

Curso Fundamental de Fisicoquímica de las Interfases



**Reacciones electroquímicas
Pares Galvánicos
Termodinámica Electroquímica**

BIBLIOGRAFIA Básica

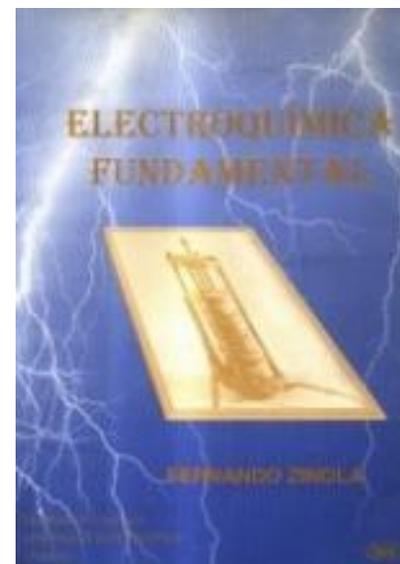
ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL Y APLICACIONES

Dr. Fernando Zinola, Laboratorio de
Electroquímica Fundamental
FACULTAD DE CIENCIAS
Comisión Sectorial de Investigación Científica
UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA
Montevideo –Ed. Dirac, 2009



ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL

Dr. Fernando Zinola, Laboratorio de
Electroquímica Fundamental
FACULTAD DE CIENCIAS
Comisión Sectorial de Investigación Científica
UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA
Montevideo –Ed. Dirac, 1999



LA CIENCIA DE LAS INTERFACES ELECTRIFICADAS

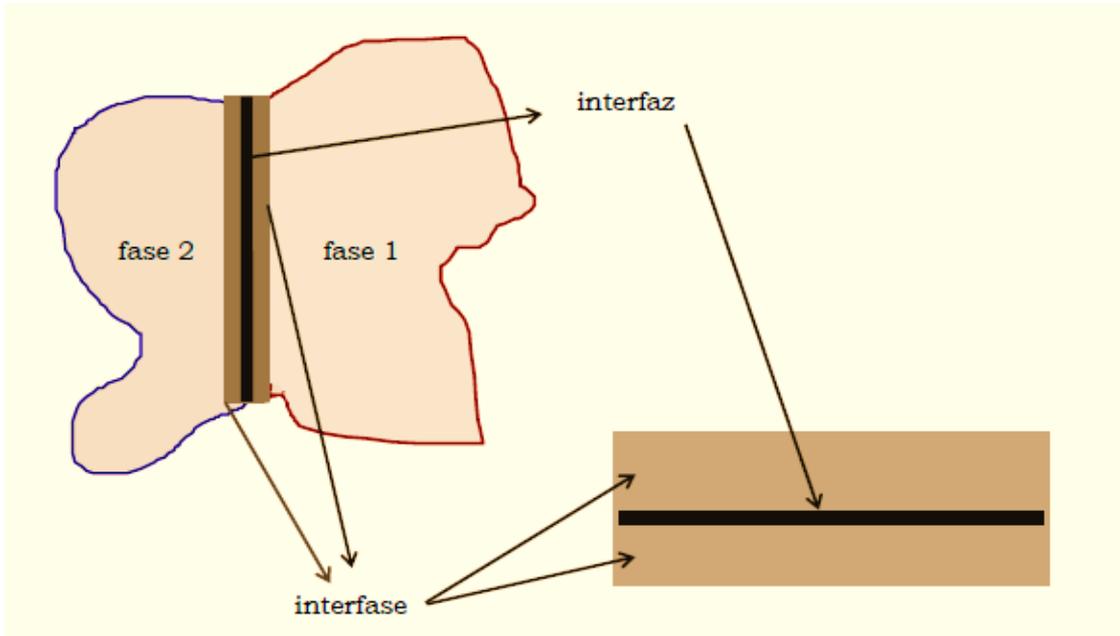
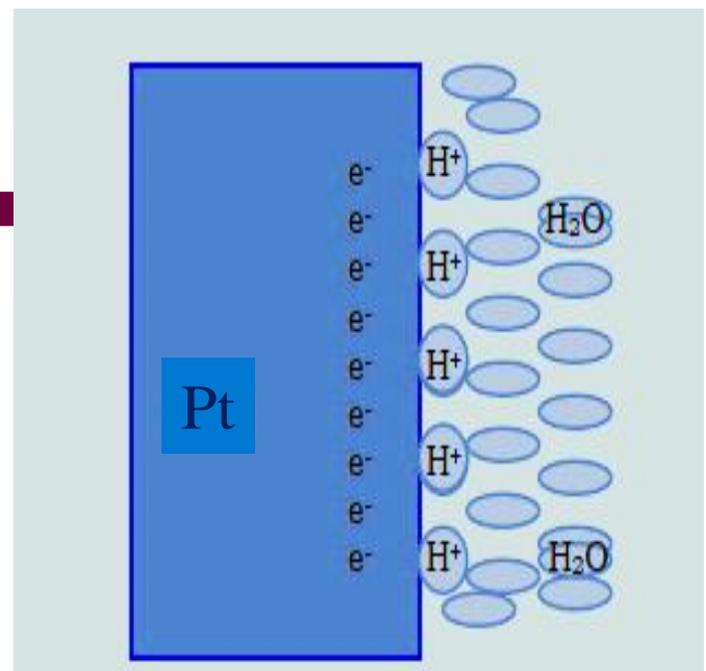
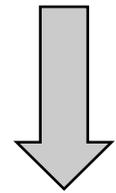
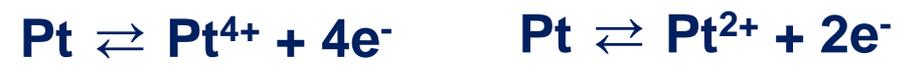


Figura 1. El esquema de la izquierda muestra la representación vertical de la formación física de una interfaz y de una interfase a partir de dos medios, fase 1 y fase 2. El esquema de la derecha lo muestra longitudinalmente sin las fases correspondientes.

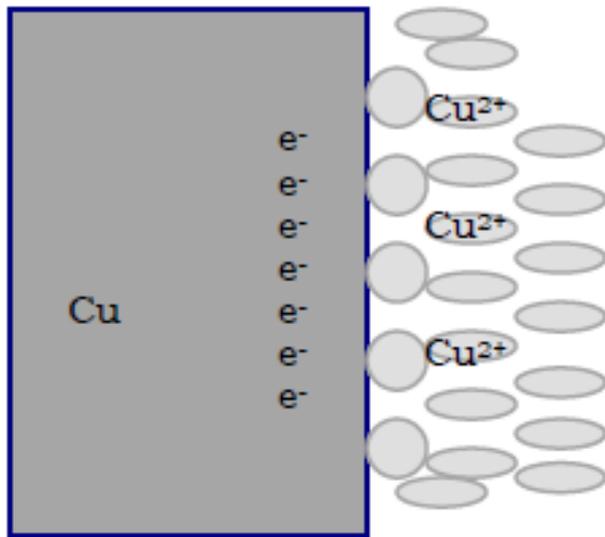


Se tiene varias interfaces simultáneas para el sistema Pt/H₂SO₄:

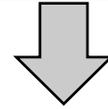


interfase electrificada

Electrodos e Interfases electrificadas



Se tiene una única interfase Cu/Cu^{2+} :



electrodo



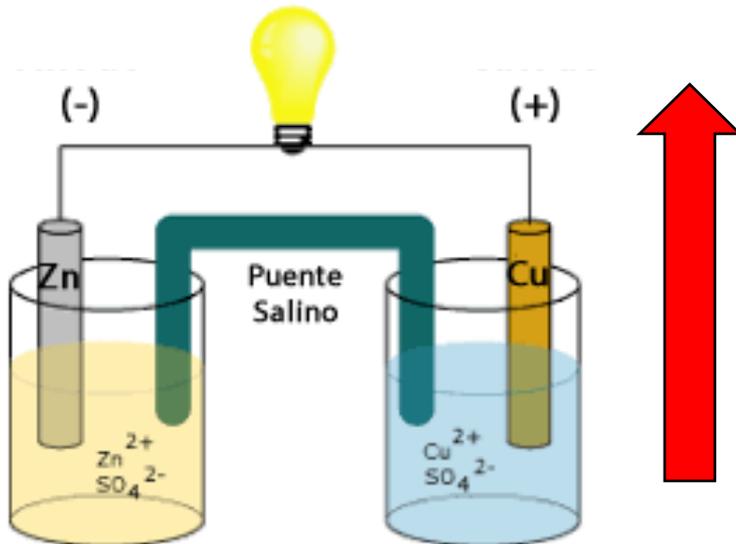
La interfase Cu/Cu^{2+} queda definida por **dos reacciones espontáneas**; la oxidación de cobre metálico a iones cúprico y por otro lado la reducción de los iones cúprico disueltos para dar cobre metálico.

La **separación de cargas** originada define una **diferencia de potencial**, cuyo valor queda establecido por la naturaleza y concentración de las especies disueltas. Cuando estas reacciones electroquímicas son espontáneas la interfase adquiere la categoría de un **electrodo**.

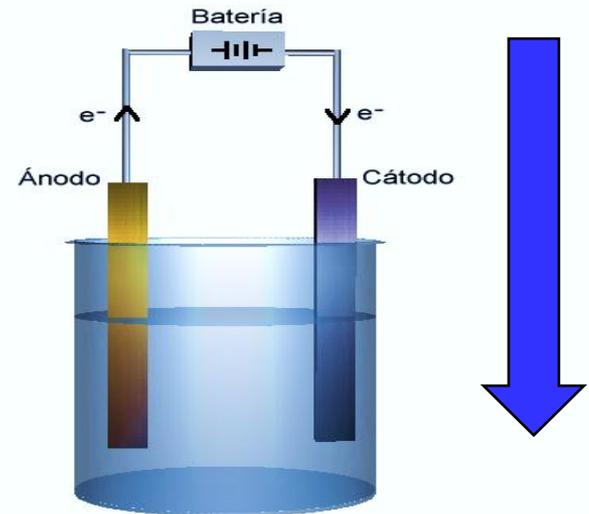
Definición. IUPAC

Fisicoquímica de las Interfases y más propiamente la **Electroquímica** es la ciencia interdisciplinaria que estudia las interfases electrificadas: conversión entre la energía eléctrica y la energía química, ya sea externamente o internamente, produciendo energía o consumiéndola.

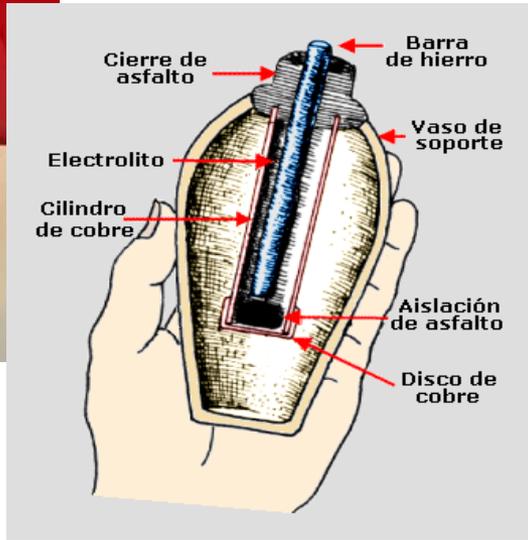
Internamente de las reacciones electroquímicas para producir electricidad (pila galvánica)



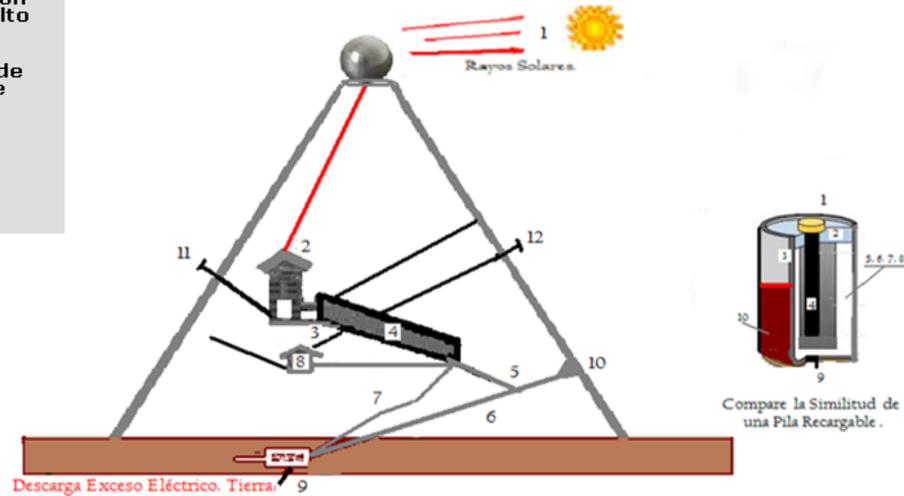
Externamente entregando electricidad para producir reacciones electroquímicas (electrólisis)



Historia Antigua

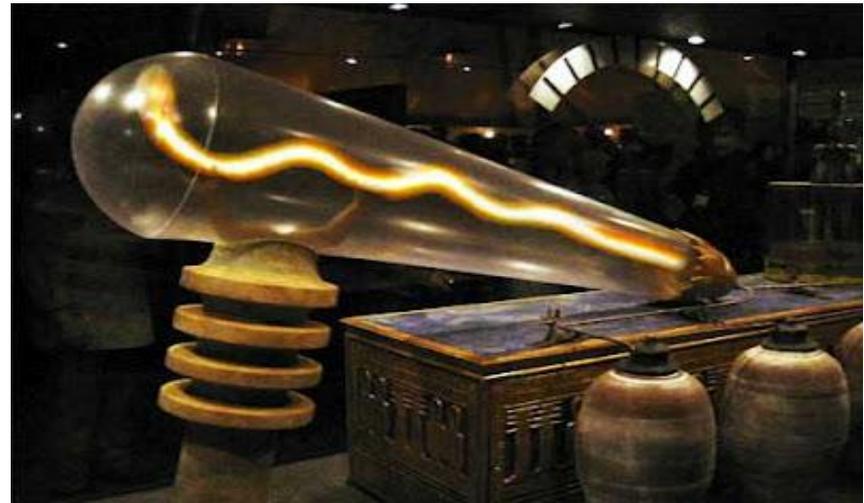


LA GRAN PIRAMIDE DE GUIZA ES UNA GIGANTE PILA ELÉCTRICA



El Museo de Babilonia posee las «**Pilas de Bagdad**». El objeto contiene ácidos tartárico y cítrico, así como metales como Cu y Fe como electrodos. Es una pila de más de 2.000 años de edad. La disposición de los elementos internos permite generar un potencial de 0.48 V. El descubrimiento sirvió para explicar el origen de ciertos objetos cromados o dorados en las antiguas civilizaciones y su empleo como forma de ritual.

Egipto con otros hallazgos como la bombilla y las conexiones en serie y paralelo.



Historia Moderna



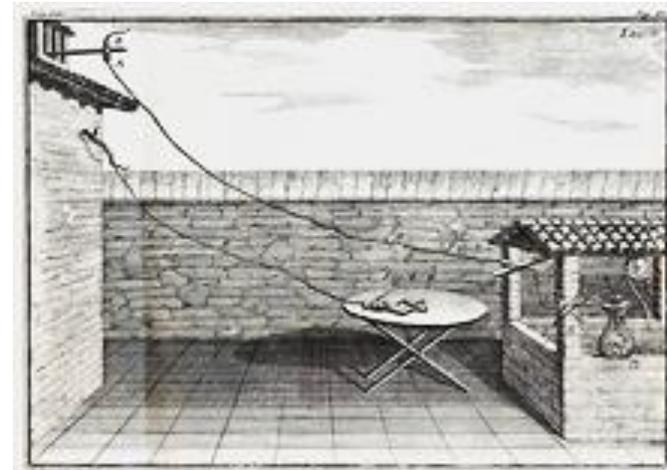
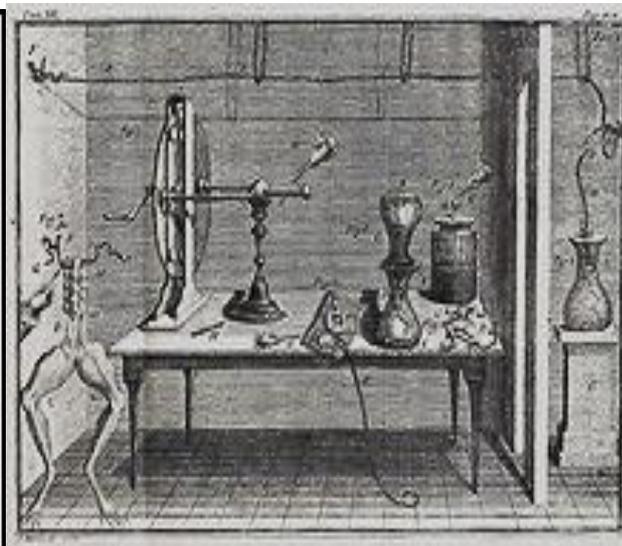
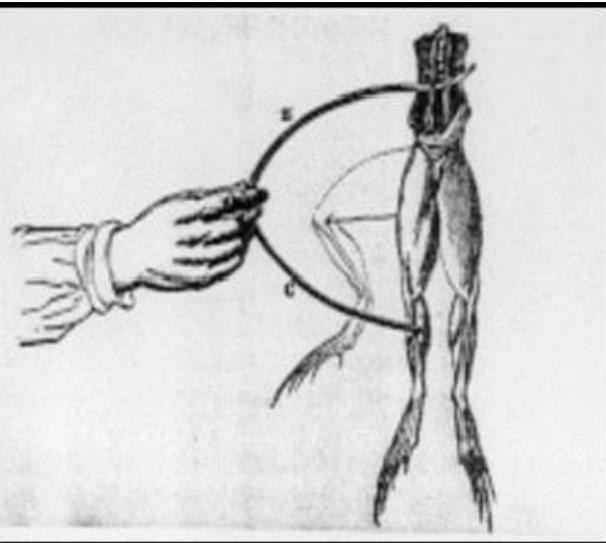
Luigi Galvani

9 de setiembre de 1737

4 de diciembre de 1798

El trabajo que más fama tuvo en Europa estuvo relacionado con la corriente eléctrica. **Galvani** había comprobado previamente que un anca de rana podía experimentar contracciones cuando se colgaba de un hilo de latón con un contrapeso de acero.

A partir de los experimentos (“**electricidad animal**”), se comprobó que el efecto era debido a la presencia de dos metales y que poniéndolos en contacto, se podía obtener una corriente eléctrica.



Historia Moderna

Volta fue un físico italiano que se interesó e investigó uno de los fenómenos más famosos en su época: la electricidad.

El 20 de Marzo de 1800 Volta comunica por carta al presidente de la Royal Society de Londres la primera "pila a colonna" (conocida hoy en día como "pila de Volta"). Utilizó pequeños discos redondos de cobre y cinc y otros de paño o cartón en agua acidulada.



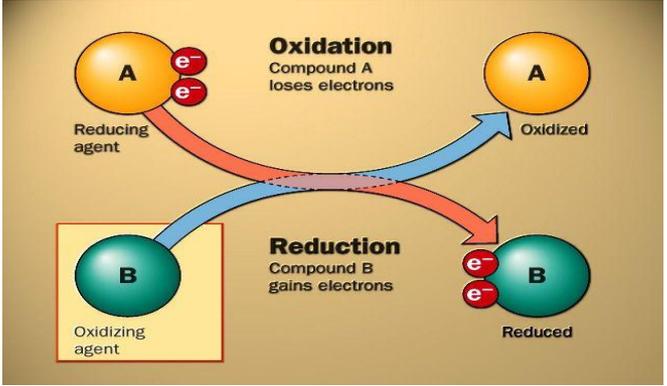
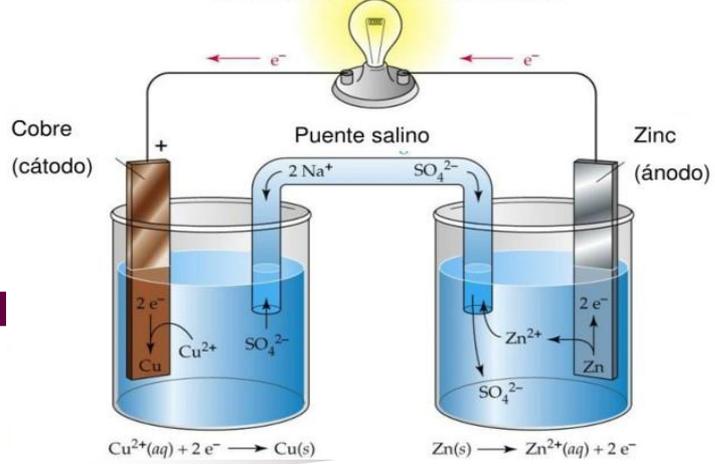
Alessandro Volta
18 de febrero de 1745
5 de marzo de 1827

REACCIONES ELECTROQUIMICAS.

Reacción electroquímica de oxidación o reducción: Es aquella en la que ocurre una transferencia de electrones sobre una superficie (proceso heterogéneo).

Reacción Redox de oxidación o reducción: Es aquella en la que ocurre una transferencia de electrones en una misma fase líquida, gaseosa, etc. (proceso homogéneo).

Celda Galvánica



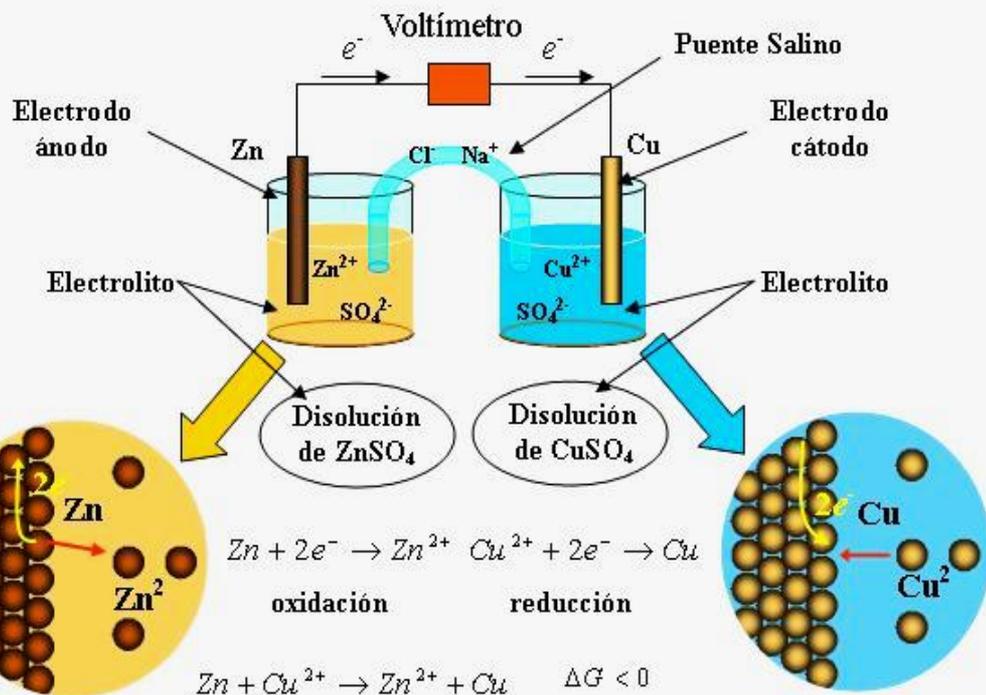
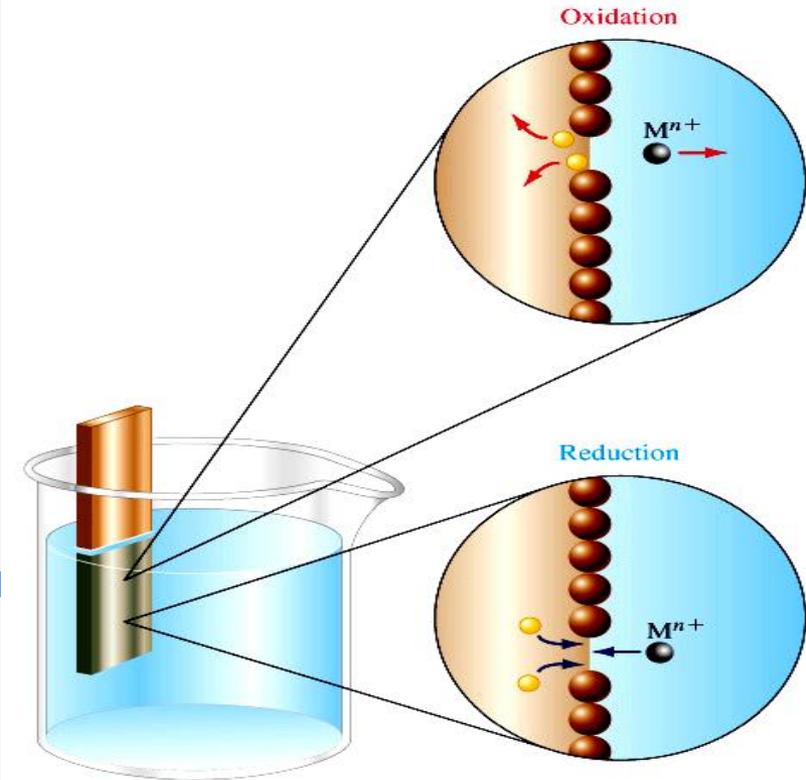
Semirreacción de oxidación (electrooxidación)
 Zn pierde electrones: se oxida; es el agente reductor



Semirreacción de reducción (electroreducción)
 Cu²⁺ gana electrones: se reduce; es el agente oxidante

REACCIONES ELECTROQUIMICAS.

En condiciones aisladas o sea sin conectar entre si, el sistema no experimenta cambios significativos. No hay pasaje de corriente y se dice que está en **circuito abierto**. Así lo que ocurre es la siguiente situación de ambas reacciones en el mismo electrodo y simultáneamente:



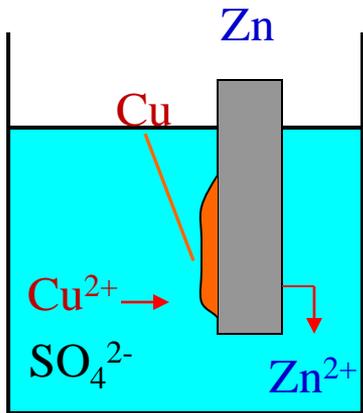
La terminología **ánodo** y **cátodo** surge del trabajo posterior de M. Faraday sobre los procesos no espontáneos y se refieren a la siguiente asimilación:

Ánodo..oxidación

Cátodo ..reducción

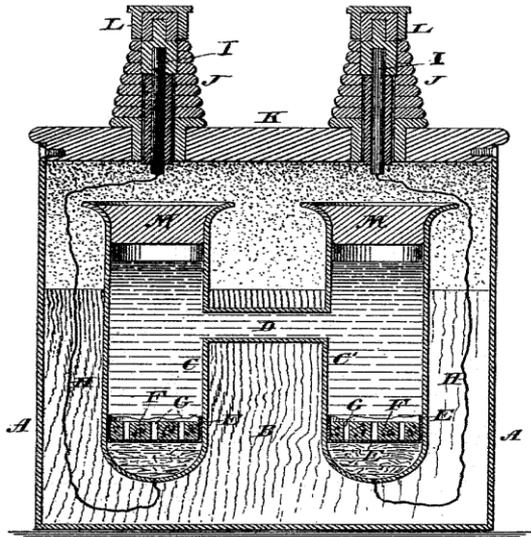
SISTEMAS ELECTROQUIMICOS.

Sistemas electroquímicos: son aquéllos en los que ocurren reacciones de transferencia de electrones.



Reacción por contacto directo.

Así no es un dispositivo útil para generar corriente eléctrica pues el sistema entra en corto circuito.



Pila electroquímica útil: Es un dispositivo en el que se produce una corriente eléctrica (flujo de e^- a través de un circuito) gracias a una reacción espontánea (**pila galvánica**) entre 2 electrodos separados físicamente pero unidos eléctricamente.

Funcionamiento de las celdas galvánicas

- Cualquier reacción electroquímica espontánea puede servir como fuente de energía en una **celda galvánica**. Los e- producidos en el electrodo donde ocurre la oxidación, se transfieren al electrodo donde ocurre la reducción y se consumen.
- El flujo de e- produce una **corriente eléctrica** y ocurre a consecuencia de la separación de cargas que origina un **potencial eléctrico**. Ambas propiedades las podemos medir en un circuito externo. El potencial depende de la naturaleza de las reacciones y la concentración de las especies implicadas.

Diagrama de la celda galvánica



- La reacción de reducción a la derecha.
- La reacción de oxidación a la izquierda.
- La unión entre la fases se representa por una barra vertical o inclinada a la derecha /.
- La unión entre las dos medias células, que normalmente se hace mediante el uso de un puente salino se representa por // cuando el mismo se encuentra minimizado, sino por una barra punteada solamente.

POTENCIALES DE REDUCCION NORMALES

Cálculo de potenciales: $\text{Cu}^{2+}(1\text{M}) + 2 e \rightleftharpoons \text{Cu}(s) \quad E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = ?$

Los potenciales estándar de las semirreacciones se obtienen midiendo con respecto a un electrodo de referencia único o se calcula a partir de una lista de potenciales estándar. Los potenciales que aparecen en la siguiente tabla son los potenciales estándar para la semirreacción de reducción (E°_{red}) (**Convención de Signos de IUPAC**):



Para obtener el potencial estándar de una semirreacción de oxidación, sólo es necesario cambiar el signo del potencial de la tabla.

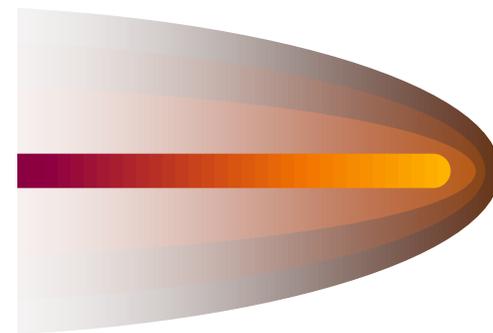


Potenciales Estándar de Reducción a 25 °C

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

Fuerza oxidante creciente

Fuerza reductora creciente



POTENCIALES DE REDUCCION NORMALES



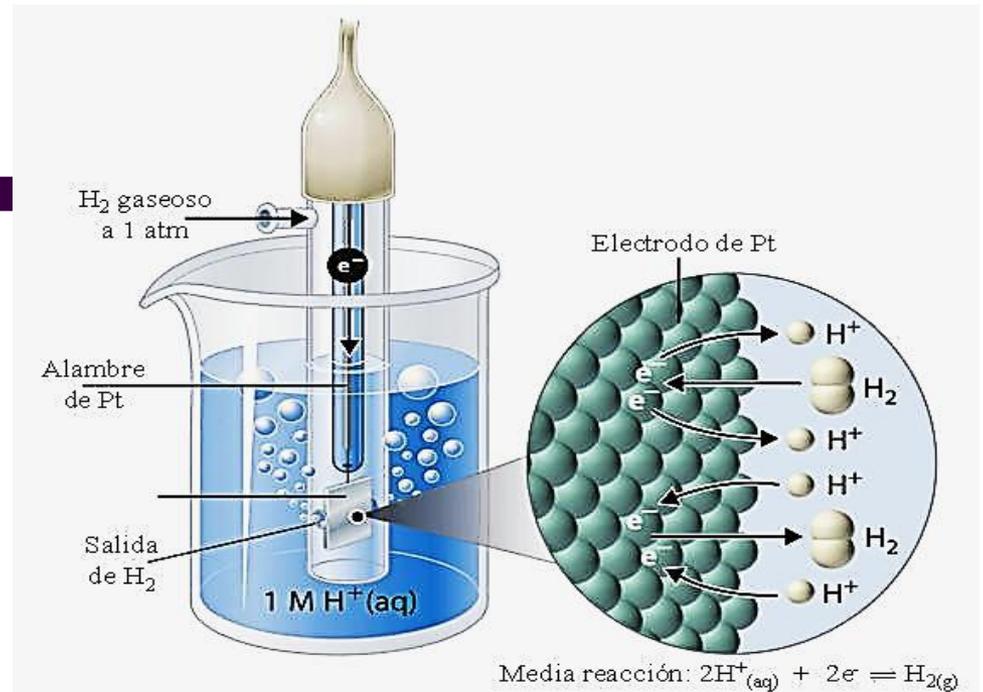
$$E^\circ = 0 \text{ V}$$

Potenciales estándar



El electrodo normal o estándar de hidrógeno ENH

Potencial oxidante y reductor

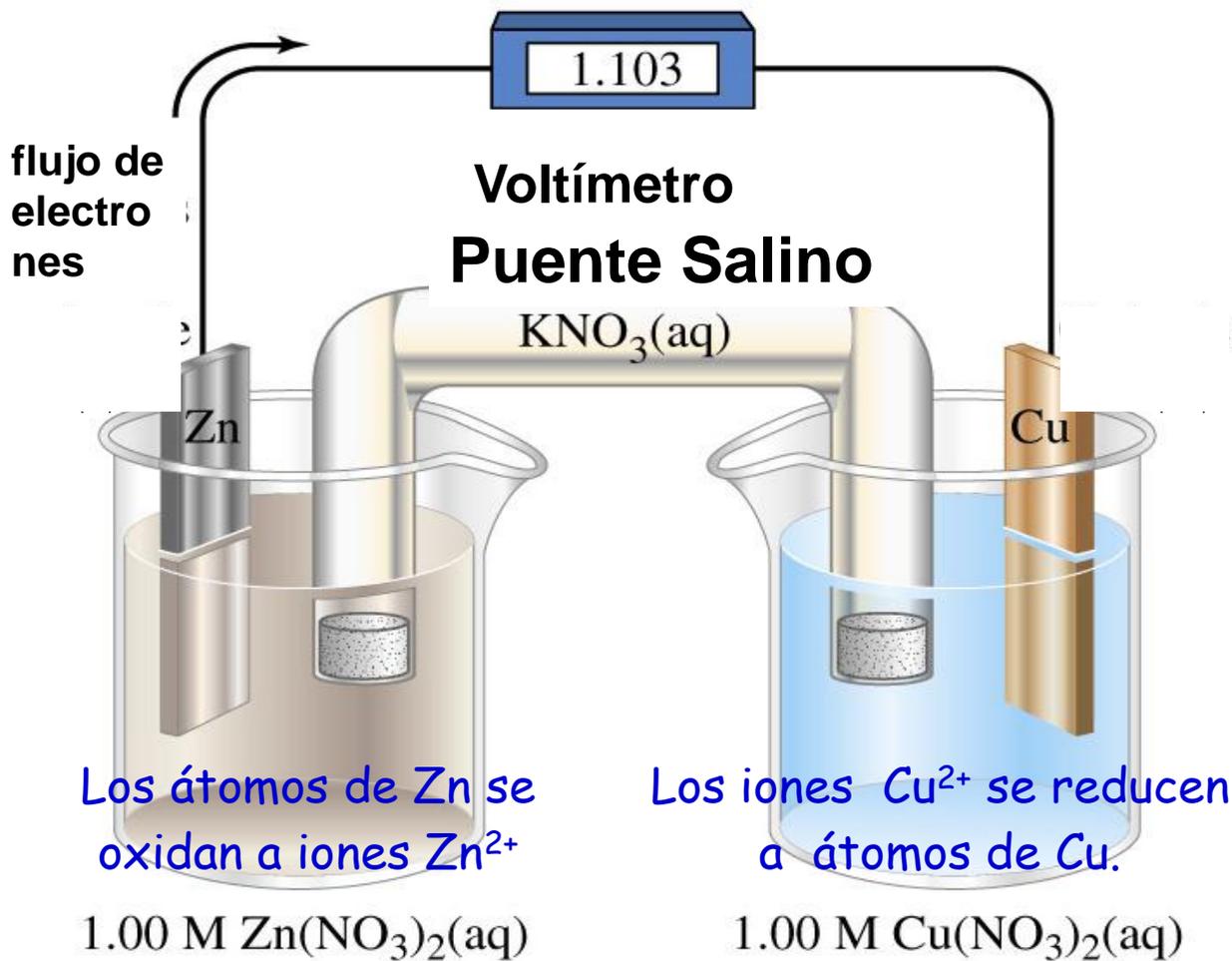


Las especies que se reducen son los *agentes oxidantes* (están en la parte mas baja en la tabla de los E°_{red}) mientras que los que se oxidan son *agentes reductores* (están en la parte mas alta en la tabla de los E°_{red})

Un *agente oxidante "fuerte"* es el que tiene una atracción fuerte por los electrones, y puede oxidar fácilmente a otras especies.

Cuanto más positivo sea el valor de E°_{red} , más fuerte es el agente oxidante, es decir se encuentra a mayor potencial. En la tabla, la fuerza oxidante aumenta a medida que descendemos en la columna (El ión F^- es un agente oxidante muy fuerte).

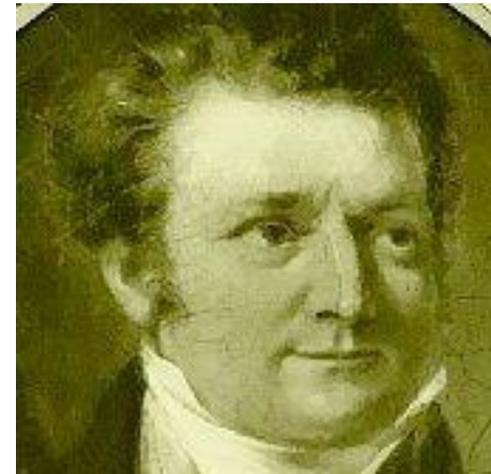
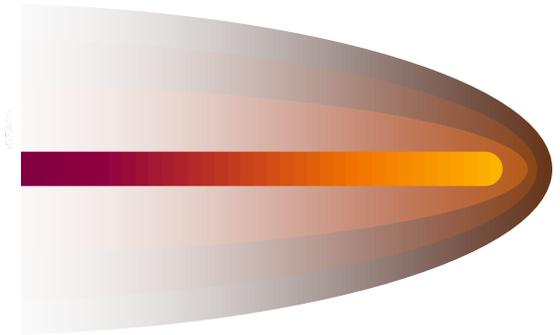
Pila Daniell



Oxidación



Reducción



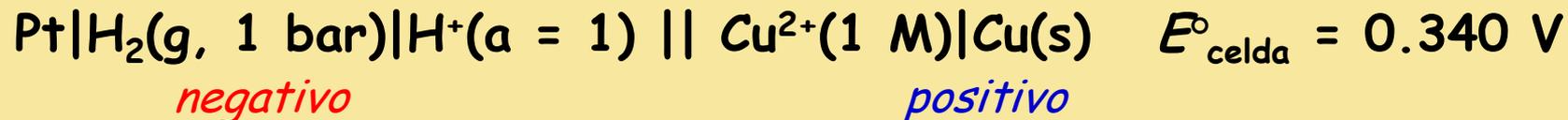
John Frederic Daniell

12 de marzo de 1790–

13 de marzo de 1845

POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN PILAS

Conocido el potencial de la celda podemos calcular el potencial del electrodo de interés:



$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{reduccion}} - E^\circ_{\text{oxidación}}$$

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

$$0.340 \text{ V} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0 \text{ V}$$

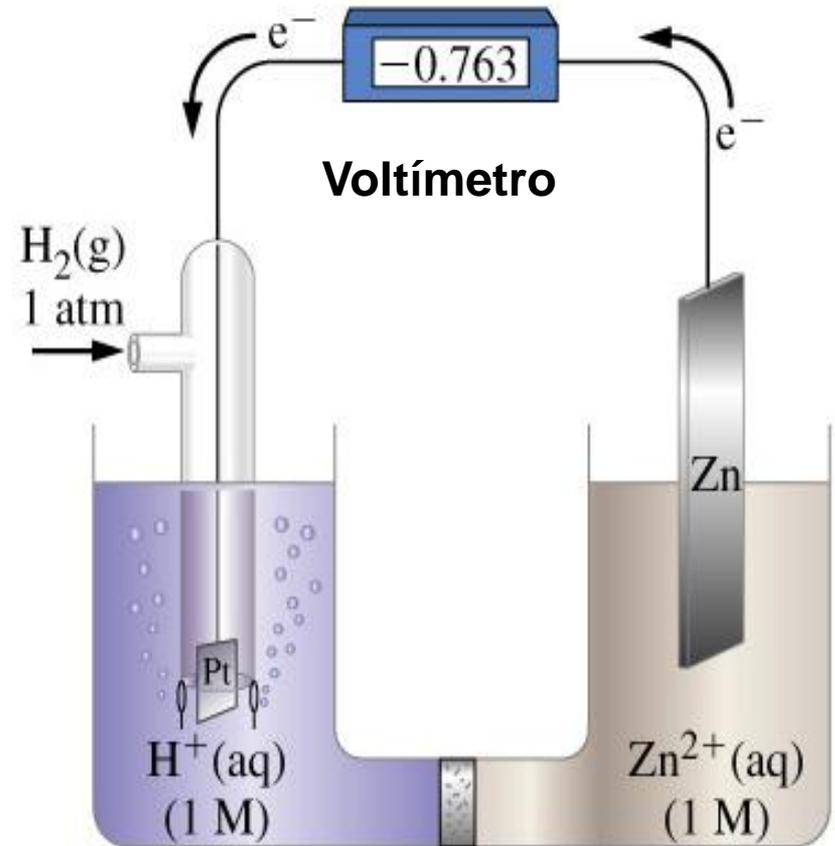
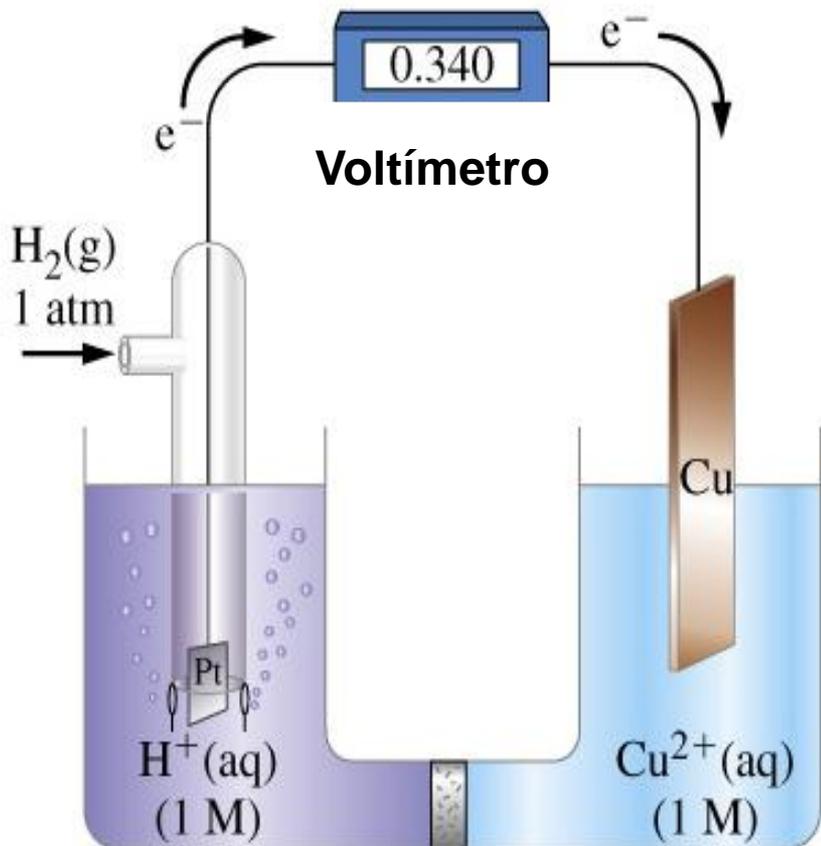
$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.340 \text{ V}$$



$$E^\circ_{\text{celda}} = 0.340 \text{ V}$$

Medida de los potenciales standard

Para medir o calcular el potencial standard se debe trabajar en condiciones normales o standard de presión, temperatura y concentración medida con respecto al electrodo normal de hidrógeno



Cálculo de E°_{celda} a partir de E°_{red} y E°_{ox}

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{reduc}} - E^\circ_{\text{oxid}}$$

Espontaneidad de la celda y su reacción asociada

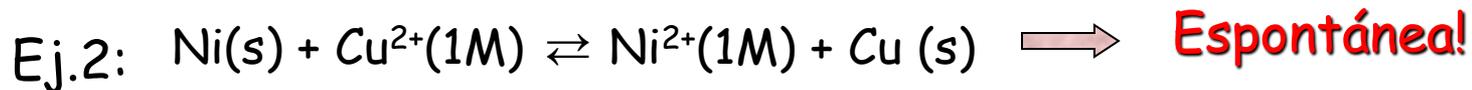
Si el potencial calculado para una reacción química de celda es una cantidad positiva, la reacción será espontánea. Si el potencial calculado es negativo la reacción no será espontánea.



$$E^\circ = E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{ox}} = (-0.762) - (-0.236) = -0.526 \text{ V}$$

$$\text{Puesto que } E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.236 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.762 \text{ V}$$



$$E^\circ = E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{ox}} = 0.339 - (-0.236) = +0.575 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.236 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.339 \text{ V}$$

Relación entre el Potencial de una Pila y el Trabajo

La relación entre el potencial estándar, E° y el cambio de energía libre estándar, ΔG° viene dado por una derivación de la expresión del **Teorema de Trabajo y Energía**. El teorema aplicado al caso de sistemas eléctricos establece lo siguiente;

«El trabajo eléctrico, W , realizado por la fuerza resultante (en ausencia de fuerzas no conservativas) aplicada a una partícula es igual al cambio que experimenta la energía cinética, K , de dicha partícula».

$$W = \Delta K$$

Si hay fuerzas no conservativas como acumulación de energía elástica o disipación de energía plástica o fuerzas viscosas, la energía interna, ΔU , se incrementa según:

$$\Delta U = W - \Delta K$$

En este caso el circuito que se arma en la celda implica el pasaje de electrones en forma cíclica por lo que la energía se conserva en todo momento (siempre y cuando los instrumentos sean ideales), por lo que: $\Delta U = 0$

$$0 = W - \Delta K$$

Relación entre el Potencial de una Pila y el Trabajo

Además, la energía eléctrica es el producto de la carga, q , por la diferencia de potencial, que como tenemos tabulados los valores standard, E°

$$W = q E^{\circ}$$

Pero la carga del electrón es negativa e igual a $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ y como tenemos todas las propiedades de la Termoquímica en calidad extensiva (por mol o gramo de sustancia) multiplicamos por el número de Avogadro de electrones, N_A

$$W = -e N_A E^{\circ}$$

El producto eN_A vale $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 6.02 \cdot 10^{23} \text{ electrones/mol} = 96487 \text{ C/mol}$

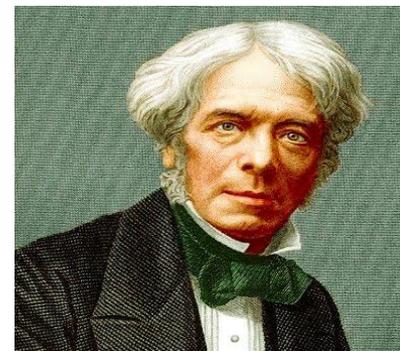
$F =$ constante de Faraday 96487 C mol^{-1}

$$W = -FE^{\circ}$$

Si se transfieren n electrones por mol de sustancia se deberá escribir:

$$W = -nFE^{\circ}$$

Donde $n = n^{\circ}$ de moles de e^- transferidos en la reacción



Michael Faraday

22 de setiembre de 1791-
25 de agosto de 1867

Relaciones entre E° , K y ΔG°

Volviendo al Teorema de Trabajo-cambio de Energía, la energía cinética de los electrones en un circuito cerrado queda confinada a la transformación de sustancia, la cual se mide por el cambio de Energía libre de Gibbs, ΔG° y no por energía cinética libre, así que se cumplirá:

La relación entre el potencial estándar y el cambio de energía libre estándar, viene dado por la siguiente expresión del Teorema de Trabajo y Energía:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$n = n^\circ$ de moles de e^- transferidos en la reacción; $F =$ constante de Faraday

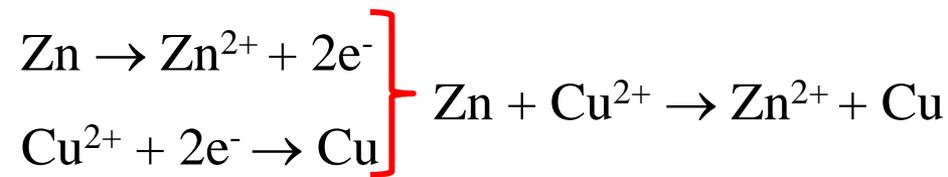
$$E^\circ \text{ y } K$$

La relación entre el potencial estándar y la constante de equilibrio viene dado por la expresión de Van't Hoff de equilibrio químico ($\Delta G = 0$)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} = -nFE^\circ_{celda}$$

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

ECUACIÓN DE NERNST. Pila Daniell.



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

$$-nFE_{\text{cel}} = -nFE_{\text{cel}}^\circ + RT \ln Q$$

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E_{(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu})} - E_{(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn})} =$$

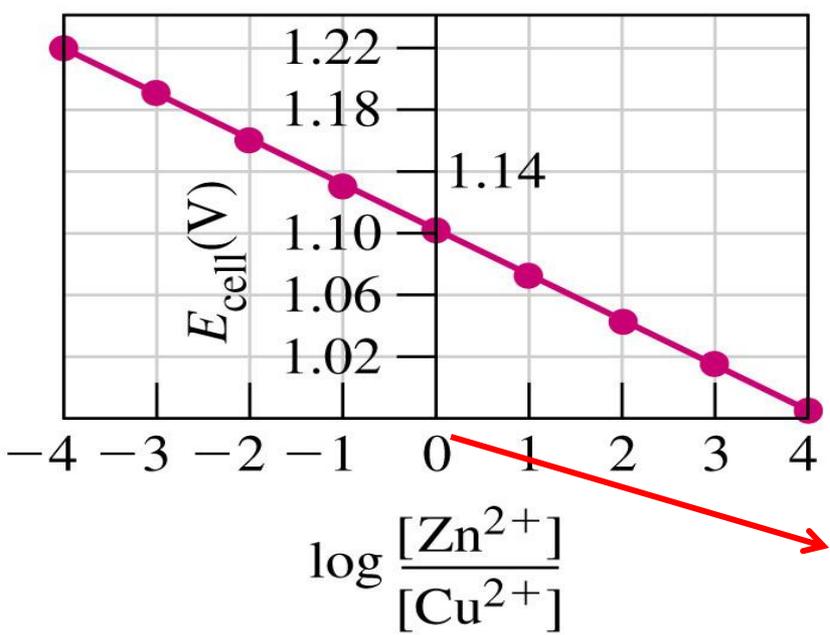
$$E_{(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu})}^0 - E_{(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn})}^0 -$$

$$- \frac{2.3 RT}{2 F} \log \frac{[\text{Zn}^{+2}][\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{+2}][\text{Zn}]}$$

Si lo convertimos a \log_{10} y calculamos las constantes, obtengo la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{cel}}^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

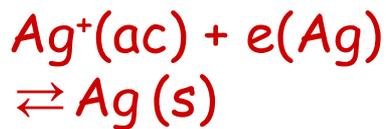
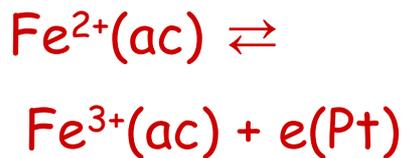
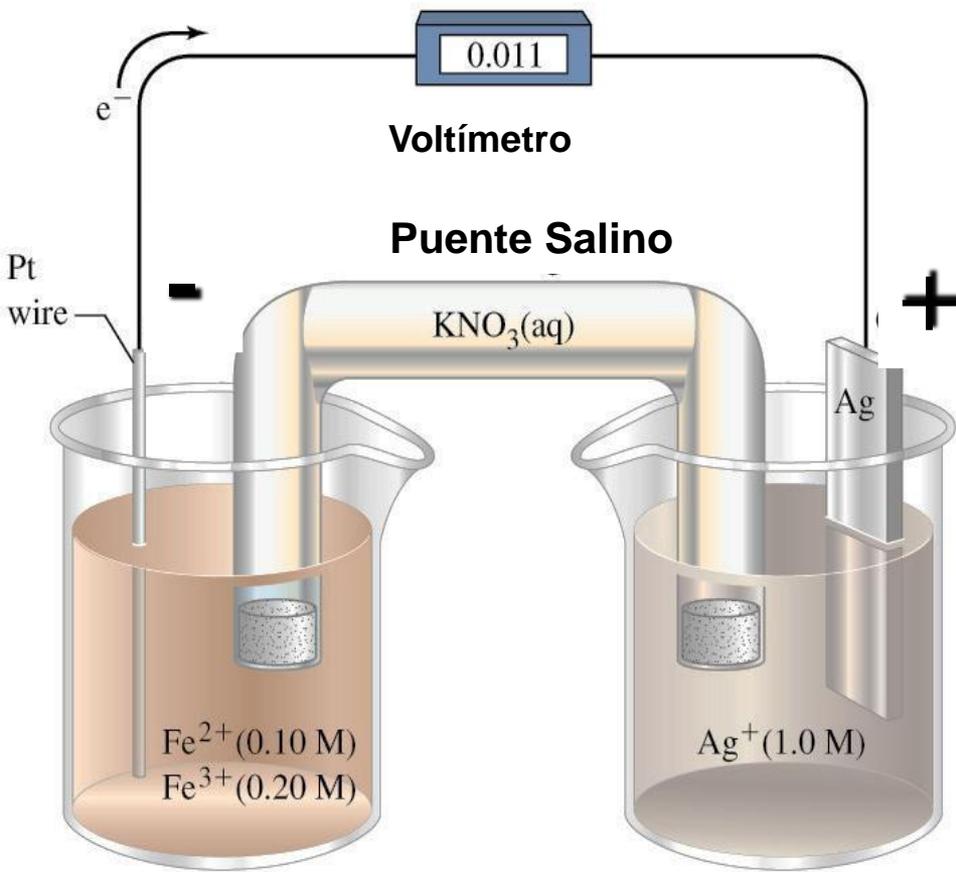
- Si $Q > 1$ ===== $E < E^\circ$
- Si $Q = 1$ ===== $E = E^\circ$
- Si $Q < 1$ ===== $E > E^\circ$



$$E_{(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu})}^0 - E_{(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn})}^0 =$$

$$0.34 - (-0.76) = 1.10 \text{ V}$$

Ejemplo Ec. De Nernst

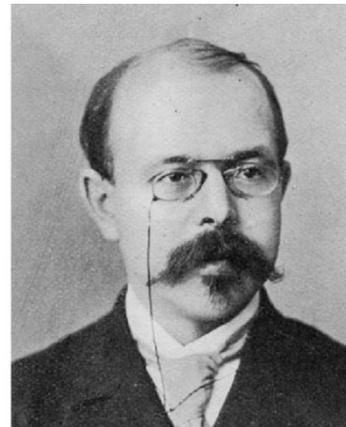


$$E_{\text{celda}} = E_{\text{celda}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{celda}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^+]}$$

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{celda}}^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{celda}}^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.80 \text{ V} - 0.77 \text{ V} = 0.03 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = 0.03 \text{ V} - 0.019 \text{ V} = 0.011 \text{ V}$$



Walther Nernst
25 de junio de 1864–
18 de noviembre de 1941
Premio Nobel Química 1920