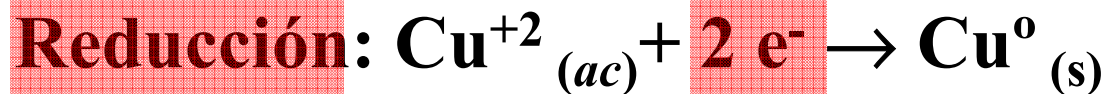
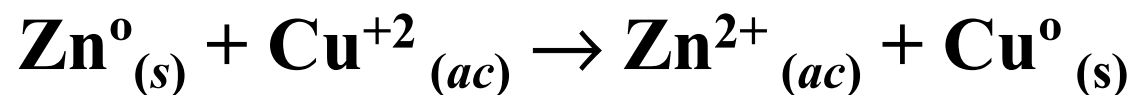


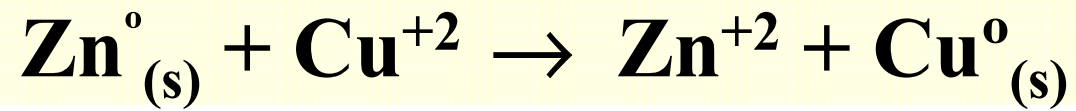
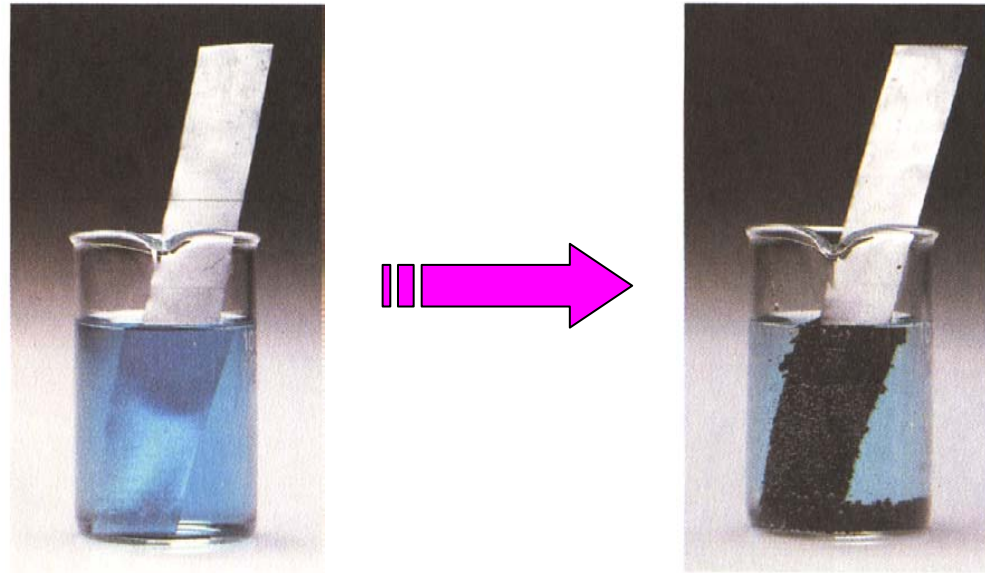
Celdas Galvánicas y Electrolíticas

Reacciones de óxido-reducción

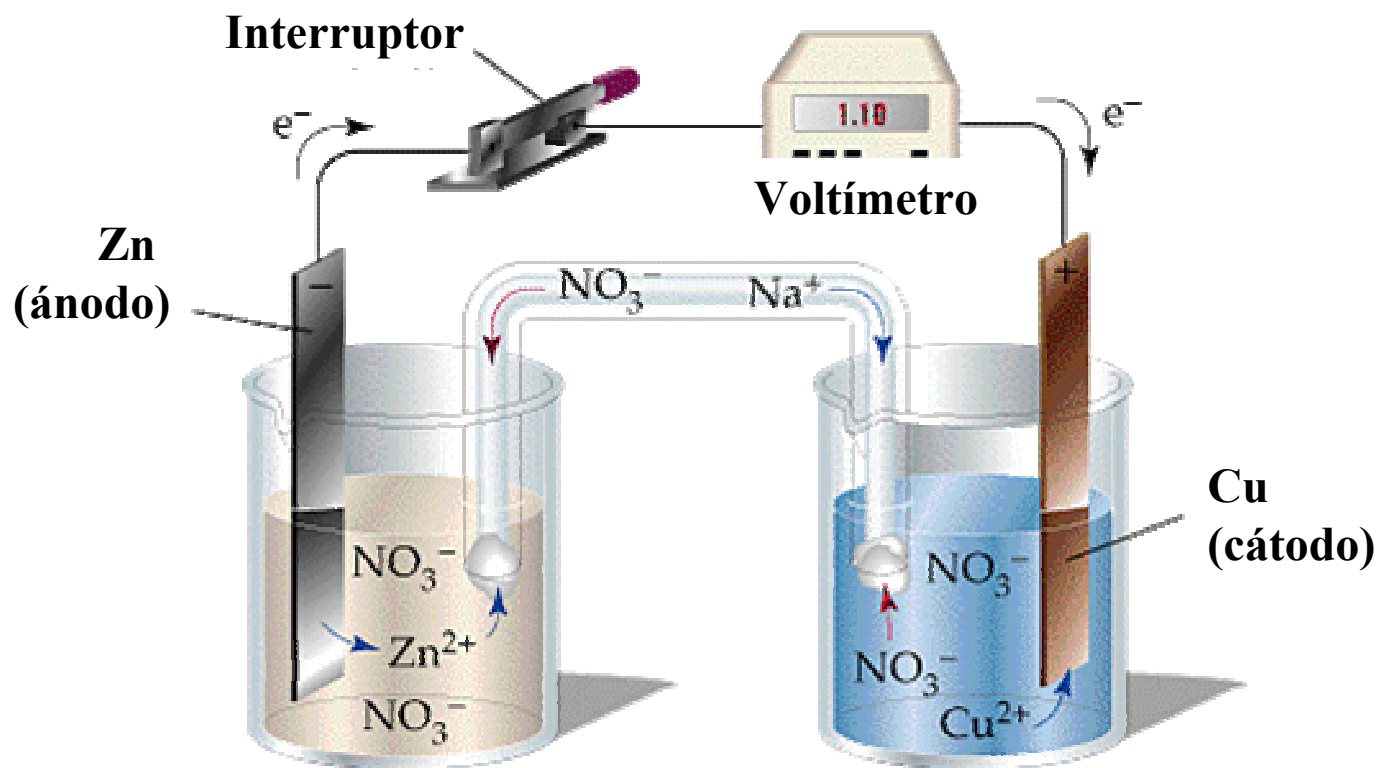
Reacciones en las cuales una o más de las sustancias intervinientes modifica su estado de oxidación.



Reacciones rédox espontáneas



Celdas galvánicas, voltaicas o pilas



Cationes

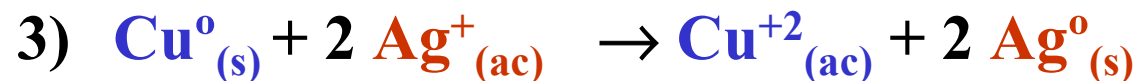
Aniones

Celdas galvánicas, voltaicas o pilas

- Funcionan **espontáneamente**.
- Utiliza una reacción química para **realizar trabajo eléctrico**.
- **Funcionamiento:** ej. pila $\text{Zn}^0_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(a M)} // \text{Cu}^{2+}_{(b M)} / \text{Cu}^0_{(s)}$
 - **Ánodo (-): Oxidación:** $\text{Zn}^0_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(ac)} + 2e^-$
 - **Cátodo (+): Reducción:** $\text{Cu}^{2+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0_{(s)}$
 - **Puente salino o tapón poroso:** flujo de iones.
 - **Los electrones se mueven a través del circuito externo desde el lugar de la oxidación (ánodo) hacia el sitio de la reducción (cátodo).**

Celdas galvánicas, voltaicas o pilas

Soluciones de igual
concentración (p.ej.: 1 M)

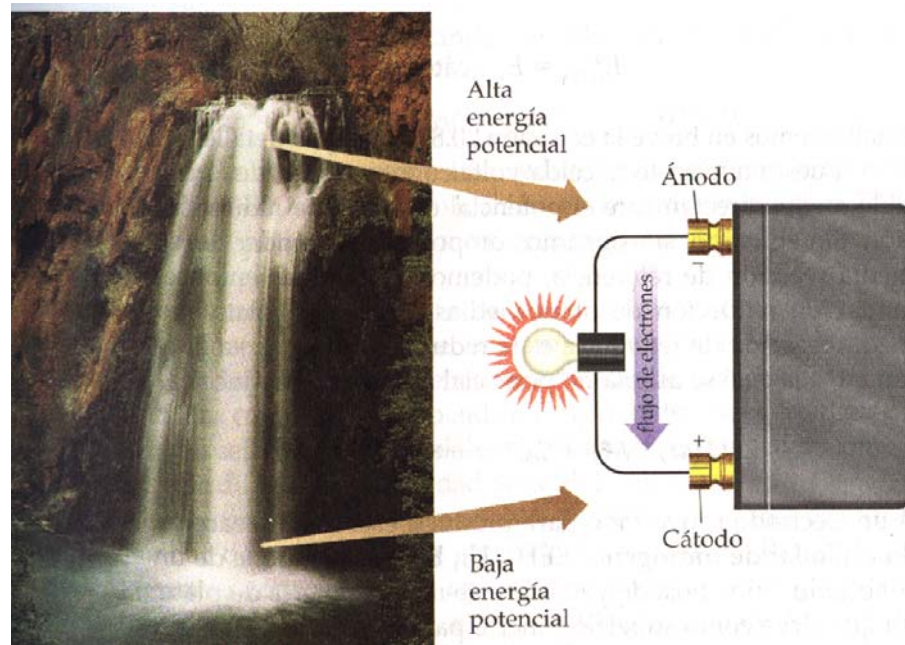


 Tendencia a reducirse



Fuerza impulsora

- El flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo es espontáneo en una pila.
- Los electrones fluyen desde el punto de mayor hacia el de menor potencial eléctrico.



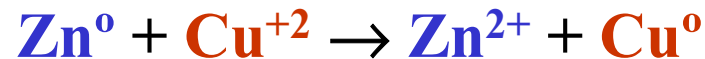
Fuerza Electromotriz (FEM)

- **Diferencia de potencial (ΔE) o Fuerza electromotriz (FEM):** es la diferencia de potencial eléctrico por unidad de carga, y se mide en Volts (V).
- **Un voltio** es la diferencia de potencial eléctrico necesaria para impartir **un joule** de energía a una carga de **un coulomb**:

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

Fuerza Electromotriz (FEM)

• **Diferencia de potencial (ΔE) o Fuerza electromotriz (FEM): es la diferencia de potencial eléctrico por unidad de carga (voltios).**



• **La FEM es la fuerza impulsora de la reacción, resultante de las distintas tendencias para que ocurra la reducción en cada electrodos (E_{red}).**

$$\Delta E_{(celda)} = E_{(red. \text{cátodo})} - E_{(red. \text{ánodo})}$$

Fuerza Electromotriz estándar

FEM (ΔE):

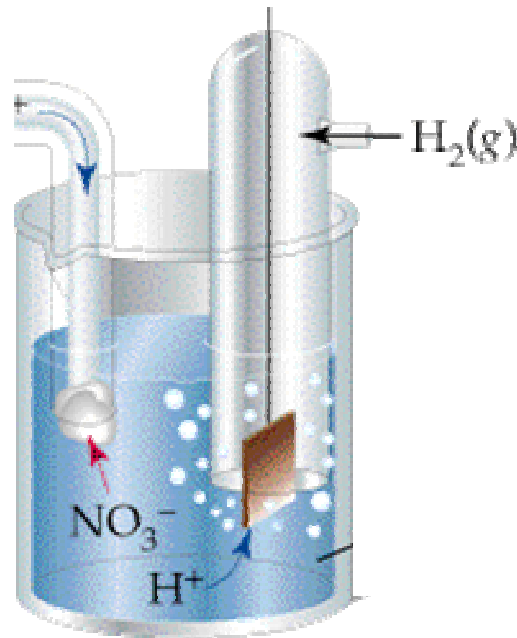
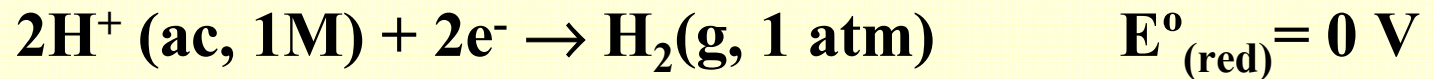
- * naturaleza de reactivos y productos
- * concentración
- * temperatura

FEM estándar (ΔE°): reactivos y productos se hallan a concentración 1 M (o P= 1 atm si son gases), a 25°C.

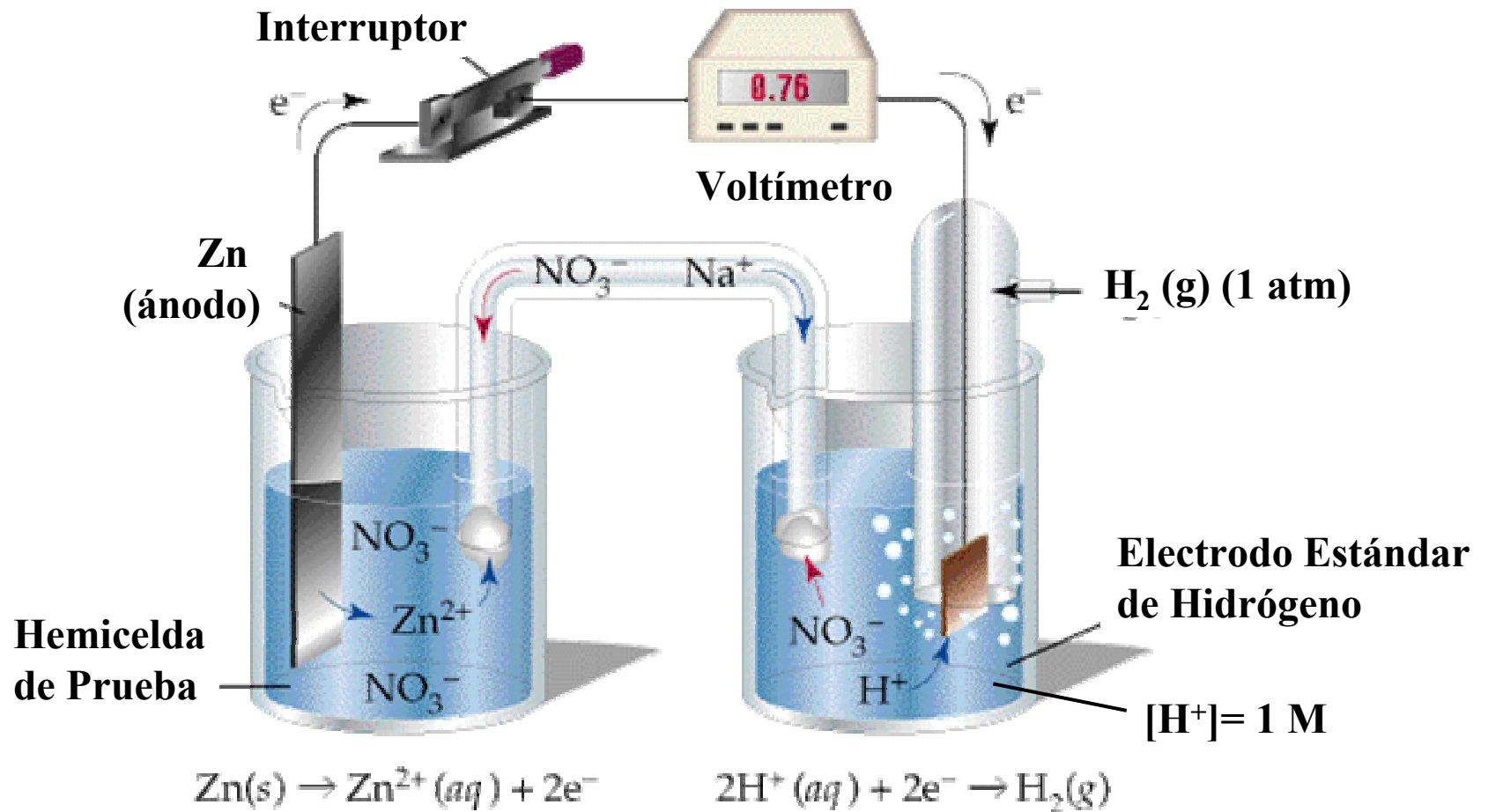
$$\Delta E^\circ = E^\circ_{(red. \text{ cá.})} - E^\circ_{(red. \text{ án.})}$$

Potencial de reducción estándar

Es el potencial de reducción de una especie química frente al electrodo estándar de Hidrógeno.

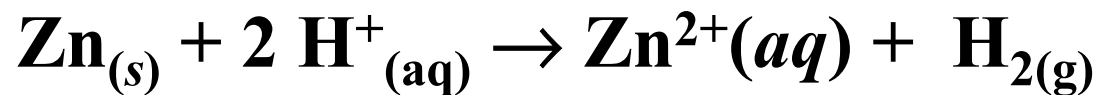


Potencial de reducción estándar



$$\Delta E^\circ = E^\circ (\text{red. cát.}) - E^\circ (\text{red. án.})$$

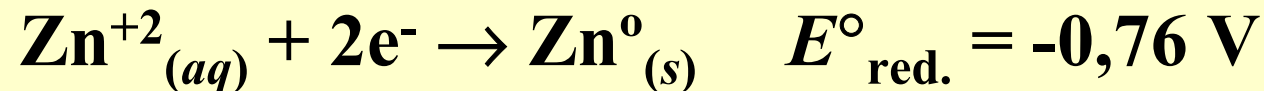
Cálculo de Potencial de reducción estándar ($E^\circ_{red.}$)



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

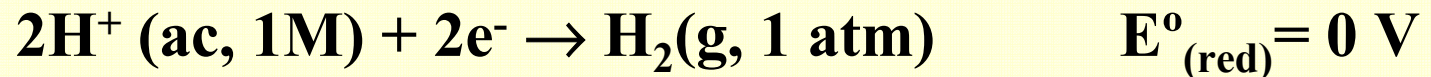
$$0,76 \text{ V} = 0 \text{ V} - E^\circ_{red}(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0)$$

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



Potencial de reducción estándar

Es el potencial de reducción de una especie química frente al electrodo estándar de Hidrógeno.



- **Se arma una pila, con la hemicelda de interés frente al electrodo estándar de Hidrógeno.**
- **Se determina quién actúa como cátodo y quién como ánodo; se mide ΔE° de la pila.**
- **$\Delta E^\circ = E^\circ (\text{red. cát.}) - E^\circ (\text{red. án.})$**

Potenciales de reducción estándar

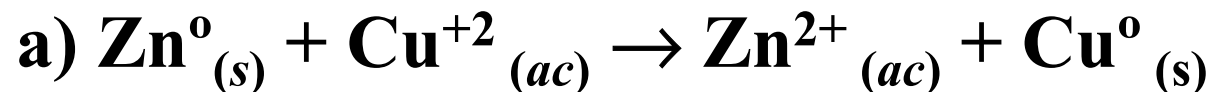
Aumenta la
tendencia a
reducirse



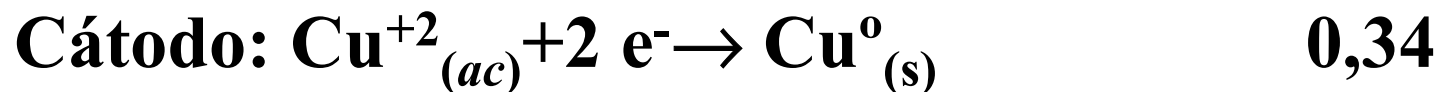
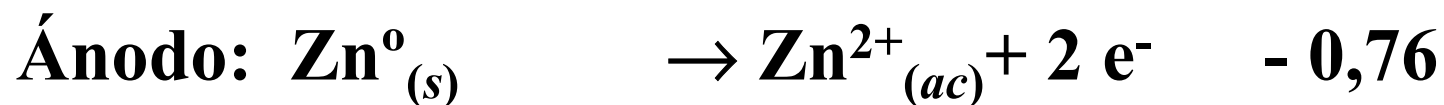
E°_{red} (V; 25°C) Hemirreacción

2.87	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$
1.51	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
1.36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$
1.33	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
1.23	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
1.06	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$
0.96	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
0.80	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$
0.77	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
0.68	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$
0.59	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$
0.54	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$
0.40	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$
0.34	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0.83	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$
-2.71	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$
-3.05	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$

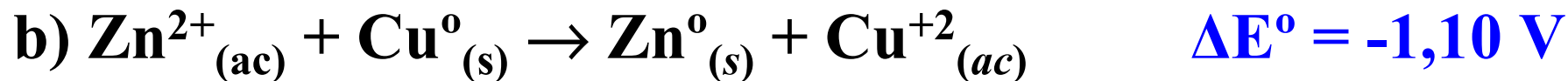
Cálculo de ΔE°_{pila}



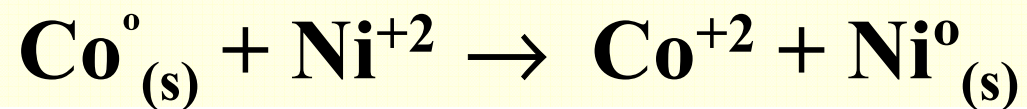
$E^\circ_{\text{reducción (V)}}$






$$\Delta E^\circ = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$



Efecto de la concentración de reactivos y productos sobre la FEM



$$\Delta E^{\circ} = 0,03 \text{ V}$$

$[\text{Ni}^{+2}]$ (M)	$[\text{Co}^{+2}]$ (M)	Dirección reacción
1	1	
3	1	
0,01	1	

Efecto de la concentración: Ecuación de Nernst

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

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$



Si $T = 25^\circ\text{C}$

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

Relación entre $\Delta E_{(pila)}$ y Energía Libre

$$\Delta G = -n F \Delta E$$

Constante de
Faraday

- Si $\Delta E > 0$, $\Delta G < 0$  espontáneo
- Si $\Delta E < 0$, $\Delta G > 0$  no-espontáneo

Ecuación de Nernst: cálculo de constantes de equilibrio

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

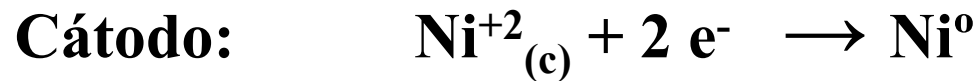
- **En el equilibrio:** $Q = K_{eq}$; $\Delta E = 0$

$$0 = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,059}}$$

Pilas de Concentración

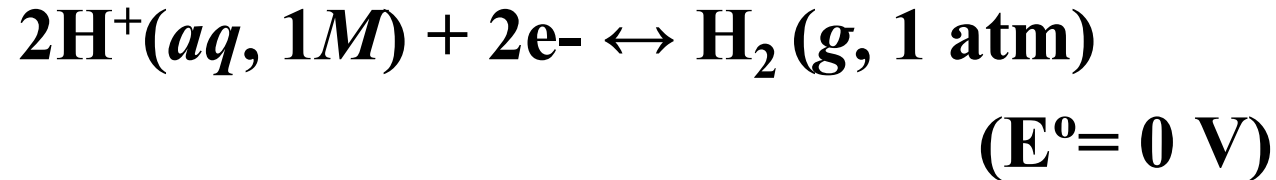
- Las dos hemiceldas contienen las mismas sustancias, pero en diferentes concentraciones.
- Ej.: $\text{Ni}^0_{(s)} / \text{Ni}^{+2}_{(d)} (10^{-3} \text{ M}) // \text{Ni}^{+2}_{(c)} (1,0 \text{ M}) / \text{Ni}^0_{(s)}$



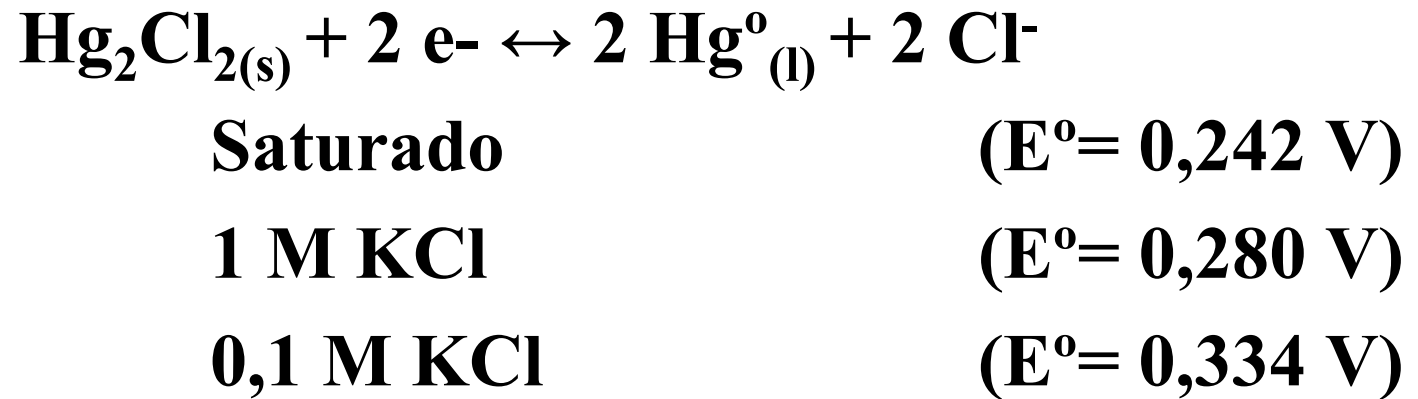
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \log Q = 0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{\text{Ni}^{+2}_d}{\text{Ni}^{+2}_c} = 0,088 \text{ V}$$

Electrodos de referencia

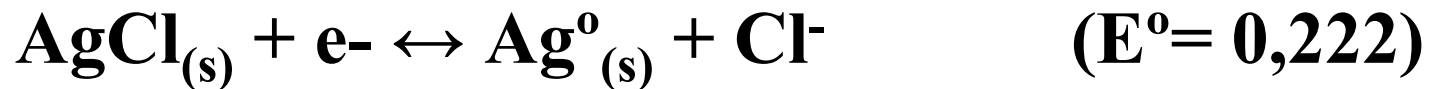
- **Hidrógeno:**



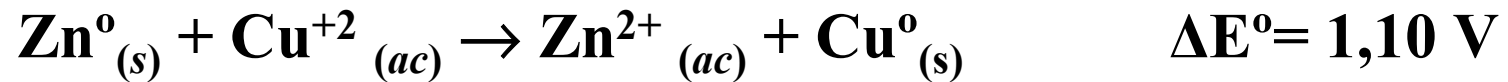
- **Calomel:**



- **Plata/Cloruro de Plata**



Pilas - Celdas electrolíticas



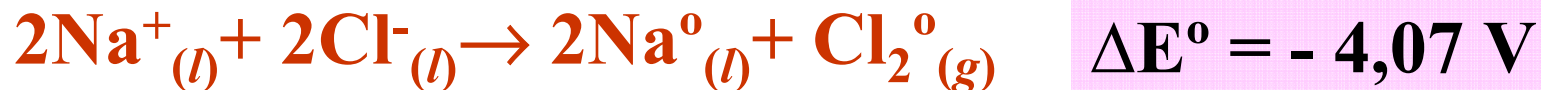
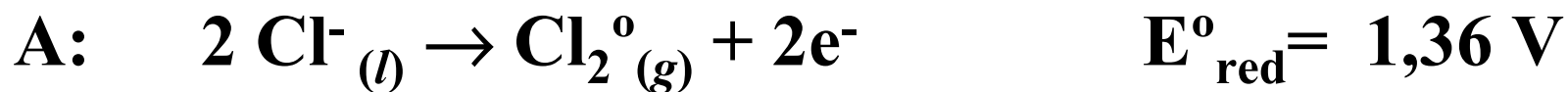
**Reacción no-espontánea
(condiciones estándar)**

Celdas electrolíticas

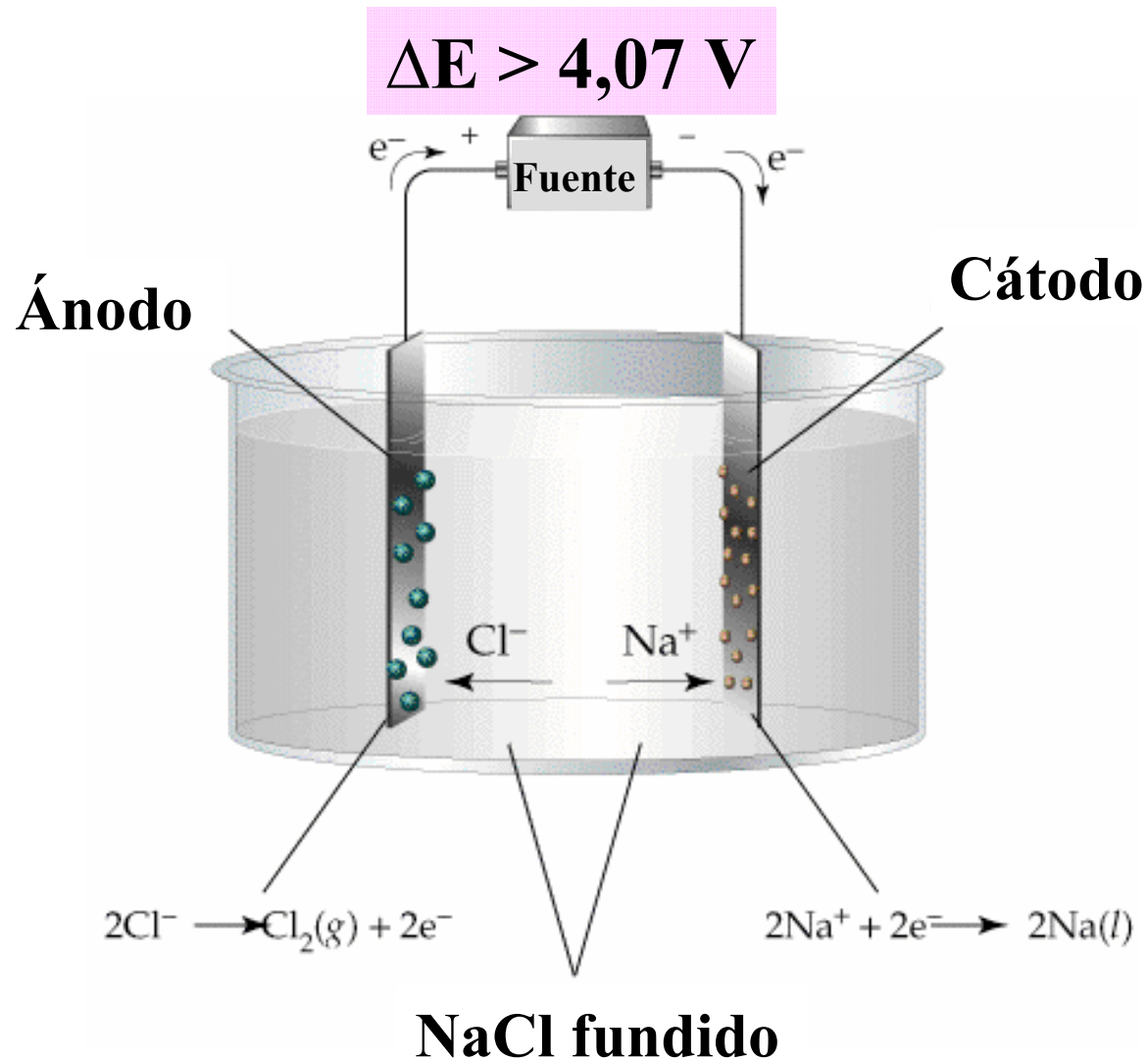
- Se aplica un **potencial eléctrico externo** y se fuerza a que ocurra una **reacción redox no-espontánea**.
- La reducción ocurre en el cátodo y la oxidación en el ánodo (igual que en las pilas).
- En las celdas electrolíticas el **cátodo es negativo** y el **ánodo es positivo** (al revés que en las pilas).

Obtención de metales activos mediante electrólisis de sólidos fundidos

- **Ejemplo: descomposición de NaCl fundido.**

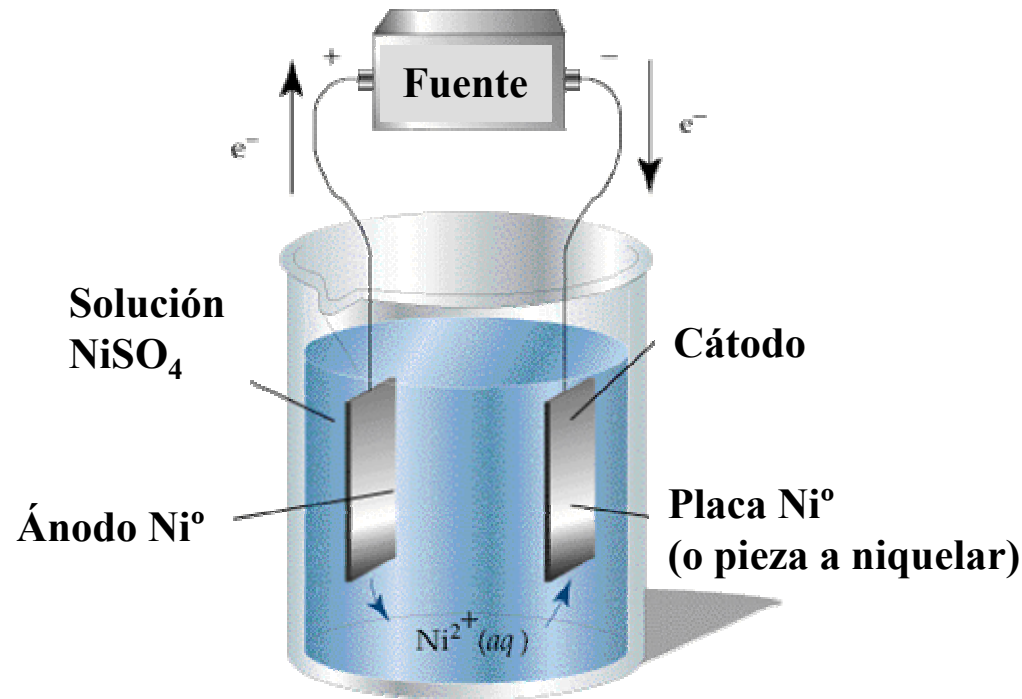


Electrólisis de NaCl fundido



Posibles usos de celdas electrolíticas

- **Obtención de metales activos a partir de sales fundidas.**
- **Refinación electrolítica de metales : Al^0 , Cu^0 , Ni^0 , etc.**
- **Plateado o niquelado electrolítico.**



Leyes de Faraday

1. La masa de un elemento transformada en una electrólisis es independiente de la composición química del electrolito, siempre que el estado de oxidación del elemento sea el mismo (ej: CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$).
2. Las masas de distintos elementos transformadas en un mismo circuito electrolítico son directamente proporcionales a sus pesos equivalentes químicos.
3. La masa de un elemento depositado o disuelto en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que circuló en la celda.

$$m = E \times Q$$

Equivalente
electroquímico

Aspectos cuantitativos de celdas electrolíticas

$$m = E \times Q$$

Equivalente
electroquímico

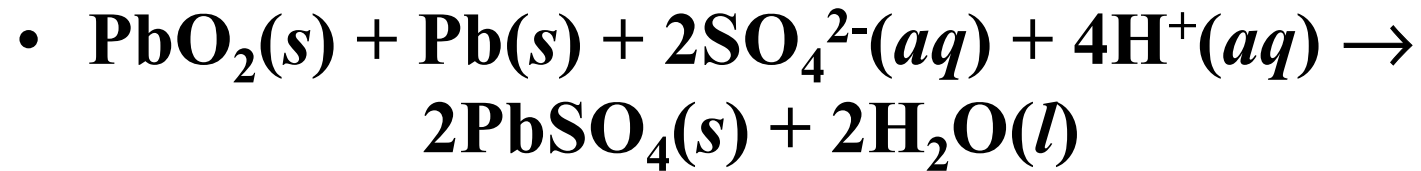
$$P.\text{eq.} = E \times F$$

$$Q = i \times t$$

Faraday (F): cantidad de electricidad necesaria para depositar o desprender **un equivalente químico** de cualquier sustancia.

1 F = 96.500 coul; equivale a la carga de 1 mol de electrones.

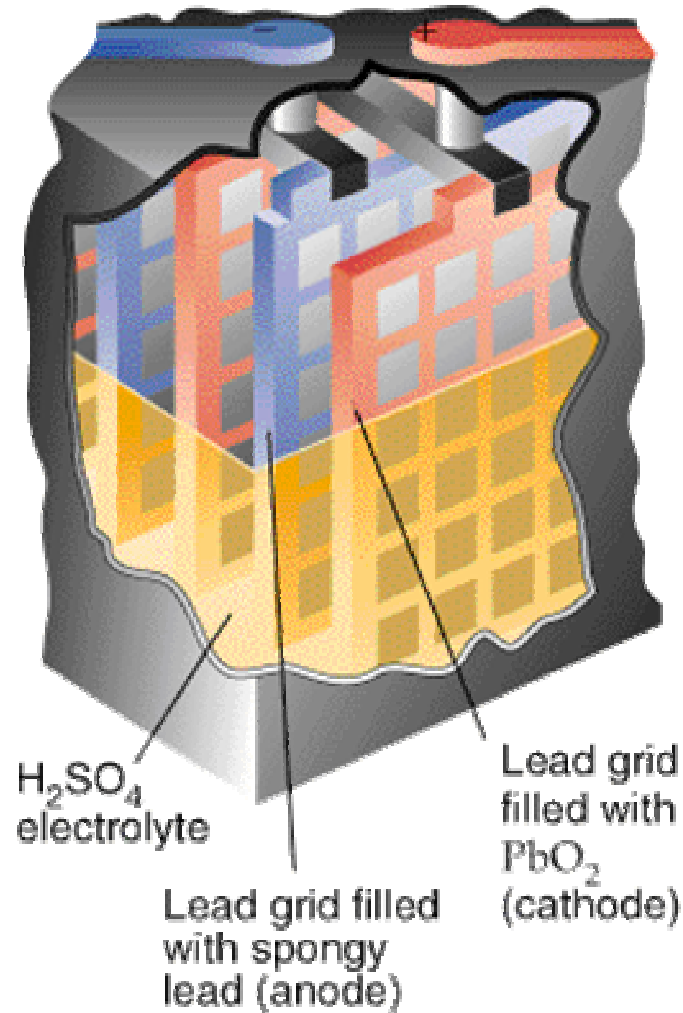
Acumulador de Plomo-Ácido Sulfúrico



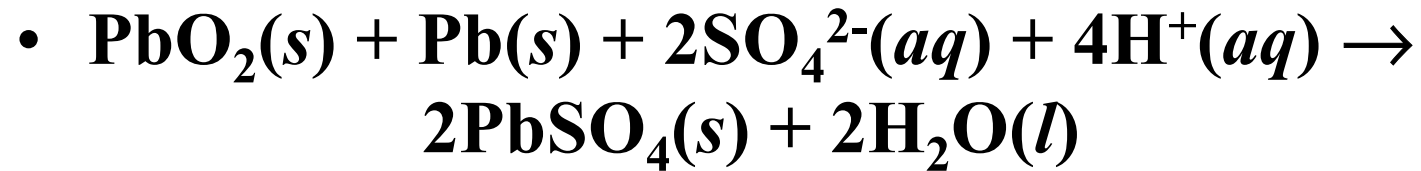
$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= E^\circ_{\text{red}}(\text{cátodo}) - E^\circ_{\text{red}}(\text{ánodo}) \\ &= (+1.685 \text{ V}) - (-0.356 \text{ V}) = +2.041 \text{ V}.\end{aligned}$$

- Los electrodos están separados entre sí por espaciadores de fibra de vidrio o madera, para evitar que se toquen directamente.
- La batería de un auto está formada por seis de estas celdas conectadas en serie (12Volts).

Acumulador de Plomo-Ácido Sulfúrico



Acumulador de Plomo-Ácido Sulfúrico



$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= E^\circ_{\text{red}}(\text{cátodo}) - E^\circ_{\text{red}}(\text{ánodo}) \\ &= (+1.685 \text{ V}) - (-0.356 \text{ V}) = +2.041 \text{ V}.\end{aligned}$$

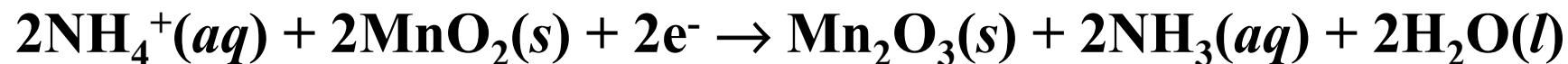
- Los electrodos están separados entre sí por espaciadores de fibra de vidrio o madera, para evitar que se toquen directamente.
- La batería de un auto está formada por seis de estas celdas conectadas en serie (12Volts).

Pilas Comunes

- **Ánodo: Zn**



- **Cátodo: MnO₂, NH₄Cl y pasta de C:**



- **Tiene una varilla central de grafito que actúa como cátodo (inerte).**

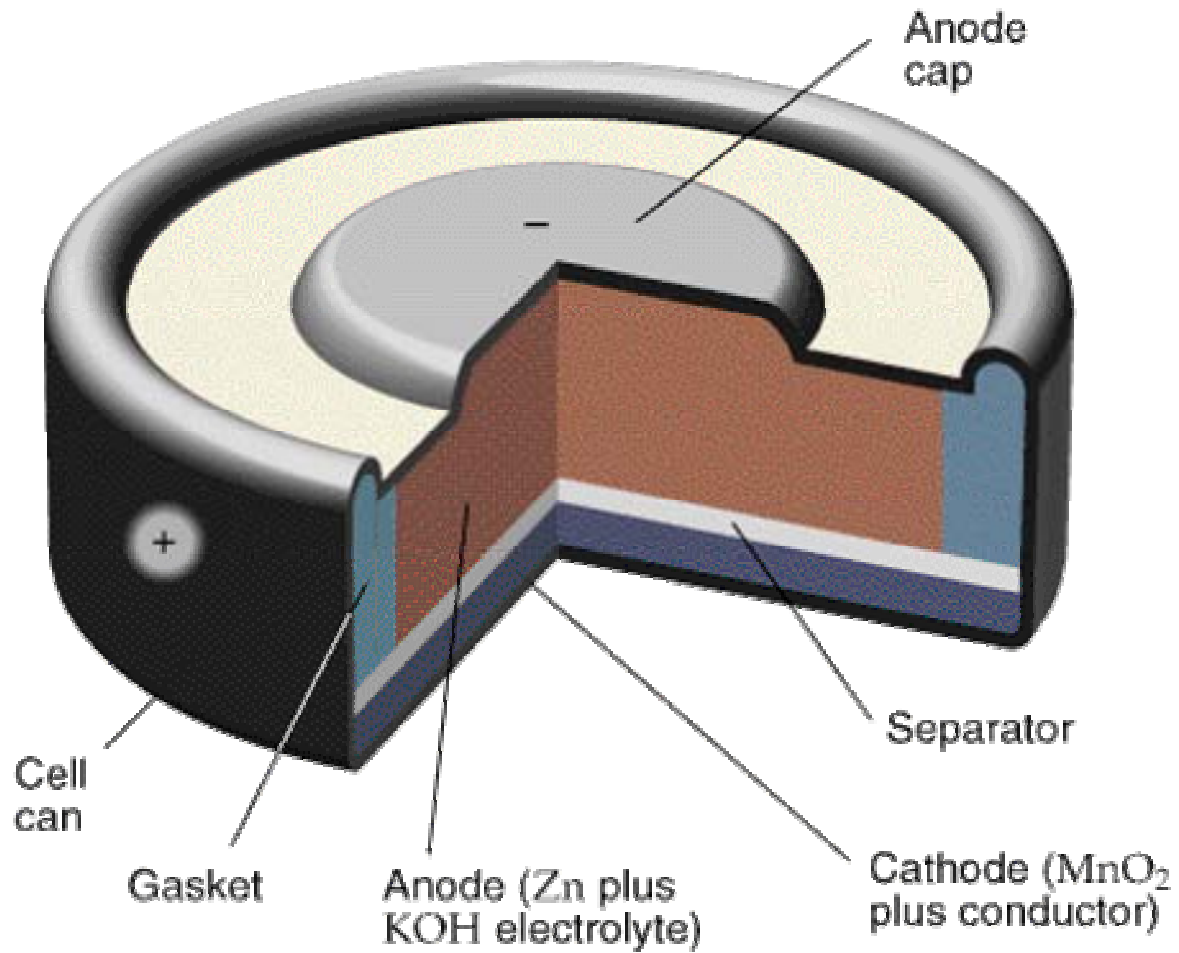
Pilas Alcalinas

- **Se reemplaza NH₄Cl por KOH.**
- **Ánodo: Gel conteniendo Zn en polvo.:**



- **Cátodo: reducción de MnO₂.**

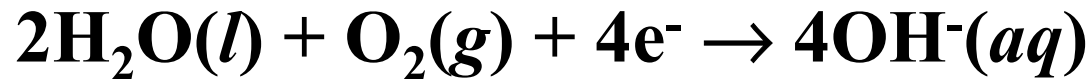
Pila Alcalina



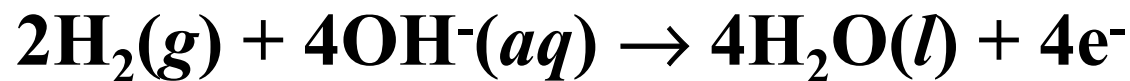
Celdas de Combustible

- Se produce electricidad a partir de la reacción electroquímica de un combustible.
- En las misiones Apolo, la fuente primaria de electricidad era una celda de combustible H₂-O₂.

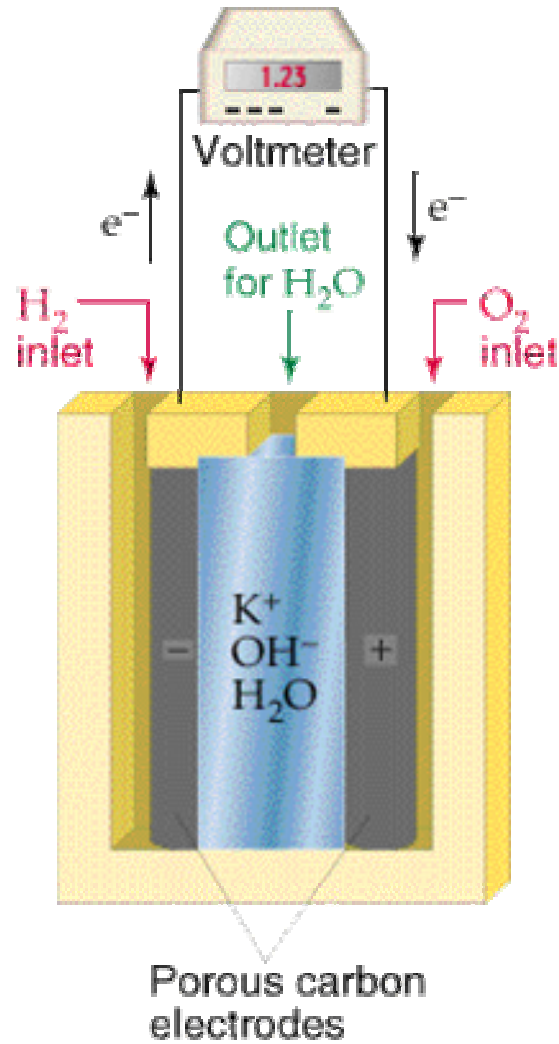
- **Cátodo: reducción de oxígeno:**



- **Ánodo: oxidación de hidrógeno:**



Celdas de combustible

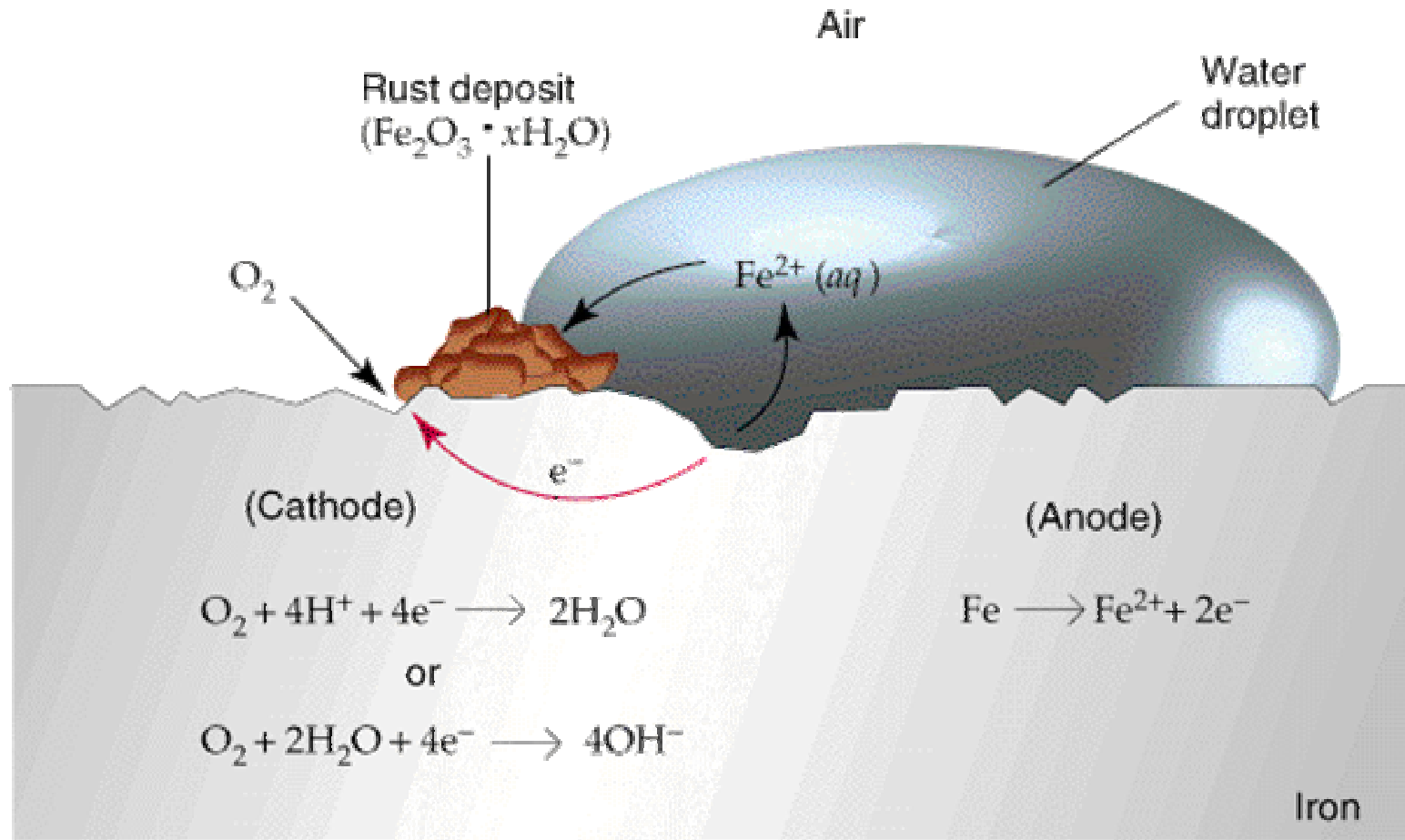


Corrosión del Hierro

- $E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Fe}^{2+}) < E^{\circ}_{\text{red}}(\text{O}_2)$
- **Cátodo:** $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- **Ánodo:** $\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$.

- El proceso es favorecido por la presencia de agua y sales.
- Fe^{2+} formado inicialmente es oxidado luego a Fe^{3+} , que forma el “óxido o herrumbre” $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.
- La oxidación ocurre en el sitio con la mayor concentración de O_2 .

Corrosión del hierro

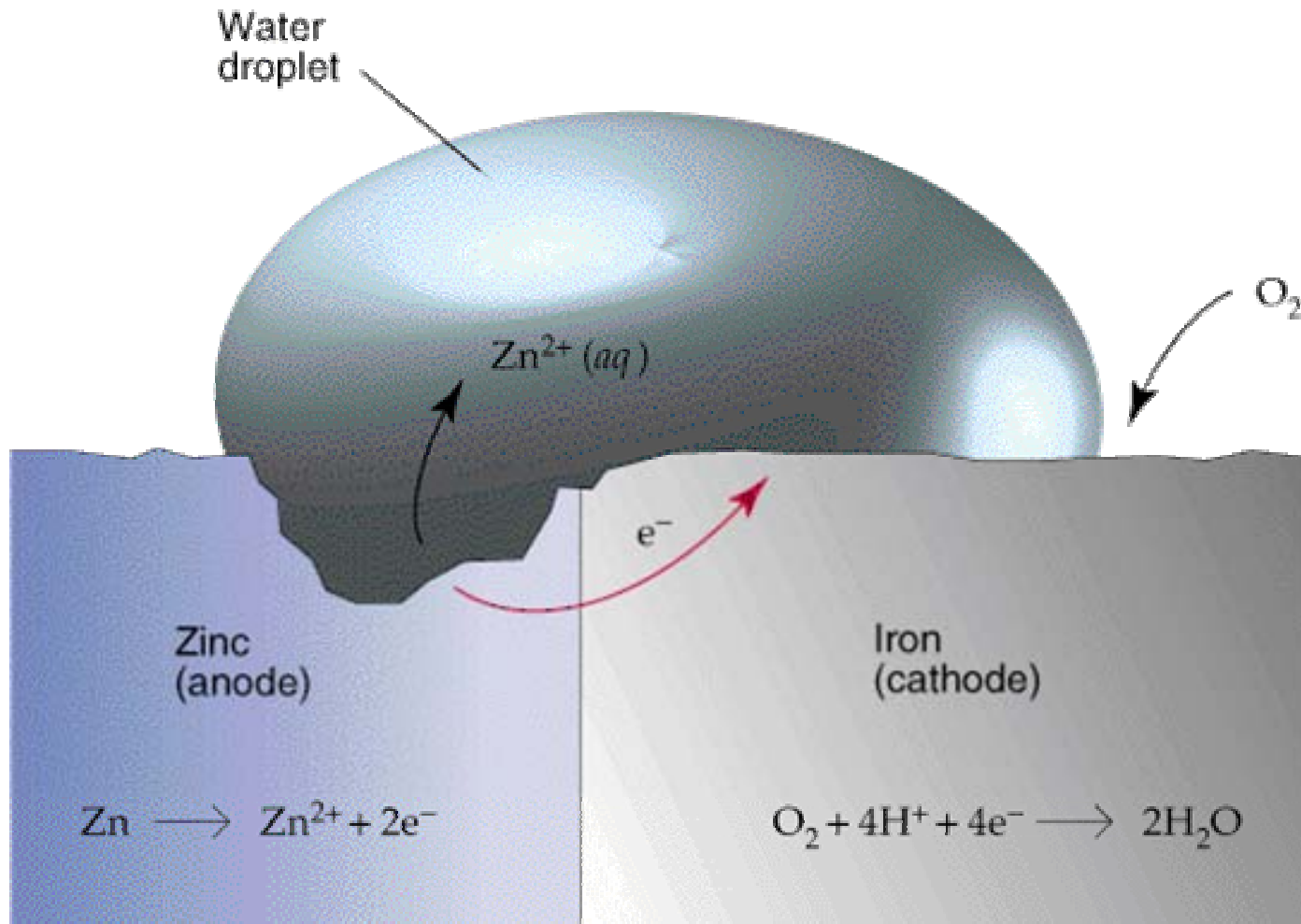


Prevención de la corrosión del Hierro

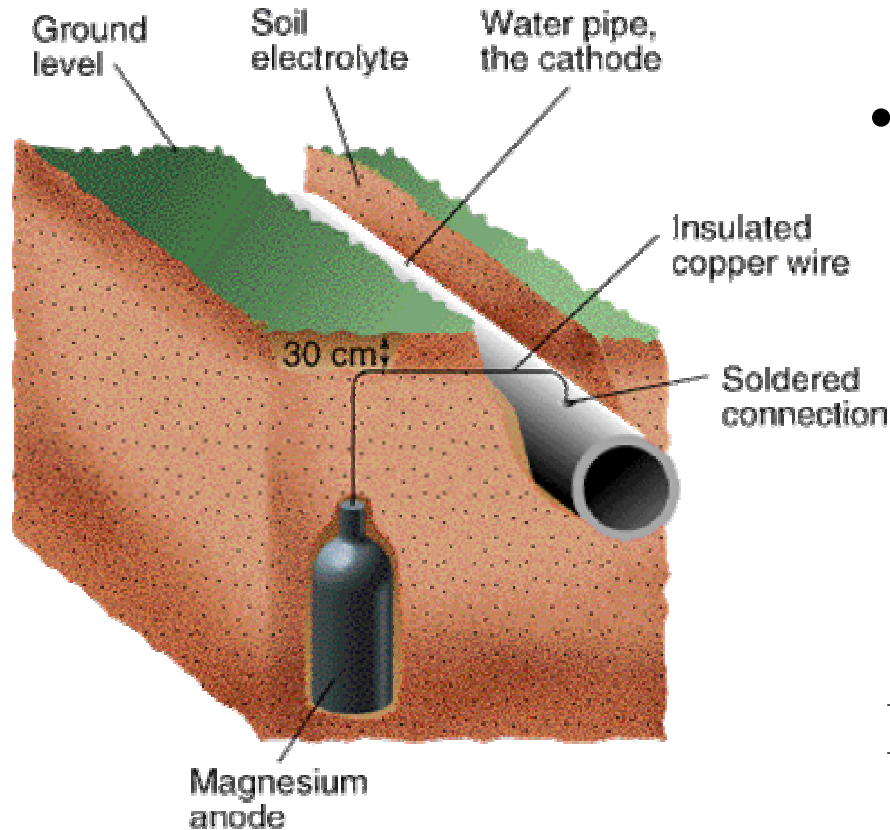
- **Cobertura con una pintura o con otro metal.**
- **El Hierro Galvanizado está cubierto con una capa delgada de Zinc.**
- **Zinc protege al Fe, porque tiene menor potencial de reducción:**



Protección catódica



Protección catódica



- Se usa un ánodo de sacrificio: p.ej. : Magnesio

