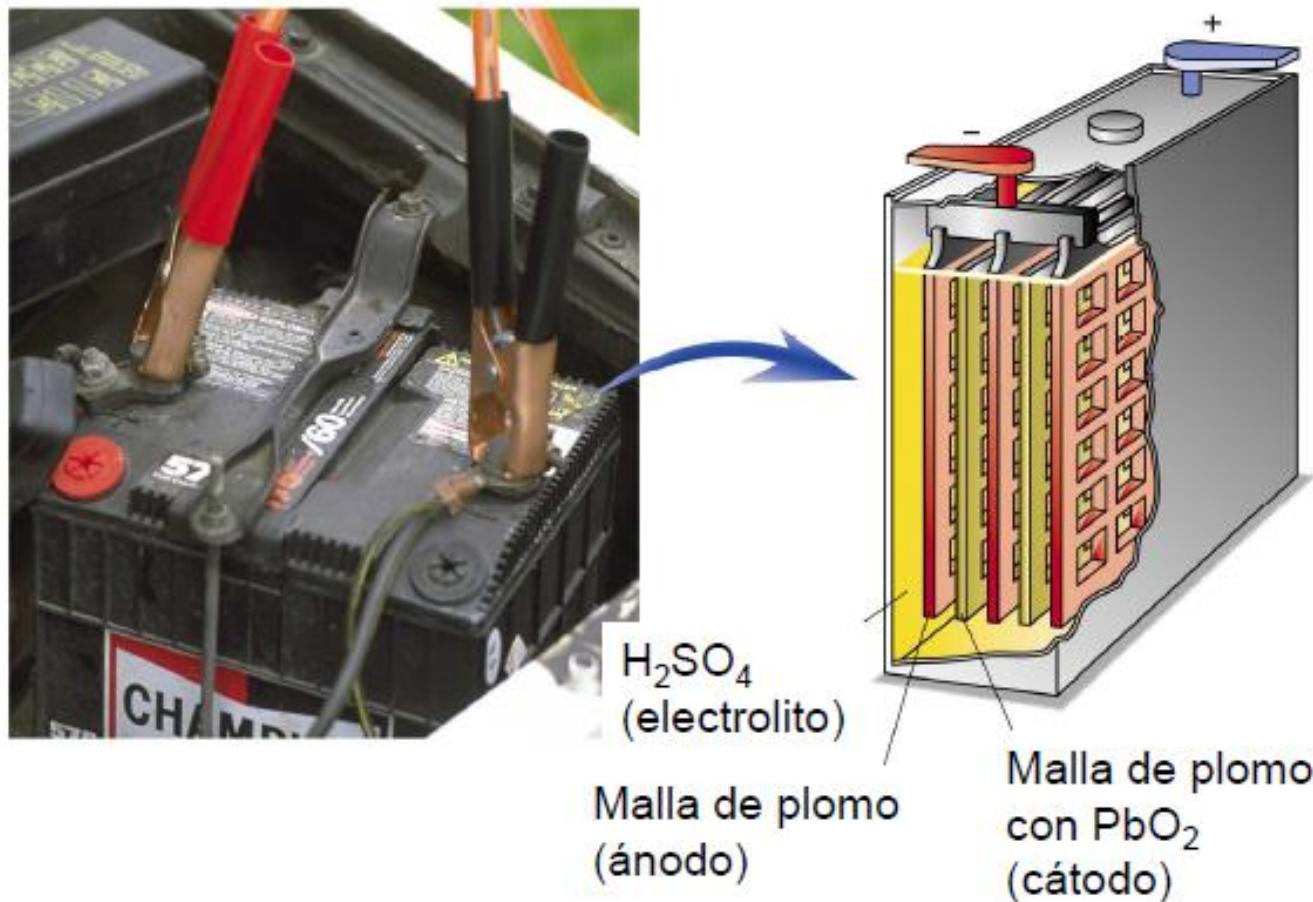
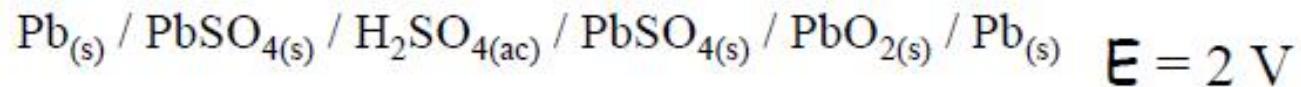
🚫 Desventajas: el mercurio es tóxico, la plata es cara.



# PILAS



## Acumulador de plomo

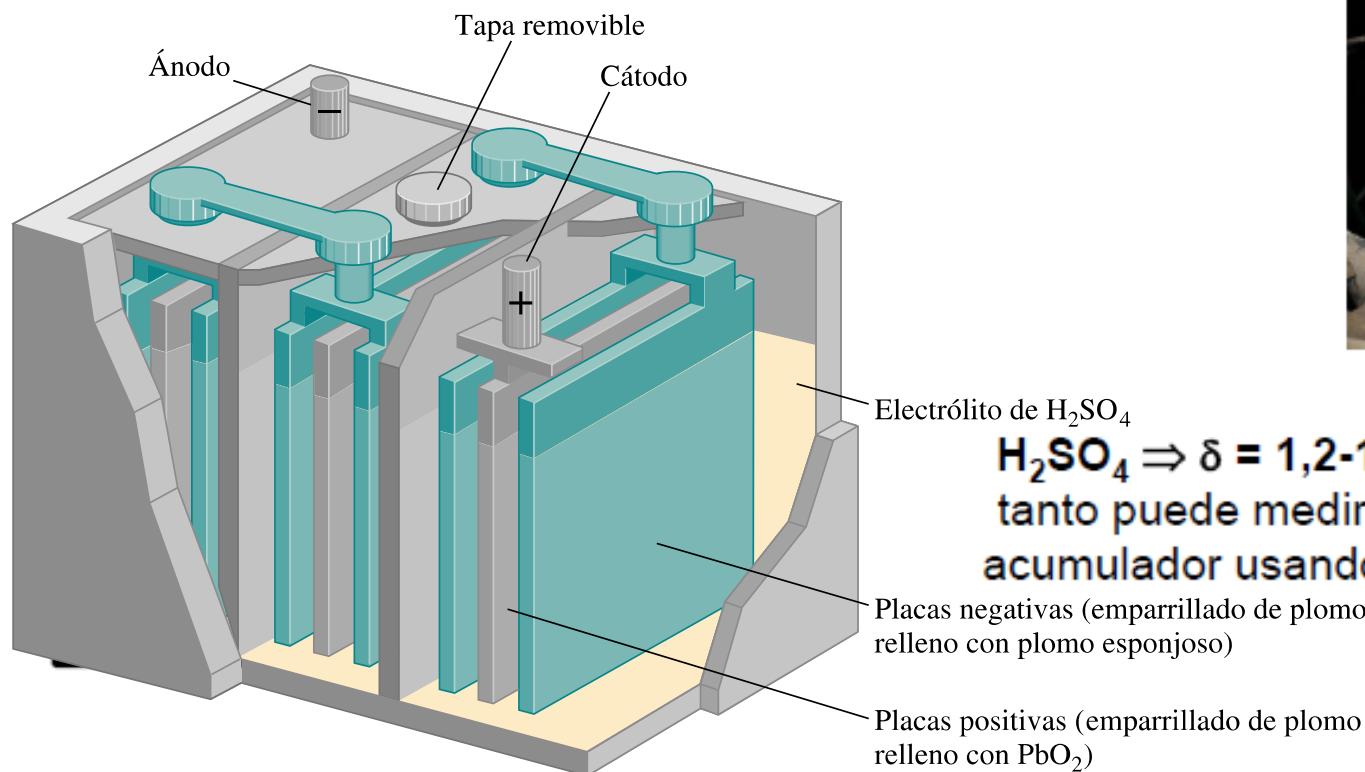
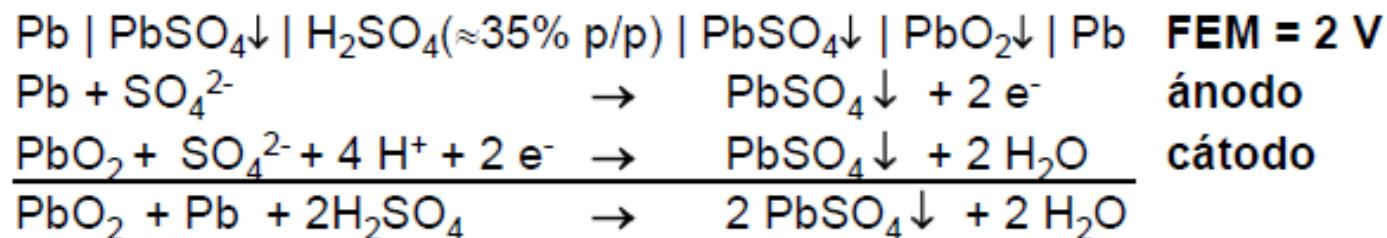




# PILAS



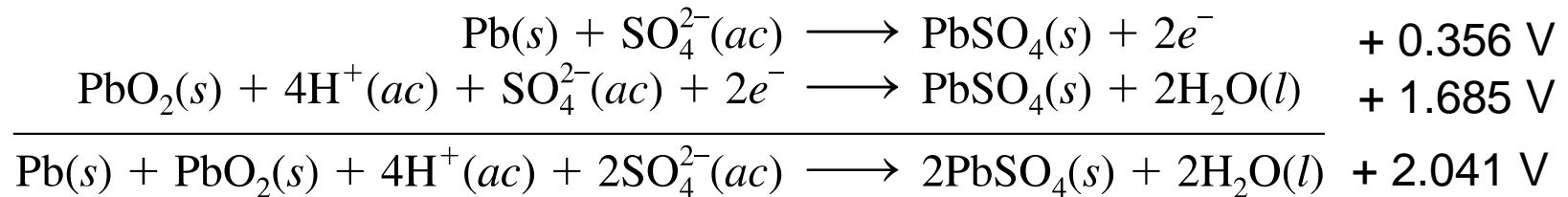
**Acumulador de plomo** 100 años, es la tecnología más antigua del automóvil)



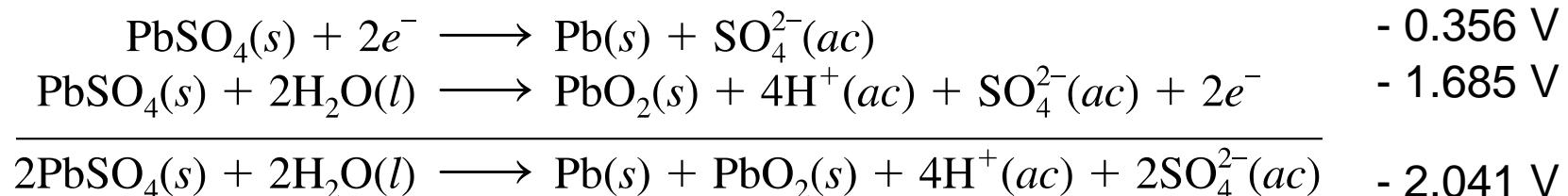
$\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \delta = 1,2-1,3 \text{ gr/ml}$ : Por lo tanto puede medirse el estado del acumulador usando un densímetro.



# 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).





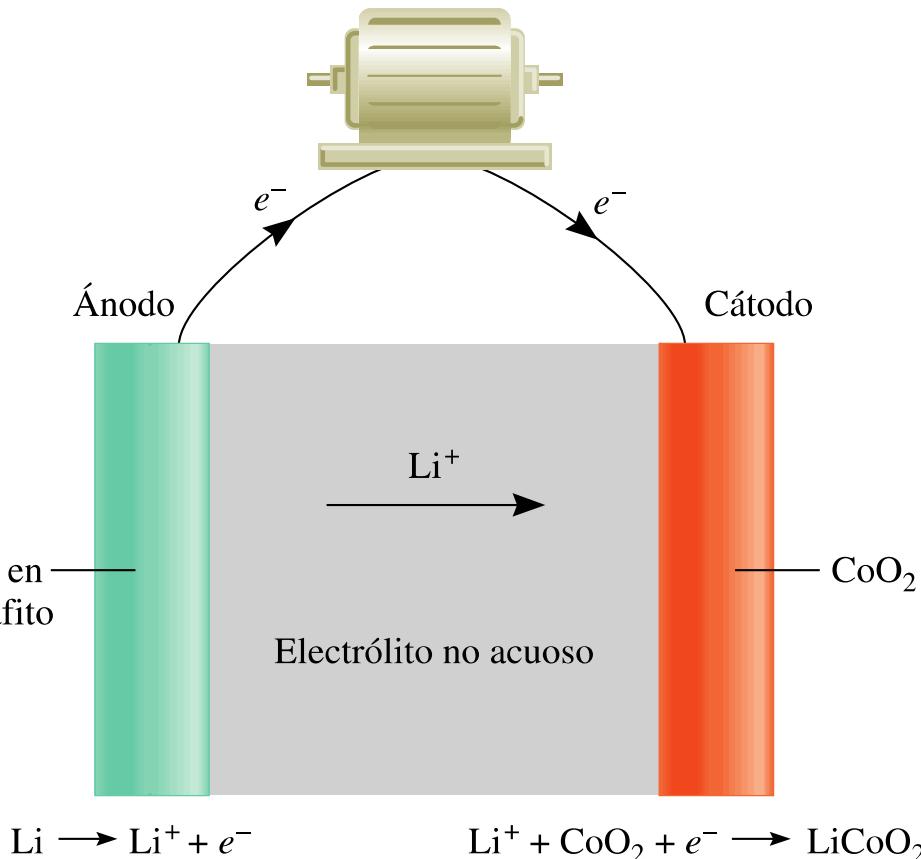
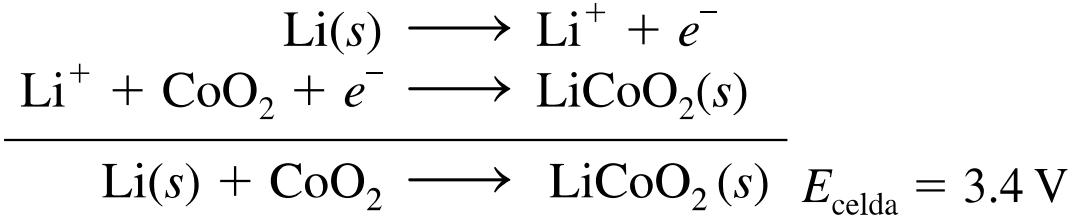
# BATERÍA DE IÓN LITIO



Ánodo (oxidación):

Cátodo (reducción):

Reacción global:





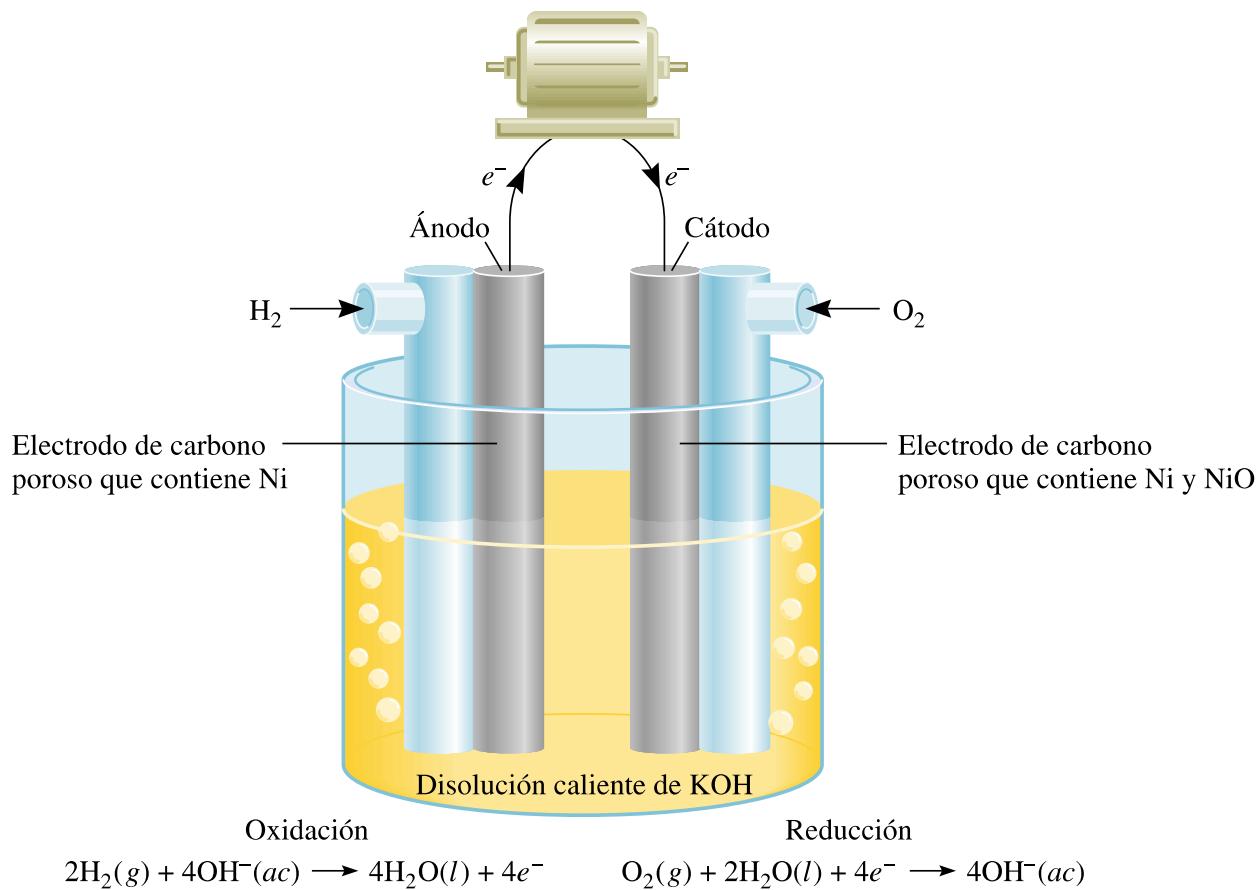
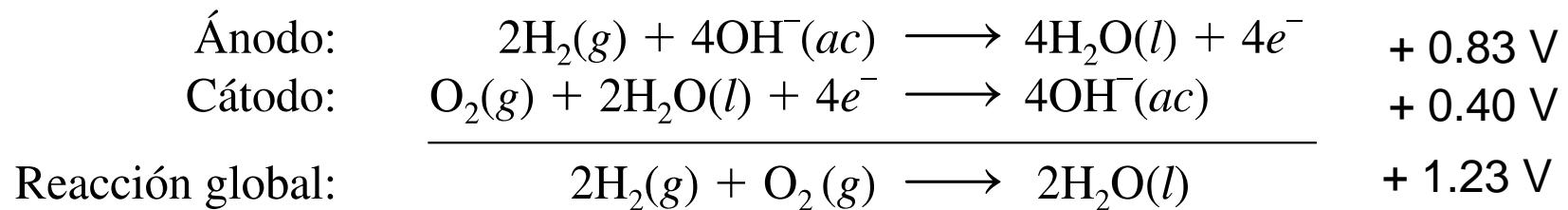
# BATERÍA DE IÓN LITIO



- 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





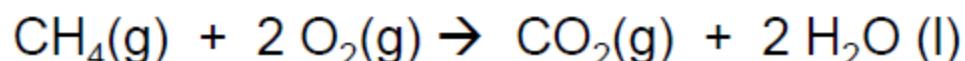
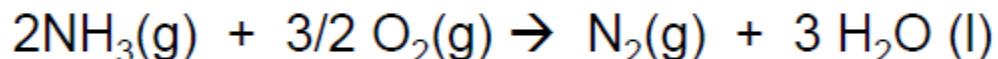
# PILAS



👉 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

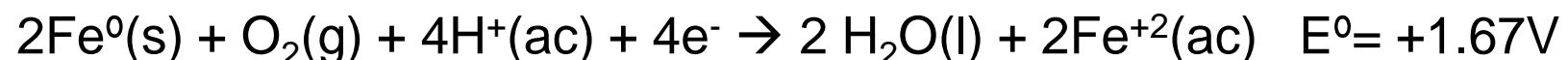




# CORROSIÓN



**Corrosión:** Deterioro de metales por un proceso electroquímico

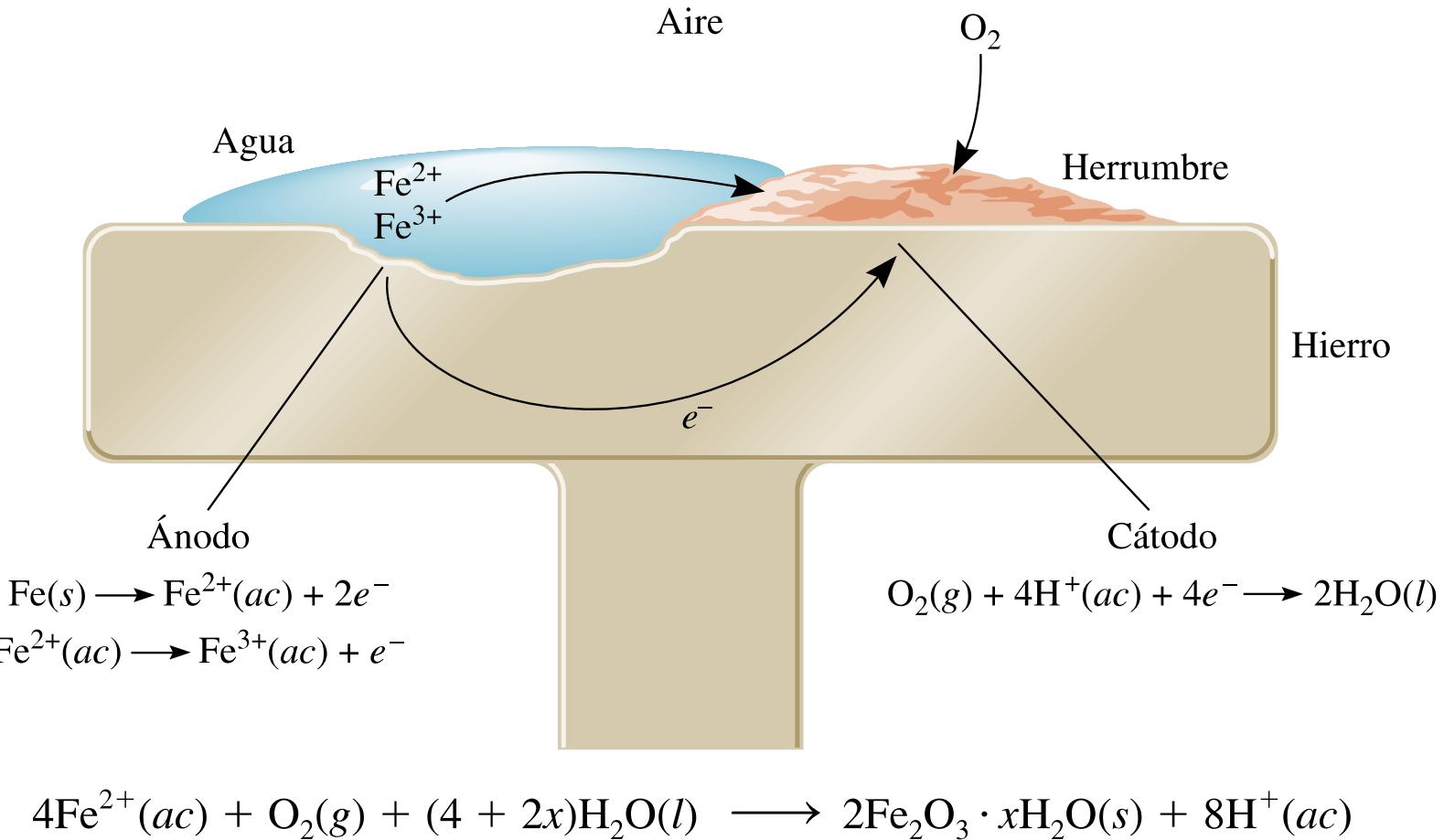


Los  $\text{H}^+$  provienen de la formación del  $\text{H}_2\text{CO}_3$  por la interacción entre el  $\text{CO}_2$  y el agua.





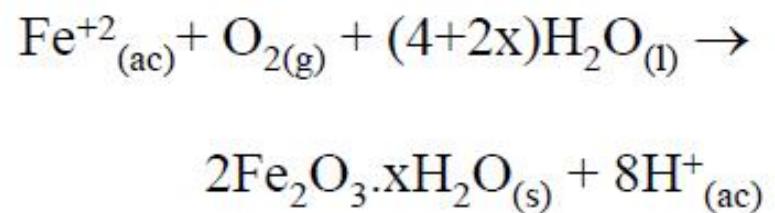
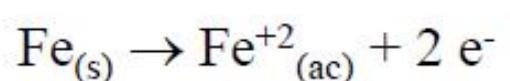
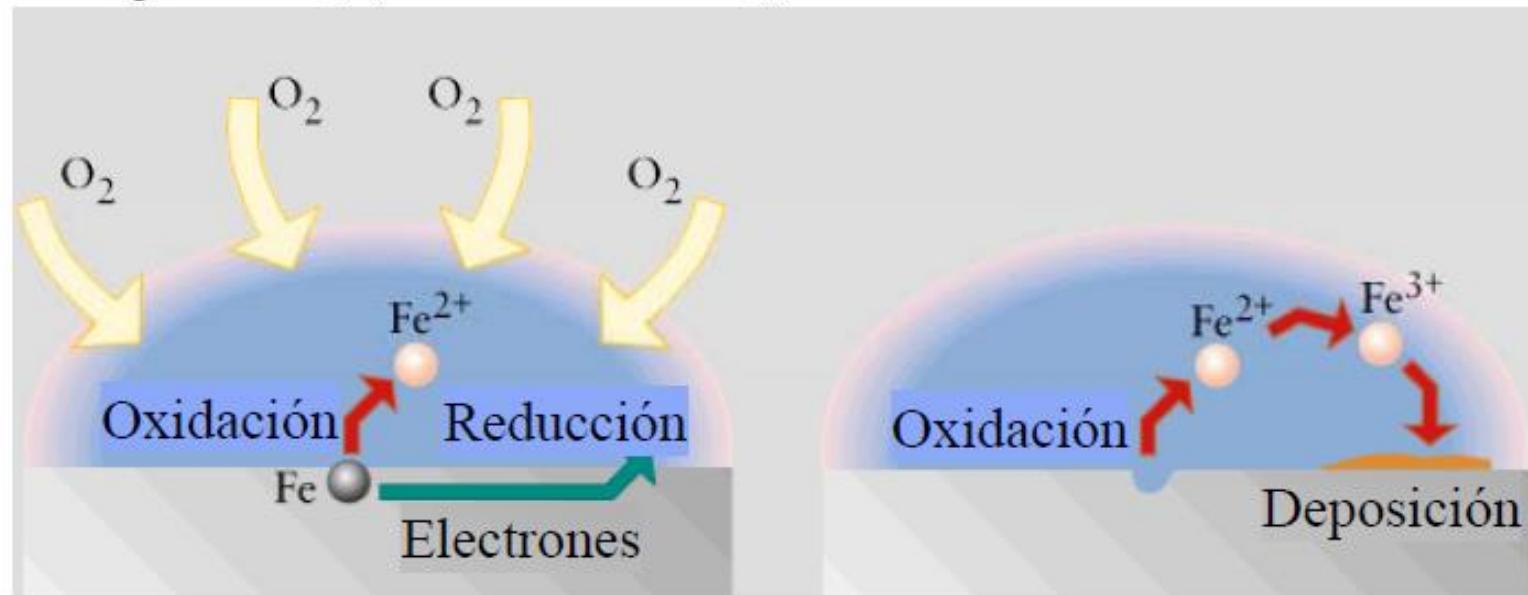
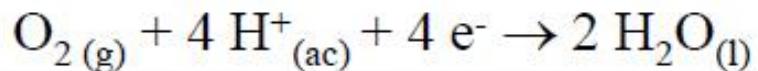
# CORROSIÓN



El  $\text{Fe}^{+2}$  se sigue oxidando por la presencia de oxígeno y agua se forma la **herrumbre** ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )



# 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



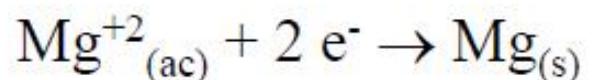
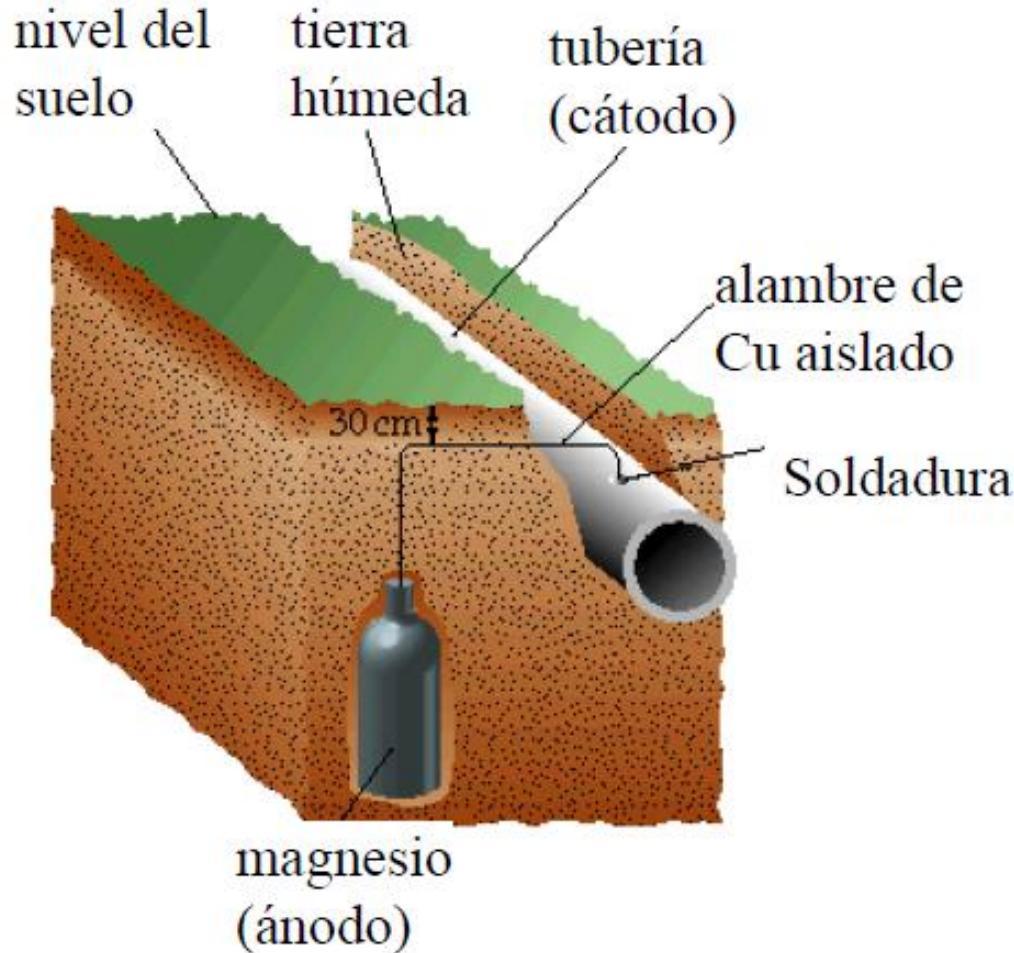
## *Pasivación*

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

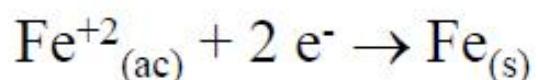




# ÁNODOS DE SACRIFICIO



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



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



# ÁNODOS DE SACRIFICIO

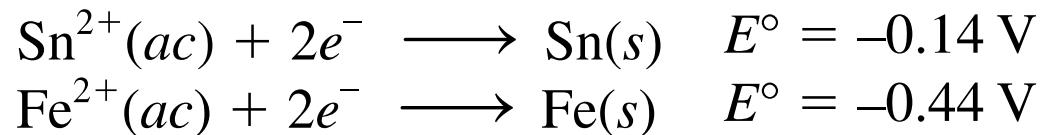




# RECUBRIMIENTOS METÁLICOS



**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 más duradero. El hierro galvanizado esta recubierto de cinc. El Cinc se recubre rápidamente al reaccionar con  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$  de la atmósfera, evitando una corrosión posterior. Si hay raspaduras el cinc es el que se corroerá primero, impidiendo la corrosión del hierro. El cinc cubre la raspadura evitando que la corrosión continúe.

