

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura
Universidad Nacional del Nordeste
Avenida Libertad 5450- 3400. Corrientes
TE: (03783)457996- Int. 105

QUÍMICA

GENERAL

Unidad X: Electroquímica

Contenidos temáticos desarrollados por:

Lic. María Irene Vera

Profesor Adjunto

CARRERAS: Ingeniería Electrónica- Ingeniería Eléctrica
Profesorado en Física y Licenciatura en Física

2007

AL ALUMNO: El apunte aquí desarrollado tiene como finalidad orientar la búsqueda bibliográfica que necesariamente se debe hacer en el estudio de un determinado contenido. De ninguna manera intenta reemplazar a un libro. Se sugiere tomarlo como guía y buscar los temas aquí tratados en la bibliografía sugerida, para elaborar un material personal de estudio para consulta y para el examen final de la asignatura.

***Lic. María Irene Vera.
Especialista en docencia universitaria
Profesor Adjunto
Química General***

UNIDAD X ELECTROQUÍMICA

CONTENIDOS CONCEPTUALES. Conducción electrónica y conducción iónica. Pilas electroquímicas. Potencial de celda. Hemicelda de hidrógeno. Potencial de electrodo estándar. Ecuación de Nernst. Potencial de celda y constante de equilibrio. Potencial de celda y variación de energía libre. Predicción de la dirección de una reacción de óxido-reducción. Pilas comerciales. Corrosión.

BIBLIOGRAFÍA SUGERIDA

- Atkins, P. y Jones, L.** *"Química. Moléculas. Materia. Cambio"*. Ediciones Omega S.A. Barcelona. España. 1998
- Atkins, P. y Jones, L.** *"Principios de Química". Los Caminos del Descubrimiento.* Editorial Médica Panamericana. Buenos Aires. 2006
- Brown, T., LeMay, H., Bursten, B.** *"Química la Ciencia Central"*. Prentice Hall Hispanoamericana S.A. México. 1998.
- Chang, R.** *"Química"*. McGraw-Hill Interamericana de México, S.A. de C. V. México. 1999
- Whitten, K., Davis, R., Peck, M.** *Química General.* McGraw-Hill/Interamericana de España S.A.U. 1998.

PILAS ELECTROQUÍMICAS CELAS GALVÁNICAS Y CELAS ELECTROLÍTICAS

La **electroquímica** es la parte de la química que trata del uso de las reacciones químicas para producir electricidad y el uso de la electricidad para producir cambios químicos. Es decir, estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química.

Los procesos electroquímicos son reacciones redox, en las cuales, la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o viceversa: la energía eléctrica se aprovecha para provocar una reacción química no espontánea. La construcción de las baterías, la electrodeposición y la corrosión de metales son ejemplos que involucran procesos electroquímicos.

En la mayoría de las aplicaciones, el sistema reaccionante está contenido en una celda electroquímica.

Las celdas electroquímicas se clasifican en:

Celdas electrolíticas:

Cuando la energía eléctrica procedente de una fuente externa hace que tenga lugar una reacción química **no espontánea**.

Celdas galvánicas o voltaicas:

En las que la energía que se libera en una reacción redox espontánea se puede usar, para realizar un trabajo eléctrico.

Celdas Electrolíticas

Un esquema general de una celda electrolítica es el siguiente:

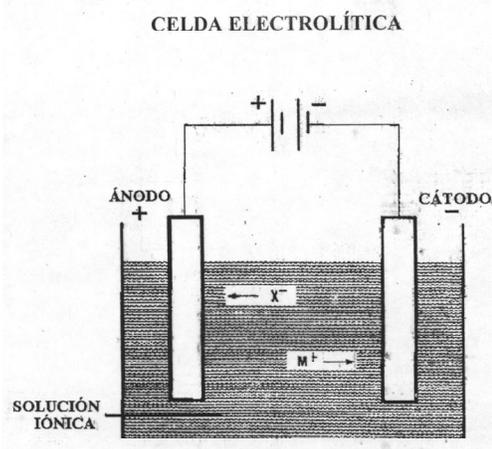
Consta de: un recipiente con el material de reacción y los electrodos, sumergidos en dicho material y conectados a una fuente de corriente continua.

Los electrodos son superficies sobre las que tienen lugar las semi-reacciones de oxidación y de reducción. Pueden o no participar en las reacciones. Aquellos que no reaccionan se llaman **electrodos inertes**. Hay electrodos sólidos como Zn, Cu, Pt, Ag, líquidos como el Hg, y gaseosos como el electrodo de H₂.

Independientemente del tipo de celda (electrolítica o galvánica) los electrodos se identifican de la manera siguiente.

El **cátodo** es el electrodo en el que tiene lugar la **reducción**.

El **ánodo** es el electrodo en el que tiene lugar la **oxidación**.



CROA (cátodo: **re**ducción; **ox**idación en el **án**odo)

Por los electrodos entra y sale la corriente eléctrica.

Conducción eléctrica

La corriente eléctrica representa transferencia de carga. La carga se puede conducir a través de metales y de soluciones iónicas llamadas **electrolitos**.

El primer tipo de conducción se denomina **conducción metálica**, y en ella, el flujo de electrones no produce cambios en el metal y ocurre, cuando al metal, se le aplica una diferencia de potencial (ddp).

La **conducción iónica o electrolítica** se produce mediante el movimiento de iones, a través de una solución electrolítica. Los iones positivos, migran hacia el electrodo negativo; mientras que los iones negativos, se mueven hacia el electrodo positivo.

En las **celdas electroquímicas**, ocurren los dos tipos de conducción.

Una **solución iónica** es aquella formada por iones que conducen la corriente eléctrica. Está formada por un **soluto**, el cual debe ser un electrolito, y un **disolvente**, generalmente el agua.

Electrolito: es una sustancia que tiene la propiedad de separarse en iones cuando está disuelta en un disolvente adecuado. Son electrolitos:

- Soluciones acuosas de ácidos: HCl, H₂SO₄, HNO₃.
- soluciones acuosas de bases: NaOH, KOH
- Sales: CuSO₄, NaCl.

Los electrolitos se clasifican en: **electrolitos fuertes** y **electrolitos débiles**.

Electrolitos fuertes: los que en solución se encuentran totalmente disociados en iones.

Electrolitos débiles: los que en solución se hallan parcialmente disociados en sus iones (el H₂O con $K_w = 10^{-14}$ es un electrolito débil).

Para que los electrolitos se disocien, no es necesario el paso de corriente eléctrica. Cuando se suministra corriente eléctrica, los iones del electrolito se dirigen hacia los respectivos electrodos. En las *pilas electrolíticas*, la batería o fuente de corriente continua actúa como una bomba de electrones, empujándolos al interior del electrodo negativo (cátodo) y arrancándolos del electrodo positivo (ánodo).

Dentro de la celda para que se mantenga la electroneutralidad debe ocurrir un proceso que consuma electrones en el electrodo negativo y que los libere en el electrodo positivo. Este proceso es una *reacción redox*.

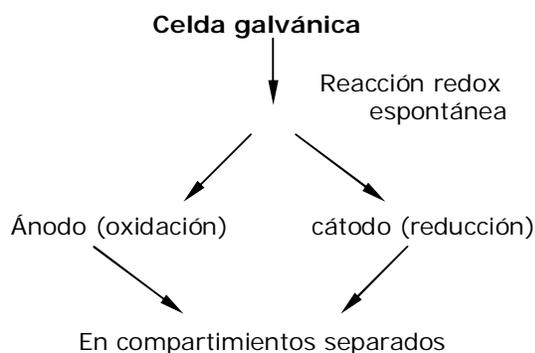
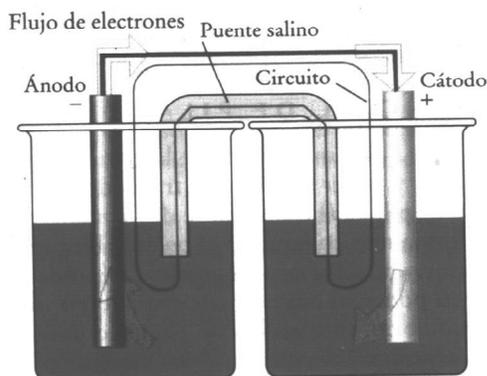
En el electrodo negativo o cátodo, ocurre la reducción de un ion o molécula que aceptan electrones (*reacción catódica*). En el electrodo positivo, se generan electrones, debido a la oxidación de un ión o una molécula (*reacción anódica*).

La *reacción global* de una celda, es la suma de las dos semi-reacciones de los electrodos.

Mientras se produce esta reacción, hay un flujo de iones positivos o cationes hacia el cátodo y de iones negativos o aniones hacia el ánodo.

Celdas o pilas galvánicas o voltaicas

Esquema general:



Son ejemplos de pilas galvánicas las pilas usadas normalmente en linternas equipos fotográficos, juguetes y electrodomésticos; las baterías de automóviles constan de celdas conectadas en serie en forma que sus voltajes se suman.

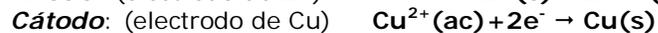
Pila de Daniell

Consta de una barra de Zn sumergida en disolución de ZnSO₄ y una barra de cobre sumergida en una disolución de CuSO₄. El funcionamiento de la celda se basa en el principio de que la oxidación de Zn a Zn²⁺ y la reducción de Cu²⁺ a Cu se pueden llevar a cabo **simultáneamente** siempre que se realicen en **recipientes separados**. La transferencia de electrones se realiza a través de un alambre conductor externo. Las barras de Zn y de Cu son los electrodos y se conectan mediante un cable. Se puede intercalar un voltímetro en el circuito para medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos.

Podemos pensar una celda galvánica como dos **medias celdas o hemiceldas**, una que corresponde a la media reacción de oxidación y otra a la media reacción de reducción.

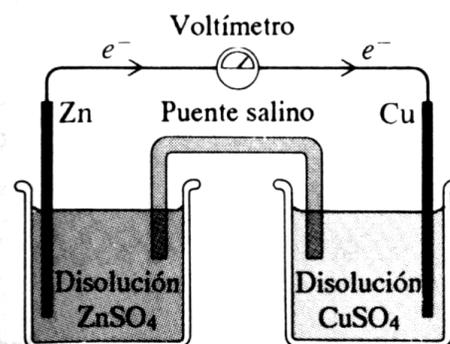
Una **hemicelda** es un electrodo sumergido en solución de sus iones.

Las reacciones que ocurren en los electrodos, o reacciones de hemiceldas son:



A medida que el **Zn se oxida** en el ánodo, los electrones quedan libres y fluyen a través del circuito externo hacia el cátodo donde se consumen a medida que el Cu²⁺ se reduce.

Con el funcionamiento de la celda, a medida que el Zn se oxida, el electrodo de Zn pierde masa y la [Zn²⁺] en la solución aumenta.



El **electrodo de Cu** gana masa y la solución de Cu^{2+} se hace menos concentrada a medida que los iones Cu^{2+} se reducen a Cu (s).

En la pila de Daniell, los electrodos son los metales que participan en la reacción (son electrodos activos).

Signos de los electrodos: como se **liberan electrones en el ánodo** y fluyen al circuito externo y los electrones tienen carga negativa, se adjudica signo negativo al ánodo.

Los electrones **fluyen hacia el cátodo** y se consumen en la reducción de Cu^{2+} . Se asigna signo positivo al cátodo porque parece atraer a los electrones negativos.

Al funcionar la celda, la oxidación del Zn introduce iones Zn^{2+} adicionales al compartimiento del ánodo y la reducción de Cu^{2+} , deja un exceso de carga negativa en la solución de ese compartimiento. La **neutralidad eléctrica** se conserva colocando un dispositivo llamado **punte salino** que **permite la migración de iones**. El puente salino es un tubo en U que contiene una solución concentrada de un electrolito fuerte como KCl (ac) o NaNO_3 (ac) incorporado en un gel (agar- agar) para que la solución del electrolito no escurra cuando se invierte el tubo. El catión y el anión que se emplean en un puente salino deben ser aproximadamente del mismo tamaño y tener una carga de la misma magnitud para que se desplacen a la misma velocidad. Los iones del electrolito del puente salino deben ser inertes respecto a las soluciones de las dos medias celdas y respecto a los electrodos.

A medida que se produce la oxidación y la reducción en los electrodos los iones del puente salino migran para neutralizar las cargas en los compartimientos de las celdas. Los aniones migran al ánodo y los cationes al cátodo. El puente salino cumple **tres funciones**:

1) *mantiene la neutralidad eléctrica* en cada hemicelda, permitiendo la migración de los aniones al ánodo y de los cationes al cátodo; 2) *cierra el circuito*, permitiendo el contacto eléctrico entre las dos disoluciones y 3) *evita la mezcla de las disoluciones* de ambas hemiceldas.

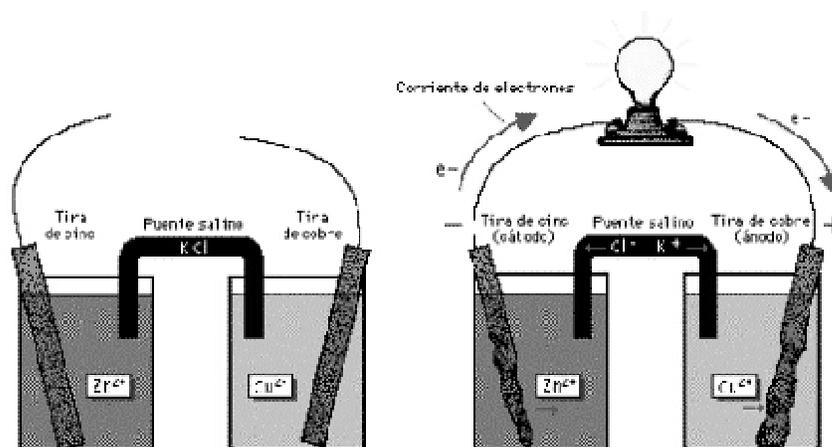


Diagrama de celda

La notación convencional para representar una pila es conocida como "**diagrama de pila**" o "**diagrama de celda**".

En nuestro caso de la pila de Daniell, y suponiendo que $[\text{Zn}^{2+}]$ y $[\text{Cu}^{2+}]$ son 1M; se representa:



Un diagrama de pila representa la disposición física de las especies y la interfase indicándose con una línea vertical, la interfase **metal | solución**; y con dos líneas verticales **||** el puente salino.

El orden es **reactivo | producto** para cada una de las hemireacciones. Por convención **el ánodo se escribe primero, a la izquierda**.

Potencial de celda o fem de celda

La corriente eléctrica fluye espontáneamente del ánodo al cátodo, porque hay una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos.

La energía potencial de los electrones es mayor en el ánodo que en el cátodo y por eso los electrones fluyen espontáneamente del ánodo al cátodo a través de un circuito externo.

El flujo de corriente eléctrica es análogo a la caída de H_2O en una cascada, que ocurre por diferencia de potencial gravitacional.

La diferencia de potencial eléctrico, entre el ánodo y el cátodo se mide experimentalmente con un voltímetro, donde la lectura en voltios **es el voltaje de la celda**.

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

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

La diferencia de potencial entre los dos electrodos de una celda galvánica **proporciona la fuerza motriz que empuja los electrones a través del circuito externo**. A esta diferencia de potencial llamamos **FUERZA ELECTROMOTRIZ (fem o FEM)**.

La fuerza electromotriz de una celda se escribe como E_{celda} o ΔE y se conoce como **potencial de celda** o **voltaje de celda** (porque se mide en voltios).

Para comparar los ΔE de las pilas se eligen determinadas condiciones conocidas como **estándar** o **normales**. En electroquímica se considera que una pila trabaja en condiciones normales cuando las *concentraciones de reactivos y productos en solución es 1M*; cuando intervienen gases, las *presiones parciales son 1 atm* y la *temperatura 25°C o 298 K*. En condiciones estándar, la fem se llama **fem estándar** o **potencial estándar de celda** y se simboliza E°_{celda} o ΔE° . Para la pila de Daniell, $\Delta E^{\circ} = 1,10V$.



Potenciales estándar de electrodo (potenciales estándar de reducción)

Así como la reacción global de la celda puede considerarse como la suma de dos reacciones de hemicelda, la FEM medida en la celda puede considerarse como la suma de los potenciales eléctricos en los electrodos de Zn y Cu.

Conociendo uno de estos potenciales, por diferencia se puede obtener el otro. Es imposible medir el potencial de un solo electrodo, pero si arbitrariamente se asigna el valor cero al potencial de un electrodo particular, este se puede usar para determinar los potenciales relativos de otros electrodos. El electrodo que se toma como referencia es el **electrodo normal de hidrogeno (ENH)**.

El electrodo normal de hidrogeno se compone de un alambre de platino (Pt) conectado a una hoja de platino cubierta de platino finamente dividido. El electrodo está encerrado en un tubo de vidrio de modo que se pueda burbujear H_2 (g) sobre el platino.

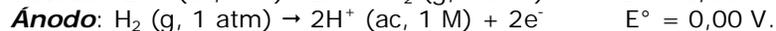
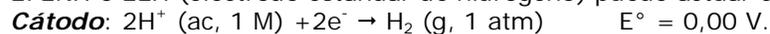
Burbujea hidrogeno gaseoso con una presión parcial de 1 atm en una disolución de HCl 1 M a 25°C, es decir en condiciones estándar. El electrodo de platino tiene dos funciones:

- 1) Proporciona una superficie inerte en la que pueden oxidarse las moléculas de hidrogeno: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^-$ o reducirse los iones $\text{H}^+(\text{ac})$: $2\text{H}^+(\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$
- 2) Sirve como conductor eléctrico para el circuito externo.

En condiciones estándar: $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$; $[\text{HCl}] = 1\text{M}$; $T = 298 \text{ K}$ o 25°C .

El potencial para la reducción de H^+ , se asigna **por convención** el valor de $E^{\circ} = 0,00 \text{ V}$.

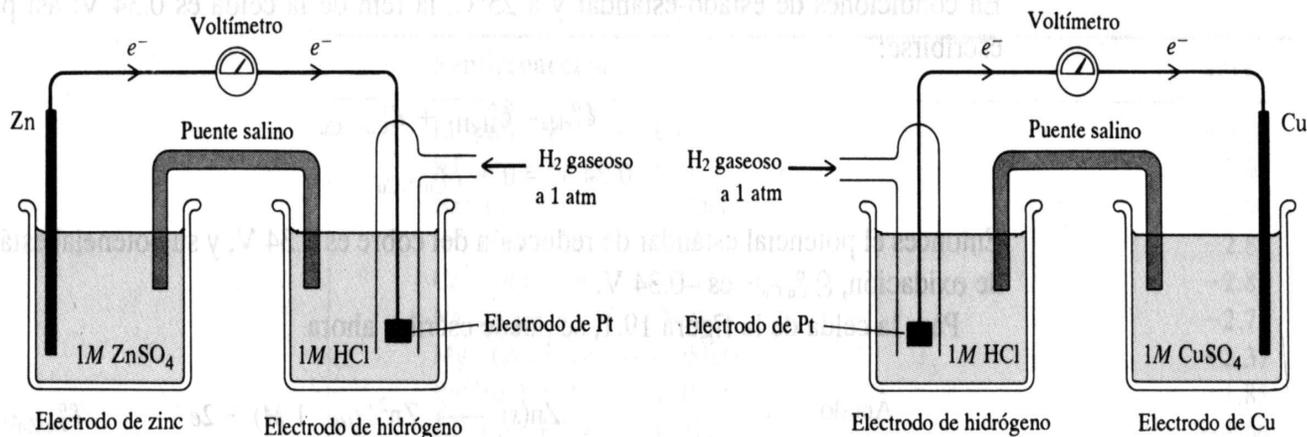
El ENH o EEH (electrodo estándar de hidrogeno) puede actuar como cátodo o como ánodo.



E° : potencial estándar de reducción.

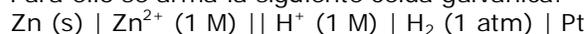
El EEH se puede utilizar para medir los potenciales de otros electrodos. El potencial normal de hidrogeno se utiliza para determinar el potencial normal de cualquier hemicelda, o potencial normal de electrodo E° .

Se define como **potencial normal de electrodo**, al voltaje medido en *condiciones normales* de una hemicelda o electrodo, teniendo como referencia el **electrodo normal de hidrogeno**.

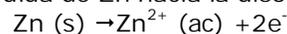


Determinación del E° de la hemicelda de Zn

Para ello se arma la siguiente celda galvánica:



Experimentalmente se comprueba que el electrodo de Zn es el ánodo y el ENH es el cátodo. Esto se deduce porque la masa del electrodo de Zn disminuye durante el funcionamiento de la celda, lo que está de acuerdo con la pérdida de Zn hacia la disolución por la reacción de oxidación:



El ENH actúa como cátodo: $2\text{H}^{+} \text{ (ac)} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)}$

La reacción global se obtiene sumando las dos hemireacciones

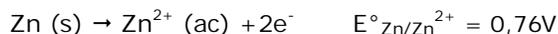
Cátodo: $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{ (ac)} + 2\text{e}^{-}$

Ánodo: $2\text{H}^{+} \text{ (ac)} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)}$

Reacción global: $\text{Zn (s)} + 2\text{H}^{+} \text{ (ac)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{ (ac)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$

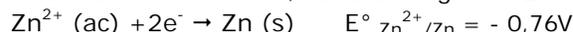
En condiciones estándar, la fem de la celda es 0,76V es decir $\Delta E^{\circ} = 0,76\text{V}$.

Como el potencial del ENH es por convención igual a cero, el potencial medido representa el potencial de la hemicelda de Zn.



Como la reacción esta escrita como oxidación, este valor se denomina **potencial estándar de oxidación**.

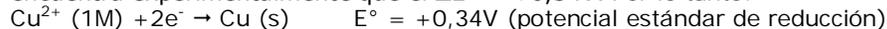
Si la reacción se invierte, cambia el signo de E° :



Y el potencial se llama **potencial estándar de reducción**.

El potencial de estándar del electrodo de cobre, puede obtenerse de manera similar, utilizando una celda galvánica con un electrodo de Cu y el ENH.

En este caso, el electrodo de Cu es el cátodo, porque su masa se incrementa durante el funcionamiento de la celda y actúa como ánodo el ENH. Haciendo un análisis similar al caso del Zn, se encuentra experimentalmente que el $\Delta E^{\circ} = +0,34\text{V}$. Por lo tanto:



Los valores de E° hallados experimentalmente, para las posibles hemiceldas que se puedan construir, se ordenan en una tabla conocida como **potenciales estándar de reducción**, porque se tabulan para reacciones de reducción a 25°C. Se simbolizan E°_{red} .

En base a los E°_{red} , se puede calcular el potencial de cualquier celda E°_{celda} o ΔE° aplicando la relación:

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = \Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

$E^{\circ}_{\text{cátodo}}$: potencial estándar de reducción de la hemicelda que actúa como cátodo.

$E^{\circ}_{\text{ánodo}}$: potencial estándar de reducción de la hemicelda que actúa como ánodo.

LOS VALORES, $E^{\circ}_{\text{cátodo}}$ y $E^{\circ}_{\text{ánodo}}$, SE SACAN DE LA TABLA DE POTENCIALES NORMALES DE REDUCCIÓN Y SE DEBE RESPETAR EL SIGNO (+)o (-) DE LOS MISMOS AL APLICAR LA FÓRMULA.

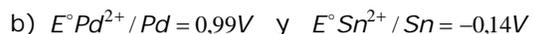
En cualquier celda galvánica, la reacción catódica es la que esta más arriba en la tabla, y la diferencia entre los potenciales, es el potencial de celda.

Los E°_{red} son una medida de la fuerza impulsora para que una reacción de reducción se lleve a cabo. Cuando más positivo sea el valor de E°_{red} , mayor será la fuerza impulsora para la reducción, lo que significa mayor tendencia del reactivo de la media reacción a reducirse para convertirse en el producto. Por consiguiente será más fácil oxidar a otra especie.

Si $E^{\circ}_{\text{cátodo}}$ es mayor que $E^{\circ}_{\text{ánodo}}$, el ΔE° será positivo y la celda operará espontáneamente (lo que está de acuerdo con la espontaneidad de la reacción que ocurre)

Ejercicio:

Decida que hemicelda actuará como cátodo y calcule ΔE° en los siguientes pares.

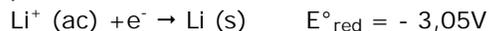


Puesto que el potencial eléctrico mide energía potencial por carga eléctrica, **los potenciales estándar de reducción son propiedades intensivas**, lo que significa que si modificamos el coeficiente estequiométrico de una hemireacción, no será afectado el valor del potencial estándar de reducción.



El E° para la reducción de dos moles de Zn^{2+} es el mismo que para la reducción de un mol de Zn^{2+} .

Observando los valores de la tabla, el F_2 es la especie que se reduce con más facilidad y es por tanto el agente oxidante más fuerte de la lista. $F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(ac)$ $E^\circ = +2,87V$
 El ión Li^+ , es la especie que se reduce con más dificultad y por lo tanto el agente oxidante más pobre.



El hecho de que sea tan difícil de reducir el Li^+ , nos dice, que la reacción inversa, la oxidación $Li(s) \rightarrow Li^+(ac)$ es muy favorable. El Li metálico tiene gran tendencia a transferir electrones a otras especies, es el agente reductor más fuerte de las sustancias de la tabla.

La tabla de E°_{red} proporciona un orden de acuerdo con la capacidad de las sustancias para actuar como agentes oxidantes o reductores. Los oxidantes fuertes se reducen a sustancias que son reductores débiles y viceversa.

Espontaneidad de las reacciones Redox

Cualquier reacción que se produzca en una celda galvánica, para producir una fem **debe ser espontánea**.

Es posible decidir si una reacción redox es espontánea empleando potenciales de hemiceldas para calcular la fem asociada a ella. En general un valor positivo de ΔE° , indica un proceso espontáneo, en tanto que un valor negativo de ΔE° , indica un proceso no espontáneo. Esto es así por la relación entre ΔE° y ΔG°

Analizaremos esta relación.

Energía Libre y potencial de celda

El cambio de energía libre ΔG , es una medida de la espontaneidad de un proceso que se efectúa a presión y temperatura constantes.

Ya que la fem de una reacción redox puede indicar si la reacción es o no espontánea, debe haber alguna relación entre ΔE y ΔG .

En una *celda galvánica*, la energía química se convierte en energía eléctrica o trabajo eléctrico. Este trabajo eléctrico (W) se define como el producto de una carga por la diferencia de potencial que transfiere dicha carga.

$$W = q \cdot \Delta E$$

Pero q (carga total transferida) es igual al producto del número de moles de electrones transferidos (n) por la constante de Faraday (F).

$$q = n \cdot F \quad F = 96.487 \text{ C/mol } e^- \text{ o } 96487 \text{ J/V mol } e^-$$

Reemplazando:

$$W = n \cdot F \cdot \Delta E$$

Fórmula que permite calcular el trabajo eléctrico desarrollado por una celda galvánica.

Como $-\Delta G = W$

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot \Delta E \text{ o } \Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

Como n y F son cantidades positivas, un valor positivo de ΔE origina un valor negativo de ΔG , lo que significa que la reacción es espontánea ($\Delta E > 0$; $\Delta G < 0$: reacción espontánea)

En condiciones normales se cumple $-\Delta G^\circ = n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$ $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$

Si $\Delta E^\circ > 0$, $\Delta G^\circ < 0$ y la reacción será **espontánea**.

	Q	ΔG	E
Cambio espontáneo hacia la derecha	< K	-	+
En el equilibrio	= K	0	0
Cambio espontáneo hacia la izquierda	> K	+	-

RELACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN Y EL POTENCIAL DE CELDA. ECUACIÓN DE NERNST

Desde el punto de vista cuantitativo, existe una relación matemática entre el potencial de una celda y la concentración de reactivos y productos de una reacción redox cuando ésta se realiza en condiciones no estándar.

Es la **Ecuación de Nernst**, llamada así porque el químico alemán Walther Hermann Nernst la dedujo por primera vez.

Deducción:

ΔG está relacionada con ΔG° mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

(1)

ΔG : variación de energía libre en condiciones no estándar.

ΔG° : variación de energía libre en condiciones estándar.

T: temperatura absoluta.

R: constante general de los gases (8,314 J/K mol)

ln: logaritmo neperiano ($\ln x = 2,303 \log x$)

Q: cociente de reacción. Expresión similar a la constante de equilibrio, relaciona la concentración de los productos con la concentración de reactivos en condiciones no estándar. Los sólidos puros se excluyen de la expresión.

$$Q = \frac{[\text{Productos}]}{[\text{Reactivos}]}$$

Como $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$ y $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ$

Reemplazando en (1)

$$-n \cdot F \cdot \Delta E = -n \cdot F \cdot \Delta E^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

Dividiendo ambos términos por $-n \cdot F$ se obtiene:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln Q$$

Si expresamos en términos de logaritmos decimales:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{2,303 R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log Q$$

A 298 K, la cantidad $\frac{2,303 R \cdot T}{F} = 0,059 \text{ V} \cdot \text{mol}$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log Q \quad (T = 298 \text{ K})$$

Ecuación de Nernst

Esta ecuación nos permite encontrar la fem que produce la celda en condiciones no estándar (ΔE) en función de la ΔE° (potencial estándar de celda) y de las concentraciones de los reactivos y productos (expresados en Q). n son los moles de electrones transferidos y corresponde al número de electrones que se cancela al combinar las dos reacciones de media celda para obtener la reacción de celda. Esta ecuación también permite encontrar la concentración de reactivos y productos midiendo la fem de una celda.

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{Productos}]}{[\text{Reactivos}]}$$

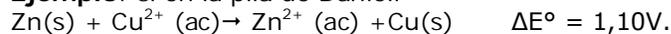
Si **[productos] > [reactivos]** entonces $Q > 1$ entonces $\log Q > 0$.

El producto se resta de ΔE° y **$\Delta E < \Delta E^\circ$** .

Si **[productos] < [reactivos]** entonces $Q < 1$ entonces $\log Q < 0$

El producto se hace > 0 y **$\Delta E > \Delta E^\circ$** .

Ejemplo: si en la pila de Daniell



La $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \text{ M}$ y $[\text{Zn}^{2+}] = 0,05 \text{ M}$

$$\Delta E = 1,10 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left(\frac{0,05}{5} \right) = 1,10 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \cdot (-2) = 1,16 \text{ V}$$

$$1,16 \text{ V} > 1,10 \text{ V}$$

$$\Delta E > \Delta E^\circ$$

Este resultado nos indica que en estas concentraciones, la fuerza motriz de la reacción es mayor que en condiciones estándar.

A este mismo resultado hubiésemos llegado por aplicación del principio de Le Chatelier. Si **[reactivos]** es mayor que **[productos]**, la reacción de celda se vuelve más espontánea y la fem aumenta.

Si **[productos] > [reactivos]**, la fem disminuye.

Al funcionar una celda, los reactivos se consumen y se forman los productos, lo que provoca una disminución de la fem.

Ejemplo: La $[Cu^{2+}] = 0,05M$ y $[Zn^{2+}] = 5M$

$$\Delta E = 1,10 V - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left(\frac{5}{0,05} \right) = 1,10 V - \frac{0,059}{2} \cdot (2) = 1,041 V$$

Potencial de celda y constante de equilibrio

Si $\Delta G = 0$, el sistema está en equilibrio.

Como $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$, una fem = 0 significa que no se está produciendo una reacción neta en la celda voltaica, la reacción de la celda ha alcanzado el equilibrio.

Cuando $\Delta E = 0$, $Q = K$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst a 298 K:

$$0 = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \cdot \log K \Rightarrow \Delta E^\circ = \frac{0,059}{n} \cdot \log K \Rightarrow \log K = \frac{n \cdot \Delta E^\circ}{0,059}$$

$$K = 10^{\frac{n \cdot \Delta E^\circ}{0,059}}$$

La constante de equilibrio, K, de una reacción redox se puede obtener a partir del valor de la fem estandar de la reacción.

CELIDAS VOLTAICAS COMERCIALES

● **Acumuladores de plomo:** consisten en una serie de celdas electroquímicas combinadas, que pueden utilizarse como fuente de corriente eléctrica directa a un voltaje constante. Se emplean cuando se necesita gran capacidad y corriente moderadamente alta.

La batería o acumulador de plomo que se usa comúnmente en los automóviles consta de seis celdas unidas entre si, cada una de las cuales produce 2V (en total 12V).

Cada celda tiene un ánodo de Pb y un cátodo de PbO₂ empacados en una placa metálica.

Tanto el cátodo como el ánodo están sumergidos en una solución acuosa de H₂SO₄ que actúa como *electrolito*.

Las reacciones de electrodo que ocurren durante la descarga son:

Ánodo: $Pb(s) + SO_4^{2-}(ac) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

Cátodo: $PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O + (l)$

Global: $Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(ac) + 2SO_4^{2-}(ac) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

$\Delta E^\circ = E^\circ_C - E^\circ_A = 1,685V - (-0,356V) = +2,041V$

Los reactivos Pb y PbO₂ entre los cuales se lleva a cabo la transferencia de electrones, sirven como electrodos. El **PbSO₄** producido se pega a los electrodos.

El Pb y PbO₂ no pueden tener contacto físico directo entre si; para impedir que los electrodos se toquen se colocan separadores de madera o fibra de vidrio entre ellos.

Los 12V y las seis celdas, se utiliza para suministrar energía al circuito de encendido del automóvil y sus demás sistemas eléctricos.

El uso de reactivos y productos sólidos ofrece la ventaja de que, como los sólidos se excluyen de Q, las cantidades relativas de Pb (s); PbO₂ (s) y PbSO₄ (s), no tienen ningún efecto sobre la fem del acumulador de Pb, lo que ayuda a que la batería mantenga una fem relativamente constante durante la descarga.

Durante la descarga se consume H₂SO₄ y se forma agua. La fem varía con el uso porque la concentración de H₂SO₄ varía con el grado de descarga de la celda.

El acumulador de Pb se puede recargar. Durante la recarga se emplea una fuente externa de energía para invertir el sentido de la reacción redox espontánea.

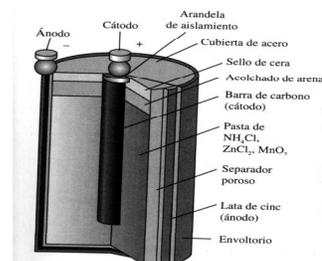
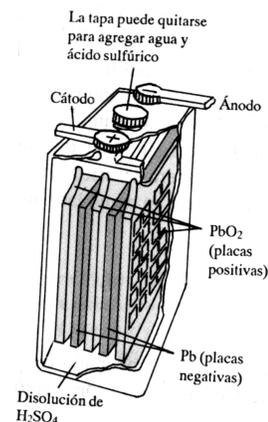
$2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(ac) + 2SO_4^{2-}(ac)$

La energía necesaria para recargar una batería en un automóvil la proporciona un generador impulsado por el motor. A medida que la fuente externa fuerza a los electrones a pasar de un electrodo a otro, el PbSO₄ se convierte en Pb en un electrodo y en PbO₂ en el otro.

La solución de una celda cargada, generalmente contiene de 30% a 40% de H₂SO₄ que corresponde a una densidad de 1,2 a 1,3 g/ml.

● Pila seca o pila de Leclanche:

Es la pila seca más común, que se usa en lámparas y radios de transistores. El ánodo es de Zn y el cátodo es C (grafito), que es químicamente inerte en condiciones normales. El cátodo está



rodeado por una pasta de grafito, MnO_2 , NH_4Cl y H_2O , adyacente al Zn está colocada una pasta hecha generalmente H_2O , NH_4Cl y ZnCl_2 . La celda es seca solamente en el sentido de que contiene pasta en lugar de líquido, no podría funcionar si no tiene agua.

En NH_4Cl actúa como electrolito, el ZnCl_2 evita que ocurran reacciones secundarias sobre la superficie del Zn. El MnO_2 es el agente oxidante, evita la formación de gases sobre el cátodo y el grafito en polvo aumenta la conductividad de la pasta.

Las reacciones en los electrodos son : en el cátodo se reduce el MnO_2 en el ánodo se oxida el Zn.

Cátodo: $2\text{NH}_4^+ (\text{ac}) + 2\text{MnO}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 2\text{NH}_3 (\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

Ánodo: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

R Global $2\text{MnO}_2 (\text{s}) + 2\text{NH}_4^+ + \text{Zn} (\text{s}) \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{Zn}^{2+} (\text{ac}) + 2\text{NH}_3 (\text{ac})$

La fem máxima es 1,48V (independientemente del tamaño de la pila).

Las **pilas alcalinas** ofrecen un mejor rendimiento pues conservan un voltaje útil durante un tiempo más largo y proporciona un 50 % más de energía total que una pila seca común pero son más costosas. Usan zinc como agente reductor y dióxido de manganeso como agente oxidante pero en condiciones básicas (una solución de KOH como electrolito en vez de NH_4Cl).

ELECTROLISIS

La electrolisis es la descomposición de una sustancia o solución electrolítica por medio de la corriente eléctrica. La energía eléctrica induce una reacción química que no es espontánea y se lleva a cabo en una **celda electrolítica**. La electrolisis se puede realizar por vía seca y por vía húmeda.

• **Electrólisis por vía seca: electrólisis del NaCl fundido**

En estos casos la electrolisis se realiza en ausencia de agua, se trabaja con electrolitos anhidros y para realizar la electrolisis es necesario fundir el electrolito.

En su estado fundido, el NaCl (un compuesto iónico) se puede electrolizar para formar sodio metálico y cloro.



el NaCl(s) no conduce la corriente eléctrica, por eso se lo funde.



En la electrolisis del NaCl fundido, los iones Na^+ recogen los electrones en el electrodo negativo (cátodo) y se reducen. A medida que los iones Na^+ cercanos a este electrodo se agotan, hay una migración de iones Na^+ adicionales hacia él. De manera similar, hay un movimiento neto de iones Cl^- hacia el electrodo positivo (ánodo) en el cual se oxidan. Se cumple CROA.

(-) **Cátodo:** $2\text{Na}^+ (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na} (\text{l})$

(+) **Ánodo:** $2\text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^-$

Global: $2\text{Na}^+ (\text{l}) + 2\text{Cl}^- (\text{l}) \rightarrow 2\text{Na} (\text{l}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$

Recordar que el cátodo tiene signo negativo porque los iones están siendo forzados hacia él por la fuente externa de voltaje.

El ánodo es positivo porque la fuente externa le está quitando electrones.

Este proceso es la fuente principal de sodio metálico puro y de gas cloro.

• **Electrolisis por vía húmeda:**

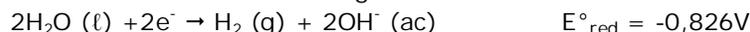
En este caso **la electrolisis se realiza para electrolitos disueltos en agua**, es decir **son procesos electrolíticos que tienen lugar en disolución acuosa**.

Cuando se usa una solución acuosa en una celda electrolítica, se debe analizar los valores de potenciales normales de reducción para decidir qué especie química se va a oxidar o reducir en los electrodos, si es **el agua** o **el soluto** (dependerá de los valores de E°_{red}).

El agua se puede oxidar para formar oxígeno o reducirse para formar hidrógeno.

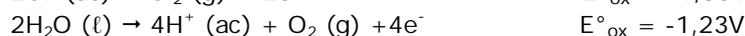
Electrólisis de una solución acuosa de NaCl:

Los iones Na^+ y Cl^- conducen la corriente eléctrica. Las reacciones posibles en el cátodo son la reducción del ion Na^+ o del agua:



Según los valores de potencial, el agua se reduce con más facilidad que el Na^+ (ac) en el cátodo (**un catión de difícil descarga da lugar a la reducción del agua en el cátodo**). **En el cátodo de la celda electrolítica se produce hidrógeno gaseoso y no sodio metálico.**

En el ánodo, las reacciones posibles son la oxidación del ion cloruro o del agua.



Estos potenciales sugieren que el agua se debe oxidar más fácilmente que el ion cloruro. Sin embargo, el voltaje efectivo que se requiere para una electrólisis es a veces mucho mayor que el voltaje teórico basado en los potenciales de electrodo. El voltaje adicional que se requiere para causar la electrólisis se denomina **sobrevoltaje**. Se cree que la necesidad de un voltaje adicional se debe a velocidades de reacción lentas en los electrodos, es decir un efecto cinético, no termodinámico.

El sobre voltaje para la formación de oxígeno es por lo común suficientemente elevado para favorecer la oxidación del cloruro respecto a la oxidación del agua, por lo que se produce cloro gaseoso en el ánodo y no oxígeno.

Cátodo: $2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{OH}^- (\text{ac})$

Ánodo: $2\text{Cl}^- (\text{ac}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^-$

$2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2\text{Cl}^- (\text{ac}) \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{OH}^- (\text{ac})$

$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{C}} - E^\circ_{\text{A}} = (-0,83 - 1,36) \text{ V} = -2,19\text{V}$

$\Delta E^\circ < 0$ por lo tanto $\Delta G^\circ > 0$: reacción **no espontánea** \Rightarrow celda electrolítica

• **Electrólisis del Agua (Un anión de difícil descarga da lugar a la oxidación del agua en el ánodo)**

Cuando el anión de la disolución es muy difícil de oxidar (el SO_4^{2-} de H_2SO_4), se oxidan las moléculas de agua, formando oxígeno e hidrógeno.

En la electrólisis del agua, se electroliza una disolución 0,1M de H_2SO_4 (los iones H^+ y SO_4^{2-} conducen la electricidad).

En el ánodo se pueden oxidar SO_4^{2-} o H_2O . Observando los valores de los potenciales se deduce que lo hará el agua. En el cátodo se reducen los H^+ .

Ánodo: $2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ (\text{ac}) + 4\text{e}^-$

Cátodo: $2(2\text{H}^+ (\text{ac}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}))$

Global: $2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$

no hay consumo neto de H_2SO_4

$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{C}} - E^\circ_{\text{A}} = 0 - 1,23\text{V} = -1,23 \text{ V}$

Aspectos cuantitativos de la electrólisis

Leyes de Faraday

El **tratamiento cuantitativo** de la electrólisis fue desarrollado principalmente por Faraday, quien observó que la **masa de producto formado o de reactivo consumido** en un electrodo, era proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo y a la masa molar de la sustancia en cuestión. La cantidad de carga que pasa a través de un circuito eléctrico, como el de una celda electrolítica, se mide en coulomb. La carga de 1 mol de electrones es de 96.485 C (1 F).

$q = i \cdot t$ (1 coulomb es la cantidad de electricidad que pasa por un conductor cuando circula 1 amper durante un segundo. Coulomb = Amper x Segundos)

Los resultados obtenidos por Faraday se pueden enunciar en las siguientes **dos Leyes de la electrólisis**.

1) La cantidad de sustancia depositada o disuelta durante una electrólisis, es proporcional a la cantidad de electricidad que ha pasado.

$m \propto q$

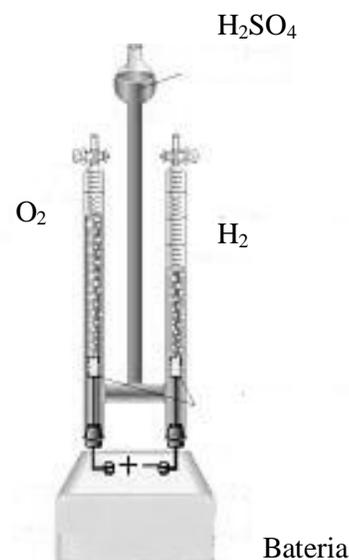
2) Las cantidades de sustancias diferentes que se depositan o disuelven por el **paso de la misma cantidad de corriente**, son proporcionales a sus equivalentes gramos.

$m \propto eqg$

Combinando las dos leyes, la masa en gramos depositada o disuelta en un electrodo es:

$$m = \frac{i \cdot t \cdot eqg}{F} \quad \frac{1}{F} = \text{constante de proporcionalidad}$$

El valor actual de F es 96.485,309 C/mol (para los cálculos se toma 96.485 C/mol).



Equivalente electroquímico (ξ): representa la masa de sustancia depositada o liberada en un electrodo, durante una electrólisis cuando pasa 1 Coulomb de electricidad.

$$96.485 \text{ C} \text{ ----- } 1 \text{ eqg}$$

$$1 \text{ C} \text{ ----- } \xi = \frac{1 \text{ eqg} \cdot 1 \text{ C}}{96.485 \text{ C}} \Rightarrow \xi = \frac{1}{F}$$

Por lo tanto la expresión matemática de las leyes de Faraday se puede escribir:

$$m = i \cdot t \cdot \xi$$

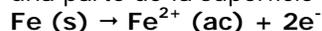
Equivalente gramo para reacciones redox: es la masa de dicha sustancia que gana o libera 1 mol de electrones.

Corrosión:

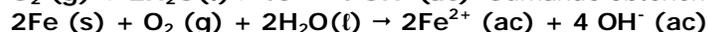
La corrosión es un proceso redox por el cual los metales se oxidan en presencia de oxígeno y humedad. Es decir que **se requiere la presencia de oxígeno y de agua para que ocurra la corrosión.**

Hay otros factores como el pH de la solución, la presencia de sales, el contacto con metales más difíciles de oxidar que el hierro, pueden acelerar la oxidación.

El ejemplo típico de corrosión es la formación de herrumbre u oxidación del hierro. Se cree que una parte de la superficie del metal funciona como ánodo, donde se lleva a cabo la oxidación.



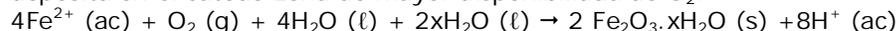
Los electrones donados por el Fe, reducen el O₂ atmosférico a H₂O en el cátodo que, a su vez es otra región de la misma superficie del metal.



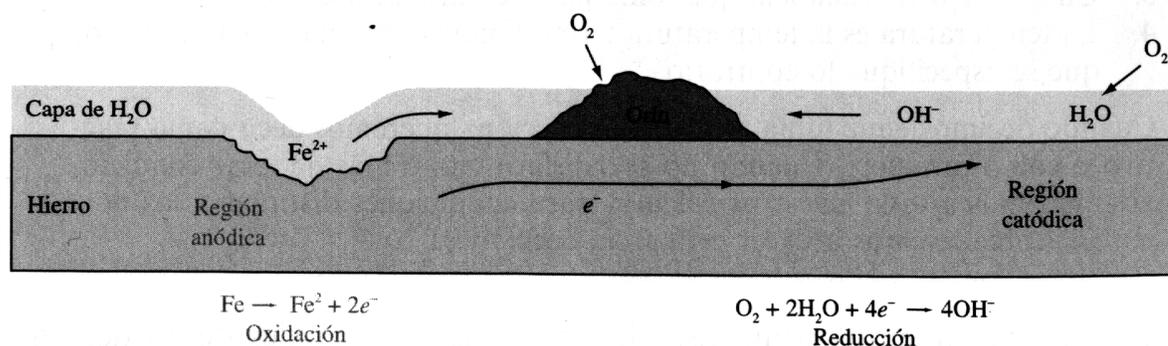
$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{C}} - E^\circ_{\text{A}} = 1,23 - (-0,44) = 1,67 \text{ V}$$

El medio ácido para esta reacción lo da la reacción del CO₂ atmosférico con el H₂O (humedad), en la que se forma H₂CO₃.

Los iones Fe²⁺ que se formaron en el ánodo se oxidan posteriormente por el oxígeno a Fe³⁺, el cual forma el óxido de hierro (III) hidratado que conocemos como herrumbre. El herrumbre se deposita en el cátodo zona de mayor disponibilidad de O₂.



La mayor corrosión causada por la presencia de sales, se explica por el mecanismo voltaico: los iones de una sal aportan el electrolito necesario para completar el circuito eléctrico.



Protección contra la corrosión

El hierro se suele recubrir con una capa de pintura o de otro metal como Sn, Zn o Cr, para proteger su superficie contra la corrosión. Las latas de bebidas y alimentos son de láminas de acero recubiertas de estaño, lo que se logra sumergiendo las láminas en Sn fundido o depositando electróliticamente una capa delgada de Sn. El Sn protege al Fe, solo en tanto la capa protectora permanezca intacta, una vez que se rompe, el Fe queda expuesto al aire y el H₂O, y el Sn favorece de hecho la corrosión del hierro.



El Fe es más difícil de reducir que el Sn²⁺. En consecuencia el Fe (s) es más fácil de oxidar que el Sn (s). Por tanto el Fe actúa como ánodo y el Sn como cátodo, en la corrosión electroquímica. El Fe se oxida y O₂ se reduce durante la reacción de corrosión.

El Fe galvanizado se produce recubriendo el Fe con una capa delgada de Zn. El Zn protege al Fe contra la corrosión incluso cuando la capa de protección se ha roto. En este caso el Fe actúa como cátodo porque el Zn se oxida con más facilidad que el Fe. El Zn actúa como ánodo y se corroe en lugar del Fe.

La protección de un metal, convirtiéndolo en el cátodo de una celda electroquímica, se conoce como **protección catódica**. El metal que se oxida al proteger el cátodo, se denomina **ánodo de sacrificio**.

Experiencia a realizar en el laboratorio.

Se colocan clavos en gel de agar que contiene fenolftaleína y ferrocianuro potásico $K_3[Fe(CN)_6]$. Se produce Fe^{2+} a medida que se corroe los clavos en los extremos y el recodo. Los iones Fe^{2+} reaccionan con los $[Fe(CN)_6]^{3-}$ para formar $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ (azul intenso). El resto de cada clavo es el cátodo, en el que se reduce H_2O a H_2 y a iones OH^- . Los iones OH^- vuelven rosada la fenolftaleína

EJERCICIOS DE PRÁCTICA

1) a- Elabore un esquema de una celda voltaica en la que se utiliza la reacción espontánea entre el cobre metálico y la solución de nitrato de plata para formar plata metálica y una solución de nitrato de cobre(II). Utilice nitrato de potasio en vez de cloruro de potasio en el puente salino. ¿Cuál es el motivo para hacerlo de esta manera?

b- Marque todas las partes de la celda y escriba ecuaciones iónicas netas para las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo.

c- Escriba las ecuaciones iónicas netas y la molecular de la reacción total.

d- Dibuje un diagrama para esta celda.

2) Utilice la tabla de potenciales para clasificar cada una de las siguientes especies como agente oxidante, agente reductor o como una combinación de ambos tipos:

a- Ag^+

b- NO_3^-

c- $Al(l)$

d- $Br_2(l)$

e- Fe^{2+}

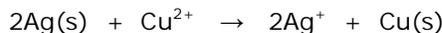
3) a- Ordene los agentes oxidantes del problema práctico anterior de menor a mayor fuerza.

b- Ordene los agentes reductores del problema práctico anterior de menor a mayor fuerza.

4) Se disolverá el aluminio metálico en HCl 1M? Fundamente la respuesta.

CÁLCULO DEL POTENCIAL ESTÁNDAR DE CELDAS A PARTIR DE LOS POTENCIALES DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR PROBLEMAS DE MUESTRA

1- Calcule el potencial estándar de la celda, E_{celda}° , para la siguiente reacción:



y prediga si esta reacción se llevará a cabo de manera espontánea.

SOLUCION: El potencial estándar para una celda es la diferencia entre los potenciales de reducción de las dos medias celdas que la constituyen:

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ánodo}}^{\circ}$$

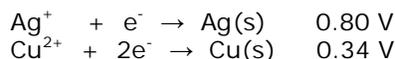
En el cátodo ocurre la reacción de reducción: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

Y en el ánodo la reacción de oxidación: $Ag(s) \rightarrow Ag^+ + e^-$

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{Cu^{2+}/Cu(s)}^{\circ} - E_{Ag^+/Ag(s)}^{\circ} = 0.34V - 0.80V = -0.46V$$

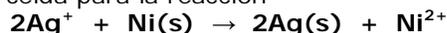
Como E_{celda}° es negativo, la reacción es no espontánea.

Comprobación: se puede emplear la relación diagonal para revisar el signo del valor obtenido para E_{celda}°



En la tabla, el Cu^{2+} de la columna izquierda se encuentra por debajo de Ag(s) en la columna de la derecha; la reacción entre Cu^{2+} y Ag(s) no es espontánea; por tanto, el signo de E°_{celda} debe ser negativo, en congruencia con el resultado obtenido.

2- El potencial estándar de la celda para la reacción



Es +1,06 V a 25 °C. Qué valor tendrá E° para la semireacción $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni(s)}$

SOLUCION: Se despeja $E^\circ_{\text{ánodo}}$ de la ecuación $E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$

y se sustituye la información dada:

$$E^\circ_{\text{ánodo}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{celda}}$$

$$E^\circ_{\text{ánodo}} = +0.80 \text{ V} - (+1.006 \text{ V}) = -0.26 \text{ V}$$

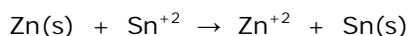
E° para la semirreacción $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni(s)}$ es -0.26 V .

PROBLEMAS PRACTICOS

1- Calcule el potencial estándar de la celda E°_{celda} para cada reacción a 25 °C y prediga si se efectuarán espontáneamente en condiciones estándar:

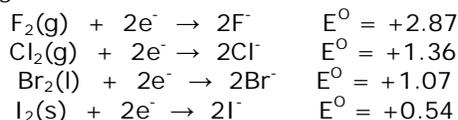
- $2\text{Fe(s)} + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2(\text{g})$
- $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

2- El potencial estándar de la celda para la reacción



es +0.62 V a 25 °C. ¿Qué valor tendrá E° para la semirreacción $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn(s)}$?

3- Las cuatro semirreacciones



pueden combinarse para obtener seis reacciones espontáneas distintas. Escriba las ecuaciones iónicas netas para las seis reacciones espontáneas.

4- En la reacción $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni(s)}$, $E^\circ = -0.26 \text{ V}$ a 25 °C, diga si los iones Ni^{2+} oxidarán al Zn a Zn^{2+} o si los iones Zn^{2+} oxidarán el Ni a Ni^{2+} , y explique el por qué.

5- Cual es el potencial de la siguiente celda a 25°C.



6- cual es el potencial de la siguiente celda a 25°C



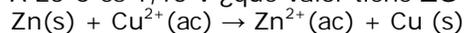
7.-Para la reacción $\text{Cu (s)} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$ $E^\circ = +0,46\text{V}$ a 25°C

Calcule el trabajo eléctrico máximo cuando $[\text{Ag}^+] = [\text{Cu}^{2+}] = 1,00\text{M}$

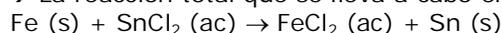
8.-El potencial estándar de la siguiente celda.



A 25°C es 1,10 V ¿que valor tiene ΔG° para la reacción:



9-La reacción total que se lleva a cabo en una en una celda voltaica es



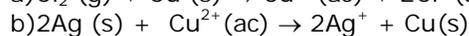
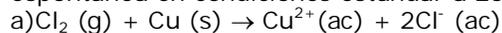
a) Escriba la ecuación iónica neta.

b) Dibuje la celda.

c) Escriba el diagrama de celda.

10.-Se disolverá la plata metálica en HCl 1 M?. Explique la respuesta.

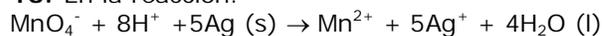
11.-Calcule E° para cada reacción y diga si la reacción hacia la izquierda o hacia la derecha será espontánea en condiciones estándar a 25°C .



12.-Cual será el potencial de la siguiente celda a 25°C .



13.-En la reacción:

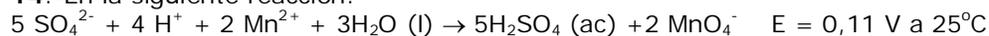


$E^{\circ} = 0,71$ a 25°C

a) Qué valor tendrá el E cuando $[\text{H}^{+}] = 0,100\text{ M}$ y las concentraciones de las demás especies siguen siendo $1,00\text{ M}$.

b) Qué valor tendrá E cuando $[\text{MnO}_4^{-}] = 0,100\text{ M}$ y las concentraciones de las demás especies continúan siendo $1,00\text{ M}$.

14.-En la siguiente reacción:



Si $[\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{MnO}_4^{-}] = 0,10\text{ M}$ y $[\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}^{+}] = [\text{Mn}^{2+}] = 1,0\text{ M}$ Cuál será el valor de E para esta reacción.

15.-Según la tabla de potenciales estándar de reducción es más probable que experimente corrosión con más facilidad el hierro que el aluminio. Explique porque.

16.-Por qué las placas de aluminio no se corroen con tanta facilidad como las placas de hierro.

17.-Pronostique las reacciones anódicas, catódicas y totales para la electrolisis de las siguientes soluciones acuosas en condiciones estándar a 25°C

a) KI (electrodos inertes)

b) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (electrodos inertes).

c) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (electrodos inertes)

**POTENCIALES NORMALES DE REDUCCION
MEDIO ACIDO (pH = 0)**

Oxidante + ne ⁻ ⇌ Reductor	E _r ^o [V]
1. F ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	2,87
2. S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ 2 SO ₄ ²⁻	2,01
3. Co ³⁺ + e ⁻ ⇌ Co ²⁺	1,82
4. Pb ⁴⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb ²⁺	1,80
5. H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2 H ₂ O	1,77
6. NiO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ni ²⁺ + 2H ₂ O	1,70
7. MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ MnO ₂ + 2H ₂ O	1,69
8. PbO ₂ + SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ PbSO ₄ + 2H ₂ O	1,69
9. Au ⁺ + e ⁻ ⇌ Au	1,68
10. 2 HClO + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cl ₂ + 2 H ₂ O	1,63
11. NaBiO ₃ + 6H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Bi ³⁺ + Na ⁺ + 3H ₂ O	1,60
12. MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,51
13. Au ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Au	1,50
14. ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ ½ Cl ₂ + 3H ₂ O	1,47
15. BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ Br ⁻ + 3H ₂ O	1,44
16. Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	1,36
17. Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	1,33
18. Au ³⁺ + 2e ⁻ ⇌ Au ⁺	1,29
19. MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1,23
20. O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	1,23
21. Pt ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pt	1,20
22. IO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ ½ I ₂ + 3H ₂ O	1,20
23. ClO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ ClO ₃ ⁻ + H ₂ O	1,19
24. Br ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	1,08
25. AuCl ₄ ⁻ + 3e ⁻ ⇌ Au + 4Cl ⁻	1,00
26. Pd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pd	0,99
27. NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ NO + 2H ₂ O	0,96
28. NO ₃ ⁻ + 3H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ HNO ₂ + H ₂ O	0,94
29. 2Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg ₂ ²⁺	0,92
30. Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg	0,86
31. Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	0,80
32. Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2Hg	0,79
33. Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	0,77
34. SbCl ₆ ⁻ + 2e ⁻ ⇌ SbCl ₄ ⁻ + 2Cl ⁻	0,75
35. O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O ₂	0,68
36. PtCl ₆ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ PtCl ₄ ²⁻ + 2Cl ⁻	0,68
37. I ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻	0,54
38. Cu ⁺ + e ⁻ ⇌ Cu	0,52
39. S ₂ O ₃ ²⁻ + 6H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2S + 3H ₂ O	0,46
40. SO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ S + 2H ₂ O	0,45
41. 2SO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ S ₂ O ₃ ²⁻ + H ₂ O	0,43
42. Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	0,34
43. SO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ S + 4H ₂ O	0,34
44. Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Hg + 2Cl ⁻	0,27
45. AgCl + e ⁻ ⇌ Ag + Cl ⁻	0,22
46. SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ SO ₂ + 2H ₂ O	0,20
47. SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ SO ₃ + H ₂ O	0,17
48. Cu ²⁺ + e ⁻ ⇌ Cu ⁺	0,15
49. Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn ²⁺	0,15
50. S + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ S	0,14
51. SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2SO ₂ + 2H ₂ O	0,12
52. AgBr + e ⁻ ⇌ Ag + Br ⁻	0,10
53. S ₄ O ₆ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ 2S ₂ O ₃ ²⁻	0,08
54. 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0,00
55. Fe ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Fe	-0,04
56. Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0,13
57. Sn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn	-0,14
58. AgI + e ⁻ ⇌ Ag + I ⁻	-0,15
59. Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ni	-0,25
60. H ₃ PO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₃ PO ₃ + H ₂ O	-0,28

61. Co ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Co	-0,28
62. PbSO ₄ + 2e ⁻ ⇌ Pb + SO ₄ ²⁻	-0,36
63. Se + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂ Se	-0,40
64. Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0,40
65. Cr ³⁺ + e ⁻ ⇌ Cr ²⁺	-0,41
66. Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0,44
67. Cr ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Cr	-0,74
68. Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0,76
69. Cr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cr	-0,91
70. ZnS + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn + H ₂ S	-0,96
71. FeS + 2e ⁻ ⇌ Fe + S ²⁻	-1,01
72. Mn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn	-1,18
73. CdS + 2e ⁻ ⇌ Cd + S ²⁻	-1,21
74. ZnS + 2e ⁻ ⇌ Zn + S ²⁻	-1,44
75. Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1,66
76. Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg	-2,37
77. Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	-2,71
78. Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ca	-2,87
79. Sr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sr	-2,89
80. Ba ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ba	-2,90
81. Rb ⁺ + e ⁻ ⇌ Rb	-2,92
82. K ⁺ + e ⁻ ⇌ K	-2,93
83. Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3,05

MEDIO BÁSICO (pH = 14)

Oxidante + ne ⁻ ⇌ Reductor	E _r ^o [V]
1. ClO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ Cl ⁻ + 2OH ⁻	0,89
2. H ₂ O ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2OH ⁻	0,88
3. ClO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻ ⇌ Cl ⁻ + 6OH ⁻	0,62
4. MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻ ⇌ MnO ₂ + 4OH ⁻	0,59
5. MnO ₄ ⁻ + e ⁻ ⇌ MnO ₄ ²⁻	0,56
6. NiO ₂ + 2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ Ni(OH) ₂ + 2OH ⁻	0,49
7. IO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ I ⁻ + 2OH ⁻	0,49
8. Ag ₂ CrO ₄ + 2e ⁻ ⇌ 2Ag + CrO ₄ ²⁻	0,45
9. O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ ⇌ 4OH ⁻	0,40
10. ClO ₄ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ ClO ₃ ⁻ + 2OH ⁻	0,36
11. Ag ₂ O + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ 2Ag + 2OH ⁻	0,34
12. IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻ ⇌ I ⁻ + 6OH ⁻	0,29
13. 2NO ₂ ⁻ + 3H ₂ O + 4e ⁻ ⇌ N ₂ O + 6OH ⁻	0,15
14. N ₂ H ₄ + 2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ 2NH ₃ + 2OH ⁻	0,10
15. Co(NH ₃) ₆ ³⁺ + e ⁻ ⇌ Co(NH ₃) ₆ ²⁺	0,10
16. HgO + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ Hg + 2OH ⁻	0,10
17. S ₄ O ₆ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ 2S ₂ O ₃ ²⁻	0,08
18. NO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ NO ₂ ⁻ + 2OH ⁻	0,01
19. MnO ₂ + 2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ Mn(OH) ₂ + 2OH ⁻	- 0,05
20. O ₂ + 2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ H ₂ O ₂ + 2OH ⁻	- 0,076
21. CrO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O + 3e ⁻ ⇌ Cr(OH) ₃ + 5OH ⁻	- 0,12
22. CrO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O + 3e ⁻ ⇌ Cr(OH) ₄ ⁻ + 4OH ⁻	- 0,12
23. Cu(OH) ₂ + 2e ⁻ ⇌ Cu + 2OH ⁻	- 0,22
24. Ag(CN) ₂ ⁻ + e ⁻ ⇌ Ag + 2CN ⁻	- 0,31
25. Hg(CN) ₄ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ Hg + 4CN ⁻	- 0,37
26. S + 2e ⁻ ⇌ S ²⁻	- 0,48
27. Fe(OH) ₃ + e ⁻ ⇌ Fe(OH) ₂ + OH ⁻	- 0,56
28. Cd(NH ₃) ₄ ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd + 4NH ₃	- 0,59
29. Au(CN) ₂ ⁻ + e ⁻ ⇌ Au + 2CN ⁻	- 0,60
30. CoCO ₃ + 2e ⁻ ⇌ Co + CO ₃ ²⁻	- 0,64
31. Ni(OH) ₂ + 2e ⁻ ⇌ Ni + 2OH ⁻	- 0,688
32. Ag ₂ S + 2e ⁻ ⇌ 2Ag + S ²⁻	- 0,69
33. Fe(OH) ₃ + 3e ⁻ ⇌ Fe + 3OH ⁻	- 0,77
34. CuS + 2e ⁻ ⇌ Cu + S ²⁻	- 0,76
35. 2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ H ₂ + 2OH ⁻	- 0,826
36. 2NO ₃ ⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ N ₂ O ₄ + 4OH ⁻	- 0,85
37. Fe(OH) ₂ + 2e ⁻ ⇌ Fe + 2OH ⁻	- 0,88
38. Se + 2e ⁻ ⇌ Se ²⁻	- 0,92
39. SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	- 0,93
40. SnS + 2e ⁻ ⇌ Sn + S ²⁻	- 0,94
41. PbS + 2e ⁻ ⇌ Pb + S ²⁻	- 0,95
42. FeS + 2e ⁻ ⇌ Fe + S ²⁻	- 1,01
43. Cd(CN) ₄ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ Cd + 4CN ⁻	- 1,03
44. Zn(NH ₃) ₄ ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn + 4NH ₃	- 1,03
45. ZnCO ₃ + 2e ⁻ ⇌ Zn + CO ₃ ²⁻	- 1,06
46. Cr(OH) ₃ + e ⁻ ⇌ Cr(OH) ₂ + OH ⁻	- 1,10
47. N ₂ + 4H ₂ O + 4e ⁻ ⇌ N ₂ H ₄ + 4OH ⁻	- 1,15
48. CdS + 2e ⁻ ⇌ Cd + S ²⁻	- 1,21
49. Zn(OH) ₄ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ Zn + 4OH ⁻	- 1,22
50. Zn(OH) ₂ + 2e ⁻ ⇌ Zn + 2OH ⁻	- 1,25
51. Zn(CN) ₄ ²⁻ + 2e ⁻ ⇌ Zn + 4CN ⁻	- 1,26
52. Cr(OH) ₃ + 3e ⁻ ⇌ Cr + 3OH ⁻	- 1,30
53. ZnS + 2e ⁻ ⇌ Zn + S ²⁻	- 1,44
54. MnCO ₃ + 2e ⁻ ⇌ Mn + CO ₃ ²⁻	- 1,48
55. Mn(OH) ₂ + 2e ⁻ ⇌ Mn + 2OH ⁻	- 1,55
56. SiO ₃ ²⁻ + 3H ₂ O + 4e ⁻ ⇌ Si + 6OH ⁻	- 1,70
57. U(OH) ₃ + 3e ⁻ ⇌ U + 3OH ⁻	- 2,17
58. Al(OH) ₄ ⁻ + 3e ⁻ ⇌ Al + 4OH ⁻	- 2,35
59. Th(OH) ₄ + 4e ⁻ ⇌ Th + 4 OH ⁻	- 2,48
60. Sc(OH) ₃ + 3e ⁻ ⇌ Sc + 3OH ⁻	- 2,60

61. Mg(OH) ₂ + 2e ⁻ ⇌ Mg + 2OH ⁻	- 2,69
62. La(OH) ₃ + 3e ⁻ ⇌ La + 3OH ⁻	- 2,90
63. Ca(OH) ₂ + 2e ⁻ ⇌ Ca + 2OH ⁻	- 3,03