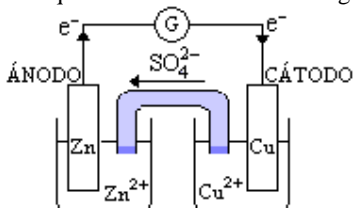


ELECTROQUÍMICA

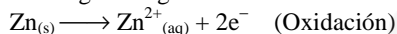
- **Pilas químicas ó voltaicas**, producen una corriente continua mediante la utilización de una reacción redox.
- **Electrólisis**, produce una reacción redox por medio de una corriente eléctrica continua.

Pilas químicas ó voltaicas

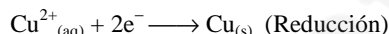
Cuando un metal ó molécula se pone en contacto con una disolución de sus iones, se produce un desequilibrio electrónico que tiende al equilibrio intercambiando cargas.



Ánodo: En él se lleva a cabo la oxidación. El electrodo del metal se disuelve pasando a la disolución los iones metálicos, dejando al electrodo cargado negativamente.



Cátodo: En él se lleva a cabo la reducción. Los iones de la disolución se depositan sobre el electrodo, cargándolo positivamente.

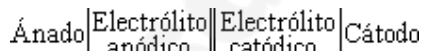


En la pila Daniell circulan electrones por el circuito exterior desde el electrodo de cinc (**polo negativo, ánodo**) al de cobre (**polo positivo, cátodo**), mientras que los iones encargados de restablecer la neutralidad eléctrica circulan en sentido contrario a través del puente salino ó del tabique poroso.

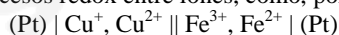
Notación de una pila galvánica.



En general cualquier pila:



También existen pilas con electrodos gaseosos, F_2 , Cl_2 , O_2 , H_2 , etc., constituidos por un tubo de vidrio sumergido parcialmente en la disolución. El gas se inyecta por la parte superior del tubo y en su interior lleva introducido un hilo metálico terminado en una placa de platino platinado (Platino sobre el que se ha depositado electroanalíticamente platino en forma esponjosa, que actúa de catalizador) y es donde tiene lugar realmente el proceso redox, aunque no intervienen en él. Estos electrodos de platino se le denomina inertes, y también se utilizan en procesos redox entre iones, como, por ejemplo, el siguiente:



Potencial del electrodo. Fuerza electromotriz de una pila.

Al introducir un metal en una disolución de sus iones aparece inmediatamente una diferencia de potencial entre el metal y la disolución, llamada **potencial de contacto** ó **potencial del electrodo**, pudiendo suceder dos casos diferentes.

- a) $E_M > E_{D+S} \Rightarrow$ algunos átomos del metal pierden electrones y pasan a la disolución en forma de iones. La d+s se carga positivamente, y el metal negativamente, llegando al cabo de cierto tiempo al equilibrio
- b) $E_M < E_{D+S} \Rightarrow$ algunos iones de la d+s se depositarán sobre el metal en forma atómica, quedando el metal cargado positivamente y la d+s negativamente.

El potencial de un electrodo depende de la naturaleza del metal, de la concentración de la d+s y de la temperatura. El potencial de un electrodo no se puede medir de forma aislada, sino que se hace por diferencia respecto de un electrodo de referencia, electrodo normal de H_2 .

Fuerza electromotriz de una pila es la diferencia de potencial entre sus electrodos, medida mediante un potenciómetro de forma que no haya paso de corriente a través de la pila y ésta funcione reversiblemente.

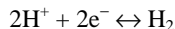
$$E_{\text{PILA}} = E_{\text{CÁTODO}} - E_{\text{ÁNODO}}$$

El movimiento de los e^{-} tiene lugar siempre en el sentido de los potenciales crecientes. Por lo tanto, en el funcionamiento real de toda pila se ha de cumplir:

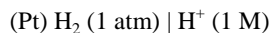
$$E_{\text{CÁTODO}} > E_{\text{ÁNODO}}$$

Los **Potenciales normales de electrodo** dependen:

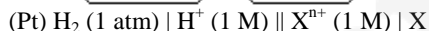
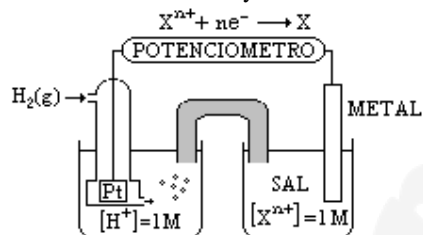
- De la concentración de la disolución en la que se encuentra sumergido.
- De la temperatura.
- Del electrodo tomado como referencia. Electrodo normal de hidrogeno, constituido por una lamina de platino platinado, introducida en un tubo de vidrio, por cuyo interior se hace burbujear hidrogeno gaseoso a la presión de una atmósfera y a 25 °C de temperatura, y sumergida en el seno de una disolución de $[H^+]=1M$.



La notación del electrodo será:



Una vez fijado este criterio, se puede determinar el **potencial normal o estándar (E^0)** de cualquier electrodo, sin más que hallar la fuerza electromotriz de la pila formada por el electrodo en cuestión sumergido en una disolución 1 M de sus iones y el electrodo normal de hidrogeno, a 25 °C.



Si el flujo de e^- es desde el electrodo en cuestión al de referencia, $E^0 < 0$. Si por el contrario el sentido de flujo de e^- es en sentido contrario, $E^0 > 0$.

El potencial del electrodo X será igual al valor de la f.e.m de la pila, pudiéndose verificar:

- Sí f.e.m. >0 , el potencial de reducción del electrodo será también positivo y en él se verificará la reducción
- Sí f.e.m. <0 , también lo es el potencial de reducción del electrodo, teniendo lugar en él la oxidación.

Aplicaciones de la tabla de potenciales de electrodo.

- Cuanto más elevado sea el potencial de reducción de un elemento mayor será su tendencia a reducirse, es decir, su carácter oxidante, y viceversa.
- Los potenciales de los electrodos sirven para medir la f.e.m. estándar de cualquier pila. Para ello no hay más que escribir las semirreacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos, acompañadas de sus potenciales correspondientes, y tener en cuenta que el electrodo de menor potencial normal de reducción será el polo negativo (**ánodo**), en el que tiene lugar la **oxidación**, y el de mayor potencial el positivo (**cátodo**), donde se verifica la **reducción**. De esta forma la reacción global que tiene lugar en la pila será la suma de ambas semirreacciones, y su fuerza electromotriz se obtendrá sumando los correspondientes potenciales del electrodo.

Ejemplo: $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 v$ $E^0(Cu^+/Cu) = 0.80 v$

- En el ánodo: $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $E^0_1 = +0.76 v$
- En el cátodo: $2Ag^+ + 2e^- \longrightarrow 2Ag$ $E^0_2 = +0.80 v$

• Reacción global: $Zn + 2Ag^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2Ag$ $E^0 = +1.56 v$

Es conveniente fijarse en dos aspectos muy importantes:

- Si una Semirreacción se escribe invertida, se cambiara el signo de su potencial.
 - Si una Semirreacción se multiplica por un número, el valor de su potencial permanecerá invariable, ya que aumentaríamos la intensidad (pasan más e^-) pero mantienen constante su diferencia de potencial
- Si el potencial de una reacción global es positivo, tal reacción se verifica espontáneamente en el sentido en que está escrita. Si, por el contrario, su potencial es negativo, la reacción transcurrirá en sentido contrario.

Energía eléctrica de una pila.

Trabajo realizado por una pila:

$$W = E \cdot Q$$

$E \equiv$ Diferencia de potencial entre los electrodos de la pila

$Q \equiv$ Cantidad de carga transportada. $Q = n \cdot F$

$n \equiv n^\circ$ de moles de e^- transportados desde el ánodo al cátodo

$F \equiv$ Constante de Faraday 96.500 C

$$W_{\text{rev}} = n \cdot F \cdot E_{\text{pila}}$$

La reacción se verifica a T y P cte.

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

$\Delta G < 0$	$E > 0$	Proceso espontáneo
$\Delta G = 0$	$E = 0$	Proceso en equilibrio
$\Delta G > 0$	$E < 0$	Proceso forzado

En todo proceso químico se cumple que:

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

Q es cociente de reacción, y en el equilibrio $\Delta G = 0$ y $Q = K_c$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_c$$

de donde se puede calcular fácilmente la constante de equilibrio

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

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

Resumen

“Solo son espontáneas aquellas pilas cuyo potencial sea mayor que cero”

Ecuación de NERNST

Permite conocer el potencial de un electrodo en otras condiciones de concentración de la disolución electrolítica.

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

Sí $[M^{n+}] < 1 \text{ M} \Rightarrow E < E^\circ$

Sí $[M^{n+}] > 1 \text{ M} \Rightarrow E > E^\circ$

El potencial de reducción de un metal se hace más negativo (aumenta su poder reductor) a medida que disminuye la concentración de la disolución.

Para una pila:

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{pila}}^\circ - \frac{0.059}{n} \log K_c$$

SERIE ELECTROMOTRIZ DE LOS ELEMENTOS

<u>Elemento</u>	<u>Par redox</u>	<u>Semirreacción del electrodo</u>	<u>E° (V)</u>
Litio	Li ⁺ / Li	Li ⁺ + 1e ⁻ ↔ Li	-3,05
Cesio	Cs ⁺ / Cs	Cs ⁺ + 1e ⁻ ↔ Cs	-3,02
Rubidio	Rb ⁺ / Rb	Rb ⁺ + 1e ⁻ ↔ Rb	-2,99
Potasio	K ⁺ / K	K ⁺ + 1e ⁻ ↔ K	-2,92
Bario	Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ba	-2,90
Estroncio	Sr ²⁺ / Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Sr	-2,89
Calcio	Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ca	-2,87
Sodio	Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1e ⁻ ↔ Na	-2,71
Magnesio	Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mg	-2,34
Aluminio	Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Al	-1,67
Titanio	Ti ⁴⁺ / Ti	Ti ⁴⁺ + 4e ⁻ ↔ Ti	-0,95
Cinc	Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Zn	-0,76
Cromo	Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Cr	-0,71
Hierro (II)	Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Fe	-0,44
Cadmio	Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cd	-0,40
Cobalto	Co ²⁺ / Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Co	-0,28
Níquel	Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ni	-0,25
Estaño	Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Sn	-0,14
Plomo	Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pb	-0,13
Hierro (III)	Fe ³⁺ / Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Fe	-0,04
Hidrógeno	H ⁺ / H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₂	0,00
Cobre (II)	Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cu	+0,34
Oxígeno	O ₂ / OH ⁻	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ ↔ 4OH ⁻	+0,40
Cobre (I)	Cu ⁺ / Cu	Cu ⁺ + 1e ⁻ ↔ Cu	+0,52
Yodo	I ₂ / I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ ↔ 2I ⁻	+0,54
Plata	Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + 1e ⁻ ↔ Ag	+0,80
Mercurio	Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Hg	+0,81
Bromo	Br ₂ / Br ⁻	Br ₂ + 2e ⁻ ↔ 2Br ⁻	+1,06
Cloro	Cl ₂ / Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ ↔ 2Cl ⁻	+1,36
Oro (III)	Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Au	+1,42
Platino	Pt ²⁺ / Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pt	+1,60
Oro (I)	Au ⁺ / Au	Au ⁺ + 1e ⁻ ↔ Au	+1,68
Flúor	F ₂ / F ⁻	F ₂ + 2e ⁻ ↔ 2F ⁻	+2,85

**POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN DE IONES
CON DISTINTOS NÚMEROS DE OXIDACIÓN**

Eu ³⁺ / Eu ²⁺	Eu ³⁺ + 1e ⁻ ↔ Eu ²⁺	-0,43
Cr ³⁺ / Cr ²⁺	Cr ³⁺ + 1e ⁻ ↔ Cr ²⁺	-0,41
V ³⁺ / V ²⁺	V ³⁺ + 1e ⁻ ↔ V ²⁺	-0,20
Sn ⁴⁺ / Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ ↔ Sn ²⁺	+0,15
Cu ²⁺ / Cu ⁺	Cu ²⁺ + 1e ⁻ ↔ Cu ⁺	+0,17
Fe ³⁺ / Fe ²⁺	Fe ³⁺ + 1e ⁻ ↔ Fe ²⁺	+0,77
Hg ²⁺ / Hg ₂ ²⁺	2Hg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Hg ₂ ²⁺	+0,92
Tl ³⁺ / Tl ⁺	Tl ³⁺ + 2e ⁻ ↔ Tl ⁺	+1,25
Au ³⁺ / Au ⁺	Au ³⁺ + 2e ⁻ ↔ Au ⁺	+1,30
Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺	Pb ⁴⁺ + 2e ⁻ ↔ Pb ²⁺	+1,45
Mn ³⁺ / Mn ²⁺	Mn ³⁺ + 1e ⁻ ↔ Mn ²⁺	+1,51
Ce ⁴⁺ / Ce ³⁺	Ce ⁴⁺ + 1e ⁻ ↔ Ce ³⁺	+1,61
Co ³⁺ / Co ²⁺	Co ³⁺ + 1e ⁻ ↔ Co ²⁺	+1,84

Muy importante

EL PODER REDUCTOR AUMENTA AL DISMINUIR EL POTENCIAL

EL PODER OXIDANTE AUMENTA AL AUMENTAR EL POTENCIAL

POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN DE ALGUNAS SEMIRREACCIONES EN DISOLUCIÓN ÁCIDA (H⁺)

Par	Semirreacción de electrodo	E° (V)
H ₃ PO ₃ / H ₃ PO ₂	H ₃ PO ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₃ PO ₂ + H ₂ O	-0,59
H ₃ PO ₄ / H ₃ PO ₃	H ₃ PO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₃ PO ₃ + H ₂ O	-0,20
SO ₄ ²⁻ / SO ₂	SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ↔ SO ₂ + 2H ₂ O	+0,20
H ₂ SO ₃ / S	H ₂ SO ₃ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ↔ S + 3H ₂ O	+0,45
H ₃ AsO ₄ / HAsO ₂	H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ HAsO ₂ + 2H ₂ O	+0,56
NO ₃ ⁻ / NO ₂	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 1e ⁻ ↔ NO ₂ + H ₂ O	+0,80
HNO ₃ / HNO ₂	HNO ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ HNO ₂ + H ₂ O	+0,93
NO ₃ ⁻ / NO	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ ↔ NO + 2H ₂ O	+0,96
ClO ₄ ⁻ / ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ ClO ₃ ⁻ + H ₂ O	+1,00
IO ₃ ⁻ / I ⁻	IO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ ↔ I ⁻ + 3H ₂ O	+1,20
IO ₃ ⁻ / I ₂	IO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 5e ⁻ ↔ $\frac{1}{2}$ I ₂ + 3H ₂ O	+1,21
O ₂ / H ₂ O	$\frac{1}{2}$ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₂ O	+1,23
ClO ₃ ⁻ / HClO ₂	ClO ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 2e ⁻ ↔ HClO ₂ + H ₂ O	+1,23
MnO ₂ / Mn ²⁺	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ↔ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1,28
CrO ₄ ²⁻ / Cr ³⁺	CrO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 3e ⁻ ↔ Cr ³⁺ + 4H ₂ O	+1,30
HBrO / Br ⁻	HBrO + H ⁺ + 2e ⁻ ↔ Br ⁻ + H ₂ O	+1,33
Cr ₂ O ₇ ²⁻ / Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ ↔ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
BrO ₃ ⁻ / Br ⁻	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ ↔ Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,44
HIO / I ⁻	HIO + H ⁺ + 2e ⁻ ↔ I ⁻ + H ₂ O	+1,45
ClO ₃ ⁻ / Cl ⁻	ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ ↔ Cl ⁻ + 3H ₂ O	+1,45
PbO ₂ / Pb ²⁺	PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ↔ Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1,46
ClO ⁻ / Cl ⁻	ClO ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ Cl ⁻ + H ₂ O	+1,46
MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ ↔ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+1,51
ClO ₂ ⁻ / Cl ⁻	ClO ₂ ⁻ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ↔ Cl ⁻ + 2H ₂ O	+1,56
ClO ⁻ / Cl ₂	ClO ⁻ + 2H ⁺ + 1e ⁻ ↔ $\frac{1}{2}$ Cl ₂ + H ₂ O	+1,63
MnO ₄ ⁻ / MnO ₂	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ ↔ MnO ₂ + 2H ₂ O	+1,67
H ₂ O ₂ / H ₂ O	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ 2H ₂ O	+1,77
O ₃ / O ₂	O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ O ₂ + H ₂ O	+2,07

EN DISOLUCIÓN BÁSICA (OH⁻)

Cu(OH) ₂ / Cu	Cu(OH) ₂ + 2e ⁻ ↔ Cu + 2OH ⁻	-3,03
Mg(OH) ₂ / Mg	Mg(OH) ₂ + 2e ⁻ ↔ Mg + 2OH ⁻	-2,69
Mn(OH) ₂ / Mn	Mn(OH) ₂ + 2e ⁻ ↔ Mn + 2OH ⁻	-1,55
Zn(OH) ₂ / Zn	Zn(OH) ₂ + 2e ⁻ ↔ Zn + 2OH ⁻	-1,25
SO ₄ ²⁻ / SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ↔ SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0,93
Fe(OH) ₂ / Fe	Fe(OH) ₂ + 2e ⁻ ↔ Fe + 2OH ⁻	-0,88
Cd(OH) ₂ / Cd	Cd(OH) ₂ + 2e ⁻ ↔ Cd + 2OH ⁻	-0,81
Fe(OH) ₃ / Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₃ + 1e ⁻ ↔ Fe(OH) ₂ + OH ⁻	-0,56
MnO ₂ / Mn(OH) ₂	MnO ₂ + 2H ₂ O + 2e ⁻ ↔ Mn(OH) ₂ + 2OH ⁻	-0,05
CrO ₄ ²⁻ / Cr(OH) ₃	CrO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O + 3e ⁻ ↔ Cr(OH) ₃ + 5OH ⁻	+0,13
MnO ₄ ²⁻ / MnO ₂	MnO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ ↔ MnO ₂ + 4OH ⁻	+0,60
ClO ⁻ / Cl ⁻	ClO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ↔ Cl ⁻ + 2OH ⁻	+0,89

Muy importante

EL PODER REDUCTOR AUMENTA AL DISMINUIR EL POTENCIAL

EL PODER OXIDANTE AUMENTA AL AUMENTAR EL POTENCIAL