

# Química

Licenciaturas en Biología, Bioquímica y Geología

## Electroquímica

**Reacciones Electroquímicas**

**Pares Galvánicos**

**Iónica y Actividad**

**Termodinámica Electroquímica**



# **BIBLIOGRAFIA**

## **ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL Y APLICACIONES**

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



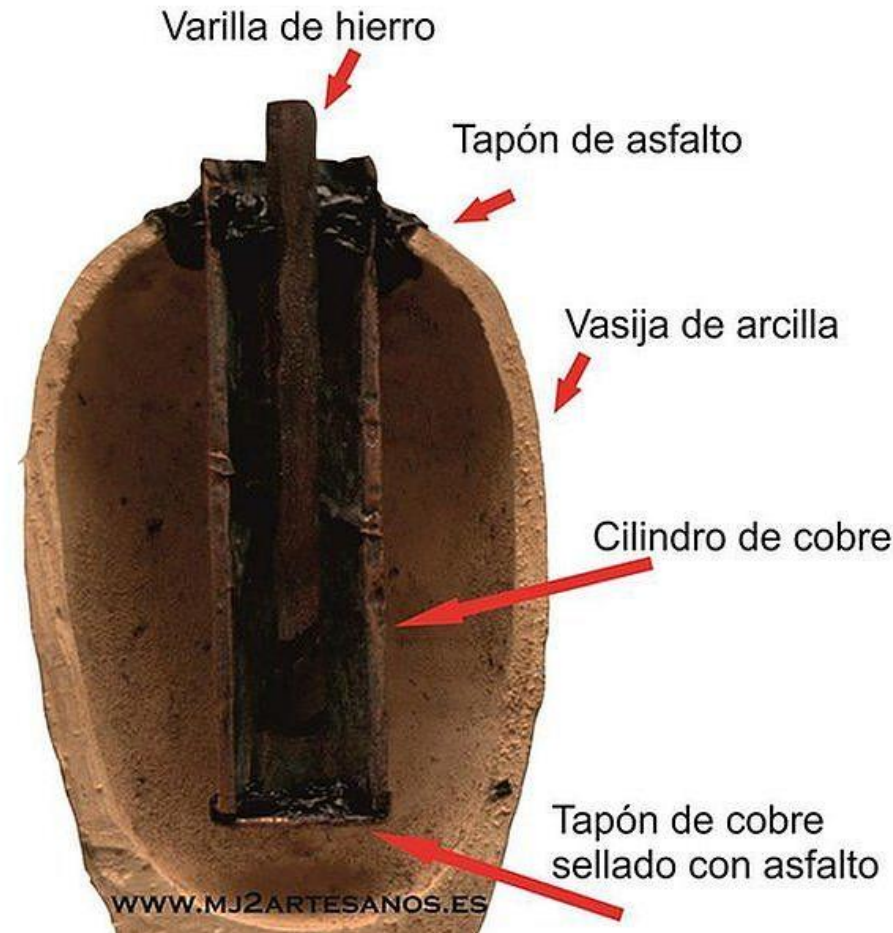
# ***ELECTROQUÍMICA: LA CIENCIA DE LAS INTERFASES ELECTRIFICADAS***

## **INTRODUCCIÓN**

**El origen de esta Ciencia tal vez se remonta a las civilizaciones de Medio Oriente antes del 226 dc.**

### **Pilas de Bagdad**

**Luigi Galvani** encontró un hecho experimental, estimulando con metales los nervios de las ranas sin fuente de electricidad electrostática para producir movimientos musculares; llamó a esto “electricidad animal”, vinculada con los fenómenos bioelectroquímicos que gobiernan el funcionamiento del cuerpo humano.





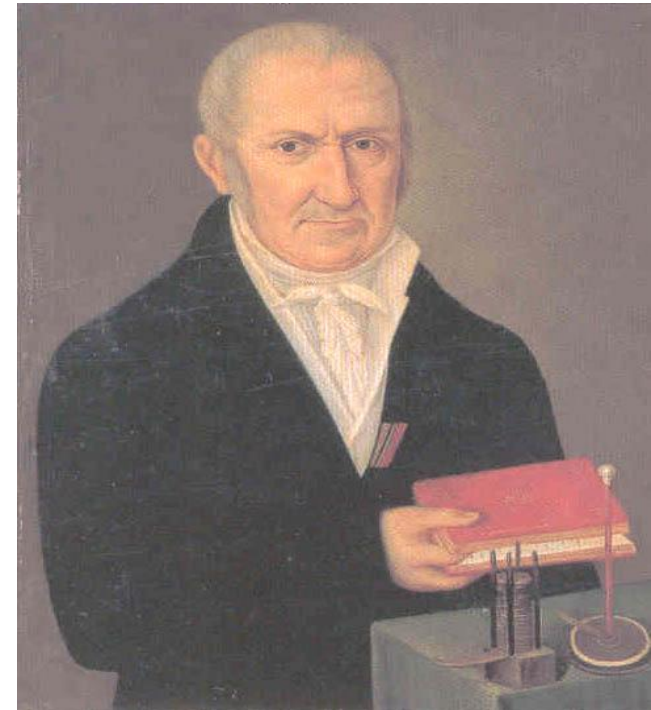
Luigi Galvani fue un médico, fisiólogo y físico italiano.

Galvani había comprobado que un anca de rana podía experimentar contracciones cuando se colgaba de un hilo de latón con un contrapeso de acero.

**Luigi Galvani**  
(1737-1798)



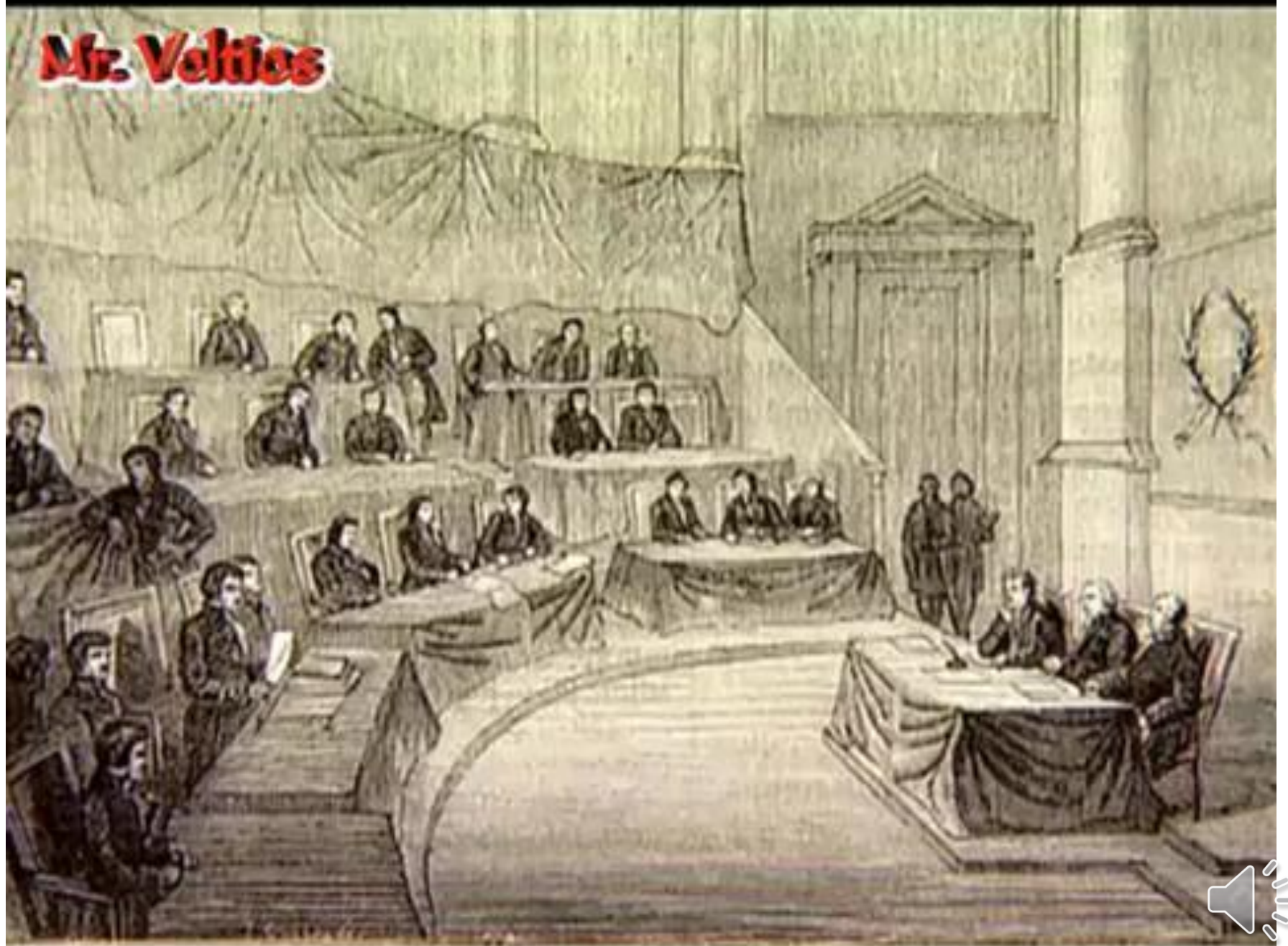
Volta fue un físico italiano que se interesó e investigó uno de los fenómenos más famosos en su época: la electricidad. En 1779 se le asignó la cátedra de la Universidad de Pavía donde prosiguió sus trabajos sobre la electricidad. Inventó el condensador y fue elegido integrante de la Royal Society de Londres. Su mayor desarrollo fue la preparación de la primera pila de plata/cinc



**Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta**  
(1745-1827)



# Mr. Veltios



# ***ELECTROQUÍMICA: LA CIENCIA DE LAS INTERFASES ELECTRIFICADAS***

## **INTRODUCCIÓN**

Catorce años después, en una carta fechada el 20 de marzo de 1800 y dirigida al presidente de la Royal Society of London, el físico italiano Alessandro Volta anuncia a la comunidad científica internacional la invención de su “pila eléctrica”, un dispositivo que podría revolucionar los conceptos de “fuentes de energía”.

Ese evento es tomado como el nacimiento de una nueva disciplina: **la Electroquímica**.



# ***ELECTROQUÍMICA: LA CIENCIA DE LAS INTERFASES ELECTRIFICADAS***

## **DEFINICIÓN**

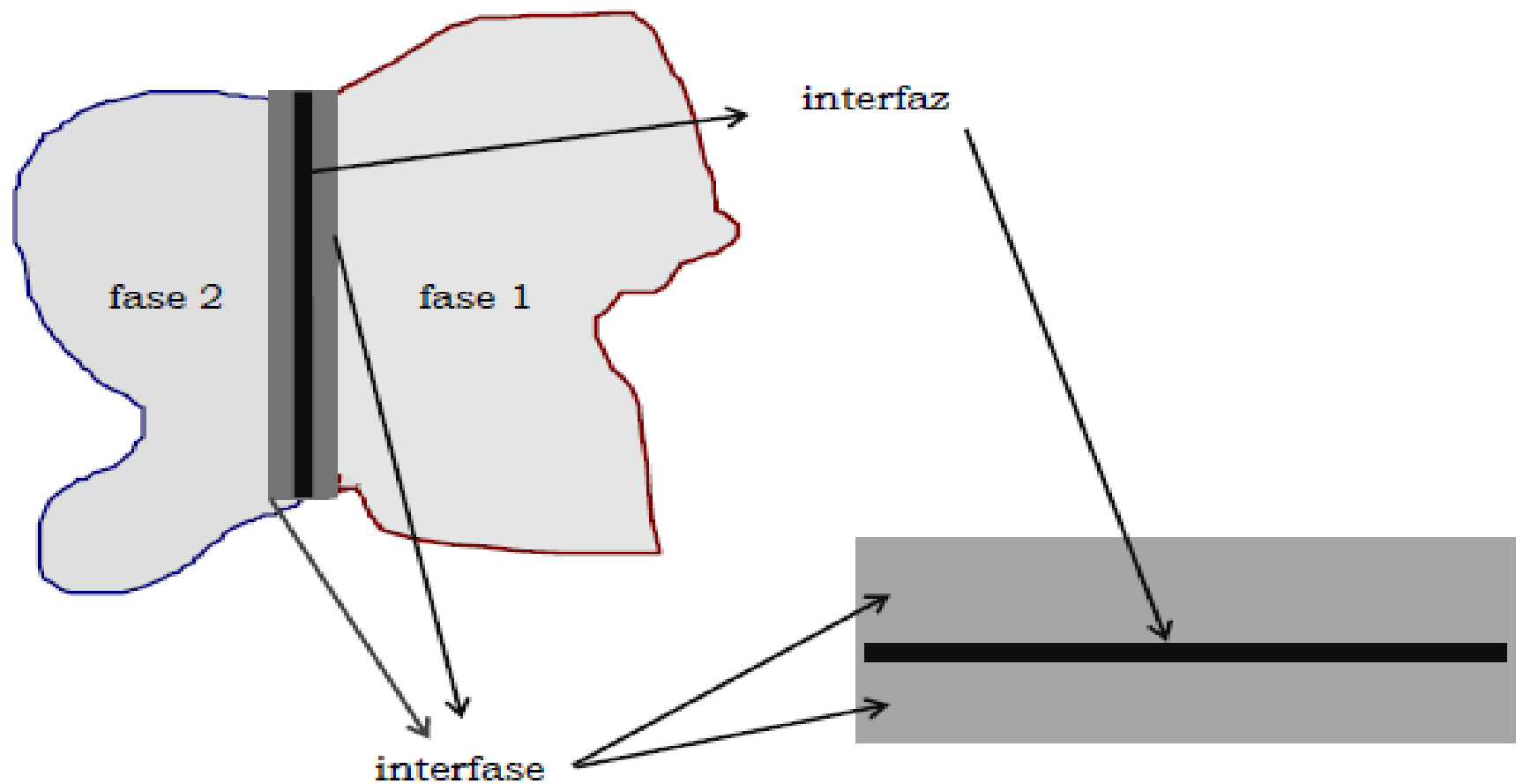
A partir de 1949 en que realiza su primer Congreso el *Comité International de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique* (renombrado en 1971 como *International Society of Electrochemistry*) se plantearon diversas problemáticas, entre ellas la propia definición de esta ciencia y de sus campos de aplicación.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada ha definido en el año 1974 a la Electroquímica como la ciencia interdisciplinaria que estudia los procesos que definen a las *interfases electrificadas*.



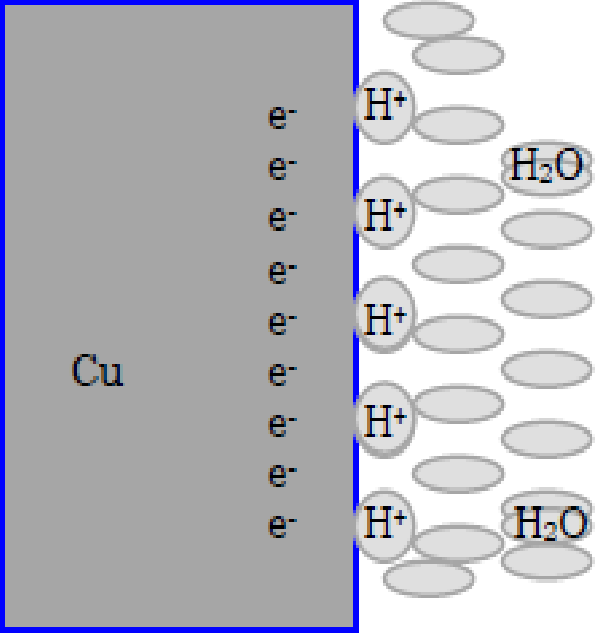


# ***ELECTROQUÍMICA: LA CIENCIA DE LAS INTERFASES ELECTRIFICADAS***

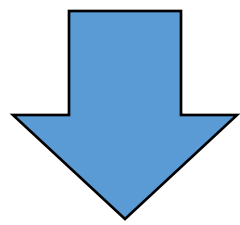


*Figura 1.* El esquema de la izquierda muestra la representación vertical de la formación física de una interfaz y de una interfase a partir de dos medios, fase 1 y fase 2. El esquema de la derecha lo muestra longitudinalmente sin las fases correspondientes.

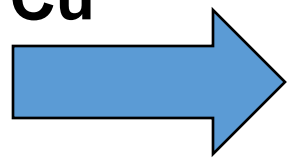
# ELECTROQUÍMICA: LA CIENCIA DE LAS INTERFASES ELECTRIFICADAS



Se plantea una interfase Pt/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



Se plantea una interfase Cu/Cu<sup>2+</sup> :

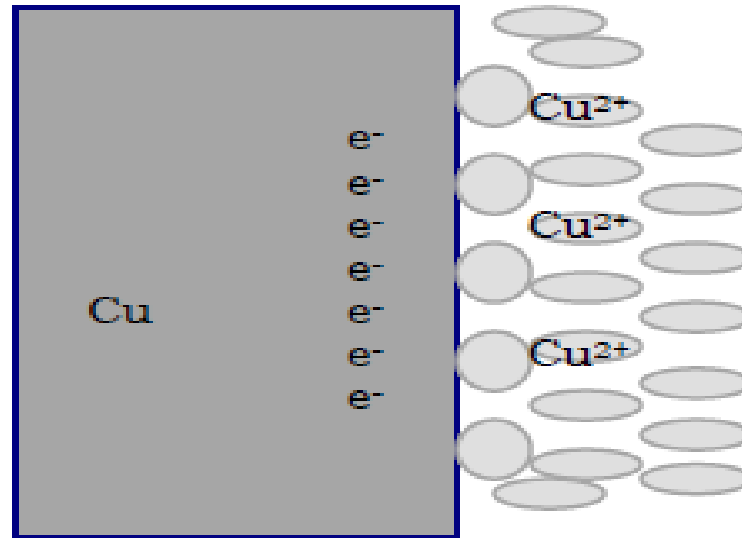


electrodo

interfase electrificada



# ***ELECTROQUÍMICA: LA CIENCIA DE LAS INTERFASES ELECTRIFICADAS***



La interfase Cu/Cu<sup>2+</sup> 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.



# Electroquímica

Ciencias interdisciplinaria que estudia las interfases electrificadas: conversión entre la energía eléctrica y la energía química, ya sea externamente o internamente.

**Reacciones electroquímicas para producir electricidad**

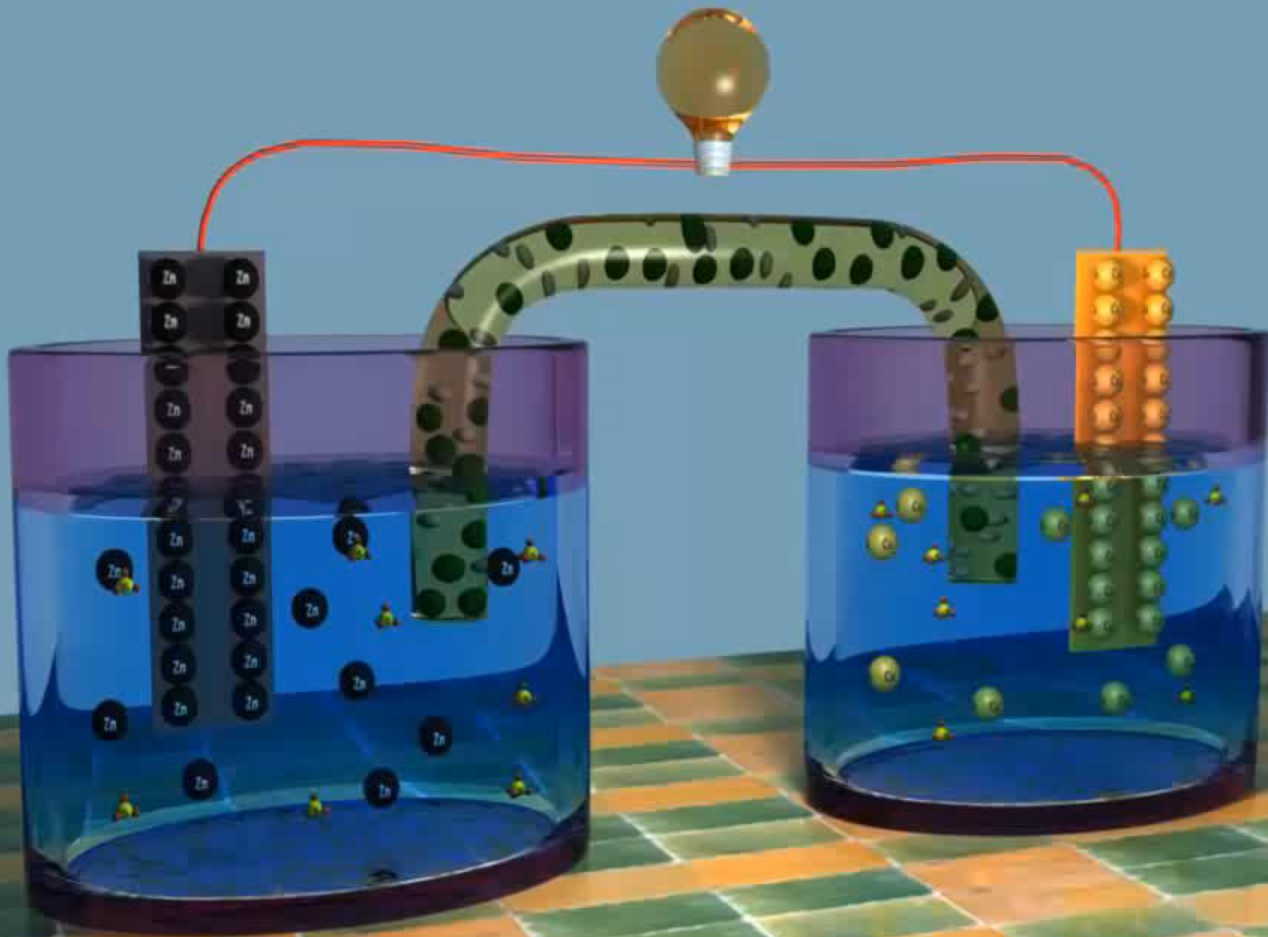


**Reacciones electroquímicas en cortocircuito (corrosión)**



**Suministro de electricidad para producir reacciones electroquímicas**





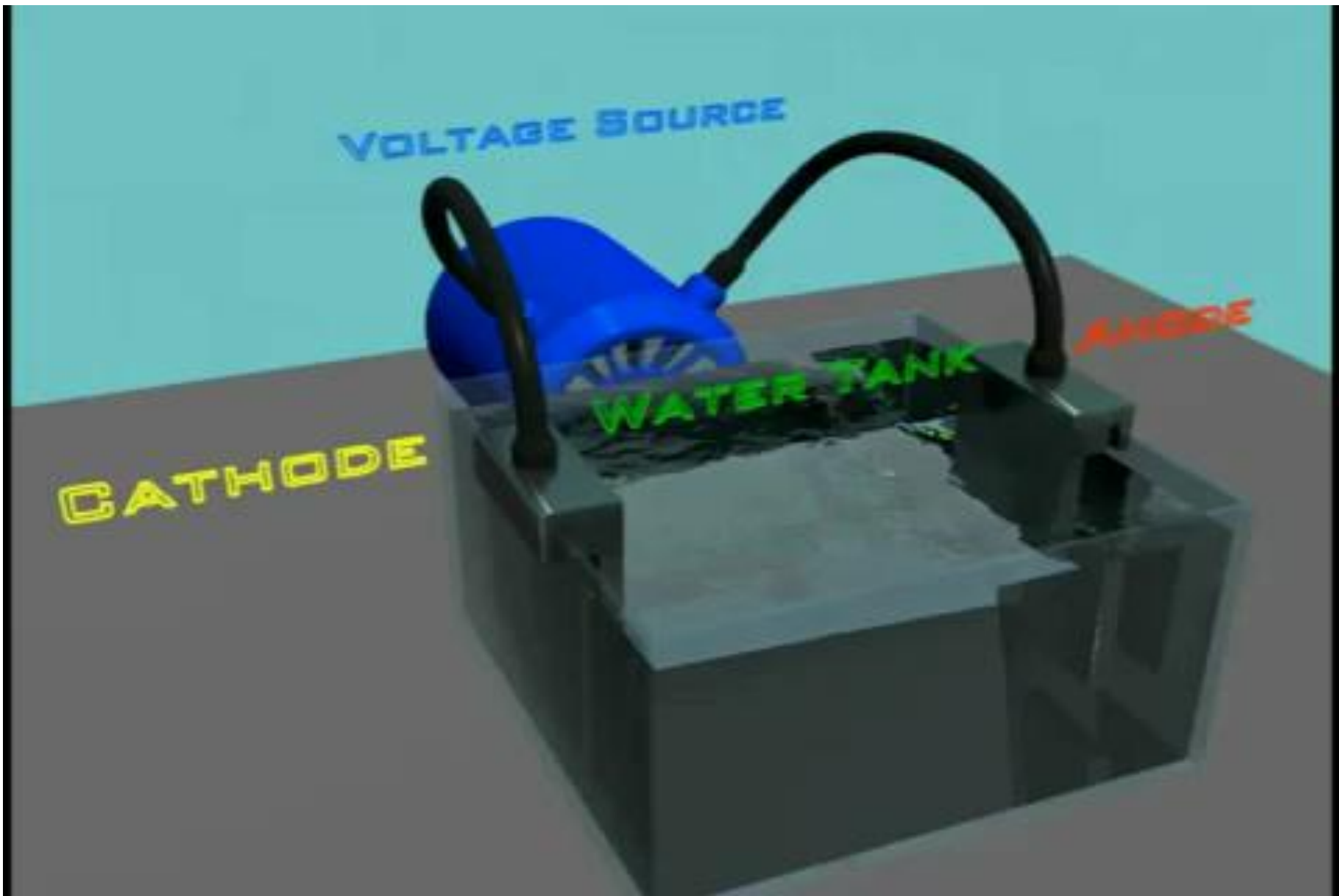


VOLTAGE SOURCE

CATHODE

WATER TANK

ANODE



# CONTENIDO

- 1.- Reacciones electroquímicas y redox.
- 2.- Pilas galvanicas.
- 3.- Potencial de circuito abierto de las pilas.  
Potenciales de electrodo.
- 4.- Dependencia del potencial de circuito abierto con las concentraciones. Ecuación de Nernst.
- 5.- Clasificación y Tipos de pilas.
- 6.- Celdas de combustible.
- 7.- Iónica y actividad.
- 8.- Termodinámica electroquímica.



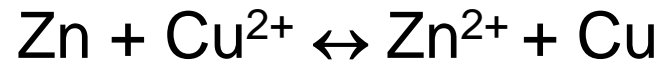
# CONTENIDO

- 1.- Reacciones electroquímicas y redox.
- 2.- Pilas galvanicas.
- 3.- Potencial de circuito abierto de las pilas.  
Potenciales de electrodo.
- 4.- Dependencia del potencial de circuito abierto con las concentraciones. Ecuación de Nernst.
- 5.- Clasificación y Tipos de pilas.
- 6.- Celdas de combustible.
- 7.- Iónica y actividad.
- 8.- Termodinámica electroquímica.



# 1 REACCIONES ELECTROQUIMICAS.

**Reacción química de oxidación-reducción:** Aquélla en la que ocurre una transferencia de electrones desde un sistema al otro.



Esta reacción se forma por dos semirreacciones electroquímicas:



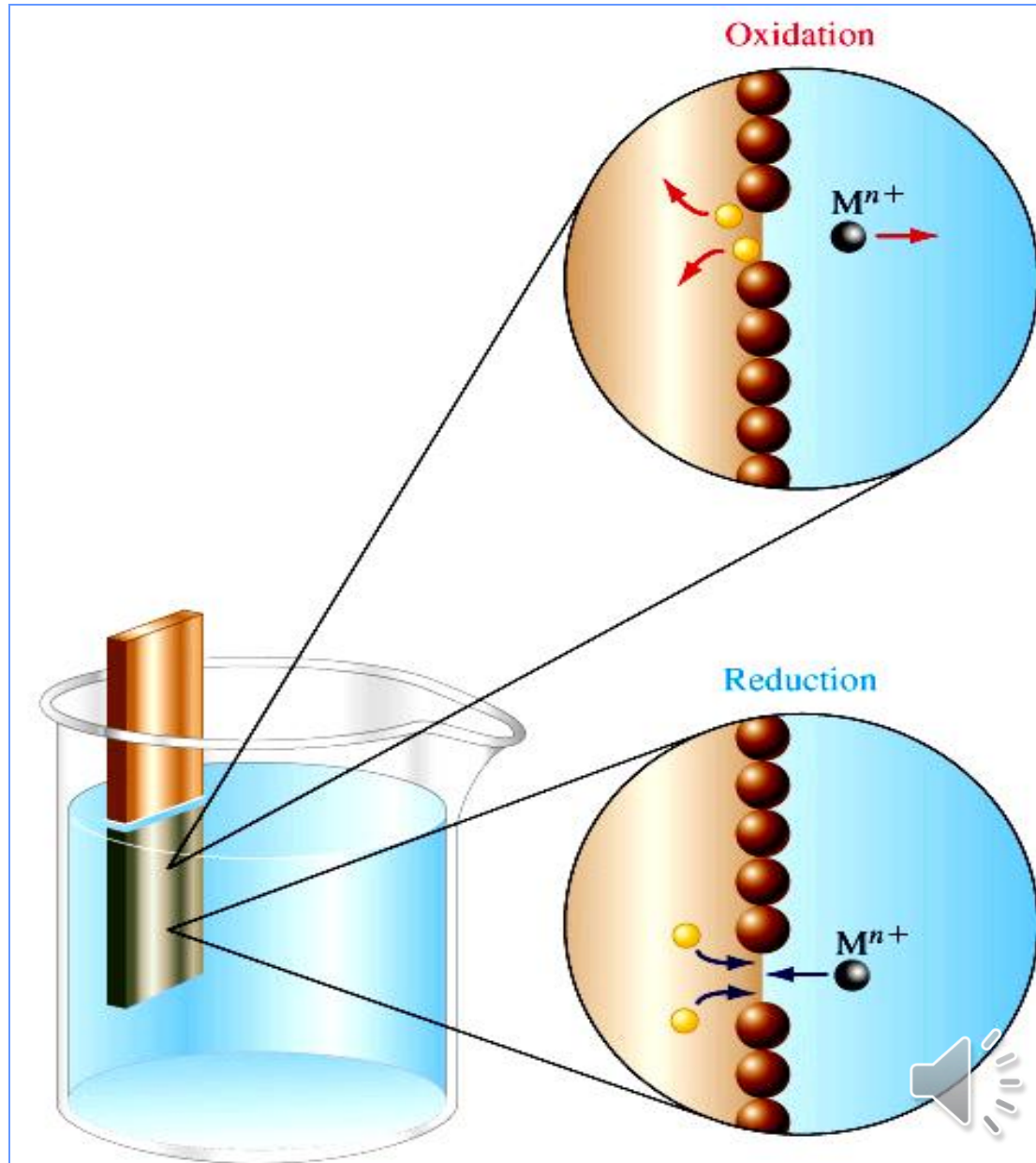
Intervienen dos pares conjugados  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \\ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \end{array} \right.$



# 1

## REACCIONES ELECTROQUIMICAS.

En circuito abierto  
(situación de reposo)  
ocurre la siguiente  
situación en el mismo  
electrodo y  
simultáneamente:





# 1

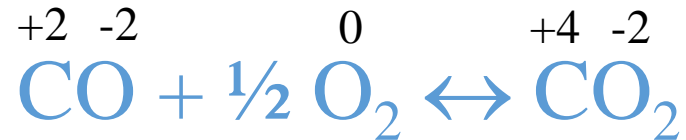
## REACCIONES ELECTROQUIMICAS.



*¿Cómo poner de manifiesto la transferencia electrónica?*

Mediante los números de oxidación

A cada elemento se le asigna un estado de oxidación:



Una reacción será redox si hay cambios en dichos estados en la misma fase sólida o líquida.

Ventajas {  
.....Proporciona un mecanismo para reconocer reacciones electroquímicas o redox  
.....Ayuda a ajustar reacciones electroquímicas o redox



# CONTENIDO

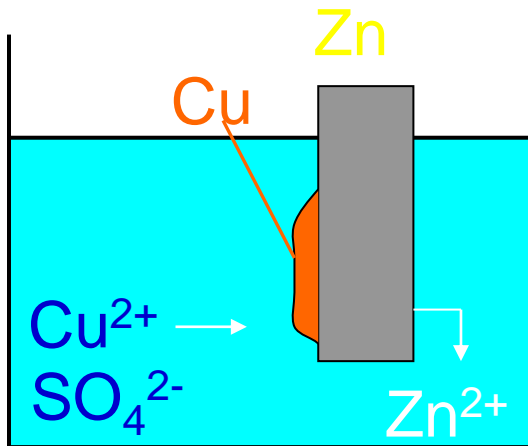
- 1.- Reacciones electroquímicas y redox.
- 2.- Pilas galvanicas.
- 3.- Potencial de circuito abierto de las pilas.  
Potenciales de electrodo.
- 4.- Dependencia del potencial de circuito abierto con las concentraciones. Ecuación de Nernst.
- 5.- Clasificación y Tipos de pilas.
- 6.- Celdas de combustible.
- 7.- Iónica y actividad.
- 8.- Termodinámica electroquímica.



# 2

## PILAS GALVÁNICAS.

**Sistemas electroquímicos:** Aquéllos en los que ocurren reacciones de transferencia de electrones.



Reacción por contacto directo.

Así no es un dispositivo útil para generar corriente eléctrica.

**Pila electroquímica:** Dispositivo en el que se produce una corriente eléctrica (flujo de e<sup>-</sup> a través de un circuito) gracias a una reacción espontánea (**pila galvánica**).



# 2 PILAS GALVÁNICAS.

## *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 por cables y se consumen.
- El flujo de e- produce un potencial eléctrico, que podemos medir en un circuito externo. El potencial depende de la naturaleza de las semirreacciones y la concentración de las especies implicadas.



# 2

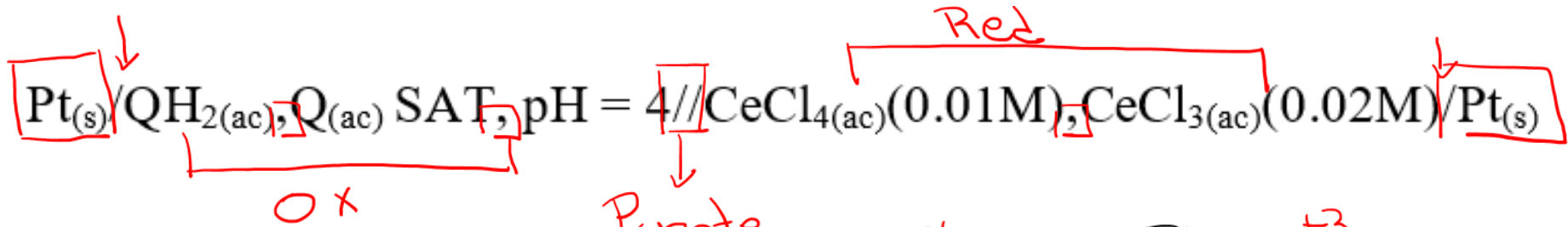
## PILAS GALVÁNICAS.

El diagrama de la celda como simplicidad de la escritura de una pila:

- La reacción de electrorreducción se escribe a la derecha y será el electrodo positivo.
- La reacción de electrooxidación se escribe a la izquierda y será el electrodo negativo.
- La unión entre las fases se representa por una barra inclinada a la derecha **/**.
- La unión entre las dos medias celdas, que se hace mediante el uso de un puente salino se representa por **//** cuando el mismo se encuentra minimizado, sino por una barra punteada solamente.
- Cuando se tienen especies disueltas y solubles se separan solo por comas **,**.



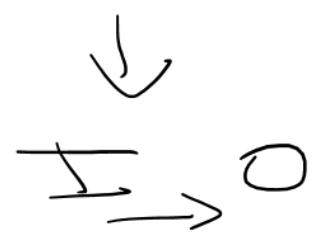




Puente Salino



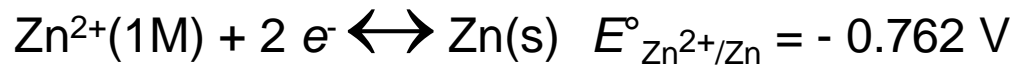
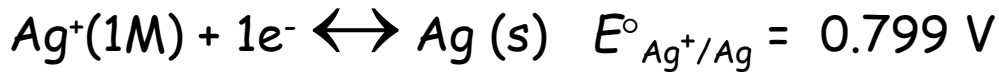
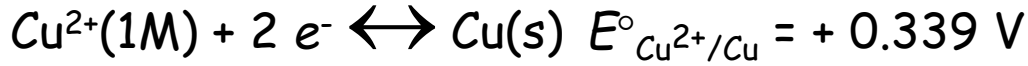
Circuito abierto



# 2 PILAS GALVÁNICAS.

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

Los potenciales estándar de las semireacciones se obtienen a partir de una lista de potenciales que fueron medidos previamente. Por convención se escriben como reducción para poder comparar el comportamiento de cada semi-reacción en un sentido único de reacción. Los potenciales que aparecen en las tablas son los potenciales estándar para la semi-reacción de reducción en ese estado normal o tipo o estandar ( $E^\circ_{\text{red}}$ ):

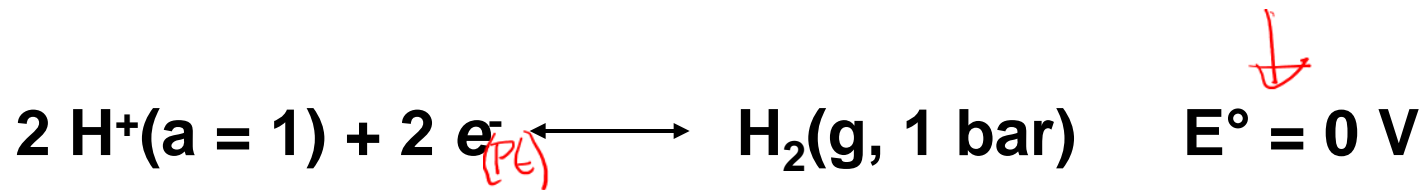


# Para obtener el potencial estándar de una semi-reacción de oxidación, sólo es necesario cambiar el signo del potencial de la tabla.

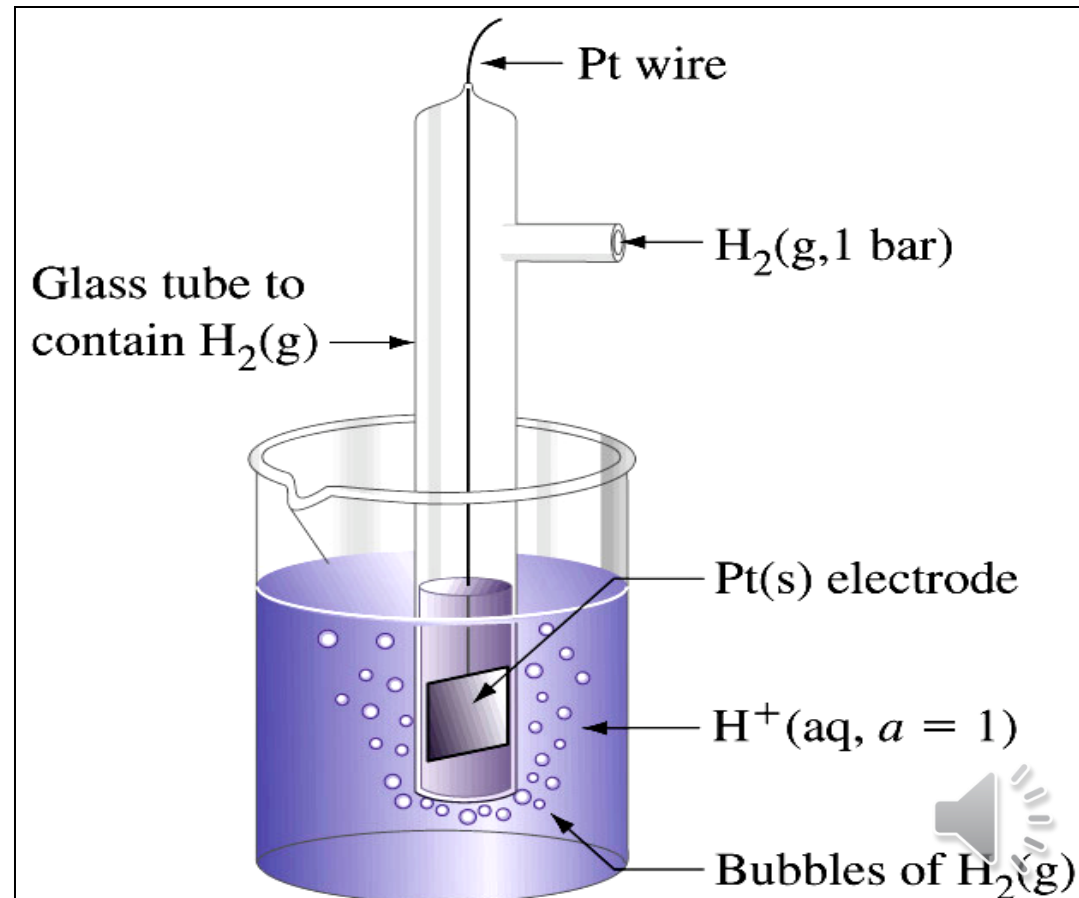


# El electrodo estándar de hidrógeno

Los potenciales estándar se comparan todos por convención con el electrodo de hidrógeno/hidrogenión en el estado estandar



Por simplicidad se puede escribir un diagrama de semi-celda para evitar dibujos



# Potenciales estándar de reducción a 25°C

TABLE 21.1 Some Selected Standard Electrode (Reduction) Potentials at 25 °C

## Reduction Half-Reaction

$E^\circ, V$

### Acidic solution

$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	+2.866
$O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2.075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-}(aq)$	+2.01
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.763
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1.51
$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1.455
$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1.358
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	+1.33
$MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1.23
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.229
$2 IO_3^-(aq) + 12 H^+(aq) + 10 e^- \longrightarrow I_2(s) + 6 H_2O(l)$	+1.20
$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	+1.065
$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	+0.956
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.800
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.771
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0.695
$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	+0.535
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.340
$SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l) + SO_2(g)$	+0.17
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.154
$S(s) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0.14
$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0



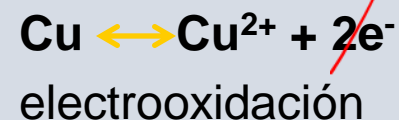
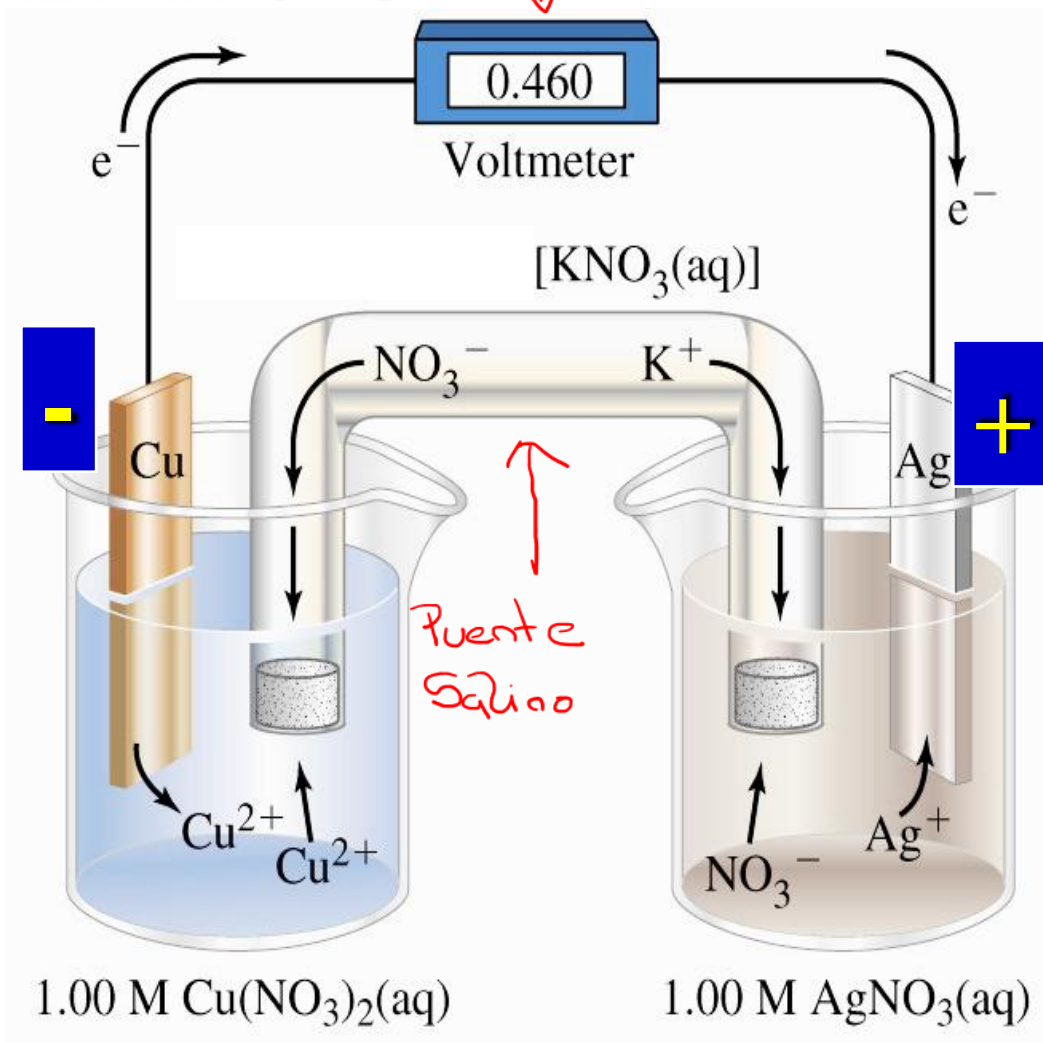
# Potenciales estándar de reducción a 25°C

TABLE 21.1 Some Selected Standard Electrode (Reduction) Potentials at 25 °C

Reduction Half-Reaction	$E^\circ, \text{V}$
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.125
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.137
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.763
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.676
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.356
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.713
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.84
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.924
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.040
<b>Basic solution</b>	
$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+1.246
$\text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.890
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.401
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.828



# 2 PILAS GALVÁNICAS.



x2  
↓

Puentes Salinos

$E^{\circ}_{\text{celda}} = 0,460\text{V}$



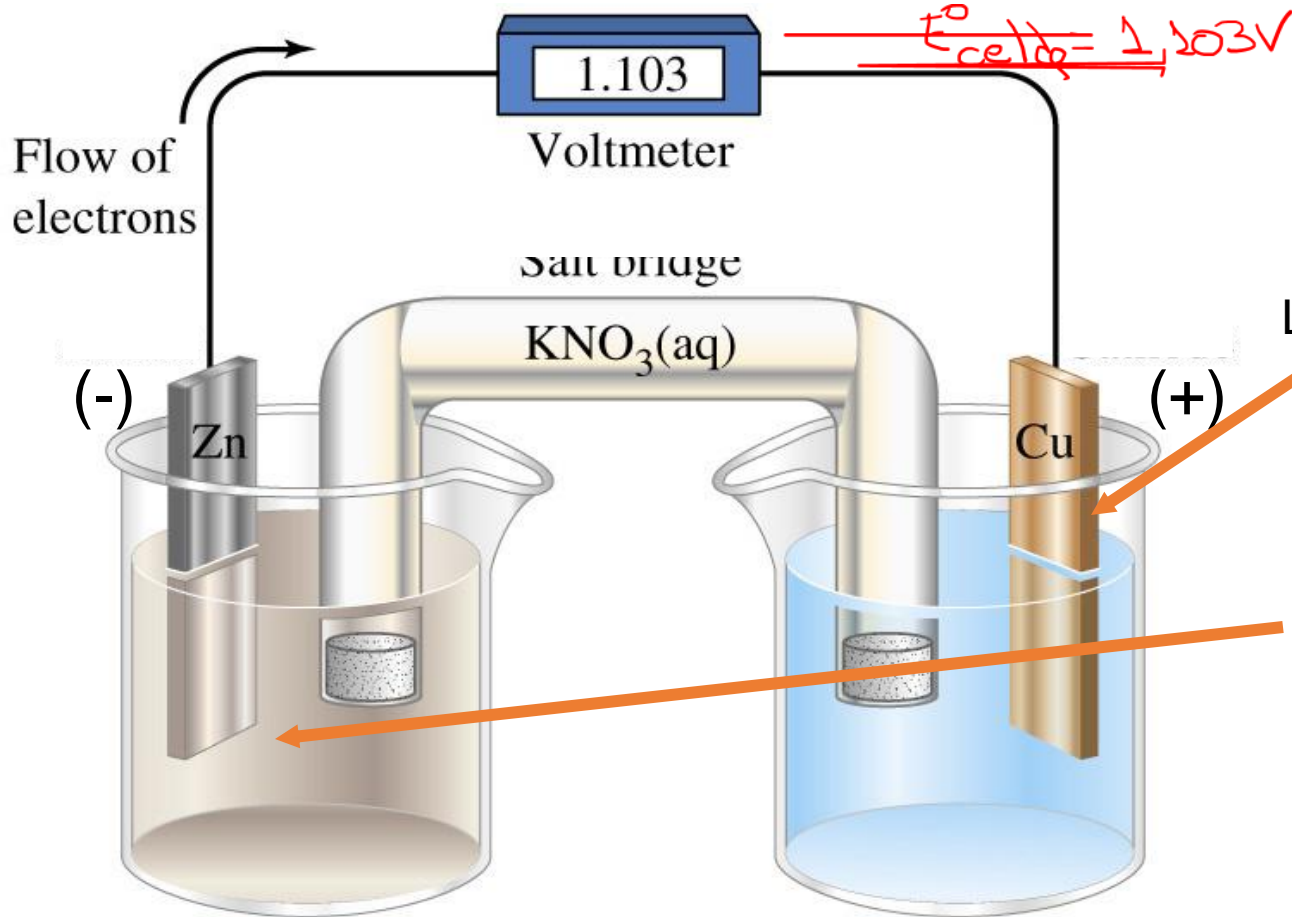
reacción química total



Diagrama de celda

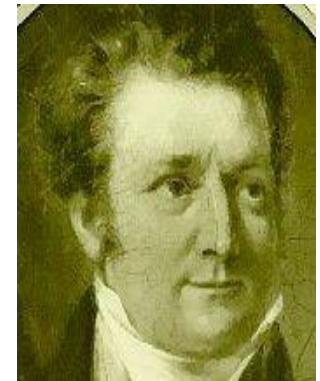


# Pila Daniell



Los iones  $\text{Cu}^{2+}$  se reducen a átomos de Cu.

Los átomos de Zn se oxidan a iones  $\text{Zn}^{2+}$



John Frederic Daniell  
(1790-1845)

1.00 M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$



electrooxidación

1.00 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$



electrorreducción

reacción química total

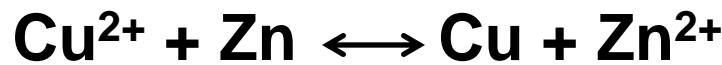


Diagrama de celda





# CONTENIDO

- 1.- Reacciones electroquímicas y redox.
- 2.- Pilas galvanicas.
- 3.- Potencial de circuito abierto de las pilas.  
Potenciales de electrodo.
- 4.- Dependencia del potencial de circuito abierto con las concentraciones. Ecuación de Nernst.
- 5.- Clasificación y Tipos de pilas.
- 6.- Celdas de combustible.
- 7.- Iónica y actividad.
- 8.- Termodinámica electroquímica.

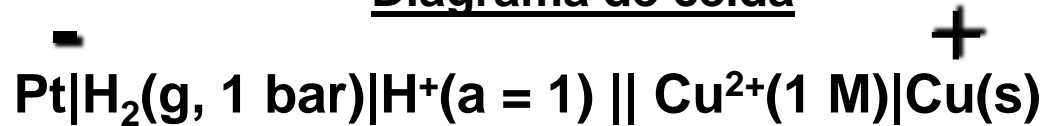


# 3

## POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN PILAS

Conocido el potencial de la celda es posible calcular el potencial estándar deseado usando la comparación con el electrodo de hidrógeno:

Diagrama de celda



*negativo*

*positivo*

*ox*

*Red*

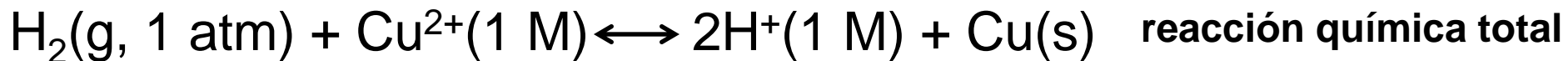
$$E^\circ_{\text{celda}} = 0.340 \text{ V}$$

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

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

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

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



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



# Potenciales estándar de reducción a 25°C

TABLE 21.1 Some Selected Standard Electrode (Reduction) Potentials at 25 °C

Reduction Half-Reaction	$E^\circ, V$
<b>Acidic solution</b>	
$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	+2.866
$O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2.075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-}(aq)$	+2.01
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.763
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1.51
$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1.455
$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1.358
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	+1.33
$MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1.23
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.229
$2 IO_3^-(aq) + 12 H^+(aq) + 10 e^- \longrightarrow I_2(s) + 6 H_2O(l)$	+1.20
$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	+1.065
$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	+0.956
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.800
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.771
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0.695
$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	+0.535
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.340
$SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l) + SO_2(g)$	+0.17
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.154
$S(s) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0.14
$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0

$$E_{\text{celda}}^\circ = E_{\text{red}}^\circ - E_{\text{ox}}^\circ = 0,8 - 0,695 = 0,105V$$

red

FOX



# Potenciales estándar de reducción a 25°C

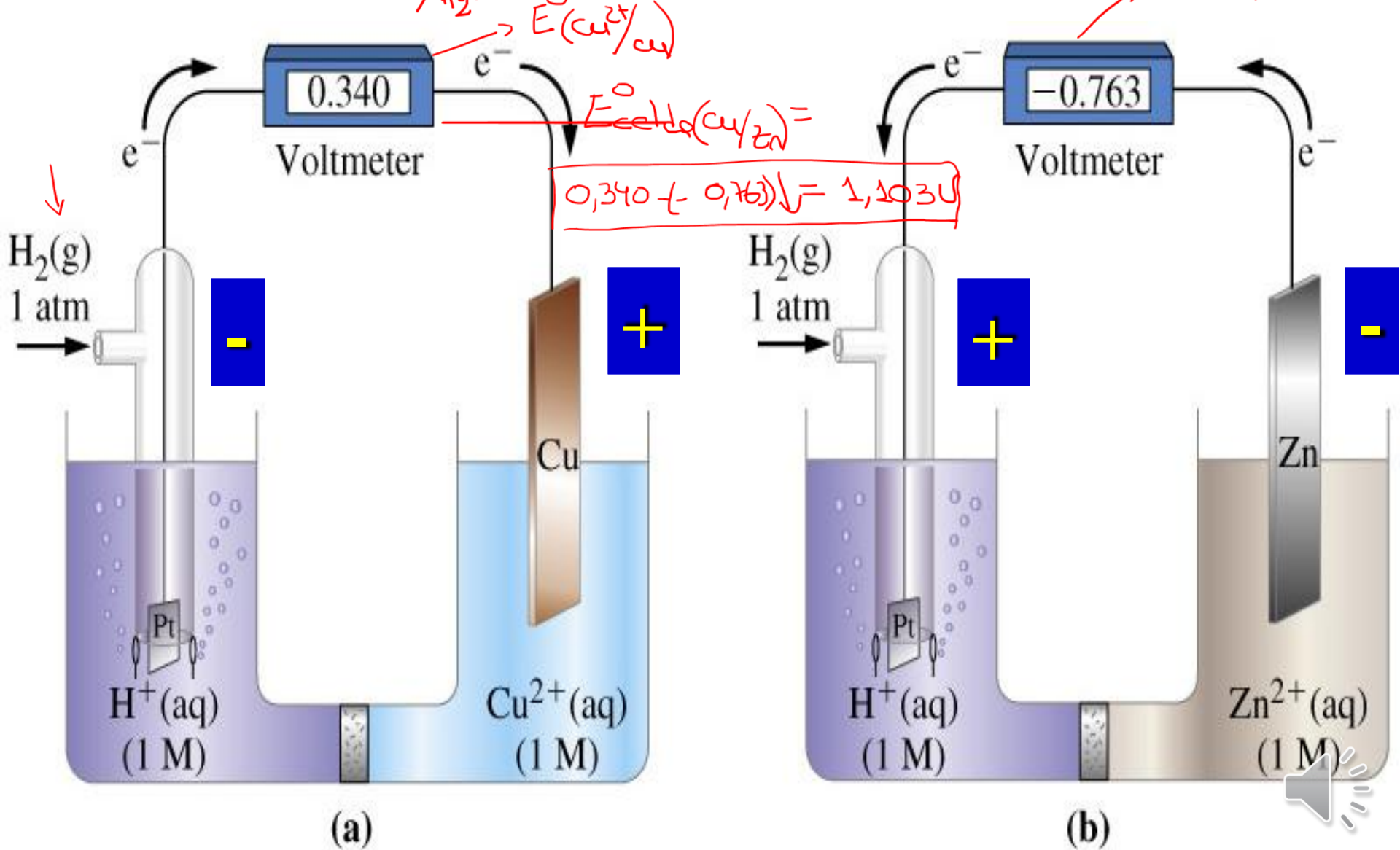
TABLE 21.1 Some Selected Standard Electrode (Reduction) Potentials at 25 °C

Reduction Half-Reaction	$E^\circ, \text{V}$
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.125
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.137
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.763
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.676
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.356
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.713
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.84
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.924
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.040
<b>Basic solution</b>	
$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+1.246
$\text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.890
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.401
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.828



Medida directa del potencial estándar de una semi-reacción se realiza utilizando siempre un electrodo de hidrógeno como comparación:

comparación:  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$



# 3 POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN PILAS

## Potencial oxidante y reductor

- ♣ Las especies que se reducen son los *agentes oxidantes* (están en la columna de arriba en la tabla de los potenciales estandar o normales  $E^{\circ}_{\text{red}}$ )
- ♠ 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  $E^{\circ}_{\text{red}}$ , 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 de la izquierda (El Flúor y el ozono son oxidantes fuertes).
- ♥ Todos poseen potenciales de reducción positivos indicando que la reacción es muy favorable, todo se encuentran por encima del hidrógeno.



# 3

## POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN PILAS

### Potencial oxidante y reductor

- ◆ Cuanto más negativo sea el valor de  $E^{\circ}_{\text{red}}$  más fuerte es el *agente reductor*. En la tabla, la fuerza de los agentes reductores aumenta a medida que descendemos en la columna (el ión  $\text{Li}^+$  es el agente reductor mas fuerte y todos ellos tienen signo negativo).
- ◆ Todas estas especies que son buenos agentes reductores poseen valores de potenciales de reducción negativos y por debajo del sistema del hidrógeno. Eso indica que la reacción favorable es la contraria, esto es la oxidación.



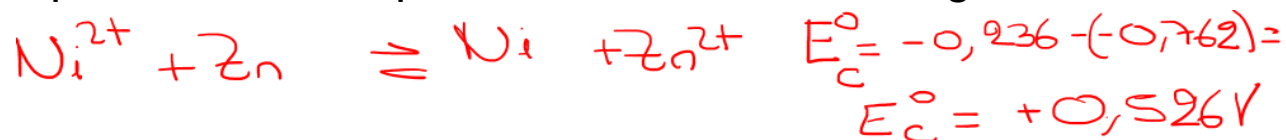


# Espontaneidad de la celda y su reacción asociada

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

Cálculo de  $E^{\circ}_{\text{celda}}$  a partir de  $E^{\circ}_{\text{red}}$  y  $E^{\circ}_{\text{ox}}$

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



**Ej.1:**  $\text{Ni(s)} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Zn (s)}$   $\longrightarrow$  **No espontánea!**

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

Puesto que  $E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.236 \text{ V}$  y  $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.762 \text{ V}$

**Ej.2:**  $\text{Ni(s)} + \text{Cu}^{2+}(1\text{M}) \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}(1\text{M}) + \text{Cu (s)}$   $\longrightarrow$  **Espontánea!**

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

Puesto que  $E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.236 \text{ V}$  y  $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.339 \text{ V}$



# CONTENIDO

- 1.- Reacciones electroquímicas y redox.
- 2.- Pilas galvanicas.
- 3.- Potencial de circuito abierto de las pilas.  
Potenciales de electrodo.
- 4.- Dependencia del potencial de circuito abierto con las concentraciones. Ecuación de Nernst.
- 5.- Clasificación y Tipos de pilas.
- 6.- Celdas de combustible.
- 7.- Iónica y actividad.
- 8.- Termodinámica electroquímica.



# 4

## DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

La relación entre el potencial estándar,  $E^\circ$  y el cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^\circ$  viene dado por una derivación de la expresión del Teorema de Trabajo y Energía. El teorema aplicado al caso de sistemas eléctricos establece que:

*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, la energía interna,  $\Delta U$ , se incrementa según:

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



# 4

## DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

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:  $\Delta U = 0$

$$0 = W - \Delta K$$

Además, la energía eléctrica es el producto de la carga,  $q$ , por la diferencia de potencial, que como tenemos tabulados los valores estandar,  $E^\circ$

$$W = q E^\circ$$

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,  $N_A$

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



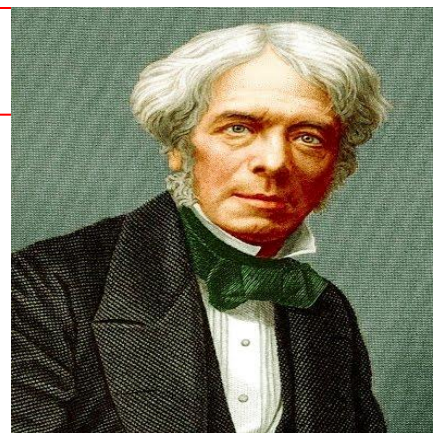
# 4

## DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

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

Pero el producto  $e N_A$  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



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

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

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,  $\Delta G^{\circ}$  y no por energía cinética libre, así que se cumplirá:

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



# 4

## DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

Relaciones entre  $E^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  con la Constante de Equilibrio  $K_{eq}$

La relación entre el  $E^\circ$  y la  $K_{eq}$  viene dada por la expresión de Van't Hoff de equilibrio químico ( $\Delta G = 0$ )

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

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

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

Si estamos fuera del equilibrio químico ( $\Delta G$  diferente de 0) se cumple que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \longrightarrow -nFE_{celda} = -nFE^\circ_{celda} + RT \ln Q$$

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



# 4

## DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Si lo convertimos a  $\log_{10}$  y calculamos las constantes a 25°C, obtengo la ecuación de Nernst original:

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



1920  
Premio Nobel de Química

*“En reconocimiento a su trabajo en termodinámica electroquímica”.*



**Walther Hermann Nernst**  
(1864-1941)







$$E_{(A^{2+}/A^{+})} = E^{\circ}_{(A^{2+}/A^{+})} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A^{2+}]}{[A^{+}]}$$

$$\boxed{E_{(A^{2+}/A^{+})}} = \boxed{E^{\circ}_{(A^{2+}/A^{+})}} - \frac{\overset{\text{J/mol}\cdot\text{K}}{RT}}{\underset{\substack{\uparrow \\ nF}}{1}} \ln \frac{[A^{+}]}{[A^{2+}]}$$

$$\ln \frac{a}{b} = -\ln \frac{b}{a}$$

$$\ln x = \underbrace{\ln 10}_{2,303} \cdot \log x$$



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot 2,303 \log \frac{[A^{2+}]}{[A^{+}]}$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$T \rightarrow K = 298 \text{ K}$$

$$F = 96500 \text{ C/mol}$$

25°C

$$\frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{96500} = 0,059$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A^{2+}]}{[A^{+}]}$$



## Resumen

→ Def. electroquímica

→ ≠ Int. electrificada y electrolito

$$\rightarrow E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{ox}}$$

→  $E_c$  Nernst

