



Universidad
Politécnica
de Cartagena



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Química General

Profesores:

Dra. Mercedes Alacid Cárceles
Dr. José Antonio Fernández López
Dr. Gerardo León Albert
Dra. M^a José Martínez García
Dra. Beatriz Miguel Hernández
Dr. Juan Ignacio Moreno Sánchez

mercedes.alacid@upct.es
josea.fernandez@upct.es
gerardo.leon@upct.es
mariaj.martinez@upct.es
beatriz.miguel@upct.es
juani.moreno@upct.es



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Reacciones de transferencia de electrones. Electroquímica



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Índice

- 1. Reacciones redox**
 - 1.1. Oxidación y reducción
 - 1.2. Número de oxidación
 - 1.3. Ajuste de reacciones redox
- 2. Sistemas electroquímicos**
 - 2.1. Células galvánicas y electrolíticas
 - 2.2. Diagrama de la pila
 - 2.3. Tipos de electrodos
 - 2.4. Leyes de Faraday de la electrolisis
 - 2.5. Intervención del disolvente: reacciones electroquímicas del agua
 - 2.6. Serie electroquímica
 - 2.7. Ecuación de Nernst
- 3. Celdas galvánicas comerciales**



1. Reacciones redox

HISTORIA

- El término OXIDACIÓN comenzó a usarse para indicar que un compuesto incrementaba la proporción de átomos de Oxígeno.
- Igualmente, se utilizó el termino de REDUCCIÓN para indicar una disminución en la proporción de oxígeno.

DEFINICIÓN

- Una sustancia se oxida cuando cede electrones.
- Una sustancia se reduce cuando toma electrones.

SUSTANCIA QUE SE OXIDA

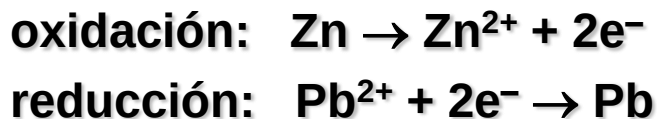
- Cede electrones
- Aumenta su número de oxidación
- Es un reductor

SUSTANCIA QUE SE REDUCE

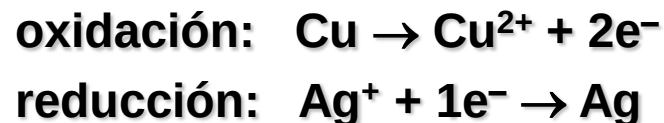
- Gana electrones
- Reduce su número de oxidación
- Es un oxidante



Al introducir una placa de zinc en una disolución de plomo, el Pb se deposita en la placa, pasando iones Zn^{2+} a la disolución



Al introducir cobre en disolución de iones Ag^+ , la plata metálica se deposita sobre el alambre, y pasan a la disolución iones Cu^{2+} (color azul)





PROCESO REDOX → Reacción química en la que unas especies ceden electrones a otras → unas se oxidan y otras se reducen.



El Zn cede 2 electrones y se transforma en Zn^{2+} →
El Zn se oxida

Dos iones H^+ cogen los electrones del Zn y se transforman en H^0 (H_2) →
Los H^+ se reducen

Para determinar la especie que se oxida y la que se reduce se utiliza el número de oxidación.

NÚMERO DE OXIDACIÓN → La carga que tendría un átomo si todos los electrones que comparte se asignasen al átomo más electronegativo. Si el enlace es iónico, coincide con la carga del ion.

PAR REDOX → Formado por un oxidante y la especie en la que se convierte al reducirse. Ej: $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}^0(\text{s})$ $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$



REGLAS PARA LA ASIGNACIÓN DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN

1. El número de oxidación ($n^{\circ}\text{ox}$) de todos los elementos es cero.
2. En los iones monoatómicos, el $n^{\circ}\text{ox}$ coincide con la carga del ion.
3. HIDRÓGENO $\rightarrow n^{\circ}\text{ox} = +1$ en todos sus compuestos, excepto en hidruros metálicos (-1) (y en H_2 , que es cero).
4. OXÍGENO $\rightarrow n^{\circ}\text{ox} = -2$ en todos sus compuestos, salvo en peróxidos (-1) (y en O_2 , que es cero).
5. METALES ALCALINOS $\rightarrow n^{\circ}\text{ox}$ siempre +1 (salvo compuesto puro).
METALES ALCALINOTÉRREOS $\rightarrow$ siempre +2 („ „ „).
6. HALÓGENOS $\rightarrow$ En los haluros, el $n^{\circ}\text{ox}$ es -1. En otros compuestos puede ser positivo, excepto Flúor, que es el elemento más electronegativo de la tabla periódica (siempre -1)(salvo F_2).
7. La suma de los números de oxidación de los átomos de una molécula neutra es igual a cero, y en el caso de un ion es igual a su carga neta.

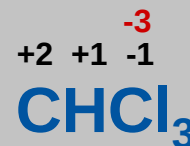
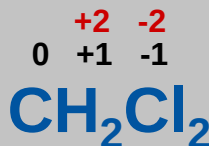
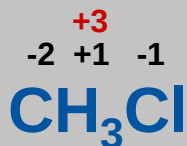


Diferencia entre NÚMERO DE OXIDACIÓN y VALENCIA

VALENCIA → Representa en número de enlaces sencillos que un átomo puede formar. No lleva asignado signo.

EJEMPLO: Cloruros de metano

En todas estas moléculas, la valencia del carbono es 4





MÉTODO DEL ION – ELECTRÓN



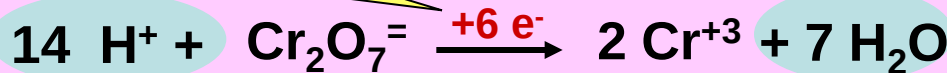
Cr → Se reduce ($\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$)

Fe → se oxida ($\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$)

Para hacer el ajuste, tomamos las especies iónicas que contienen a los átomos que cambian de número de oxidación:

Anotamos electrones intercambiados

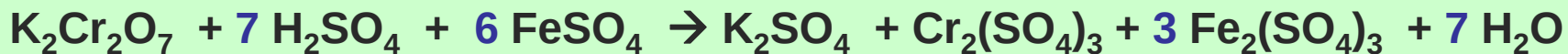
1 X



Ajustamos
hidrógenos
y oxígenos

Ajustamos
electrones
intercambiados

6 X





OXIDANTES COMUNES

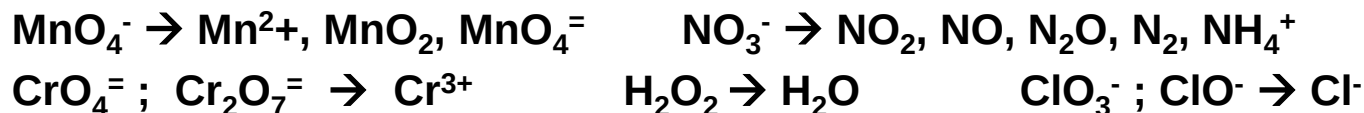
- No metales libres, que pasan a iones negativos:



- Cationes, generalmente de metales más o menos nobles:



- Compuestos o iones con algún elemento de alto n°ox:



REDUCTORES COMUNES

- Los metales más activos, que se oxidan a iones metálicos:



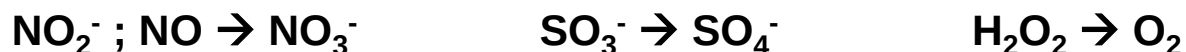
- Cationes metálicos de baja carga, que aumentan de carga:



- Algunos no metales como carbono y azufre, combinándose con oxidantes energéticos



- Compuestos con algún elemento con bajo número de oxidación:



2. Sistemas electroquímicos

La electroquímica es la rama de la Química que se ocupa de la relación entre la Electricidad y las reacciones Químicas.



NACIMIENTO → Como rama científica, nace en el s. XVIII (Galvani y Volta).

Avance más importante: **Faraday** en 1830 relaciona la cantidad de electricidad que circula por el cable con la cantidad de materia que reacciona.

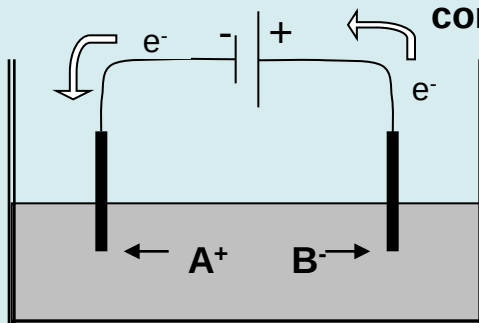
Michael
Faraday



Pila de Volta

Supongamos especie iónica disociada: $AB \xrightarrow{H_2O} A^+ + B^-$

Colocamos dos electrodos inertes (Pt) unidos a un generador de corriente → Hay paso de corriente debido a:



- en el cable → movimiento de los electrones
- en la disolución → migración de los iones por fuerzas electrostáticas

• en superficie de electrodos → reacciones químicas

$$\begin{cases} B^- \rightarrow B^0 + e^- \\ A^+ + e^- \rightarrow A^0 \end{cases}$$



NOMENCLATURA

ELECTROLITO → Sustancia conductora de la corriente eléctrica en disolución (por estar disociada en iones).

ELECTRODO → Conductores, normalmente metálicos, puestos en contacto con la disolución de electrolito.

CUBA ELECTROQUÍMICA → Recipiente que contiene a la disolución y a los electrodos.

PILA, CÉLULA O CELDA ELECTROQUÍMICA → Conjunto de electrodos cable, disolución y cuba.

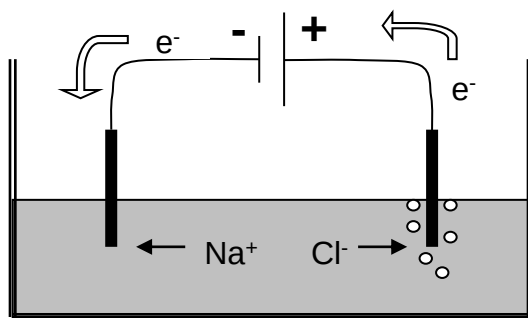
ÁNODO → electrodo donde se produce la reacción de oxidación.

CÁTODO → electrodo donde se produce la reducción.

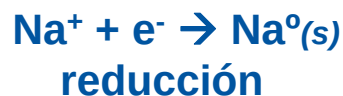


EJEMPLO DE SISTEMA ELECTROQUÍMICO

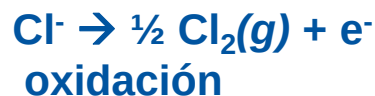
Electrolito → NaCl fundido: se separa en iones Na^+ y Cl^-



Cuando se cierra el circuito y se deja cierto tiempo, se deposita Na(s) en un electrodo y se desprende $\text{Cl}_2(\text{g})$ en el otro.



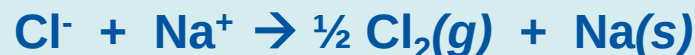
CÁTODO



ÁNODO

REACCIÓN GLOBAL:

Suma de las semirreacciones:



CÉLULAS GALVÁNICAS Y ELECTROLÍTICAS

➤ CÉLULA ELECTROLÍTICA: La corriente generada externamente provoca una reacción química no espontánea ($\Delta G > 0$) (ejemplo anterior).

➤ CÉLULA GALVÁNICA o VOLTAICA: Una reacción química espontánea ($\Delta G < 0$) provoca corriente eléctrica (produce trabajo eléctrico).

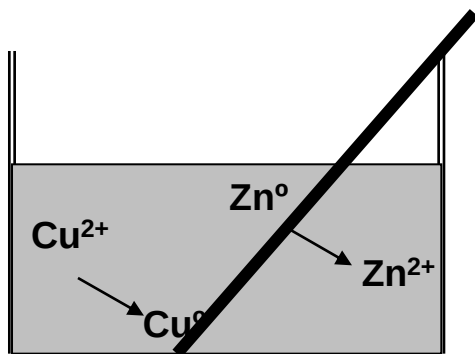


DISPOSITIVO PARA EL APROVECHAMIENTO DEL TRABAJO ELÉCTRICO EN CÉLULAS GALVÁNICAS

Reacción espontánea: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$

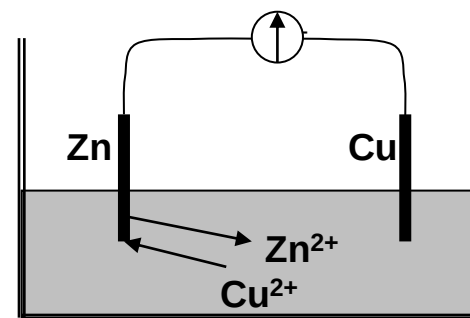
$$\Delta G^0 = -886 \text{ Kcal/mol}$$

a) Introducimos barra de Zn en disolución de CuSO_4



El intercambio electrónico se realiza en la superficie metálica. No se produce W de desplazamiento de electrones.

b) Introducimos barra de Zn y Cu unidas por un conductor



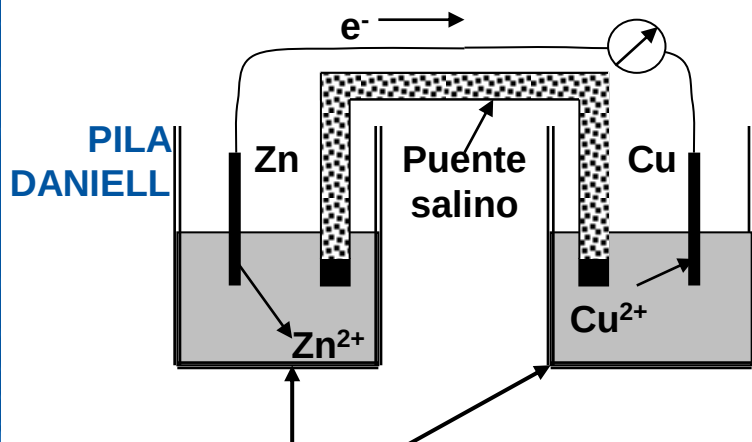
El intercambio electrónico se produce directamente en la superficie del electrodo de Zn.



DISPOSITIVO PARA EL APROVECHAMIENTO DEL TRABAJO ELÉCTRICO EN CÉLULAS GALVÁNICAS

Reacción espontánea: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$

c) Separamos los electrodos en compartimentos diferentes (para producir movimiento de electrones, los reactivos no pueden estar en contacto directo).



Semiceldas → electrodo +
disolución de su ion.

PUENTE SALINO

- Para cerrar el circuito.
- Relleno de disolución saturada de KCl, con tapones porosos en los extremos.
- Alta conductividad de K^+ y Cl^- .
- K^+ migra hacia semicelda de Cu.
- Cl^- migra hacia semicelda de Zn.
- Evita contacto entre Zn y Cu^{2+} .



PILA DE DANIELL

Consta de dos semiceldas:

- Una con un electrodo de Cu en una disolución de CuSO_4 .
- Otra con un electrodo de Zn en una disolución de ZnSO_4 .

El puente salino se puede sustituir por un tabique poroso, que permita la migración de los iones para asegurar electroneutralidad en las dos semiceldas.

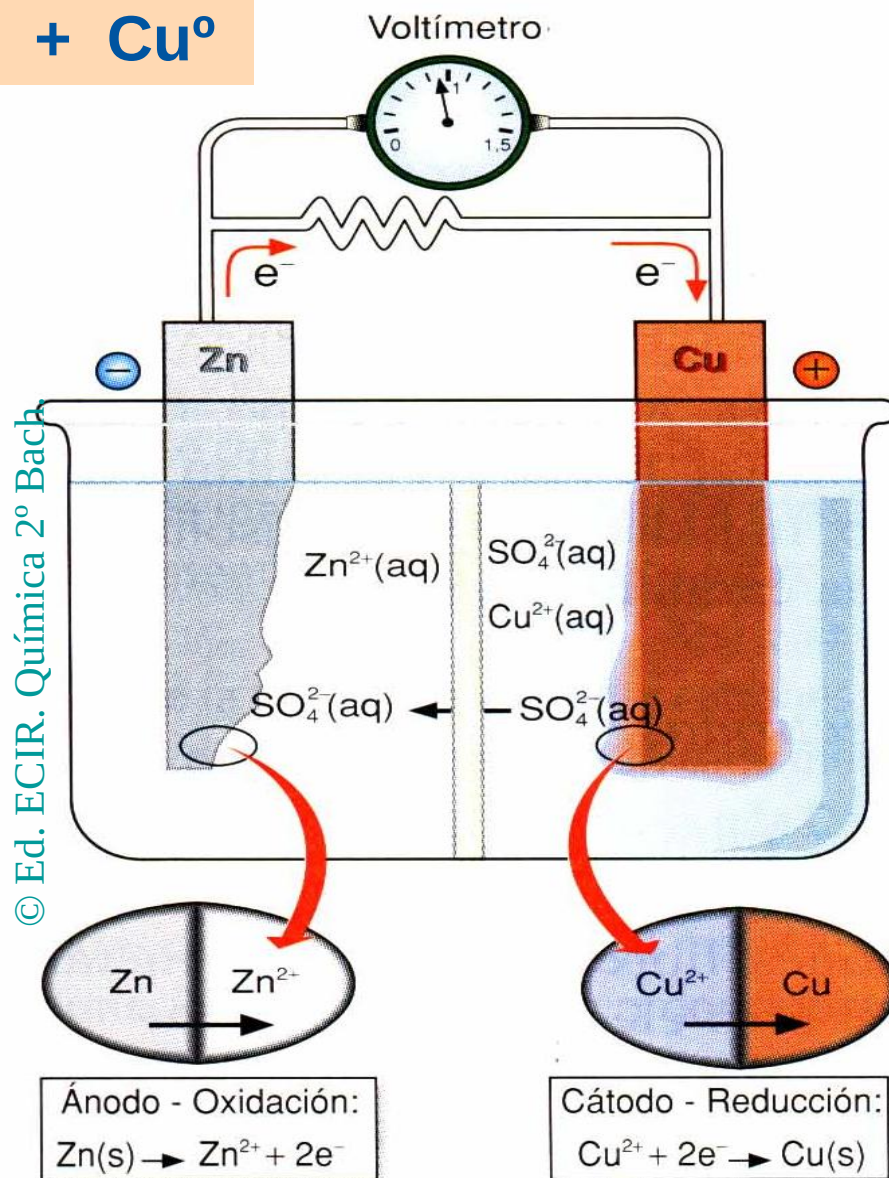




DIAGRAMA DE LA PILA

La pila de Daniell se representaría así:



- Oxidación a la izquierda.
- Reducción a la derecha.
- Barra vertical para cambio de fase.
- Comas para distintas especies en la misma fase.
- Doble barra para puente salino o tabique poroso.
- El diagrama empieza y termina con los electrodos (los metales por los que llegan y salen los electrones, participan o no en la reacción).



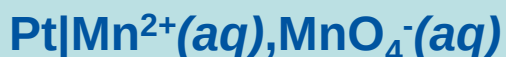
TIPOS DE ELECTRODOS

➤ De metal / ion del metal:

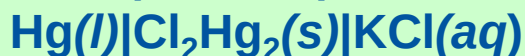


➤ Redox:

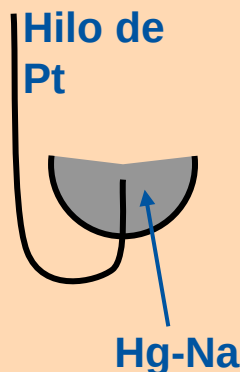
Electrodo inerte (Pt) en contacto con disolución que contiene a las especies oxidante y reductora:



➤ De metal / sal insoluble:



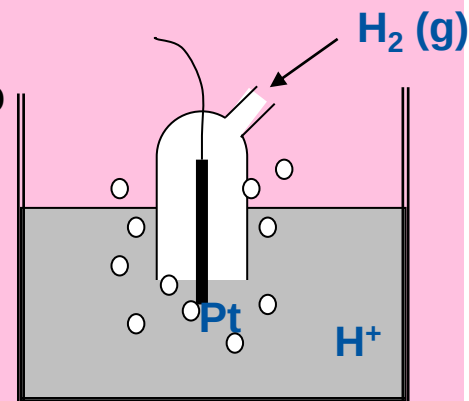
➤ De amalgama:



Una amalgama del metal en Hg en contacto con disolución del ion. (Útil para metales como Na, que reaccionan violentamente con el agua.)

➤ De gases:

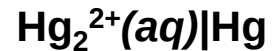
Electrodo de platino en contacto con un gas y su ion:





TIPOS DE ELECTRODOS

(Se han representado los electrodos en la notación en la que aparecerían en el diagrama de la pila si actuaran como ánodos. Si actuaran como cátodos, tendríamos:)



ELECTRODOS REVERSIBLES

Si hacemos que los electrones circulen en sentido opuesto al que lo hacen, en los electrodos reversibles ocurrirá la reacción contraria.

→ Electrodo de Zn:

- Reversible en medio alcalino.
- No reversible en medio ácido (antes de reducirse $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$ se produce la reducción de los protones: $2 \text{H}^{+} \rightarrow \text{H}_2$)

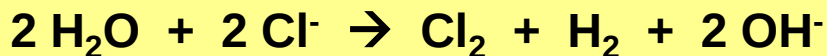
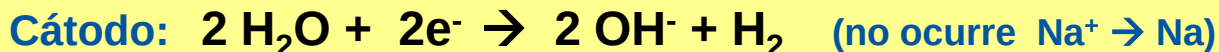
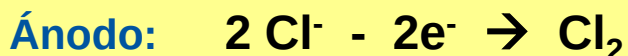


REACCIONES ELECTROLÍTICAS DEL AGUA

Cuando se realiza una electrolisis en medio acuoso, puede ocurrir que las moléculas de agua reaccionen con más facilidad que el electrolito:

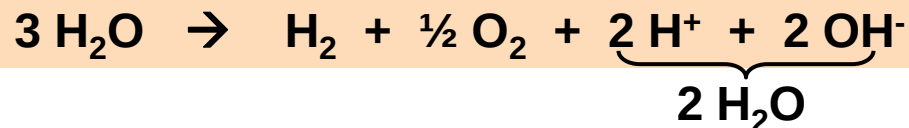
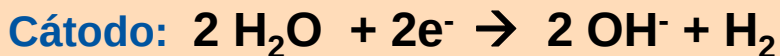
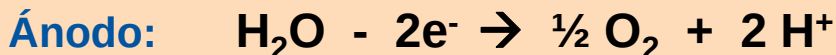
- Reacción de oxidación: $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+$
- Reacción de reducción: $2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

NaCl en disolución acuosa:

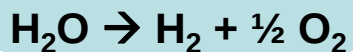


(se forma H_2 , Cl_2 y disolución de NaOH)

Na_2SO_4 en disolución acuosa:



Electrolisis del agua





Unidades para la carga eléctrica

-Culombio

-Faraday → carga de 1 mol de electrones:

$$1F = N_{\text{Avog.}} \times \text{carga}_{e^-} = 6,023 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19}$$

$$1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ Cul}$$

LEYES DE FARADAY DE LA ELECTROLISIS

1) La cantidad de sustancia que experimenta oxidación o reducción en cada electrodo durante la electrolisis es proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa la celda.

2) Las cantidades de sustancias diferentes que experimentan oxidación o reducción por la misma cantidad de electricidad son proporcionales a sus pesos equivalentes químicos.

Un Faraday (= 1 mol de electrones) produce la oxidación o reducción de un equivalente de sustancia (o equivalente-gramo).

$$P_{eq} = \frac{PM}{N^{\circ} \text{ electrones}} = \frac{PM}{\text{valencia}}$$

$$N^{\circ} \text{equiv} = \frac{gr}{P_{eq}} = N^{\circ} \text{ moles} * \text{valencia}$$



ECUACIÓN DE FARADAY DE LA ELECTROLISIS

Con un mol de electrones se puede de reducir 1 mol de metal monovalente o $\frac{1}{2}$ mol de metal divalente, es decir, un equivalente del metal ($M_{at}/\text{valencia}$).

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ equivalente} & \text{precisa} & 96500 \text{ C} \\ n_{eq} \text{ (m (g)/} M_{eq} \text{)} & \text{precisarán} & Q \end{array}$$

De la proporción anterior se deduce:

$$n_{eq} = \frac{m}{M_{eq}} = \frac{Q}{96500 \text{ C/eq}}$$

De donde, sustituyendo Q por $I \cdot t$ (más fáciles de medir) y despejando “m” se obtiene:

$$m(g) = \frac{M_{eq} \times I \times t}{96500} = \frac{M_{at} \times I \times t}{n^{\circ} e^{-} \times 96500}$$



SERIE ELECTROQUÍMICA

F.e.m. de una pila $\rightarrow \Delta V$ entre cátodo y ánodo $\rightarrow$ da idea de la tendencia a producirse la reacción.

Células galvánicas

Reacción química espontánea

Se toma f.e.m. con signo +

Células electrolíticas

Reacción química no espontánea

Se toma f.e.m. con signo -

➤ Conviene disponer de potenciales para cada semirreacción, y combinándolos obtendríamos la f.e.m. de la pila

Problema

Sólo podemos medir ΔV , no V absolutos.

Convenio

Se escoge un electrodo de referencia y se le asigna el potencial cero $\rightarrow$ Electrodo normal de hidrógeno

Diagrama del ENH:

- Como ánodo: $\text{Pt} \mid \text{H}_2(g, 1 \text{ atm}) \mid \text{H}^+(1 \text{ M}) \parallel$
- Como cátodo: $\parallel \text{H}^+(1 \text{ M}) \mid \text{H}_2(g, 1 \text{ atm}) \mid \text{Pt}$

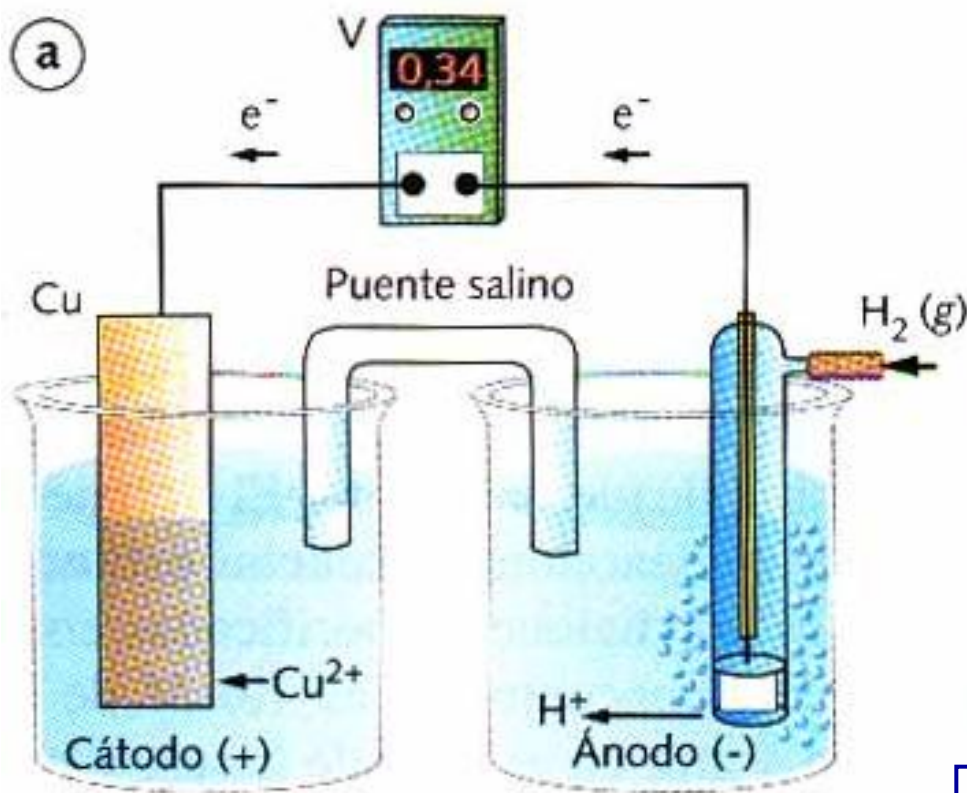


Electrodo normal de hidrógeno



SERIE ELECTROQUÍMICA

→ Midiendo ΔV entre el ENH con otro electrodo, se obtiene el potencial de reducción de todos los pares redox.

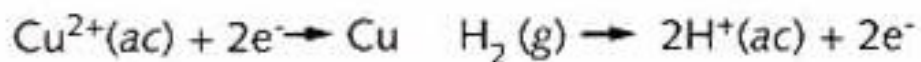


Cu se reduce



$$\Delta V = \varepsilon_{red} (Cu^{2+}/Cu)$$

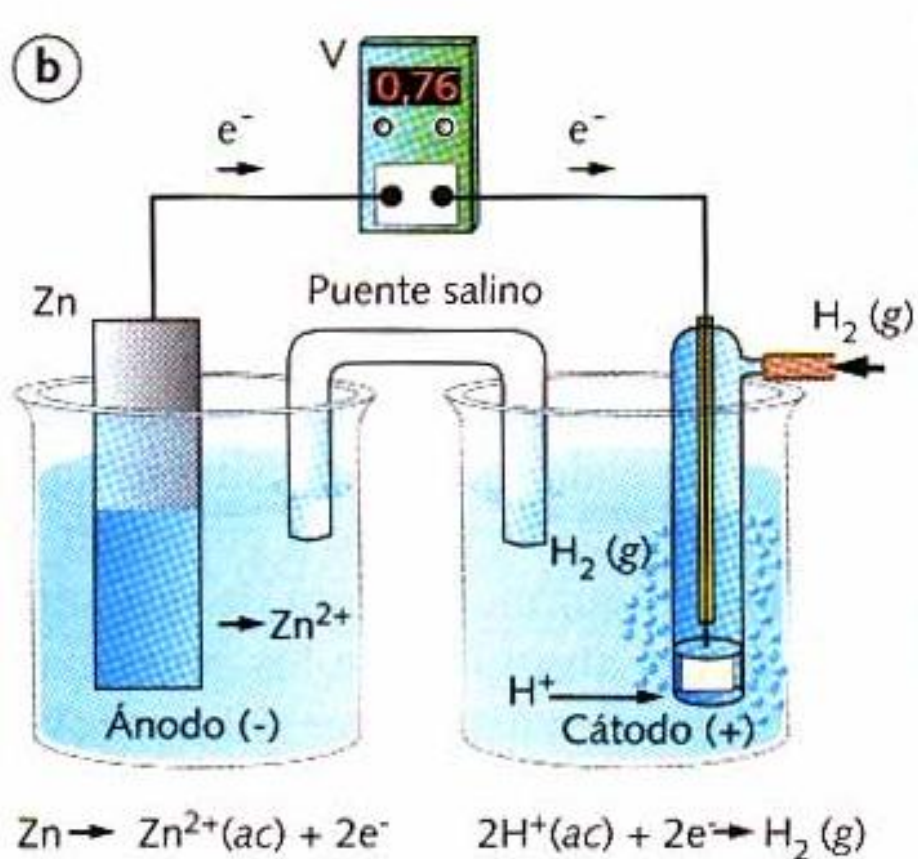
$$\varepsilon_{red} (Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$$





SERIE ELECTROQUÍMICA

→ Midiendo ΔV entre el ENH con otro electrodo, se obtiene el potencial de reducción de todos los pares redox.



Zn se oxida



$$\Delta V = \varepsilon_{ox}(Zn) = 0,76 \text{ V}$$

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



SERIE ELECTROQUÍMICA

Se tabulan los potenciales de reducción de todas las semirreacciones, en orden creciente.

➤ Parte alta de la tabla

- potenciales de reducción muy negativos
- gran tendencia a oxidarse
- reductores fuertes (alcalinos y alcalinotérreos).

➤ Parte baja de la tabla

- gran tendencia a reducirse
- oxidantes fuertes (halógenos y metales nobles).

Sistema	Semirreacción	E° (V)
Li ⁺ / Li	Li ⁺ + 1 e ⁻ → Li	-3,04
K ⁺ / K	K ⁺ + 1 e ⁻ → K	-2,92
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2 e ⁻ → Ca	-2,87
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + 1 e ⁻ → Na	-2,71
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2 e ⁻ → Mg	-2,37
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3 e ⁻ → Al	-1,66
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2 e ⁻ → Mn	-1,18
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ → Zn	-0,76
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3 e ⁻ → Cr	-0,74
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ → Fe	-0,41
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ → Cd	-0,40
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻ → Ni	-0,25
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2 e ⁻ → Sn	-0,14
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ → Pb	-0,13
H ⁺ / H ₂	2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂	0,00
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ → Cu	0,34
I ₂ / I ⁻	I ₂ + 2 e ⁻ → 2 I ⁻	0,53
MnO ₄ ⁻ / MnO ₂	MnO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O + 3 e ⁻ → MnO ₂ + 4 OH ⁻	0,53
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2 e ⁻ → 2 Hg	0,79
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + 1 e ⁻ → Ag	0,80
Br ₂ / Br ⁻	Br ₂ + 2 e ⁻ → 2 Br ⁻	1,07
Cl ₂ / Cl ⁻	Cl ₂ + 2 e ⁻ → 2 Cl ⁻	1,36
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3 e ⁻ → Au	1,500
MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺ + 5 e ⁻ → Mn ²⁺ + 2 H ₂ O	1,51



Cálculo de la f.e.m. de una pila

Ejemplo Una pila consta de un electrodo de Mg introducido en una disolución 1 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y un electrodo de Ag en una disolución 1 M de AgNO_3 . ¿Qué electrodo actuará de cátodo y de ánodo y cuál será el voltaje de la pila correspondiente?

¿Qué especie se reduce?

La que tenga mayor potencial de reducción. En este caso la Ag (+0,80 V) frente a los -2,37 V del Mg.

Red. (cátodo): $(\text{Ag}^+(\text{aq}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})) \times 2$ $\epsilon_{\text{red}} = 0,8 \text{ V}$

Oxid. (ánodo): $\text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ $\epsilon_{\text{ox}} = -\epsilon_{\text{red}} = +2,37 \text{ V}$



$$\Delta V_{\text{pila}} = \epsilon^{\circ}_{\text{catodo}} - \epsilon^{\circ}_{\text{ánodo}} = +0,80 \text{ V} - (-2,37 \text{ V})$$

$$\Delta V_{\text{pila}} = 3,17 \text{ V}$$

→ **MUY IMPORTANTE:** Aunque multiplicamos la semirreacción de la plata por 2, su potencial no se multiplica.



Serie electroquímica → contiene los potenciales “estándar” de electrodo ε^0 :

- Los gases están a 1 atm de presión.
- Las disoluciones son 1 M.

RELACIÓN ENTRE EL POTENCIAL DE ELECTRODO Y ΔG . ECUACIÓN DE NERNST

Trabajo eléctrico → Carga transferida x Diferencia de potencial

$$W_{el} = Q \cdot \varepsilon = n \cdot F \cdot \varepsilon$$

ΔG está relacionado con el trabajo máximo extraíble de un proceso espontáneo:

$$W_{max} = n \cdot F \cdot \varepsilon = - \Delta G$$

Análogamente, en condiciones estándar → $\Delta G^0 = - n \cdot F \cdot \varepsilon^0$

Recordemos cómo varía ΔG de una reacción en función de la presión de reactivos y productos:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$



RELACIÓN ENTRE EL POTENCIAL DE ELECTRODO Y ΔG . ECUACIÓN DE NERNST

Recordemos cómo varía ΔG de una reacción en función de la presión de reactivos y productos:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

No es K_p , sólo es el cociente entre presiones de productos y reactivos.

En el caso de disoluciones, en lugar de P_A se pone $[A]$

Sustituyendo:

$$\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot e^{\circ}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot e$$

Dividiendo por $-n \cdot F$

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \varepsilon^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot 2,303} \log \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \varepsilon^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

ECUACIÓN de NERNST

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

Q



ECUACIÓN de NERNST

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

Potencial estándar:
Gases a 1 atm y
disoluciones 1 Molar.

No es la constante de equilibrio. Incluye:
-para gases: P(en atm)
-para disoluciones: concentración molar
-No aparecen los líquidos y sólidos puros

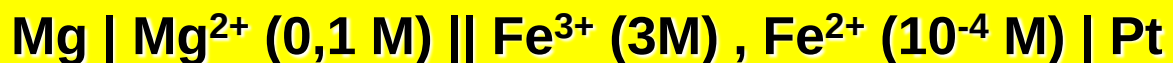
Número de electrones transferidos

$$\text{Reacción en equilibrio} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = 0 \\ Q \rightarrow K_{\text{eq.}} \end{array} \right\} \Rightarrow \varepsilon^{\circ} = \frac{0,059}{n} \log K$$



Ecuación de Nernst

Ejemplo: Calcular el potencial de la pila:



Reducción: $(\text{Fe}^{3+}(3\text{M}) + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (10^{-4} \text{ M})) \times 2$ $\epsilon_{\text{red}} = 0,77 \text{ V}$

Oxidación: $\text{Mg(s)} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}(0,1 \text{ M})$ $\epsilon_{\text{ox}} = - \epsilon_{\text{red}} = +2,37 \text{ V}$



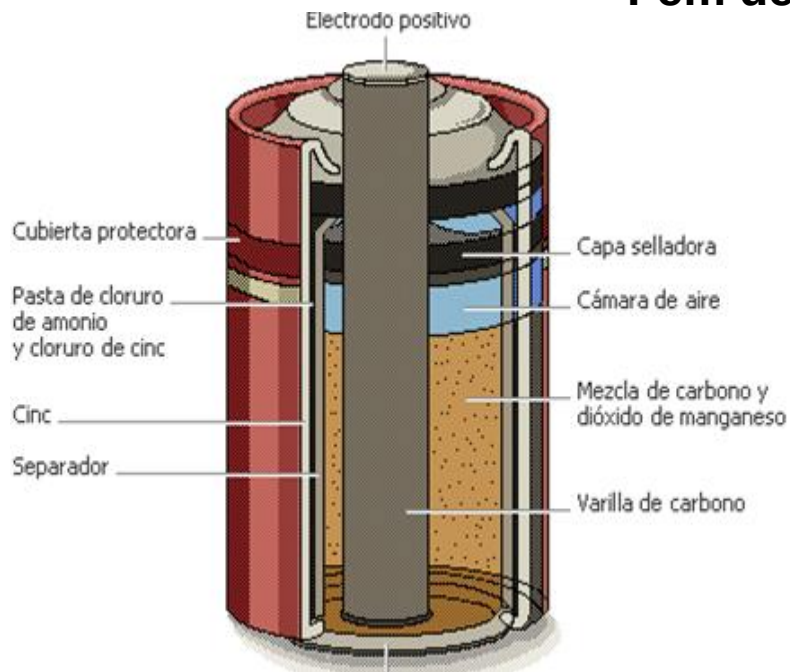
$$\epsilon^{\circ} = \epsilon^{\circ}_{\text{catodo}} - \epsilon^{\circ}_{\text{ánodo}} = +0,77 \text{ V} - (-2,37 \text{ V}) = 3,14 \text{ V}$$

$$\epsilon = \epsilon^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log Q = 3,14 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[10^{-4}]^2 [0,1]}{[3]^2} = 2,85 \text{ V}$$

$$\epsilon = 2,85 \text{ V}$$

3. Celdas galvánicas comerciales

Pila seca



Pila Leclanché (1868). Es la de más consumo.

Fem de 1,5 V

En la parte central hay un electrodo de grafito (cátodo) a través del cual se transmiten los electrones que provocan la reducción del MnO_2 , que se encuentra formando una pasta con carbón en polvo en contacto con la barra de grafito. La cubierta exterior es de Zn y hace de ánodo. Entre ambos electrodos hay una pasta húmeda formada por el electrolito (NH_4Cl) que también interviene en el proceso redox

Polo (-): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$

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

Combinación de 2 o 3 pilas en serie = pila de petaca (fem de 3 V o 4,5 V)

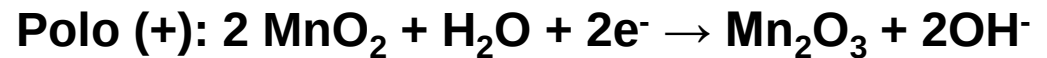
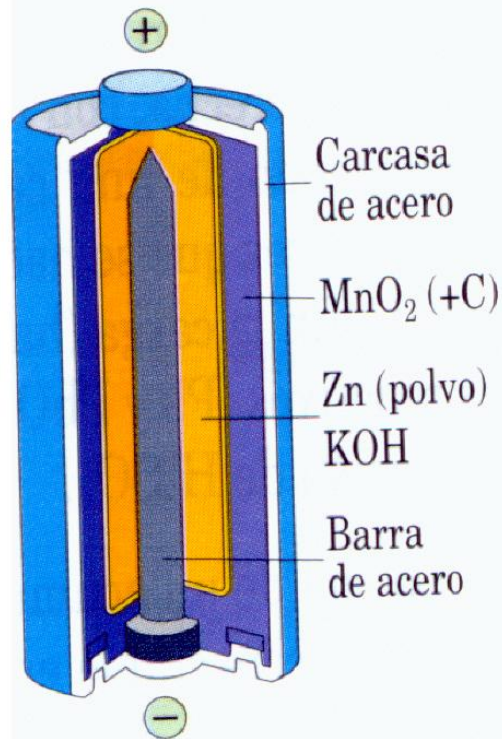


Pila alcalina

Es una versión mejorada de la pila seca

El electrolito se ha reemplazado por KOH o NaOH

El recipiente es de acero y la distribución de los componentes es la inversa



Fem de 1,5 V

Duración mayor (calculadoras, cámaras fotográficas....)
y su coste es mayor



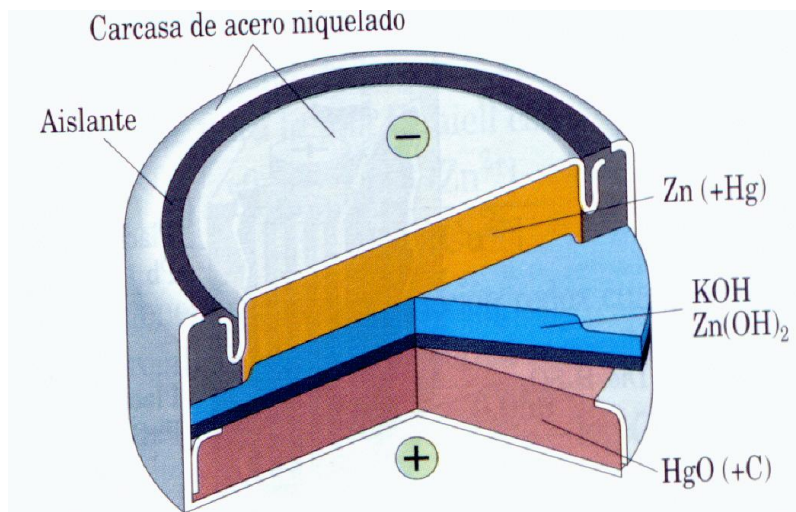


Pila de mercurio

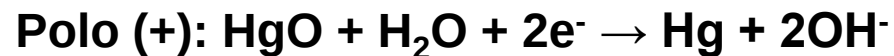
Pila de botón (ánodo una placa de Zn, cátodo óxido de mercurio)

Fem de 1,35 V

Son de larga duración, muy contaminantes



En esta pila el polo (-) es una amalgama de cinc y el polo (+) es de acero en contacto con una pasta de HgO, KOH y Zn(OH)₂





Pilas recargables

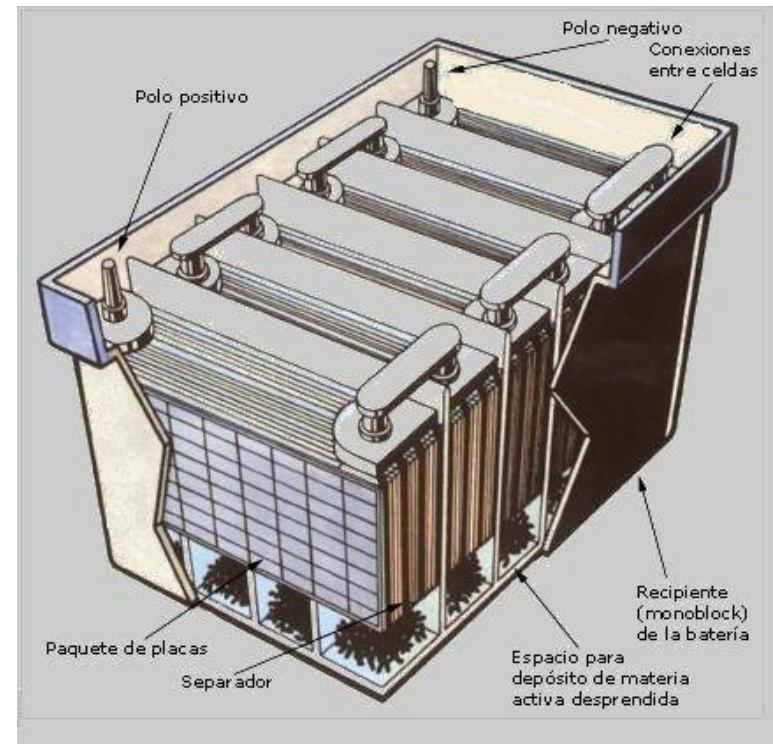
Pilas secundarias, ya que el proceso de transformación de energía química en energía eléctrica es reversible.

Una pila secundaria puede recargarse y utilizarse de nuevo.

- **Acumuladores de plomo**
- **Baterías de Ni-Cd**
- **Baterías de litio**

Acumulador de plomo

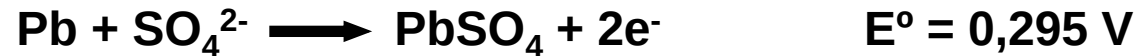
- Un ánodo formado por una serie de placas de plomo.
- Un cátodo constituido por una serie de placas de plomo recubiertas de PbO_2 .
- Un líquido electrolítico que es una disolución de ácido sulfúrico donde se hayan sumergidos los electrodos.





Las reacciones que se producen en el acumulador de plomo son:

Oxidación (ánodo):



Reducción (cátodo):



Reacción Global:



Las reacciones son todas reversibles.

De izquierda a derecha son de descarga y en ellas se producen consumo de ácido sulfúrico y formación de PbSO_4 . Por este motivo disminuye la densidad del ácido sulfúrico y, por tanto, midiendo ésta se puede saber si el acumulador está cargado o no lo está.

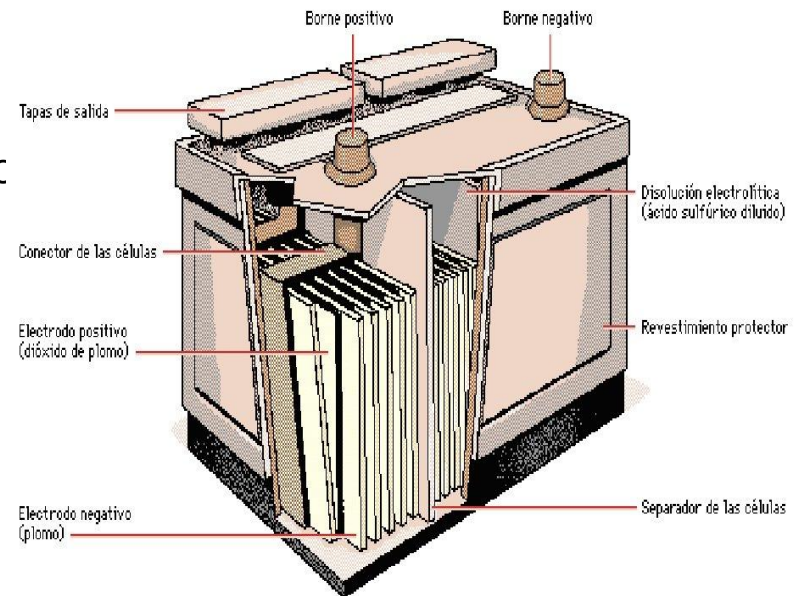
Para cargar el acumulador se aplica a los electrodos una diferencia de potencial superior a la descarga, regenerándose los electrodos y el ácido sulfúrico, volviendo a ser útil.

La fem de un acumulador es de 2 V, suelen conectarse en serie constituyendo una batería. La batería de los coches consta de 6 elementos, con lo que resulta una tensión de 12 V.



Químicamente estos **procesos de carga y descarga** podrían ser eternos si no se produjeran algunos efectos co-laterales que van reduciendo la capacidad de réplica de la carga y por tal motivo un acumulador de plomo tiene una vida limitada aunque larga (unos 1600 ciclos de carga en buenas condiciones de explotación).

Entre esos efectos colaterales está el desprendimiento y sedimentación de los materiales activos de las placas, que van a parar al fondo del recipiente y dejan de participar en la **reacción química**.



© Microsoft Corporation. Reservados todos los derechos.

Las **baterías de Ni-Cd** pierden paulatinamente su capacidad de recarga, están siendo sustituidas por baterías de Ni-MH (hidruro metálico) que no tienen este efecto y carecen de Cd, son menos contaminantes.

Las **baterías de litio** no contienen metales pesados (menos contaminantes). No tienen agua en su composición, operan a temperaturas muy bajas, son duraderas y proporcionan entre 3 V y 3,5 V.

El teléfono móvil, la cámara de video, el ordenador portátil funcionan con baterías cuyos acumuladores son de níquel-cadmio o de litio.