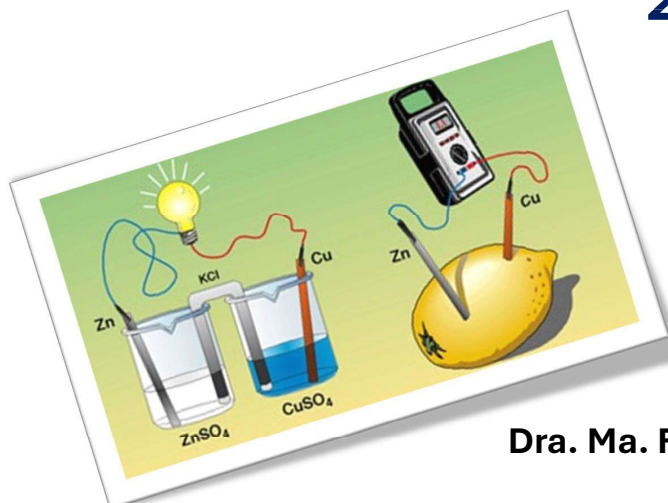


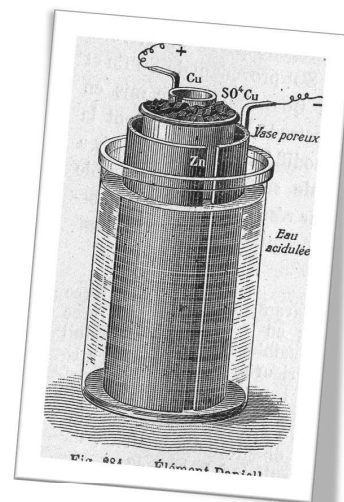
Electroquímica

Química General e Inorgánica

2026



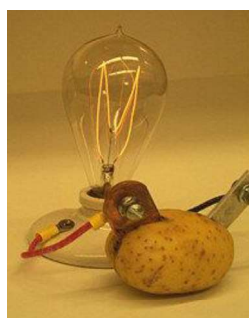
Profesora
Dra. Ma. Florencia Mangiameli



1



¿Como podemos explicar
estos procesos ?



2

Electroquímica

Es el estudio de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y los fenómenos químicos causados por las corrientes o voltajes

Parte de la química que estudia la *inter conversión entre la energía eléctrica y la energía química*

Unidad de electricidad es el Voltio (V)

1 voltio = joule/culombio

$$V = J/C$$

3

Pilas, que aprovechan la energía liberada por una reacción química espontánea, para obtener energía



Refinado para la purificación de metales



Aplicaciones

Celdas electrolíticas: se utiliza energía eléctrica para realizar una reacción química de interés, de forma no espontánea



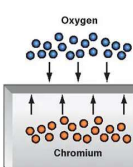
4



Fe + C + Cr (min. 10.5%)

Stainless Steel Part
Free of Contaminant

Passivation Process



The chromium content in the stainless steel reacts with oxygen in ambient air.

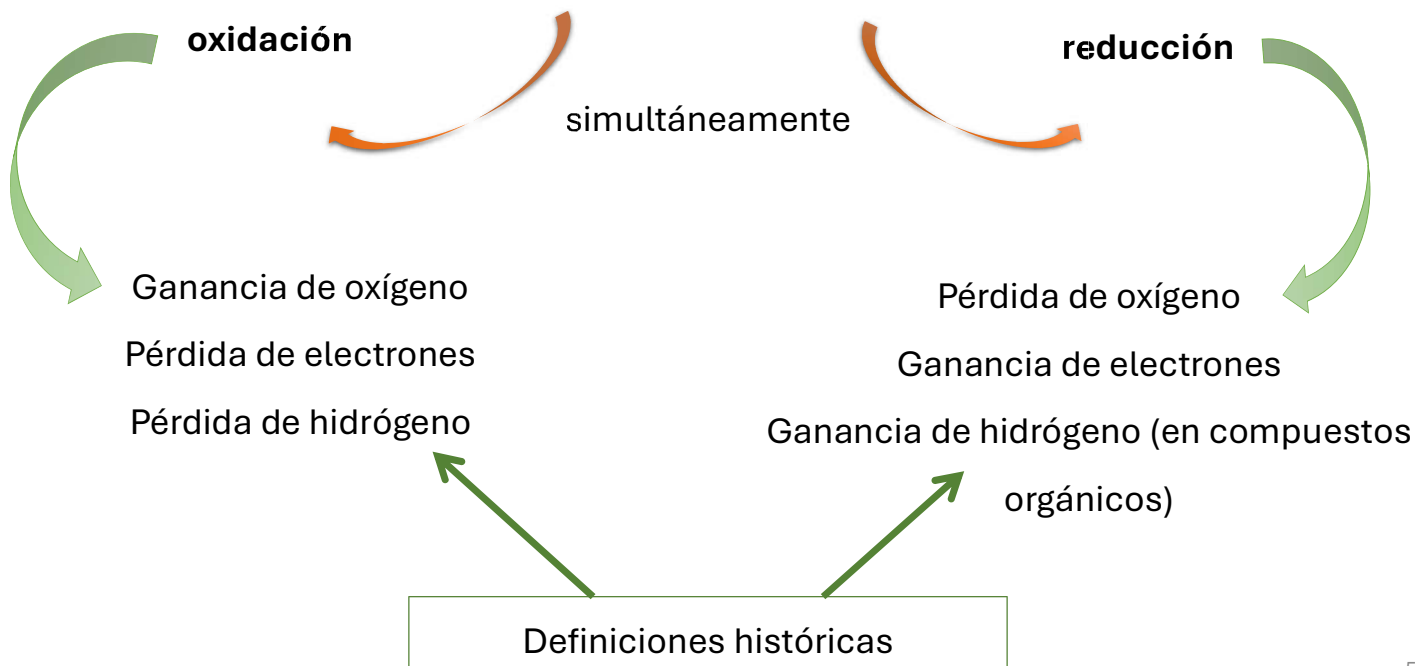
Cr₂O₃ Protective Oxide Layer

The chromium oxide layer is re-formed and protects against corrosion.

En métodos para controlar la Corrosión

Todos los procesos electroquímicos implican la transferencia de electrones

conocidas como **reacciones redox**

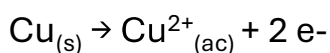


5

Definiciones actuales

Oxidación

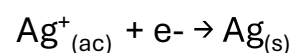
Pérdida de electrones (aumento en el número de oxidación).



Se **oxida** actúa como **reductor**

Reducción

Ganancia de electrones (disminución en el número de oxidación).

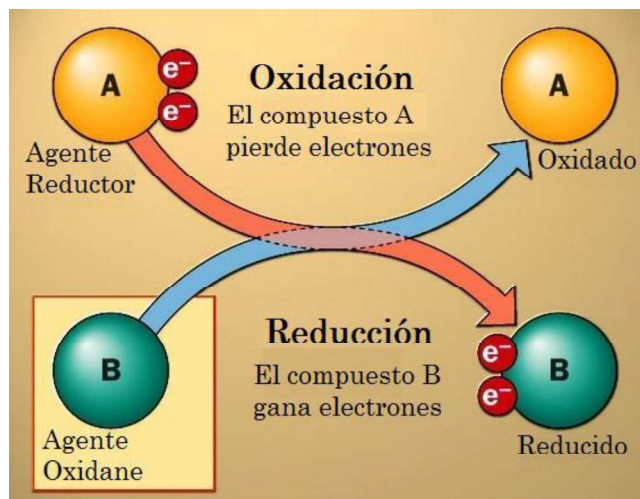


Se **reduce** actúa como **oxidante**

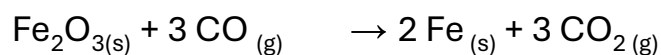
Cada una de estas reacciones se denomina **hemirreacción** y juntas forman la **reacción redox completa**

6

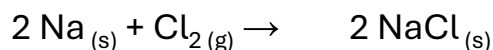
Definiciones actuales



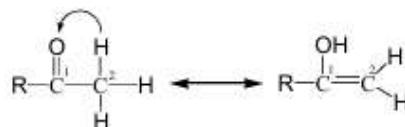
✓ Transferencia de oxígeno



✓ Transferencia de electrones



✓ Transferencia de hidrógeno



Definiciones históricas

Importante recordar : Estado de oxidación (E.O.) o número de oxidación

Es la carga que tendría un átomo en un compuesto **si todos sus enlaces fueran iónicos.**

En el caso de enlaces covalentes polares habría que suponer que la pareja de electrones compartidos están totalmente desplazados hacia el elemento más electronegativo.

El E.O. no tiene porqué ser la carga real que tiene un átomo, aunque a veces coincide.

Todos los elementos no combinados tienen E.O. = 0

El oxígeno en óxidos y oxoácidos tiene E.O. = -2

El hidrógeno tiene E.O. = -1 en los hidruros metálicos y +1 en el resto de los casos.

Los metales tienen E.O. positivos.

Por ejemplo: metales alcalinos, +1 y metales alcalinotérreos, +2

H_2O , NaCl , ZnSO_4 , Cu , Zn^{2+} , MgCl_2

9

10

Electroquímica

Espontáneos

$$\Delta G^\circ < 0$$

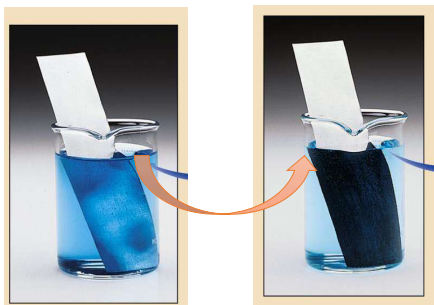
Transferencia de electrones sin control externo de la energía puesta en juego.
Se genera electricidad por el movimiento de electrones.

No espontáneos

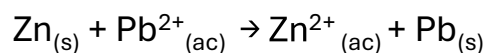
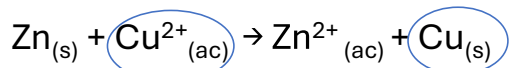
$$\Delta G^\circ < 0$$

Transferencia de electrones con control externo de la energía puesta en juego.
No se genera electricidad, sino que se consume.

Veamos algunas situaciones espontáneas...

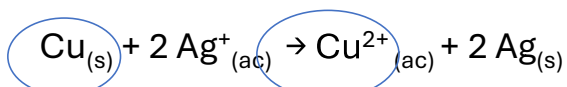


Depósito de cobre sobre la lámina de zinc



Depósito de plomo sobre alambre de zinc

Árbol de Saturno



Depósito de plata sobre alambre de zinc

Árbol de Diana



¿porqué el Cu se reduce frente al Zn pero se oxida frente a la Ag?

11

¿porqué el Cu se reduce frente al Zn pero se oxida frente a la Ag?



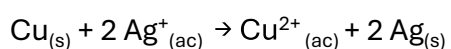
Por su reactividad

¿Que metal (o elemento) es más (re)activo?



El que tiene mayor tendencia a permanecer en estado oxidado

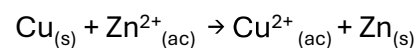
Solución de Ag^{+} con lámina de Cu^0



El Cu es más reactivo que la Ag



Solución de Zn^{2+} con lámina de Cu^0



¡No hay reacción!

El Cu es menos reactivo que el Zn

12

¿Dónde consultar qué especie es más reactiva?

Serie de Actividad

- ✓ Refleja la *tendencia de los metales a formar iones en solución acuosa*, es decir, su poder reductor y su carácter metálico.
- ✓ Clasifica los metales según su capacidad de reaccionar con el agua, los ácidos y otros metales. Los metales situados en la parte superior de la serie son más reactivos y pueden desplazar a los metales que se encuentran por debajo de ellos en soluciones acuosas.
- ✓ Propuesta por primera vez por Jöns Jacob Berzelius en 1812, basada en observaciones experimentales de reactividad, y perfeccionada por Nikolái Bekétov mediante estudios sistemáticos.

13

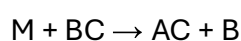
Más Activos (pierden electrones más fácilmente)

→ **Se oxidan más fácilmente**, poca tendencia a permanecer al estado elemental

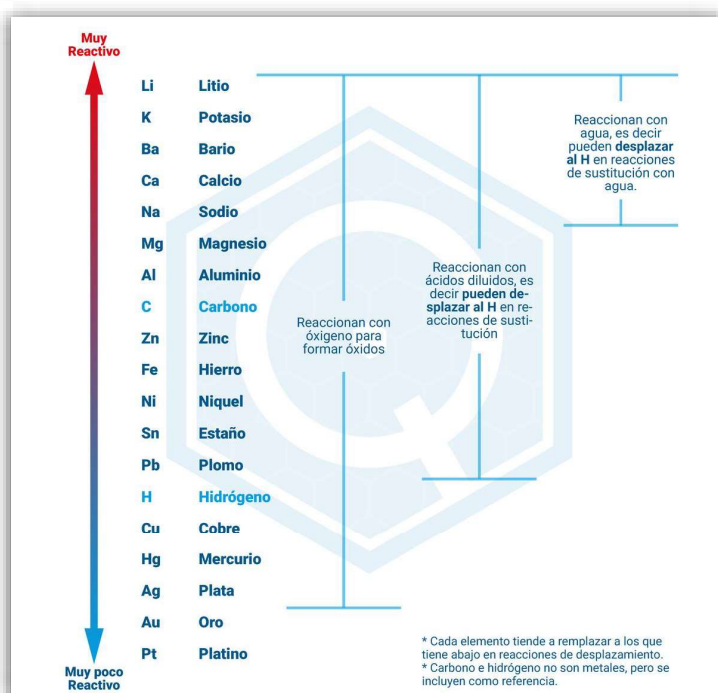
Menos Activos (pierden electrones menos

fácilmente) → **Se oxidan menos fácilmente**, mayor tendencia a permanecer al estado elemental

Reacción de desplazamiento



M (es metal) - BC (es ácido o H₂O) - B (es H₂)

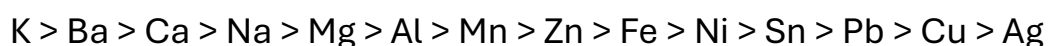


14

Series Electroquímicas

Una lista de metales en orden de fuerza decreciente como reductor o fuerza creciente como oxidante.

Un ejemplo de una serie de actividad de los metales basada en los *potenciales estándar* sería:

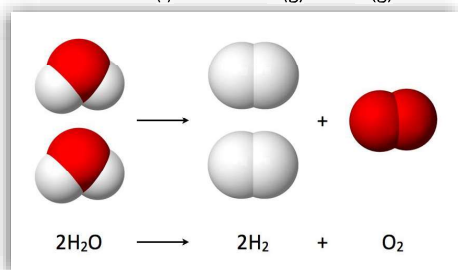
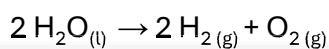


En esta serie el metal más activo es el potasio (K) y el metal menos activo es la Plata (Ag), es decir K se oxida mucho más fácilmente que Ag

15

Veamos algunas situaciones no espontáneas...

Descomposición del agua



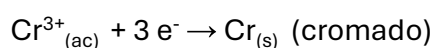
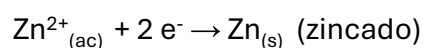
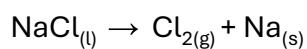
cromado



zincado

Galvanizado o galvanización: el proceso electroquímico, por el cual se puede cubrir un metal con otro.

Obtención de $\text{Cl}_{2(g)}$ a partir de $\text{NaCl}_{(l)}$



16

¿Por qué el Cl^- no se oxida a Cl_2 y el Na^+ no se reduce a Na ?
¿Por qué en el agua el O^{2-} no se oxida a O_2 y el H^+ no se reduce a H_2 ?
¿Por qué no se reducen los iones metálicos sobre otro metal en estos procesos?



Recordemos que... los iones metálicos no se reducen espontáneamente por su reactividad. Se oxidan más fácilmente. Tiene poca tendencia a permanecer en el estado elemental.

¿Y los no metales por qué no se oxidan o reducen espontáneamente por su reactividad? Por su potencial (lo retomamos más adelante)

17

Volvamos a las reacciones redox...

Para los procesos espontáneos, podemos pensar en dos formas para llevarlos adelante

Sin control: colocar el oxidante y el reductor en el mismo compartimiento.

No podemos detener la reacción ni controlar la extensión del proceso químico, que ahora depende del reactivo limitante. Hay circulación libre de electrones desde el oxidante hacia el reductor.

Con control: colocar el oxidante y el reductor físicamente separados, pero conectados.

Podemos detener la reacción en cualquier momento y controlar la extensión del proceso químico.

18

Proceso Espontáneo

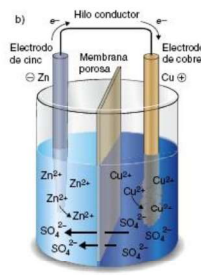
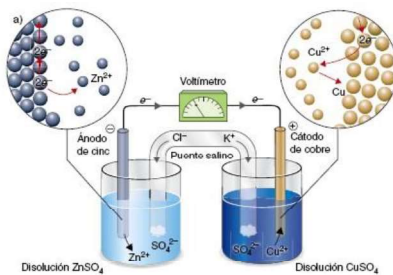
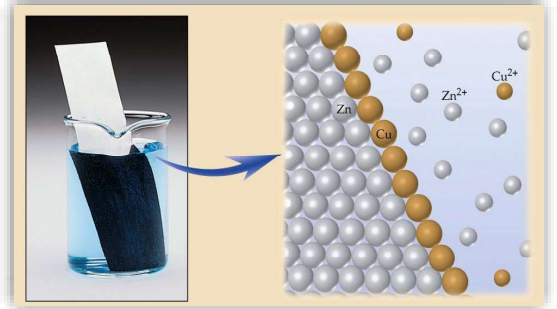
Sin control: Un solo recipiente



No se genera una corriente eléctrica

Con control:

Dos recipientes o compartimientos separados, pero conectados entre si



Se genera una corriente eléctrica en virtud de una diferencia en la tendencia a reducirse/oxidarse de las especies presentes

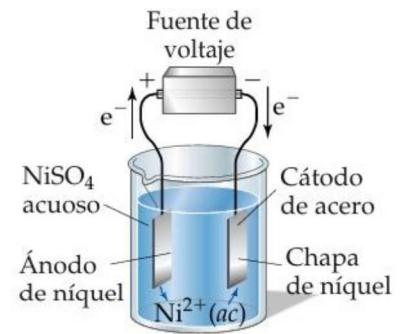
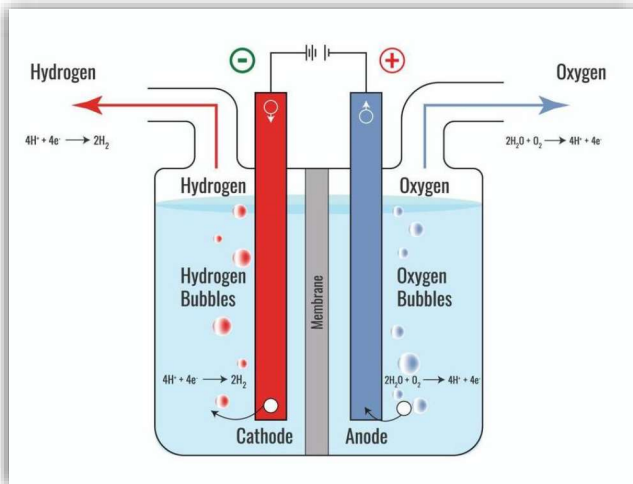
Para los procesos *no espontáneos*, mientras se le suministre energía eléctrica al sistema, este seguirá funcionando.

Se pueden realizar en un solo compartimiento o en compartimientos separados, según el interés del proceso en particular.

Ejemplo: el galvanizado y el refinado se realizan en un solo recipiente y la descomposición del agua permite obtener por separado los gases generados.

Proceso no espontáneo

Un solo recipiente



Dos recipientes o
compartimientos separados,
pero conectados entre si

21

Entonces podemos decir que ...

La **electroquímica** se ocupa de:

- Los cambios químicos que se producen por la corriente eléctrica y,
- La producción de electricidad mediante reacciones químicas

Todas las reacciones electroquímicas implican la **transferencia de electrones** entre dos especies → son **reacciones de óxido-reducción (redox)** que ocurren en distintos lugares de un mismo sistema de forma simultánea.

22

Cuando el movimiento de electrones entre dos compuestos diferentes ocurre en forma espontánea, se produce una corriente eléctrica.

- ✓ El dador de electrones se oxida (actúa como agente reductor).
- ✓ El aceptor de electrones se reduce (actúa como oxidante).
- ✓ La dirección del flujo de electrones se determina por el potencial electroquímico del par redox.

Se necesita una corriente eléctrica externa para que el movimiento de electrones entre dos compuestos diferentes ocurra de forma no espontánea.

- ✓ El dador de electrones se oxida (actúa como agente reductor).
- ✓ El aceptor de electrones se reduce (actúa como oxidante).
- ✓ La dirección del flujo de electrones, se determina por la corriente aplicada.

23

¿Cómo aprovechar la energía eléctrica en reacciones redox?

- ✓ Celdas Electroquímicas: celdas voltaicas y celdas electrolíticas
- ✓ Potenciales Estándar de Celda
- ✓ Efecto de la Concentración sobre los Potenciales de Celda
- ✓ Energía Libre y Potencial de Celda
- ✓ Estequiometría de Reacciones electroquímicas
- ✓ Leyes de Faraday
- ✓ Aplicaciones prácticas: Corrosión, electrodeposición, baterías, respiración, Electrodo de pH, etc.

24

Celda electroquímica

Dispositivo que convierte energía química en eléctrica o viceversa mediante reacciones redox.

Celda Galvánica o Voltaica

Convierte energía química en eléctrica mediante reacciones espontáneas.

Ejemplo: pilas.

Celda Electrolítica

Utiliza energía eléctrica externa para generar reacciones químicas no espontáneas.

Ejemplo: galvanoplastia.

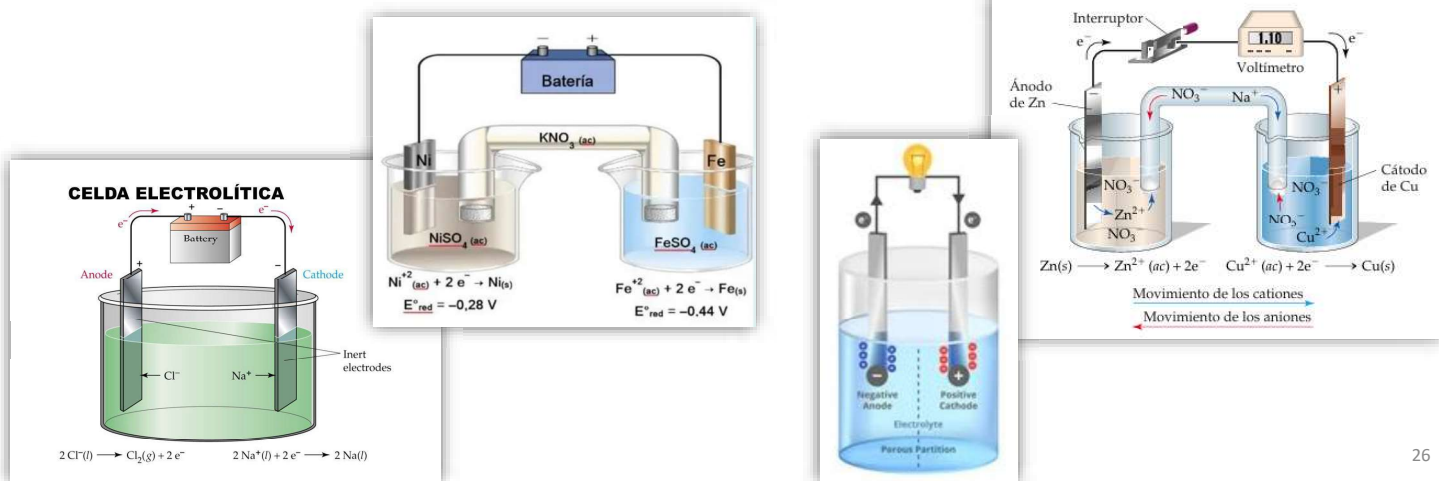
En una celda voltaica, la reacción es espontánea y la reacción indirecta puede darse en forma electrolítica. Ejemplo: baterías recuperables.

25

¿Cómo se construye una celda electroquímica?

Componentes Principales (sin importar el tipo de celda)

Celda: compartimiento donde se encuentran las especies del par redox. Suele ser único para las celdas electrolíticas y separado en las celdas galvánicas.



26

Electrodo: extremo de un conductor eléctrico que recibe corriente eléctrica de un medio o la transfiere a este, entablando contacto con electrolitos, semiconductores, gases y otros elementos no metálicos. *En electroquímica, es el sistema de especies en diferentes estados de oxidación de la reacción química + conductor.* Son dos:

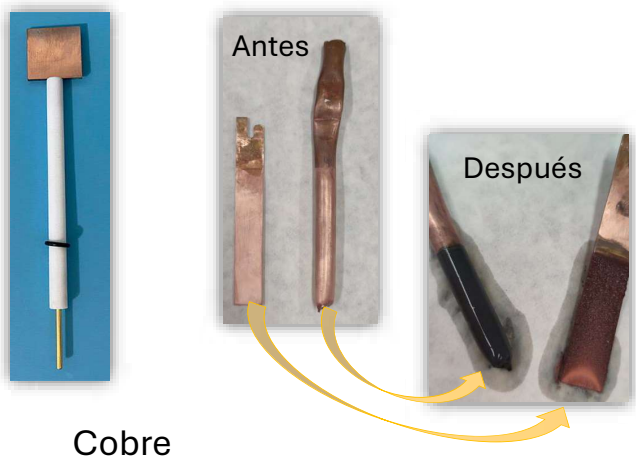
- **Ánodo:** electrodo donde ocurre la oxidación. El agente reductor pierde e^- y hacia él migran los iones o cargas negativas.
- **Cátodo:** electrodo donde ocurre la reducción. El agente oxidante gana e^- y hacia él migran los iones o cargas positivas.

27

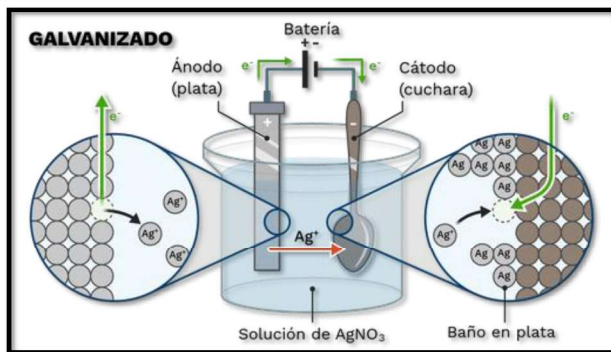
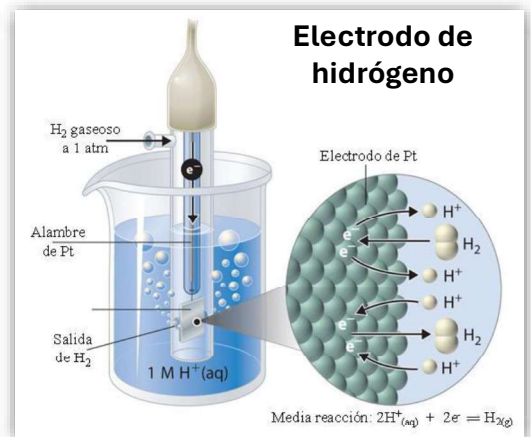
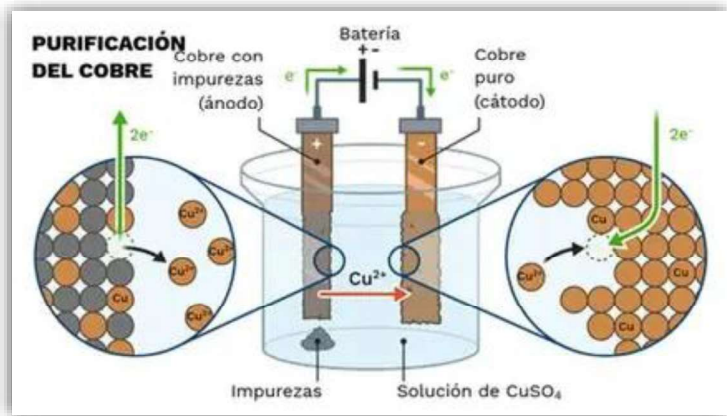
Según el material conductor, pueden ser:

Activos: cambian durante la reacción. Son parte de la hemireacción de ese electrodo.

Inertes: no se modifican durante la reacción. No son parte de la hemireacción.



28

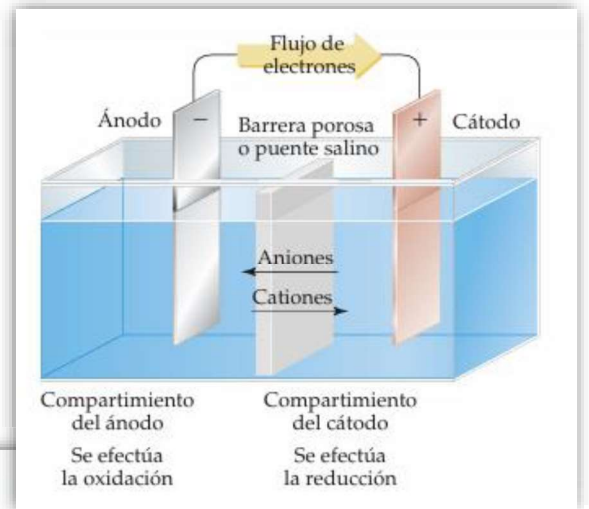


29

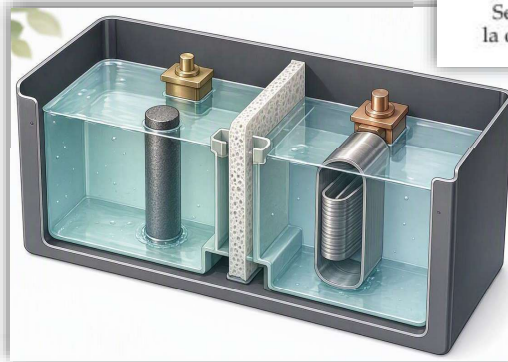
Separación: indispensable en las celdas galvánicas. Su función es mantener la electroneutralidad del sistema, permitiendo el flujo de iones, pero no la mezcla de las soluciones, e impidiendo la reacción directa entre los reactivos de las celdas. Puede ser:

- **Puente salino:** tubo en U relleno con un gel saturado con un electrolito fuerte que no interfiera con el proceso redox (inerte). Estos iones deben tener la misma movilidad; para ello, deben ser de tamaño similar.
- **Membrana porosa o diafragma:** disco poroso (vidrio fritado) que conecta ambas celdas y permite el paso del solvente pero no de los iones que participan en el proceso redox.

Puente salino



disco poroso



Membrana porosa

31

Electrolito: medio conductor de iones que permite la transferencia iónica entre electrodos. Debe ser: fuerte, para disociarse completamente, inerte (para no reaccionar con ninguna especie del par redox) y presentar movilidad similar en sus iones (tamaños similares). El catión se libera en el cátodo y el anión en el ánodo (de allí sus nombres).

Especies frecuentemente usadas: KCl , KNO_3 , NaNO_3 , Na_2SO_4

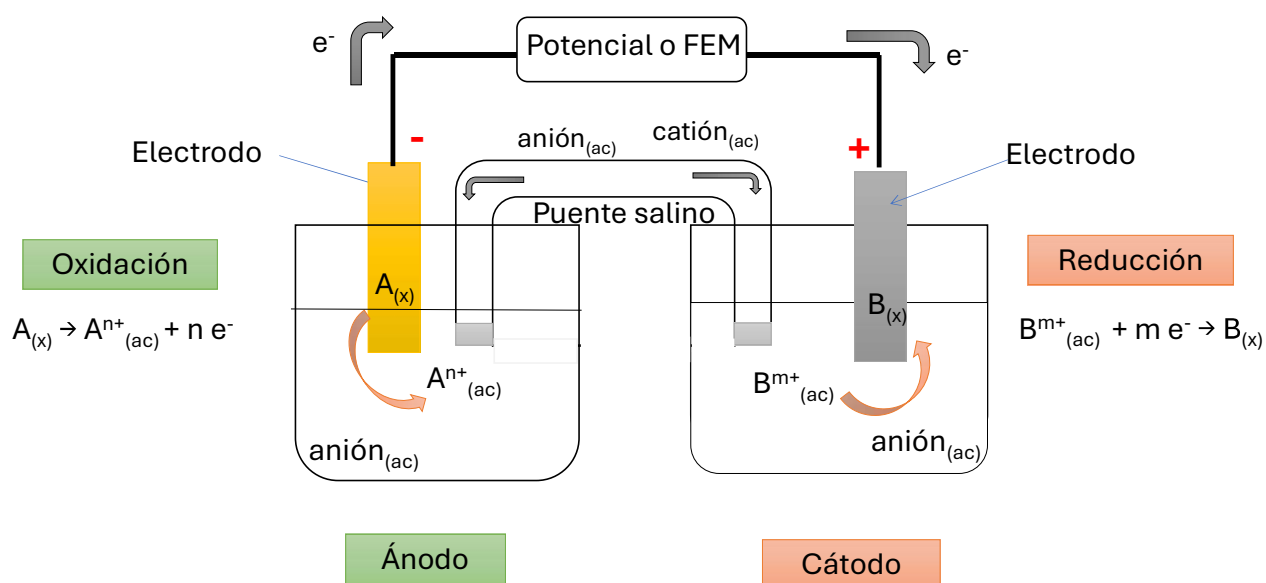
Conductores externos: permiten el cierre externo del sistema de circulación eléctrica.

Fuente: para proporcionar energía a las celdas electrolíticas.

Detector de electricidad o potenciómetro: para medir la corriente generada en las celdas galvánicas.

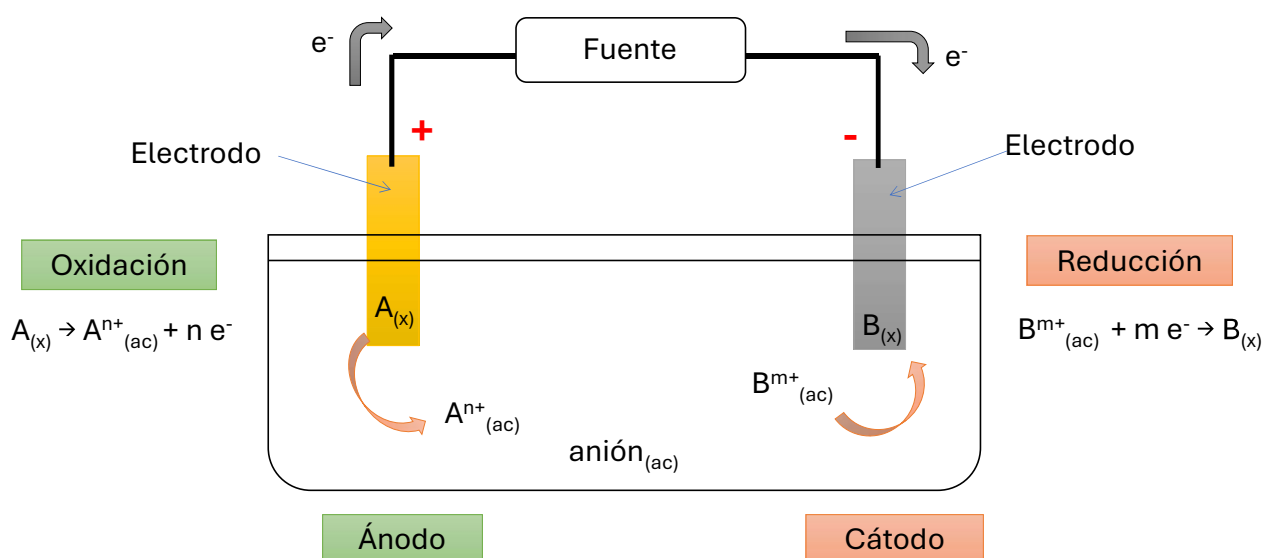
32

Celda voltaica



33

Celda electrolítica



34

Para una celda voltaica, ¿por qué se transfieren electrones espontáneamente en este sistema cerrado?



Los electrones fluyen espontáneamente del ánodo al cátodo de la celda por la *diferencia de energía potencial*, que es mayor en el ánodo que en el cátodo. Se la llama potencial de celda o FEM (fuerza electromotriz) → **E**

La diferencia de energía potencial por carga eléctrica (la diferencia de potencial) entre dos electrodos se mide en unidades de voltios.

Un voltio (V) es la diferencia de potencial necesaria para impartir 1 J de energía a una carga de 1 culombio (C).

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

Cuando el sistema está en condiciones estándar: 25 °C, 1 atm (gases), soluciones 1 M

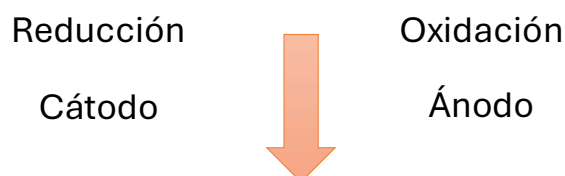
El potencial de la celda se denomina potencial de celda o FEM *estándar* (E^0)

$E^0 \rightarrow$ fem en condiciones estándar (1 atm para gases, 1 M concentraciones, 25 °C)

$E \rightarrow$ fem en condiciones no estándar

¿Cómo podemos averiguar el Potencial estándar (E^0) de una celda electroquímica?

$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0(\text{hemicelda de reducción}) - E^0(\text{hemicelda de oxidación})$$



$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0(\text{cátodo}) - E^0(\text{ánodo})$$

La fem o potencial estándar de celda de una celda voltaica (ΔE^0_{cel}) depende de las hemiceldas anódica y catódica específicas que la forman.

37

Por convención, el potencial de cada electrodo se elige de modo que se produzca una reducción en ese electrodo.

Los potenciales estándar de electrodo se tabulan con respecto a reacciones de reducción; son **potenciales estándar de reducción** y se denotan como E^0_{red} .



$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{red}}(\text{cátodo}) - E^0_{\text{red}}(\text{ánodo})$$

38

En una celda voltaica la reacción catódica es siempre la que tiene el valor de E°_{red} más positivo (o menos negativo).

Cuanto más positivo es el valor de E°_{red} , tanto mayor es la fuerza motriz de la reducción.

En toda celda voltaica la reacción catódica tiene un valor más positivo de E°_{red} que la reacción anódica $\rightarrow$ se utiliza la mayor fuerza motriz de la reacción catódica para conseguir que la hemireacción anódica se lleve a cabo “en sentido opuesto”, ósea, como oxidación.

39

¿Dónde encontramos los E°_{red} ?  En una tabla de potenciales estándar de reducción (pp 50 Tabla constantes)

24. TABLAS DE POTENCIALES DE REDUCCIÓN

Hay dos tablas para esta serie electroquímica. Cada tabla enumera potenciales de reducción estándar, valores de E° , a 298,15 K (25 °C) y a una presión de 101,325 kPa (1 atm).

La Tabla 1, es una lista alfabética de los elementos, de acuerdo con el símbolo de los elementos. Por lo tanto, los datos para la plata (Ag) preceden a los del aluminio (Al).

En la Tabla 2, se presentan las hemirreacciones en orden decreciente de E° variando de +3,4 V a -4,10 V. La confiabilidad de los potenciales no es la misma para todos los datos, los valores con menos cifras significativas tienen menor confiabilidad.

TABLA 24A: POTENCIALES DE REDUCCIÓN, ORDENADOS ALFABÉTICAMENTE

REACCIÓN	E° , V	REACCIÓN	E° , V
PLATA		ALUMINIO	
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,7996	$\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
$\text{Ag}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	1,980	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 3 \text{OH}^-$	-2,31
$\text{Ag}(\text{ac}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + (\text{ac})^-$	0,643	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4 \text{OH}^-$	-2,328
$\text{AgBr} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,07133	$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4 \text{OH}^-$	-2,33
$\text{AgBrO}_3 + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	0,546	$[\text{AlF}_6]^{3-} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 6 \text{F}^-$	-2,069
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,4647	ARSÉNICO	
$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,22233	$\text{As} + 3 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3$	-0,608

TABLA 24B: POTENCIALES DE REDUCCIÓN, ORDENADOS EN ORDEN DECRECIENTE DE POTENCIAL

REACCIÓN	E° , V	REACCIÓN	E° , V
$\text{XeF} + e^- \rightleftharpoons \text{Xe} + \text{F}^-$	3,4	$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	1,451
$\text{F}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{HF}$	3,053	$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Au} + 3 \text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{F}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	2,866	$2 \text{HIO} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,439
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	2,65	$\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	1,423
$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2,421	$2 \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,42
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{XeO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$	2,42	$\text{Au}^{3+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Au}^+$	1,401
$\text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	2,20	$\text{ClO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 7 e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,39

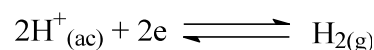
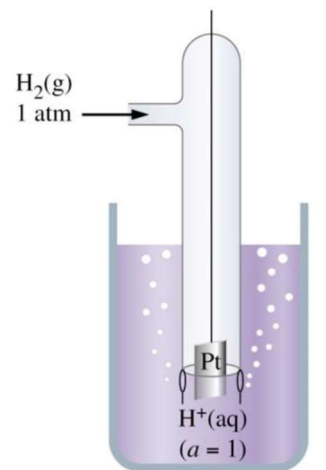
¿Cómo se determina su valor?

No existe una escala absoluta de potenciales de electrodo, por lo que se define una escala arbitraria, por convenio internacional.

1) Asignar *potencial cero* ($E^0 = 0,00 \text{ V}$) a un determinado electrodo, el **electrodo estándar de hidrógeno (EEH)**

2) Elegir el *signo de la fem* de modo que **a mayor potencial, mayor tendencia a reducirse** (y por lo tanto, mayor poder oxidante)

Siempre que se asigna un potencial a una hemireacción se la escribe como reducción.



41

Potenciales de *reducción* estándar de electrodo (E^0)

Agentes oxidantes fuertes	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	2.87	Agentes reductores débiles
	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.78	
	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.51	
	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1.36	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^-$	$\longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.33	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$	$\longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.23	
	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	1.09	
	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.80	
	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.77	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	0.70	
	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	0.54	
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$	$\longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	0.40	
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34	
	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.15	
	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	0	
	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13	
	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.26	
Agentes oxidantes débiles	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40	Agentes reductores fuertes
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.45	
	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76	
	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83	
	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66	
	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37	
	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71	
	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04	

Cuanto más positivo es el valor de E^0_{red} de una hemireacción, mayor es la tendencia de esa a reducirse y, por tanto, a oxidar otras especies.

42

Potenciales **de reducción estándar** de electrodo (E^0_{red}) > 0 indica *mayor capacidad para reducirse que el EEH*



- ✓ En el electrodo se produce una reducción y en el EEH una oxidación
- ✓ Cuanto más arriba se ubique en la tabla el E^0_{red} , más positivo es su valor y mayor el poder oxidante

Potenciales **de reducción estándar** de electrodo (E^0_{red}) < 0 indica *menor capacidad para reducirse que el EEH*



- ✓ En el electrodo se produce una oxidación y en el EEH una reducción
- ✓ Cuanto más abajo se ubique en la tabla el E^0_{red} , menos positivo es su valor y mayor el poder reductor

43

Agentes reductores de uso común:

- H_2
- metales activos (alcalinos y alcalinotérreos) y metales cuyos cationes tienen valores negativos de E^0_{red} (Zn y Fe, por ejemplo).

Agentes oxidantes de uso más frecuente:

- Halógenos
- O_2
- oxaniones (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y NO_3^-), cuyos átomos centrales tienen estados de oxidación positivos altos.

44

Veamos unos ejemplos...

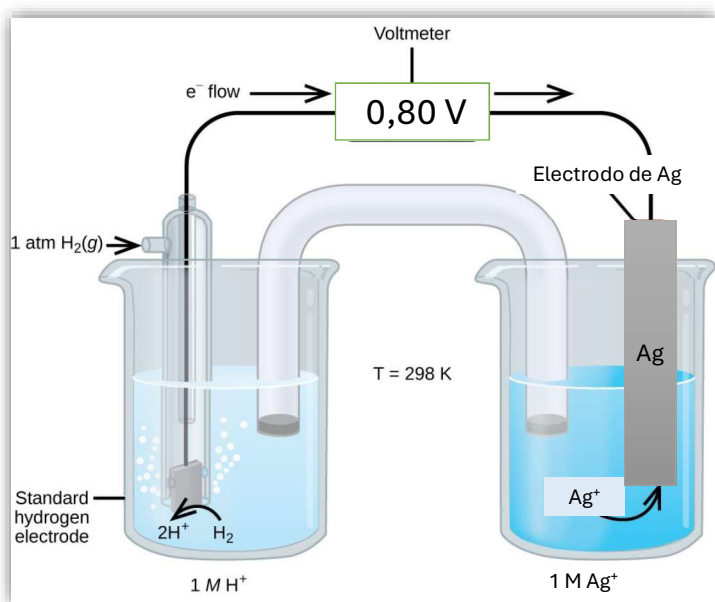
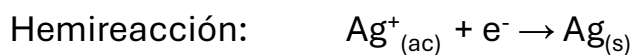
Sabemos que:

$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{red}}(\text{cátodo}) - E^0_{\text{red}}(\text{ánodo})$$

$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{red}}(\text{hemicelda de reducción}) - E^0_{\text{red}}(\text{hemicelda de oxidación})$$

Si uno de nuestros electrodos es el electrodo de hidrógeno y el otro nuestra hemireacción de interés, al armar cada uno, resulta...

45



Ánodo

Cátodo

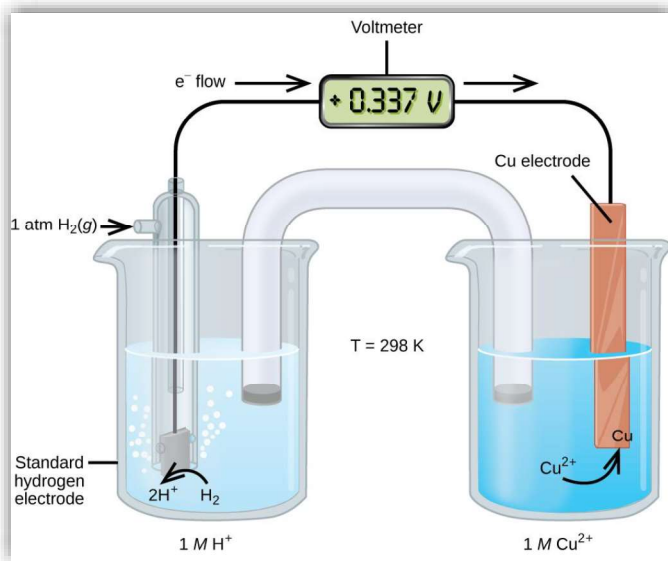
$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{red}}(\text{cátodo}) - E^0_{\text{red}}(\text{ánodo})$$

$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{red}}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0_{\text{red}}(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

$$\Delta E^0_{\text{cel}} = 0,80 \text{ V} - 0,00 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{red}}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

46



Ánodo

Cátodo

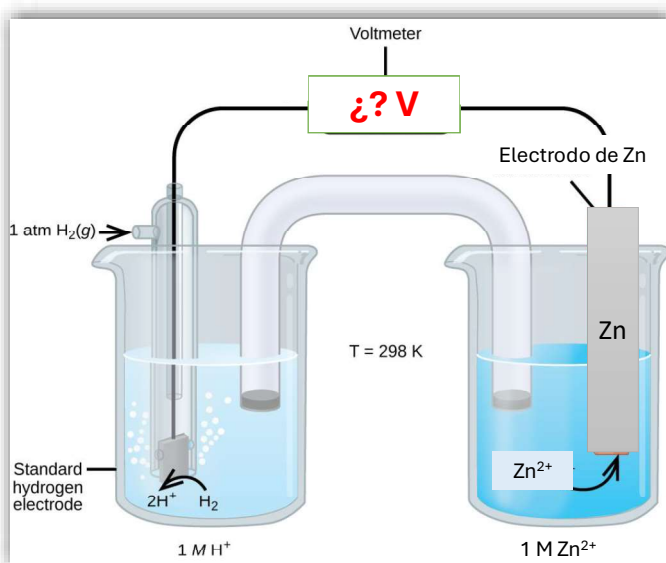
$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{red}}(\text{cátodo}) - E^0_{\text{red}}(\text{ánodo})$$

$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0_{\text{red}}(\text{H}^{+}/\text{H}_2)$$

$$\Delta E^0_{\text{cel}} = 0,34 \text{ V} - 0,00 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

47



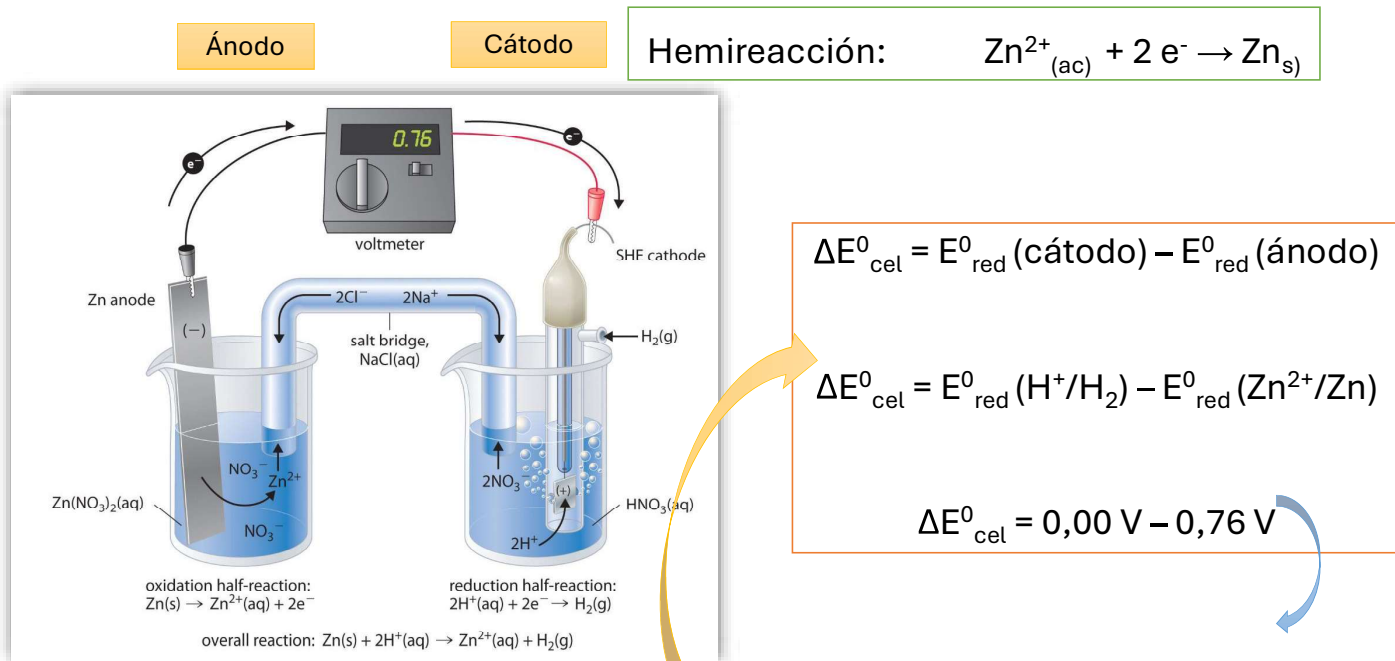
Ánodo

Cátodo

Pero...

- No veo depósito de Zn sobre el electrodo $\rightarrow$ ¡no se reduce!
- Se ve formación de burbujas de gas en el electrodo de referencia $\rightarrow$ ¡no se oxida, sino que se reduce!

48



Los electrodos se invirtieron

→ ¡El Zn tiene mayor tendencia a oxidarse que el hidrógeno!

$E^0_{\text{red}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$

49

Potenciales de reducción estándar de electrodo (E^0)

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

$$E_{\text{red}}^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

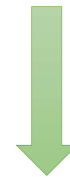
$$E_{\text{red}}^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

$$E_{\text{red}}^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V} \text{ (valor de potencial arbitrario)}$$

$$E_{\text{red}}^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$



Aumenta el
valor de E_{red}^0



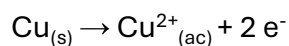
Disminuye
la tendencia
a reducirse

El Cu^{2+} y la Ag^+ tienen mayor tendencia a reducirse y el Zn^{2+} tiene menor tendencia a reducirse que el H^+ en las mismas condiciones experimentales estándar ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $C = 1,0 \text{ M}$)

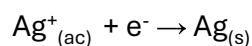
De esta manera se pueden armar Tablas de Potenciales de Reducción estándar y con ellas predecir la FEM de diferentes celdas

51

**Veamos un
ejemplo de celda
voltaica**

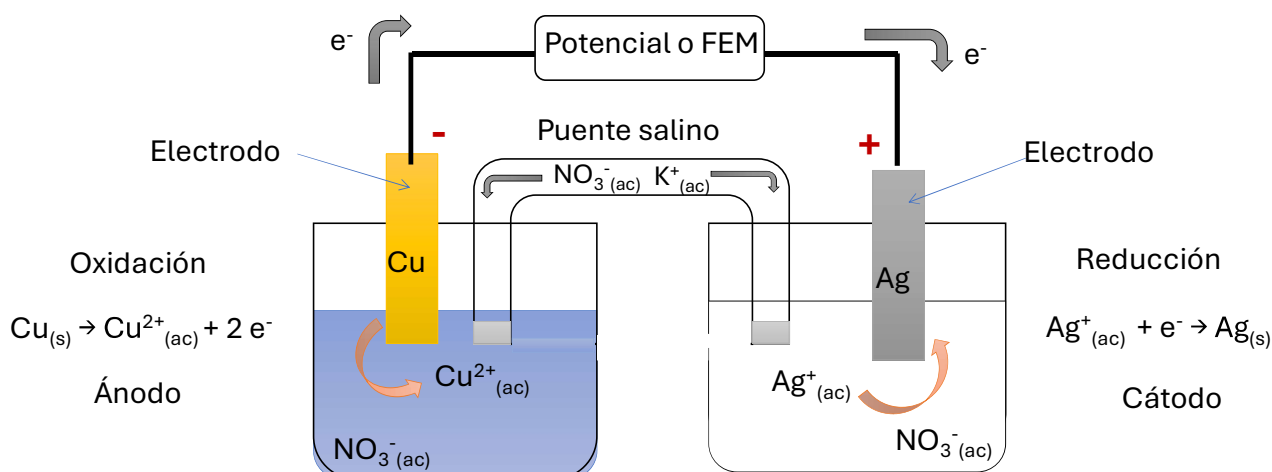
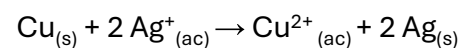


Oxidación



Reducción

Reacción global



52

¿Qué ocurre en cada electrodo en una celda voltaica?

Ánodo

- ✓ Electrodo donde ocurre la oxidación
- ✓ El agente reductor pierde e^-
- ✓ Tiene signo negativo
- ✓ Si es un electrodo activo su masa disminuye
- ✓ Hacia él migran los iones o cargas negativas

Cátodo

- ✓ Electrodo donde ocurre la reducción
- ✓ El agente oxidante gana e^-
- ✓ Tiene signo positivo
- ✓ Si es un electrodo activo su masa aumenta
- ✓ Hacia él migran los iones o cargas positivas

53

En lugar de dibujar la celda, se emplea una forma abreviada

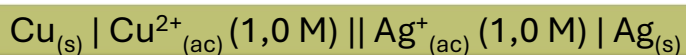


Escritura convencional de la Pila

Siempre de izquierda a derecha, se escribe el **ánodo** (donde se produce la **oxidación**), *en el sentido de la oxidación*; y luego el **cátodo** (donde se produce la **reducción**), *ahora en el sentido de la reducción*.

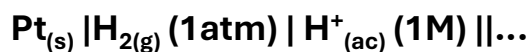
Las distintas fases se indican con una barra vertical y el puente salino con una doble barra vertical | = límite entre fases || = puente salino

Otras condiciones como las concentraciones se escriben inmediatamente luego de cada especie, entre paréntesis.

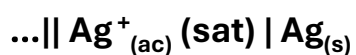


54

Otros ejemplos de electrodos



Este es el EEH. El Pt se emplea para mantener el contacto eléctrico; por lo tanto, debemos incluirlo. La presión del gas H_2 debe darse en atm.



Una solución saturada de Ag^+ ($1,8 \times 10^{-8} \text{ M}$) basada en el K_{sp} AgCl y $[\text{Cl}^-]$

55

¿Cómo podemos calcular el Potencial estándar (ΔE°) de una celda voltaica?

$$\Delta E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{red}} (\text{hemicelda de reducción}) - E^\circ_{\text{red}} (\text{hemicelda de oxidación})$$

Reducción

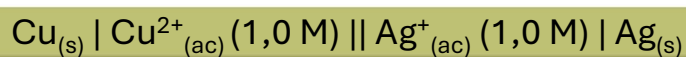
Oxidación

Cátodo

Ánodo



$$\Delta E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ_{\text{red}} (\text{cátodo}) - E^\circ_{\text{red}} (\text{ánodo})$$



$$\Delta E^\circ_{\text{cel}} = E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$\Delta E^\circ_{\text{cel}} = 0,80 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 0,46 \text{ V}$$

56

Podemos preguntarnos: ¿en qué dirección una dada reacción será espontánea?

Las celdas voltaicas emplean reacciones redox que se llevan a cabo espontáneamente → con una fem positiva → es posible predecir si una reacción redox será espontánea calculando la fem.

¿Qué ocurre si al calcular la fem obtenemos un valor negativo?

¿Es posible predecir que es una reacción redox no espontánea?

En ese caso, ¿sigue siendo una celda voltaica?

57

Para las reacciones redox en general, podemos trabajar con la ecuación de fem y hacer una afirmación de carácter general acerca de su espontaneidad:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{red}} (\text{hemicelda de reducción}) - E^0_{\text{red}} (\text{hemicelda de oxidación})$$

$\Delta E^0 > 0 \rightarrow$ indica un proceso espontáneo

$\Delta E^0 < 0 \rightarrow$ indica un proceso no espontáneo

58

En una celda voltaica, la reacción siempre se produce espontáneamente en el sentido en que genera un potencial de celda positivo. Cuatro factores para tener una descripción completa del sistema:

- ✓ Potencial de hemicelda
- ✓ Designación del Ánodo y del Cátodo
- ✓ Dirección del flujo eléctrico
- ✓ Naturaleza de todos los componentes- electrodos e iones

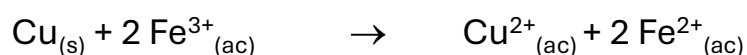
Para escribir convencionalmente la pila, siempre debemos preguntarnos quiénes son los electrodos que se encargarán de transportar la carga

59

¿Cómo calculamos el potencial estándar de una celda?
¿Y el potencial en condiciones no estándar?

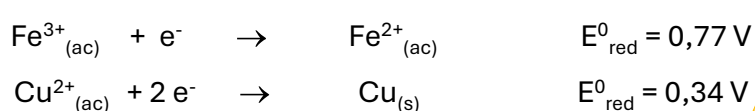
Veamos un ejemplo:

Determine el potencial estándar de celda para la pila basada en la siguiente reacción:



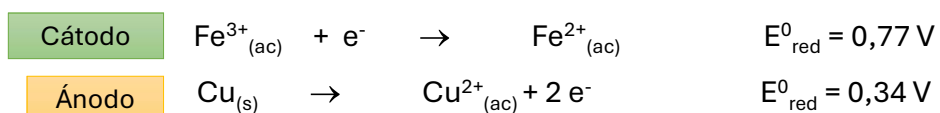
60

Primero escribimos las hemireacciones en sentido de la reducción y sus E^0_{red} , para compararlos



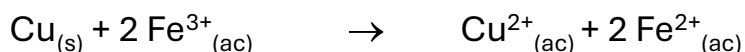
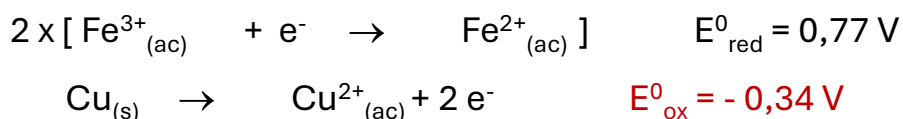
¡Notar que las semirreacciones están balanceadas fuera de la reacción propuesta!

Ahora, reordenamos las semirreacciones, considerando que la de mayor E^0_{red} será la que ocurre en el sentido propuesto, reducción. La otra hemireacción debe invertirse y cursar como oxidación.



61

Para obtener la reacción completa multiplicamos, si es necesario, por un coeficiente alguna o ambas hemireacciones. Luego sumamos miembro a miembro.



¡Notar que el potencial de la ecuación que se invirtió cambió de signo, ya que ahora corresponde al potencial de oxidación!

62

Así presentada, podemos calcular el E^0_{celda} como la suma de los potenciales indicados, ya que al invertir la hemireacción, cambiamos el signo. Resulta entonces:

$$\Delta E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{red}} + E^0_{\text{ox}} = 0,77 \text{ V} + (- 0,34 \text{ V}) = 0,43 \text{ V}$$

Esta es otra forma de calcular el E^0_{celda} que pueden encontrar en la bibliografía, en la que sumamos potenciales de ánodo y cátodo, pero tal y como ocurren en la reacción global.

$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{red}} (\text{cátodo}) + E^0_{\text{ox}} (\text{ánodo})$$

Si usamos la forma que presentamos previamente (transparencia 37), que la de la convención, resulta:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{red}} (\text{cátodo}) - E^0_{\text{red}} (\text{ánodo}) = 0,77 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 0,43 \text{ V}$$

¡Llegamos al mismo valor!

63

¿Se puede usar cualquiera de las dos formas?

$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{red}} (\text{cátodo}) - E^0_{\text{red}} (\text{ánodo})$$

$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{red}} (\text{cátodo}) + E^0_{\text{ox}} (\text{ánodo})$$

Si, siempre que tengan MUY claro cuál usan y qué valor deben reemplazar (con su signo correspondiente)

Recomendamos usar una sola, de preferencia, la forma aceptada por convención

64

¿Y el potencial en condiciones no estándar?

No podemos predecir qué especie se reduce u oxida sin conocer el potencial de cada hemireacción en las condiciones consideradas.

- ✓ Los valores de E^0 están determinados en condiciones estándar.
- ✓ El valor de E cambia si cualquiera de las concentraciones de las especies participantes del par o cupla redox cambia de las condiciones estándar. Este efecto puede ser determinado experimentalmente por medición de E vs un electrodo estándar.
- ✓ **Teóricamente**, el Potencial de Electrodo (E) puede ser determinado aplicando la ecuación de **Nernst**.

65

Dada una hemireacción general



Se propone la siguiente ecuación:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

Siendo:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$F = 96.500 \text{ C/mol de } e^-$$

n = número de moles de e^-

Q = cociente de reacción (originalmente, se trabajaba en “actividad”, un concepto que profundizaran en Fisicoquímica)

66

$$E = E^0 - \frac{R T}{n F} \ln \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

Ecuación de Nerst



Walther Nernst Görbitz
1864 - 1941

Asumiendo que la concentración es proporcional a la actividad y trabajando a 25 °C, al reemplazar los valores de cada parámetro y transformando el ln en log, la ecuación se transforma en:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

A modo de simplificación podemos emplear el valor 0,06, resulta

$$E = E^0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

67

¿Dónde se puede aplicar?

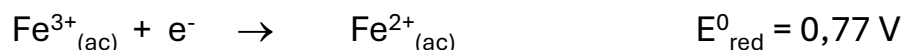
- ✓ Un electrodo aislado (donde consideramos una hemireaccion)
- ✓ A toda la celda (donde consideramos el proceso global)

Importante

Cuando trabajamos sobre un *electrodo que no se encuentra en condiciones estándar* siempre planteamos la *hemiecuación de reducción* y nos basamos en ella

68

Por ejemplo: ¿cuál es el *potencial para la cupla* Fe^{3+} (0,5 M)/ Fe^{2+} (1 M)? Proponemos la reacción y buscamos su potencial E^0 , y reemplazamos en la ecuación de Nernst los valores de concentraciones informados:



$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = E^0 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{1 \text{ M}}{0,5 \text{ M}} = \mathbf{0,75 \text{ V}}$$

69

Si deseamos usar esta cupla para formar una pila con otro electrodo (en condiciones que podrán ser estándar o no), ¿cómo proceder?

Se calcula el potencial de electrodo para cada cupla elegida en las condiciones del problema, siempre planteando las hemireacciones en sentido de la reducción. Luego, se comparan estos valores para decidir cuál electrodo actúa como ánodo y cuál como cátod (como hicimos en las condiciones estandar), y así identificar en qué sentido ocurrirá el flujo de electrones.

70

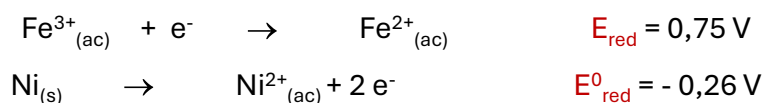
Por ejemplo: si a la *cupla* $\text{Fe}^{3+}(0,5 \text{ M})/\text{Fe}^{2+}(1 \text{ M})$ la enfrentamos con la cupla Ni^{2+}/Ni bajo condiciones estándar, ¿cuál es el potencial de esa celda? ¿Cómo se comportan esos electrodos?

Buscamos el E^0 la cupla Ni^{2+}/Ni y proponemos ambas hemireacciones de reducción, los comparamos y asignamos electrodos

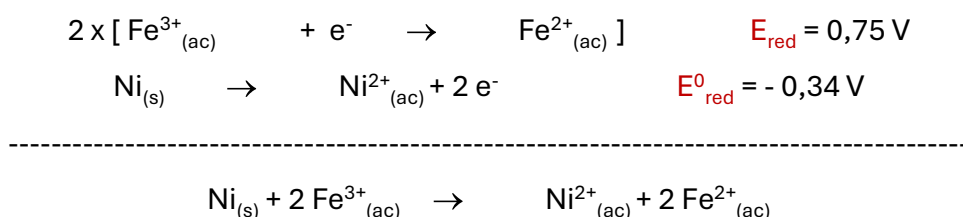


71

Ahora, reordenamos las semirreacciones, considerando que la de mayor E^0_{red} será la que ocurre en el sentido propuesto, reducción. La otra hemireacción debe invertirse y cursar como oxidación.



Para obtener la reacción completa multiplicamos, si es necesario, por un coeficiente alguna o ambas hemireacciones. Luego sumamos miembro a miembro.

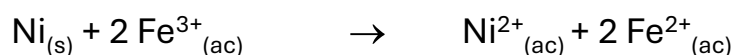


72

Calculamos la fem de la celda (ΔE)

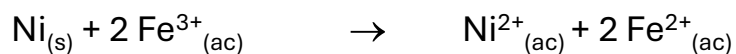
$$\Delta E_{\text{celda}} = E_{\text{red}} (\text{cátodo}) - E_{\text{red}} (\text{ánodo}) = 0,75 \text{ V} - (-0,26 \text{ V}) = \mathbf{1,01 \text{ V}}$$

¿Podríamos haber aplicado la ecuación de Nernst a la ecuación global?



73

Si. Escribimos la reacción completa para ver las especies y la cantidad de electrones (2 en este caso) y reemplazamos en la ecuación, teniendo en cuenta que el $\Delta E^0 = E^0_{\text{red}} (\text{cátodo}) - E^0_{\text{red}} (\text{ánodo})$



$$E = \Delta E^0_{\text{celda}} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = (E^0_{\text{catodo}} - E^0_{\text{ánodo}}) - \frac{0,0592}{2 \text{ e}^-} \log \frac{1 \text{ M} \times 1 \text{ M}}{0,5 \text{ M}}$$

$$\Delta E = (0,77 \text{ V} - (-0,26 \text{ V})) - \frac{0,0592}{2 \text{ e}^-} \log \frac{1 \text{ M} \times (1 \text{ M})^2}{(0,5 \text{ M})^2} = \mathbf{1,01 \text{ V}}$$

74

Si a la cupla Fe^{3+} (0,5 M)/ Fe^{2+} (1 M) la enfrentamos con la cupla Ni^{2+}/Ni en condiciones no estándar, solo debemos tener en cuenta esta nueva información al proponer las reacciones para elegir electrodo y realizar los cálculos.

¿Podremos formar una pila con soluciones de un mismo ión disuelto en ambos compartimentos?

Sí, siempre y cuando no tengan la misma concentración. Se llaman
celdas de concentración

75

Sabiendo que los cambios en las concentraciones de las especies del par redox producen cambios en el ΔE_{celda} y que es una medida de las condiciones de equilibrio para una reacción redox, puede ser empleado para:

- ✓ Determinar la dirección de la reacción y ΔE_{celda} en condiciones no estándar.
- ✓ Calcular la constante de equilibrio para una reacción redox.

Potencial de celda, equilibrio y ΔG

76

Relación entre E_{celda} y ΔG

ΔG representa el máximo trabajo útil (no P-V) que se puede obtener de una reacción

$$\Delta G = w_{\text{elec}}$$

En un sistema que produce corriente, el potencial es positivo y la corriente produce trabajo. Por el criterio de signos, el trabajo realizado por el sistema es negativo

$$-w_{\text{elec}} = q E_{\text{celda}}$$

$$w_{\text{elec}} = -n F E_{\text{celda}}$$

n = número de moles de e^- transferidos entre los electrodos

F = constante de Faraday = 96.500 C/mol de e^-

$q = n \times F$ es la carga que circula por una celda electroquímica

77

Relación entre E_{celda} y ΔG

$$\Delta G = -n F E_{\text{celda}}$$

Para una reacción redox a P y T constantes:

Cuando $E_{\text{celda}} > 0$ entonces $\Delta G < 0$ y la reacción es espontánea

Cuando $E_{\text{celda}} < 0$ entonces $\Delta G > 0$ y la reacción no es espontánea. La reacción **inversa** es la espontánea en esas condiciones.

Cuando $E_{\text{celda}} = 0$ el $\Delta G = 0$ y la reacción se encuentra en equilibrio.

En el caso especial de reactivos y productos en sus estados estándar, trabajaremos con valores de ΔG^0 y E^0 estas condiciones de espontaneidad.

78

Relación entre K_{eq} y E^0_{celda}

$$\Delta G^0 = -n F E^0_{celda}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

$$-RT \ln K_{eq} = -n F E^0_{celda}$$



$$E^0_{celda} = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

$T = 298 \text{ K}$ (estándar)

$$E^0_{celda} = \frac{0,060 \text{ V}}{n} \log K_{eq}$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$F = 96.500 \text{ C/mol de e}^-$$

n = número de moles de e^-

Ecuación de Nerst

79

Cálculo de constantes de equilibrio

Dada una hemireacción general



En el equilibrio, $E_A = E_B \rightarrow \Delta E = 0$

A - especies oxidadas/reducidas en sln

B - especies oxidadas/reducidas en sln

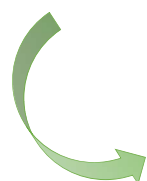
a, b, c y d: coeficientes estequiométricos de la reacción

m y n representan la cantidad de intercambiados en el proceso total

$$E_A = E_A^0 - \frac{0,06}{n \times m} \log \frac{[A^{\text{red}}]^c}{[A^{\text{ox}}]^a}$$

$$E_B = E_B^0 - \frac{0,06}{n \times m} \log \frac{[B^{\text{red}}]^d}{[B^{\text{ox}}]^b}$$

$$E_A^0 - \frac{0,06}{n \times m} \log \frac{[A^{\text{red}}]^c}{[A^{\text{ox}}]^a} = E_B^0 - \frac{0,06}{n \times m} \log \frac{[B^{\text{red}}]^d}{[B^{\text{ox}}]^b}$$



$$E_A^0 - E_B^0 = \frac{0,06}{n \times m} \log \frac{[A^{\text{red}}]^c}{[A^{\text{ox}}]^a} - \frac{0,06}{n \times m} \log \frac{[B^{\text{red}}]^d}{[B^{\text{ox}}]^b}$$

$$E_A^0 - E_B^0 = \frac{0,6}{n \times m} \log \frac{[A^{\text{red}}]^c [B^{\text{red}}]^d}{[A^{\text{ox}}]^a [B^{\text{ox}}]^b}$$

K de equilibrio

$$\log K = \frac{n \times m (E_A^0 - E_B^0)}{0,06}$$

81

¿Qué pasa con el potencial en condiciones *no estándar*?

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -n F \Delta E_{\text{celda}}$$

$$\Delta G^0 = -n F \Delta E^0_{\text{celda}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \\ \Delta G = -n F \Delta E_{\text{celda}} \\ \Delta G^0 = -n F \Delta E^0_{\text{celda}} \end{array} \right\} -n F \Delta E_{\text{celda}} = -n F \Delta E^0_{\text{celda}} + RT \ln Q$$

Multiplicando ambos miembros por $(-1/n F)$

$$\Delta E_{\text{celda}} = \Delta E^0_{\text{celda}} - \frac{RT}{n F} \ln Q$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$F = 96.500 \text{ C/mol de e}^-$$

n = número de moles de e^-

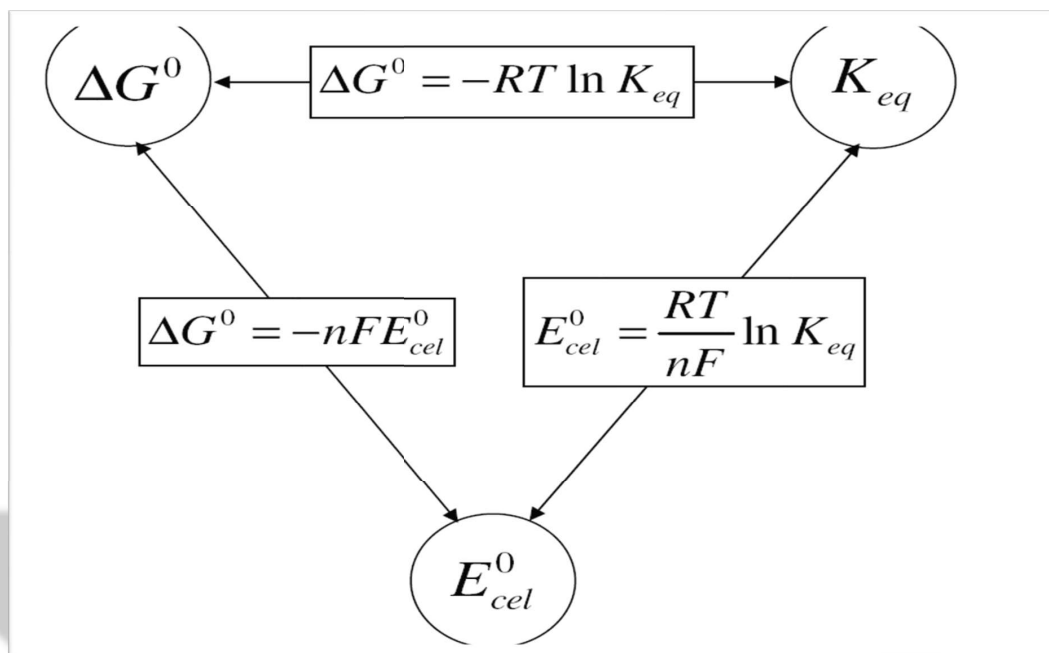
$$T = 298 \text{ K (estándar)}$$

$$\Delta E_{\text{celda}} = \Delta E^0_{\text{celda}} - \frac{0,060 \text{ V}}{n} \log Q$$

Ecuación de Nerst

82

Relación entre ΔG^0 , K_{eq} y E^0_{celda}



83

La primera pila capaz de suministrar una corriente eléctrica, fue inventada por Alessandro Volta en 1799. Estaba compuesta de discos de Zn y Cu, de igual tamaño, alternados y separados por un paño húmedo.

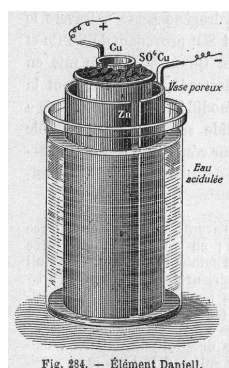


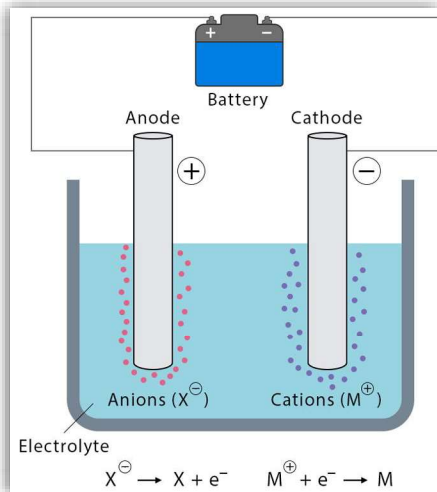
Fig. 234. — Élément Daniell.



Mejorada en 1836, por John Frederic Daniell. Constaba de Zn metálico inmerso en una solución de $ZnSO_4$, dentro de una vasija de barro poroso, que, a su vez, estaba sumergida en una solución de $CuSO_4$ contenida en una vasija de cobre de mayor diámetro. La barrera porosa (vasija de barro) evitaba que los iones Cu^{2+} y el Zn metálico sufran una reducción directa.

84

Celdas electrolíticas

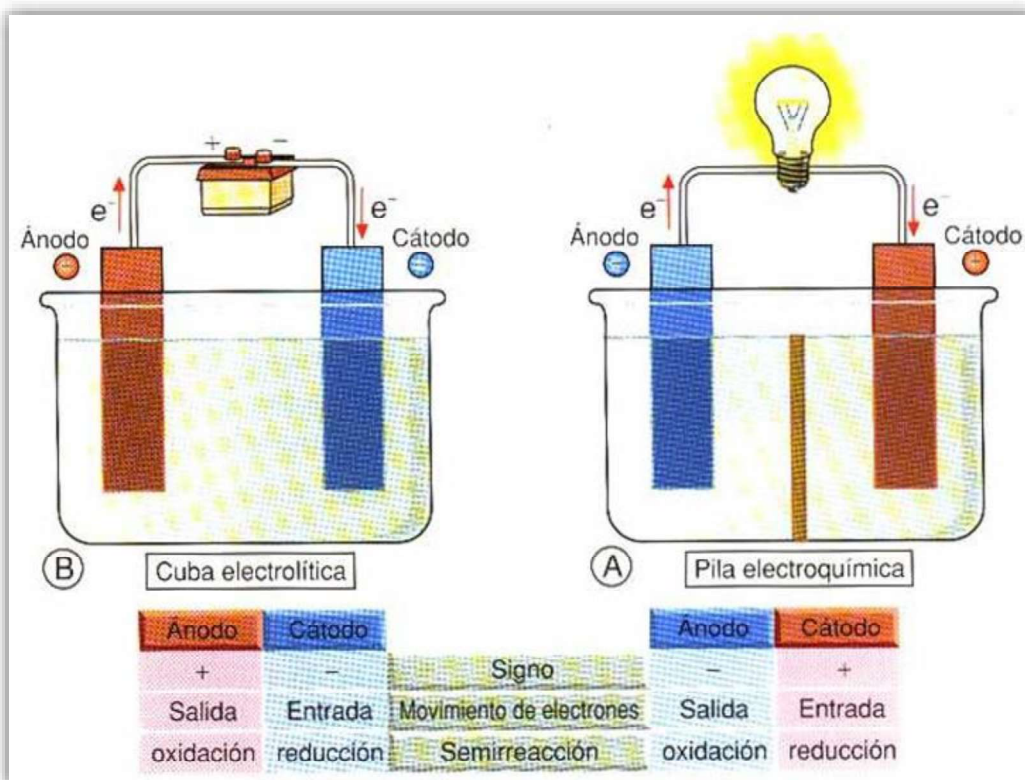


El proceso es *no es espontáneo*; se debe aplicar un *potencial externo* para forzar al sistema para que la reacción ocurra.

- ✓ Se realiza trabajo sobre el sistema.
- ✓ Se debe polarizar la celda.
- ✓ Pueden ocurrir cosas inesperadas.
- ✓ E_{celda} cambiará durante la reacción.

Para que el proceso de electrólisis comience, se debe aplicar primero un voltaje ($VD = \text{voltaje de descarga}$). A medida que avanza la reacción, el E_{celda} aplicado se incrementa, lo cual produce que otras reacciones puedan comenzar.

85

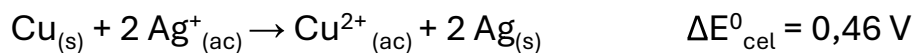


Comparación de los electrodos en celdas voltaicas y electrolíticas

86

Ejemplo:

Celda galvánica o voltaica:



Celda electrolítica:



87

Aspectos cuantitativos de la electrólisis

La cantidad de carga (**q**) que pasa por un circuito eléctrico es igual al producto de la intensidad de la corriente aplicada (**I**) por el tiempo que se aplica (**t**). Se mide en culombios

$$\mathbf{q = I \times t}$$

unidades: (C) = (A) x (s)

1 F = 96.500 C = 1 mol de electrones

1 C = cantidad de carga que pasa por un punto en 1 segundo, cuando la corriente es 1 ampere (A)

88

Leyes de Faraday

Primera ley

Las cantidades de sustancia que se liberan (depositan) en los electrodos, son directamente proporcionales a la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución

Segunda ley

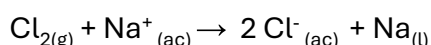
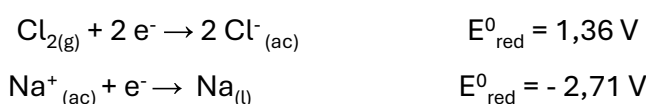
La misma cantidad de electricidad libera en los electrodos el mismo número de equivalentes de cualquier sustancia.

89

Electrólisis de sales fundidas

Si queremos obtener determinados compuestos, es necesario realizar una electrólisis ¿Por qué?

Ejemplo, deseamos obtener $\text{Cl}_{2(g)}$ y/o $\text{Na}_{(s)}$. Si miramos las reacciones de reducción y sus potenciales, vemos que:



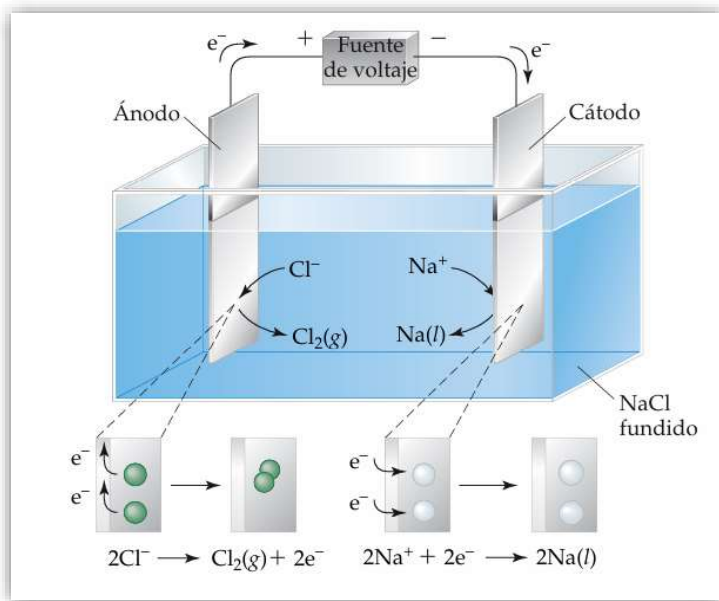
$$\Delta E^0_{\text{cel}} = E^0_{\text{red}} (\text{cátodo}) - E^0_{\text{red}} (\text{ánodo})$$

$$\Delta E^0_{\text{cel}} = - 2,71 \text{ V} - 1,36 \text{ V} = - 4,07 \text{ V}$$

No espontánea

Forzamos externamente a la reacción aplicando como mínimo este potencial de descarga

90



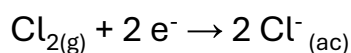
Proceso teórico esperado, pero...

Si queremos hacer una electrólisis de una solución salina, probablemente no obtengamos ninguno de los productos deseados. ¿Porqué?

Los iones Cl^- sufren oxidación a Cl_2 en el ánodo (factores cinéticos y termodinámicos); pero en el cátodo no se produce la reducción de los iones sodio a sodio metálico, sino la del agua a hidrógeno, ya que el agua es más reducible que los iones de sodio.

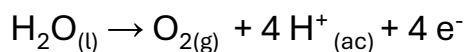
91

Las reacciones que tienen lugar para cada electrodo son

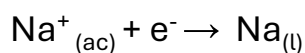


$$E^0_{\text{red}} = -1,36 \text{ V}$$

Ánodo

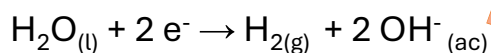


$$E^0_{\text{red}} = -1,23 \text{ V}$$



$$E^0_{\text{red}} = -2,71 \text{ V}$$

Cátodo



$$E^0_{\text{red}} = -0,42 \text{ V}$$

¿Cuál ocurrirá en cada electrodo?

La que tiene mayor E, ocurre como está propuesta (reducción)

92

Sobre los electrodos se presenta un alto **sobrepotencial**, lo cual hace que su potencial sea más negativo, convirtiéndolo en un valor más negativo que el del cloro; por lo tanto, tendremos la descarga del cloro en lugar del oxígeno.

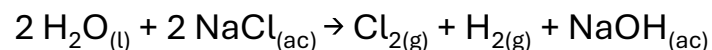
$\text{Cl}_{2(g)} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-_{(ac)}$	$E^0_{\text{red}} = -1,36 \text{ V}$	Ánodo
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^+_{(ac)} + 4 e^-$	$E^0_{\text{red}} = -1,23 \text{ V}$	
$\text{Na}^+_{(ac)} + e^- \rightarrow \text{Na}_{(l)}$	$E^0_{\text{red}} = -2,71 \text{ V}$	Cátodo
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2 \text{OH}^-_{(ac)}$	$E^0_{\text{red}} = -0,42 \text{ V}$	

Entonces, ¿qué ocurrirá en cada electrodo?

La que tiene mayor E, ocurre como está propuesta (reducción)

93

Así, la ecuación global resulta ser



Si la solución contiene una **concentración muy baja de Cl^-** , el potencial requerido para la oxidación de Cl^- será mayor que 1,36 V por lo tanto, **se favorecería la oxidación del agua**.

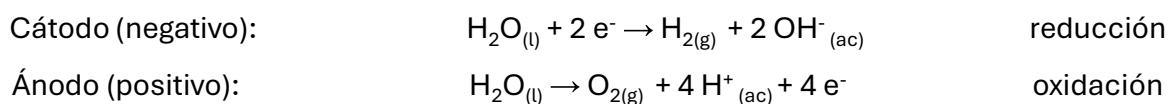
Por el contrario, si se emplea una solución **muy concentrada de Cl^-** , se logra disminuir el valor del potencial requerido, y en este caso se observa la oxidación del Cl^- a $\text{Cl}_{2(g)}$.

94

Siempre que haya presentes otras especies en el medio de reacción, como en solución acuosa, hay competencia de reacciones en los electrodos. Es preciso evaluar cuál ocurre antes de realizar la electrólisis, si queremos obtener el producto deseado.

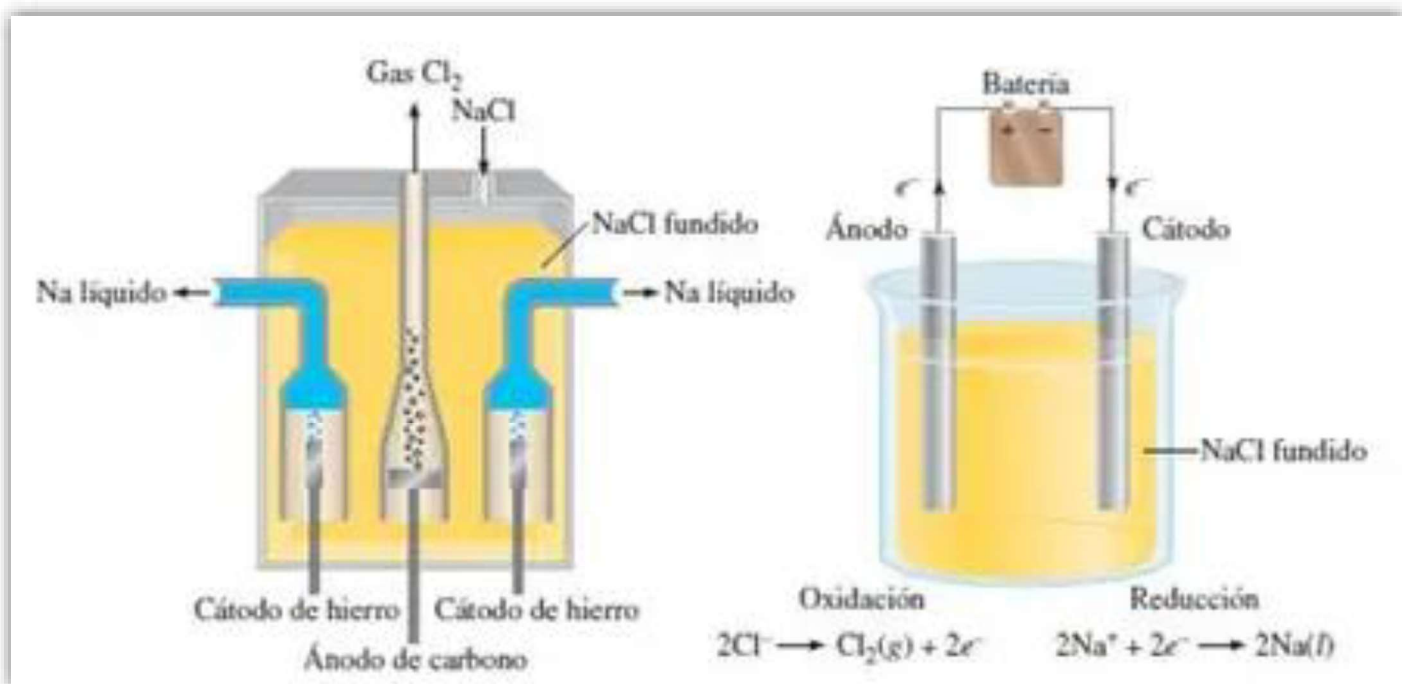
95

En la electrólisis de una solución acuosa, el agua se reduce a hidrógeno. También puede oxidarse a oxígeno. Esto ocurre si el potencial de reducción del anión es más alto. El agua es la única especie que participa en la reacción, pues se provoca su oxidación a oxígeno en el ánodo, y su reducción a hidrógeno en el cátodo:



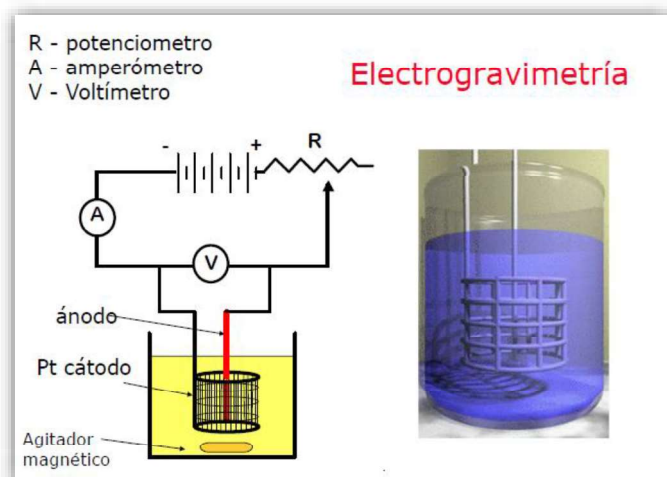
Las tablas que existen sobre los potenciales de reducción estándar orientan sobre la sencillez con la que se pueden producir los procedimientos de oxidación y reducción, pero en algunos casos se puede alterar el proceso por requerimientos de potencial (sobrevoltaje).

96



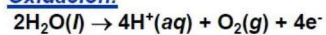
97

Ejemplos de aplicaciones de celdas voltaicas y electrolíticas

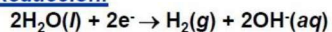


LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA

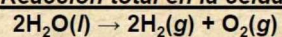
Oxidación:



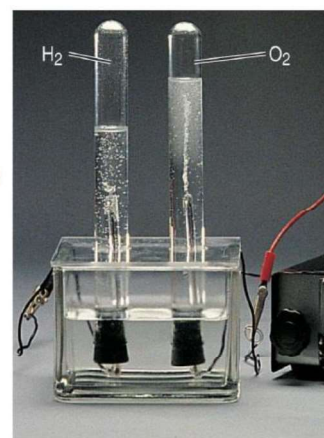
Reducción:



Reacción total en la celda



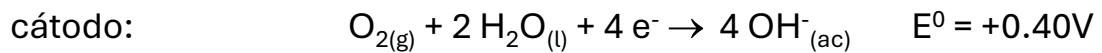
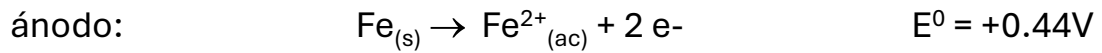
Nota: Obsérvese la diferencia entre los volúmenes de H_2 y O_2 .



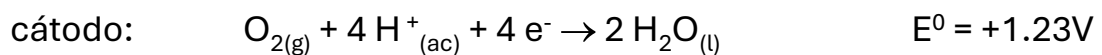
98

Deterioro de metales por oxidación por corrosión

Oxidación del acero inoxidable

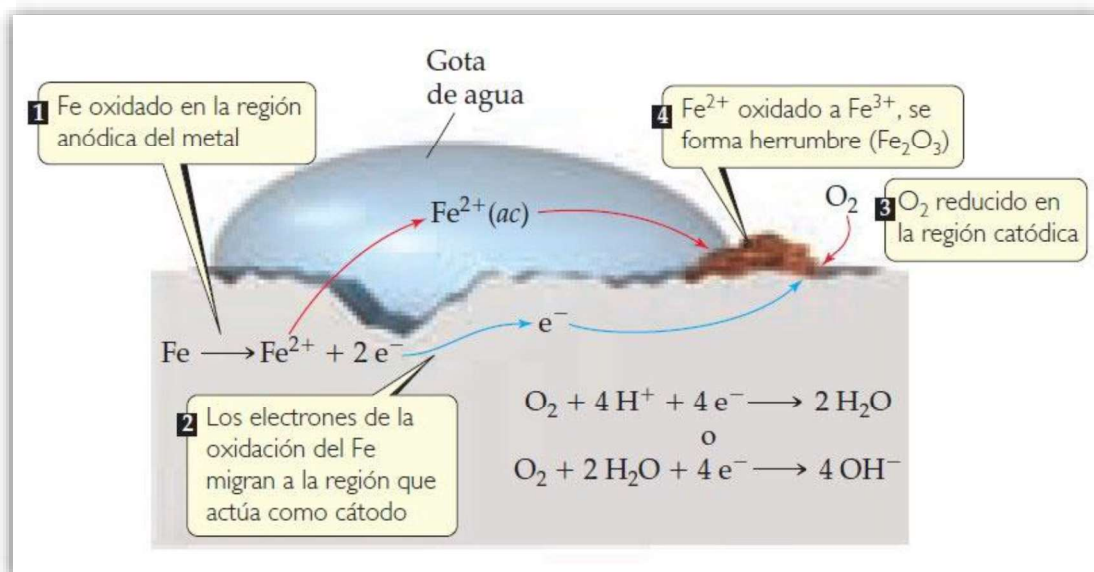


La formación del óxido requiere tanto del oxígeno como del agua. La presencia de un ácido permite que la velocidad de corrosión sea mayor → “cátodo más positivo”.



99

Corrosión del hierro en contacto con agua. Una región del hierro actúa como el cátodo y otra región como el ánodo. ¿Cuál es el agente oxidante en esta reacción de corrosión?

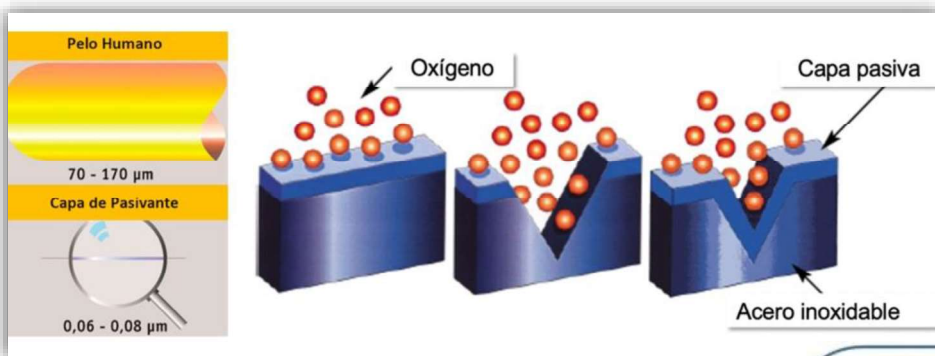


Las sales aceleran el proceso porque incrementan la conductividad

Prevención de la corrosión

- ✓ Protección del metal del aire y del agua.
- ✓ Galvanizado – Colocar una cubierta sobre el zinc
- ✓ Disminuir el potencial de reducción, así es más fácilmente oxidado.
- ✓ Aleaciones con metales que formen una capa de óxido.
- ✓ Protección Catódica: Unir una pieza de metal activo que se oxide en lugar del metal de interés.

101



102

