

TEMA 9

ELECTROQUÍMICA. LA CORROSIÓN DE LOS METALES



1

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

Contenidos:

1. Reacciones de oxidación-reducción.
2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda.
3. Ecuación de Nerst. Potencial de una pila
4. Corrosión.
5. Electrólisis. Ley de Faraday

2

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

Bibliografía:

Libros de Teoría y Problemas

- Chang R. Química. McGraw Hill. México, 2010. (Cap. 19)
- Petrucci R. H., Harwood W.S. Química General. Prentice Hall. Madrid, 2003. (Capítulo 21)
- Reboiras M.D. Química. La Ciencia Básica. Thomson. Madrid, 2005.

Libros de Probemas Resueltos

- Fernández M.R., Fidalgo J.A. 1000 Problemas de Química General. Everest. León, 1996.
- Reboiras M.D. Problemas Resueltos de Química. La Ciencia Básica. Thomson. Madrid, 2007.

3

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

Webs de Interés

1- Chang 8^a edición:

http://highered.mcgraw-hill.com/sites/0072512644/student_view0/

2- Química. La ciencia central. 7^a edición:

http://cwx.prenhall.com/bookbind/pubbooks/blb_la/

3-Celda galvánica:

<http://www.youtube.com/watch?v=A0VUsoeT9aM&feature=related>

4-Pila de hidrógeno:

<http://www.youtube.com/watch?v=qTlirPZVEEE>

5-Fabricación de pilas alcalinas:

<http://www.youtube.com/watch?v= TOqSTOnQKU>

4

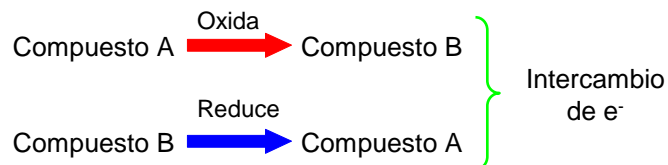
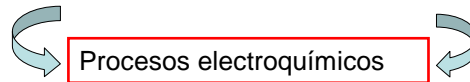
OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

0. Introducción

Reacciones redox en la naturaleza



¿Qué tiene que ver la aparición de óxido con la generación de electricidad?

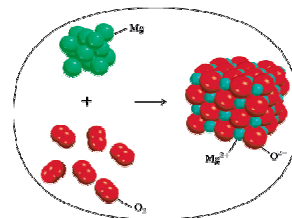
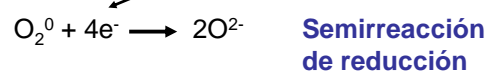
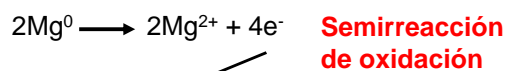
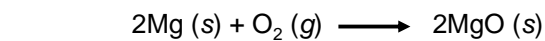
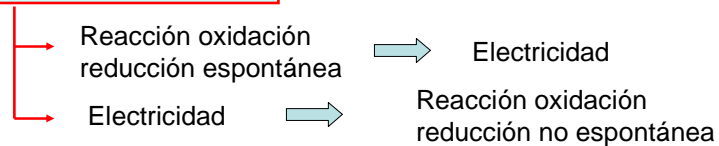


5

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

1. Reacciones de oxidación-reducción

Proceso electroquímico

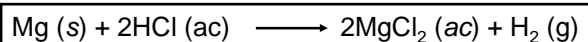


La electroquímica es la rama de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química

6

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

1. Reacciones de oxidación-reducción



- ✓ Pérdida de electrones (e^-)
- ✓ El Mg se oxida: pierde e^- (aumenta **estado de oxidación**)
- ✓ El Mg es el reductor



- ✓ Ganancia de electrones (e^-)
- ✓ El H se reduce: gana e^- (disminuye **estado de oxidación**)
- ✓ El H^+ es el oxidante

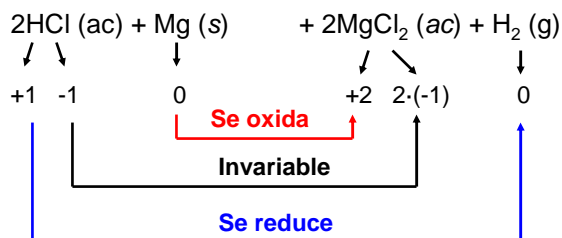
7

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

1. Reacciones de oxidación-reducción

Estado de oxidación

La carga aparente con la que dicho elemento está funcionando en un compuesto



Conocer el estado de oxidación en una reacción Redox permite:

- 1-Identificar qué especie se reduce
- 2-Identificar qué especie se oxida
- 3-Ajustar la reacción

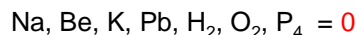
8

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

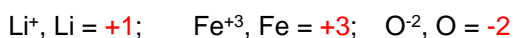
1. Reacciones de oxidación-reducción

¿Cómo saber el estado de oxidación de un elemento?

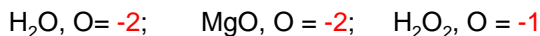
1-Los elementos libres (no combinados con ningún otro elemento) tienen un estado de oxidación **0**



2-El estado de oxidación de los iones monoatómicos es igual al de la carga del ión:



3-El estado de oxidación del oxígeno combinado normalmente es **-2** excepto en el agua oxigenada que es **-1**



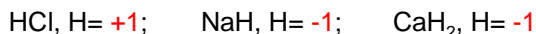
9

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

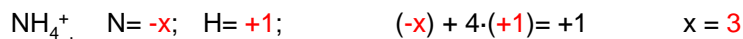
1. Reacciones de oxidación-reducción

¿Cómo saber el estado de oxidación de un elemento?

4-El estado de oxidación del hidrógeno es **+1** excepto cuando está enlazado a metales que entonces es **-1**



5-En una molécula neutra, la suma de los números de oxidación de todos los átomos debe de ser **0**. En un ion poliatómico, la suma de los números de oxidación de todos los elementos debe ser igual a la carga neta del ión.



10

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

1. Reacciones de oxidación-reducción

1 1A H +1 -1																	18 8A He
3 Li +1	4 2A Be +2											5 3A B +3	6 4A C +4 -4	7 5A N +5 +3 +2 +1 -3	8 6A O -2 -1 -1	9 7A F -1	10 Ne
11 Na +1	12 Mg +2	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A Al +3	14 4A Si +4 -4	15 5A P +5 +3 -3	16 6A S +6 +4 +2 -2	17 7A Cl +7 +6 +5 +4 +3 +1 -1	18 Ar
19 K +1	20 Ca +2	21 3B Sc +3	22 4B Ti +4	23 5B V +5	24 6B Cr +6	25 7B Mn +7	26 8 Fe +2	27 9 Co +3	28 10 Ni +2	29 11B Cu +2	30 12B Zn +2	31 3A Ga +3	32 4A Ge +4	33 5A As +5	34 6A Se +6	35 7A Br +5	36 Ne Kr +4
37 Rb +1	38 Sr +2	39 Y +3	40 Zr +4	41 Nb +5	42 Mo +6	43 Tc +7	44 Ru +8	45 Rh +4	46 Pd +2	47 Ag +1	48 Cd +2	49 In +3	50 Sn +4	51 Sb +5	52 Te +6	53 I +5	54 Xe +4
55 Cs +1	56 Ba +2	57 La +3	72 Hf +4	73 Ta +5	74 W +6	75 Re +7	76 Os +8	77 Ir +4	78 Pt +2	79 Au +1	80 Hg +2	81 Tl +3	82 Pb +4	83 Bi +5	84 Po +2	85 At -1	86 Rn

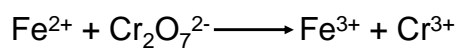
11

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

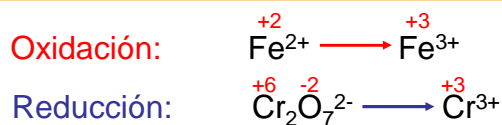
1. Reacciones de oxidación-reducción

Método del ión-electrón: en medio ácido

1- Escribimos la reacción global sin ajustar



2- Dividimos la reacción global en 2 semirreacciones de oxidación-reducción indicando el estado de oxidación de cada una de las especies



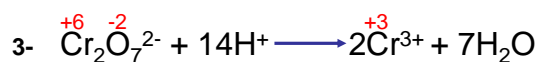
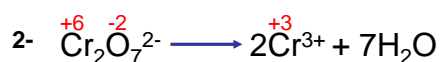
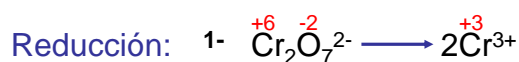
12

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

1. Reacciones de oxidación-reducción

Método del ión-electrón: en medio ácido

3- Cada semirreacción se ajusta de acuerdo al número y tipo de átomos. Para las reacciones que se llevan a cabo en medio ácido se agrega H₂O para ajustar los átomos de O, y H⁺ para ajustar los átomos de H.



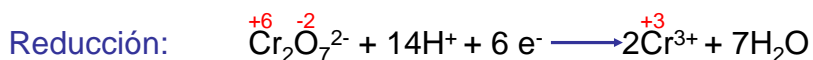
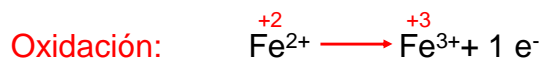
13

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

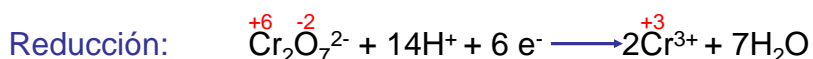
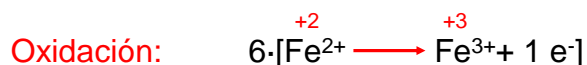
1. Reacciones de oxidación-reducción

Método del ión-electrón: en medio ácido

4- En cada semirreacción se ajusta de acuerdo al número de cargas.



5- El número de e⁻ que cede el compuesto que se oxida debe ser igual al número de e⁻ que coge el compuesto que se reduce



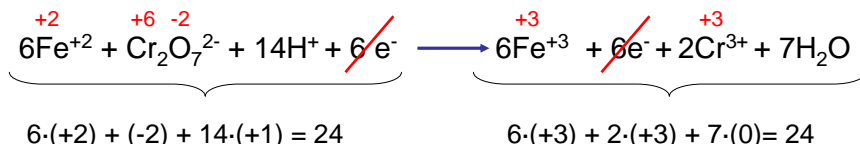
14

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

1. Reacciones de oxidación-reducción

Método del ión-electrón: en medio ácido

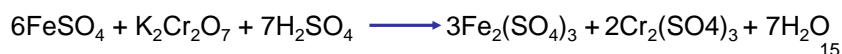
6- Se suman las 2 semirreacciones verificando que están ajustados el número y tipo de átomos y el número de cargas



Reacción Redox



Reacción Completa

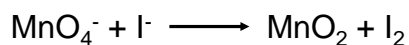


OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

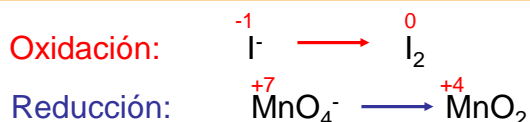
1. Reacciones de oxidación-reducción

Método del ión-electrón: en medio básico

1- Escribimos la reacción global sin ajustar



2- Dividimos la reacción global en 2 semirreacciones de oxidación-reducción indicando el estado de oxidación de cada una de las especies



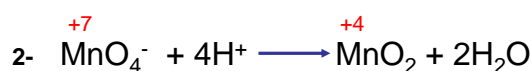
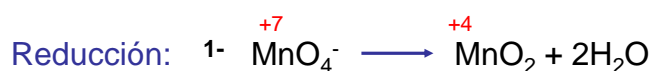
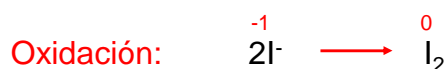
16

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

1. Reacciones de oxidación-reducción

Método del ión-electrón: en medio básico

3- Cada semirreacción se ajusta de acuerdo al número y tipo de átomos. Para las reacciones que se llevan a cabo en medio ácido se agrega H₂O para ajustar los átomos de O, y H⁺ para ajustar los átomos de H.



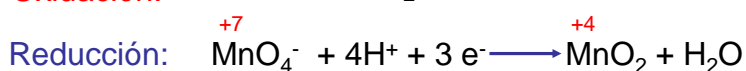
17

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

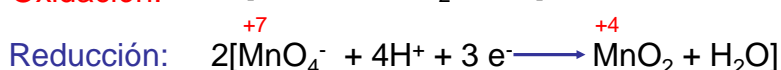
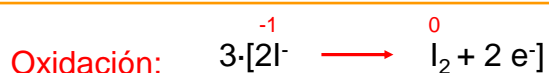
1. Reacciones de oxidación-reducción

Método del ión-electrón: en medio básico

4- En cada semirreacción se ajusta de acuerdo al número de cargas.



5- El número de e⁻ que cede el compuesto que se oxida debe ser igual al número de e⁻ que coge el compuesto que se reduce



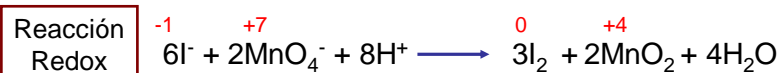
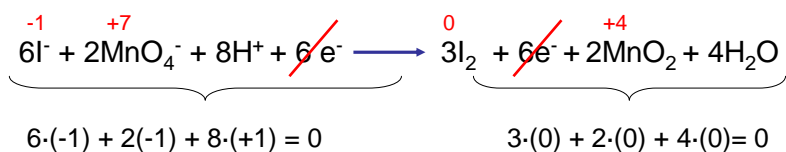
18

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

1. Reacciones de oxidación-reducción

Método del ión-electrón: en medio básico

6- Se suman las 2 semirreacciones verificando que están ajustados el número y tipo de átomos y el número de cargas



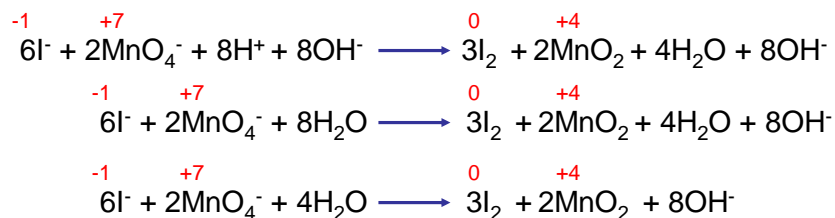
19

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

1. Reacciones de oxidación-reducción

Método del ión-electrón: en medio básico

7- Por cada ión H⁺ necesitamos agregar una cantidad de iones OH⁻ igual en ambos lados de la ecuación

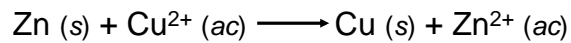


20

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda

Si sumergimos una pieza de zinc metálico en una disolución de CuSO_4 (Cu^{2+}), la pieza se oxida a iones Zn^{2+} y los iones Cu^{2+} se reducen



Pero qué pasaría si se separan físicamente el agente reductor (Zn) y el agente oxidante (Cu^{2+})?????

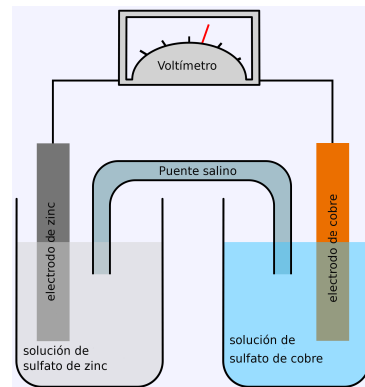
Celda galvánica o voltaica



Luigi Galvani



Alessandro Volta



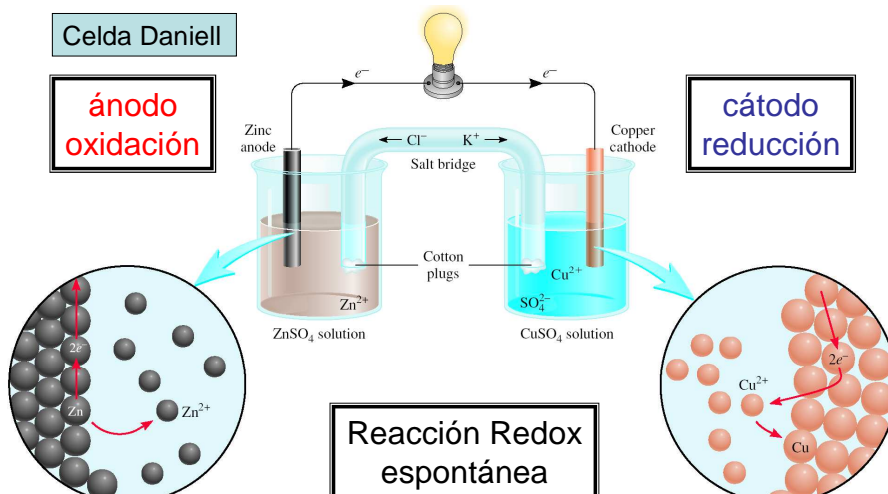
OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda

Celda Daniell

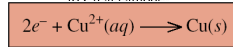
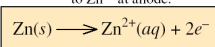
ánodo
oxidación

cátodo
reducción



Reacción Redox espontánea

Net reaction



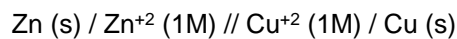
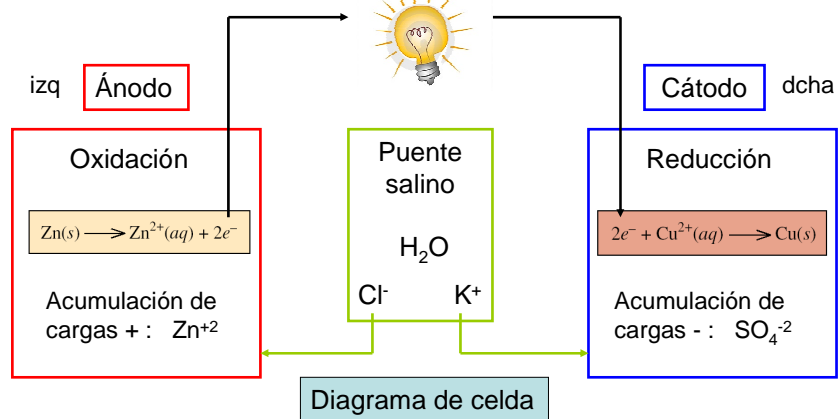
OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda

La diferencia de energía potencial entre los electrodos genera la corriente eléctrica

Voltaje de la celda

Fuerza electromotriz o *fem* (E)



23

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

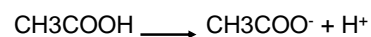
2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda

El puente salino contiene una disolución electrolítica



Es capaz de transportar la electricidad

La disociación de una sal produce iones + y -, cargas eléctricas capaces de transportar electricidad a través de la disolución



Electrolitos

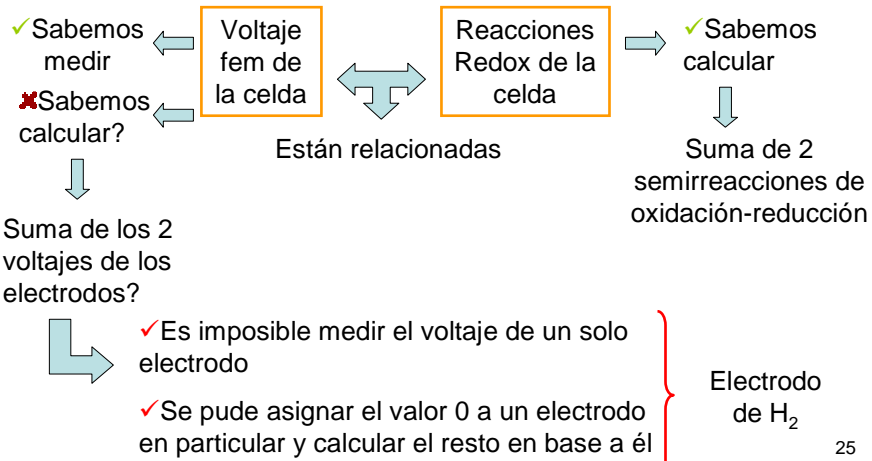
- ✓ Los metales transportan electricidad por transporte de e-
- ✓ Los electrolitos transportan electricidad con su masa (2^a especie)
- ✓ Mayor carga iónica del electrolito mayor transporte de electricidad
- ✓ Mayor peso del electrolito menor movilidad
- ✓ A mayor [electrolitos] mayor transporte de electricidad

24

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda

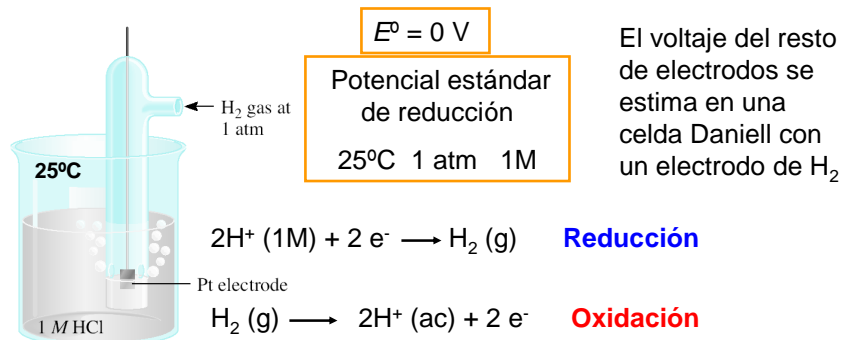
El voltaje o la *fem* de una celda de Daniell en el que la $[Cu^{+2}]$ y $[Zn^{+2}]$ es de 1,10 V a 25°C.



OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda

Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)



$$E_{\text{Celda}}^{\circ} = E_{\text{an}}^{\circ} + E_{\text{cat}}^{\circ}$$

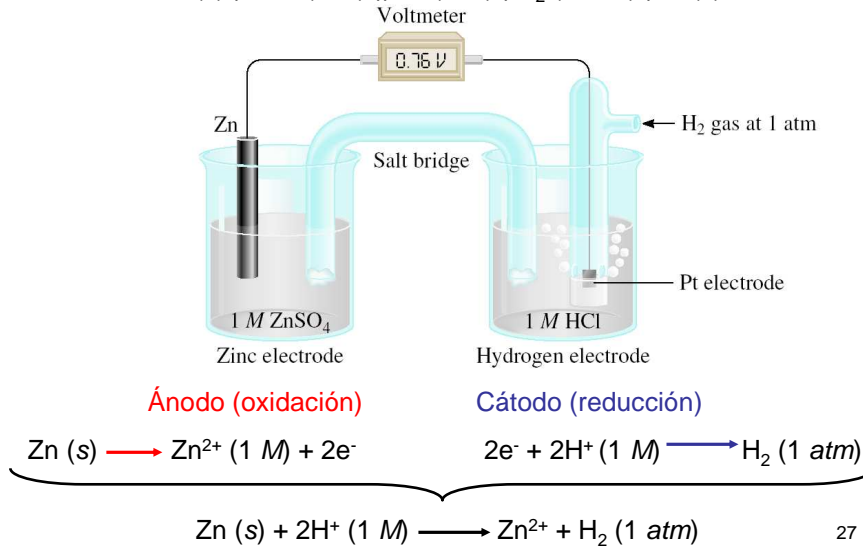
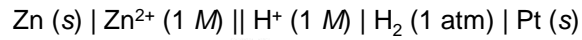
$$E_{\text{Celda}}^{\circ} = -E_{\text{an}}^{\circ} + E_{\text{cat}}^{\circ}$$

El ánodo se oxida, no se reduce, así que se cambia el signo

26

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

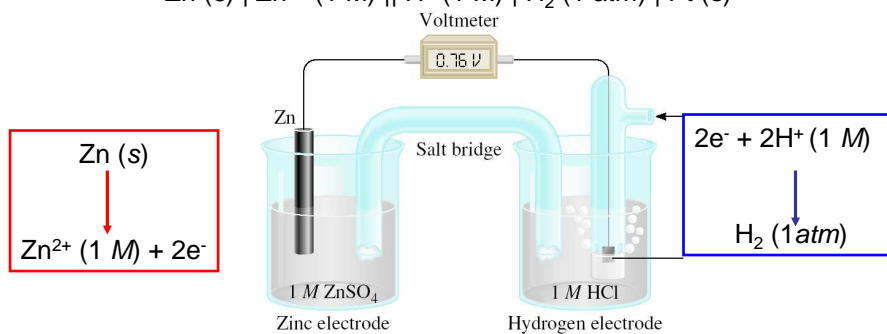
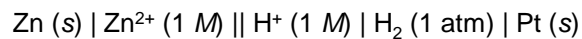
2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda



27

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda



$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = E^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = -E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

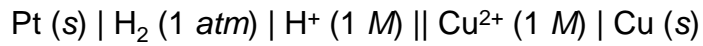
$$0,76 \text{ V} = -E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0$$

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

28

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda



$\text{H}_2 (1 \text{ atm}) \rightarrow 2\text{H}^+ (1 \text{ M}) + 2\text{e}^-$ $2\text{e}^- + \text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) \rightarrow \text{Cu (s)}$

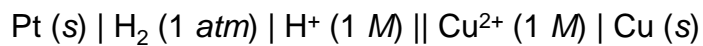
Ánodo (oxidación) **Cátodo (reducción)**

$$\text{H}_2 (1 \text{ atm}) + \text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) \rightarrow \text{Cu (s)} + 2\text{H}^+ (1 \text{ M})$$

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

29

2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda



$\text{H}_2 (1 \text{ atm}) \rightarrow 2\text{H}^+ (1 \text{ M}) + 2\text{e}^-$ $2\text{e}^- + \text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) \rightarrow \text{Cu (s)}$

Hydrogen electrode Copper electrode

$$E^\circ_{\text{Celda}} = E^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+) + E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$E^\circ_{\text{Celda}} = -E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

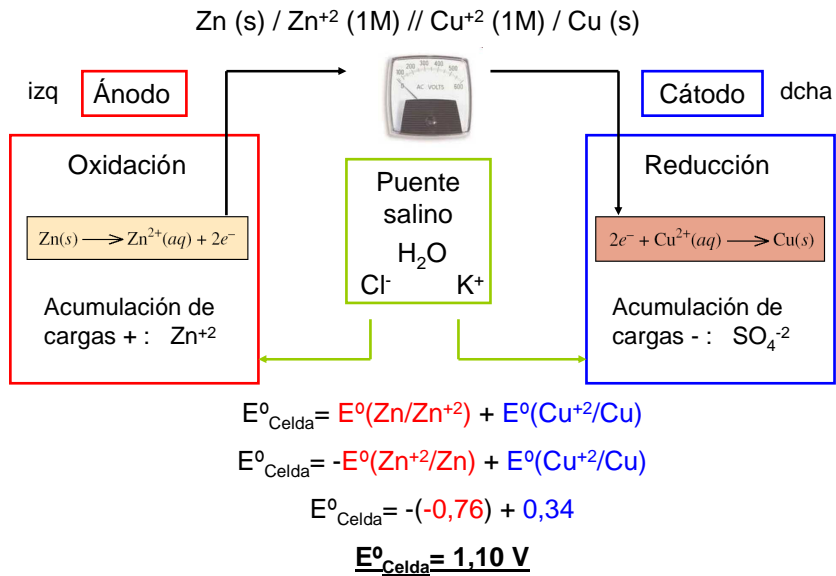
$$0,34 \text{ V} = -0 + E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$\underline{E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}}$$

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

30

2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda



OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

31

2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda

E 19.1 Standard Reduction Potentials at 25°C*

Half-Reaction	E°(V)
F ₂ (g) + 2e ⁻ → 2F ⁻ (aq)	+2.87
O ₃ (g) + 2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → O ₂ (g) + H ₂ O	+2.07
Co ³⁺ (aq) + e ⁻ → Co ²⁺ (aq)	+1.82
H ₂ O ₂ (aq) + 2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → 2H ₂ O	+1.77
PbO ₂ (s) + 4H ⁺ (aq) + SO ₄ ²⁻ (aq) + 2e ⁻ → PbSO ₄ (s) + 2H ₂ O	+1.70
Ce ⁴⁺ (aq) + e ⁻ → Ce ³⁺ (aq)	+1.61
MnO ₄ ⁻ (aq) + 8H ⁺ (aq) + 5e ⁻ → Mn ²⁺ (aq) + 4H ₂ O	+1.51
Au ³⁺ (aq) + 3e ⁻ → Au(s)	+1.50
Cl ₂ (g) + 2e ⁻ → 2Cl ⁻ (aq)	+1.36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ (aq) + 14H ⁺ (aq) + 6e ⁻ → 2Cr ³⁺ (aq) + 7H ₂ O	+1.33
MnO ₂ (s) + 4H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → Mn ²⁺ (aq) + 2H ₂ O	+1.23
O ₂ (g) + 4H ⁺ (aq) + 4e ⁻ → 2H ₂ O	+1.23
Br ₂ (l) + 2e ⁻ → 2Br ⁻ (aq)	+1.07
NO ₃ ⁻ (aq) + 4H ⁺ (aq) + 3e ⁻ → NO(g) + 2H ₂ O	+0.96
2Hg ₂ ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Hg ₂ ²⁺ (aq)	+0.92
Hg ₂ ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → 2Hg(l)	+0.85
Ag ⁺ (aq) + e ⁻ → Ag(s)	+0.80
Fe ³⁺ (aq) + e ⁻ → Fe ²⁺ (aq)	+0.77
O ₂ (g) + 2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → H ₂ O ₂ (aq)	+0.68
MnO ₄ ⁻ (aq) + 2H ₂ O + 3e ⁻ → MnO ₂ (s) + 4OH ⁻ (aq)	+0.59
I ₂ (s) + 2e ⁻ → 2I ⁻ (aq)	+0.53
O ₂ (g) + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ (aq)	+0.40
Cu ²⁺ (aq) + 2e ⁻ → Cu(s)	+0.34
AgCl(s) + e ⁻ → Ag(s) + Cl ⁻ (aq)	+0.22
SO ₄ ²⁻ (aq) + 4H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → SO ₂ (g) + 2H ₂ O	+0.20
Cu ²⁺ (aq) + e ⁻ → Cu ⁺ (aq)	+0.15
Sn ⁴⁺ (aq) + 2e ⁻ → Sn ²⁺ (aq)	+0.13
2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ → H ₂ (g)	0.00

Fuerza creciente como agente oxidante

Fuerza creciente como agente reductor

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

32

2. Celdas galvánicas. F.e.m. de celda

Fuerza creciente como agente oxidante ↑	$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g)$	0.00	↓ Fuerza creciente como agente reductor
	$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13	
	$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sn}(s)$	-0.14	
	$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(s)$	-0.25	
	$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Co}(s)$	-0.28	
	$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	-0.31	
	$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40	
	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(s)$	-0.44	
	$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow \text{Cr}(s)$	-0.74	
	$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76	
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0.83	
	$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18	
	$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow \text{Al}(s)$	-1.66	
	$\text{Be}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Be}(s)$	-1.85	
	$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37	
	$\text{Na}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Na}(s)$	-2.71	
	$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ca}(s)$	-2.87	
	$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Sr}(s)$	-2.89	
	$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Ba}(s)$	-2.90	
	$\text{K}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{K}(s)$	-2.93	
$\text{Li}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Li}(s)$	-3.05		

El compuesto que tenga más fuerza como reductor, se oxidará en el ánodo al tiempo que reducirá al otro compuesto en el cátodo

33

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación de Nerst. Potencial de una pila

Ecuación de Nernst

Cuando la reacción Redox no tiene lugar en condiciones estándar



$$E_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{pila}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln Q$$

25°C

$$E_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{pila}} - \frac{0,059}{n} \log Q$$

Coeficiente de la reacción

→ e⁻ que se intercambian en la reacción Redox

Q	{	>1	$E_{\text{pila}} < E^{\circ}_{\text{pila}}$	Puede ser no espontánea
		=1	$E_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{pila}}$	No variará
		<1	$E_{\text{pila}} > E^{\circ}_{\text{pila}}$	Puede ser espontánea

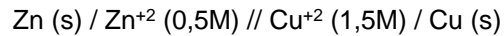
34

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación de Nerst. Potencial de una pila

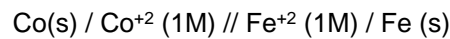
Utilidades de la ecuación de Nerst

1- Cuando la reacción Redox no tiene lugar en condiciones estándar [iones] ≠ 1



$$E_{\text{pila}} = 1,10 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[0,5]}{[1,5]} = 1,14 \text{ V}$$

2- Cuando la reacción Redox no es espontánea en la dirección propuesta se podría hacer espontánea cambiando [iones]



$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = E^{\circ}(\text{Co/Co}^{2+}) + E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = -E^{\circ}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) + E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = -(-0,28) - 0,44 = -0,16 \text{ V}$$

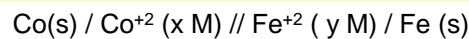
35

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación de Nerst. Potencial de una pila

Utilidades de la ecuación de Nerst

2- Cuando la reacción Redox no es espontánea en la dirección propuesta se podría hacer espontánea cambiando [iones]



$$E_{\text{pila}} = -0,16 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0$$

$$\frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 4 \cdot 10^{-6} \left\{ \begin{array}{ll} > 4 \cdot 10^{-6} & E_{\text{pila}} < 0 \quad \text{No espontánea} \\ = 4 \cdot 10^{-6} & E_{\text{pila}} = 0 \quad \text{No variará} \\ < 4 \cdot 10^{-6} & E_{\text{pila}} > 0 \quad \text{Espontánea} \end{array} \right.$$

36

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

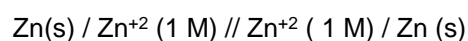
3. Ecuación de Nerst. Potencial de una pila

Utilidades de la ecuación de Nerst

3- Celdas de concentración

El E_{pila} depende del fem de la pila en condiciones estándar y de la concentración de los iones

Se podrá construir una pila compuesta de dos semiceldas hechas del mismo material pero que tengan distinta concentración iónica: **celda de concentración**



$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = E^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{+2}) + E^{\circ}(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn})$$

$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = -E^{\circ}(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}) + E^{\circ}(\text{Zn}^{+2}/\text{Zn})$$

$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = -(-0,76) - 0,76 = 0 \text{ V}$$

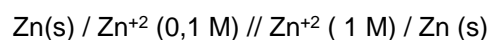
37

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación de Nerst. Potencial de una pila

Utilidades de la ecuación de Nerst

3- Celdas de concentración



$$E_{\text{pila}} = -0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[1,0]}{[0,1]} = 0,0296 \text{ V}$$

Por lo general el fem o E_{pila} suele ser pequeño y a medida que la concentración de iones en el cátodo y en el ánodo se igualan disminuye aún más

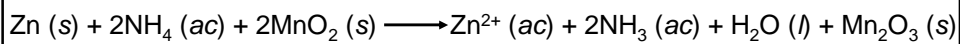
38

OCW 2011 © Mª Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación de Nerst. Potencial de una pila

Pila de celda seca

1,5 V



39

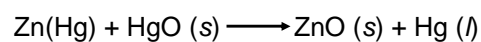
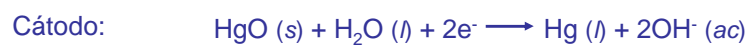
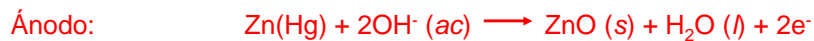
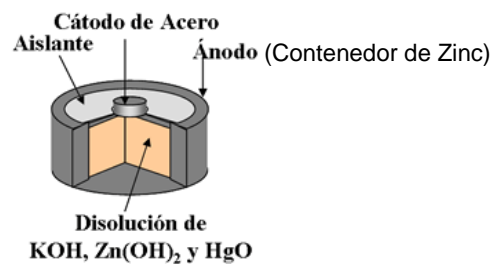
OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación de Nerst. Potencial de una pila

Pila de mercurio

1,35 V

Mayor duración



40

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

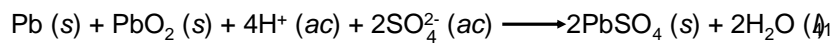
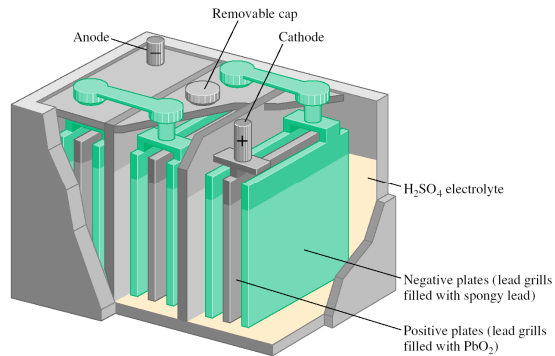
3. Ecuación de Nerst. Potencial de una pila

Batería de plomo

2 V x 6 = 12V

Mucha intensidad
en corto tiempo

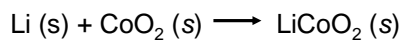
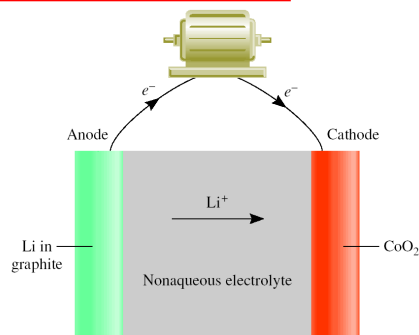
Es reversible



OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

3. Ecuación de Nerst. Potencial de una pila

Batería de ión litio



42

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

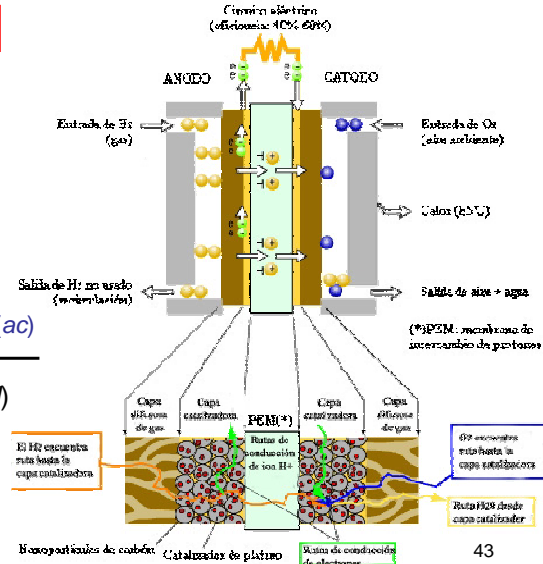
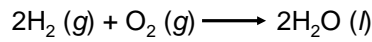
3. Ecuación de Nerst. Potencial de una pila

Celdas de combustible

Ánodo:



Cátodo:



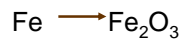
OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

4. Corrosión

Corrosión

⇒ Deterioro de los metales debido a procesos electroquímicos

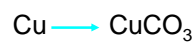
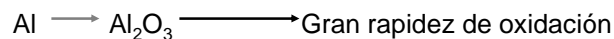
La oxidación más conocida es la del hierro



Es muy poroso
No impide la corrosión



Numerosos metales crean una capa protectora cuando se oxidan que impide que continúe la oxidación



OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

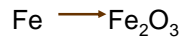
4. Corrosión

Corrosión



Deterioro de los metales debido a procesos electroquímicos

La oxidación más conocida es la del hierro



Es poroso
No impide la corrosión

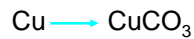


El aluminio es uno de los metales que más rápido se oxidan



Es insoluble y crea una capa protectora

El óxido del cobre es el producto deseado habitualmente



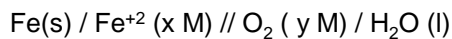
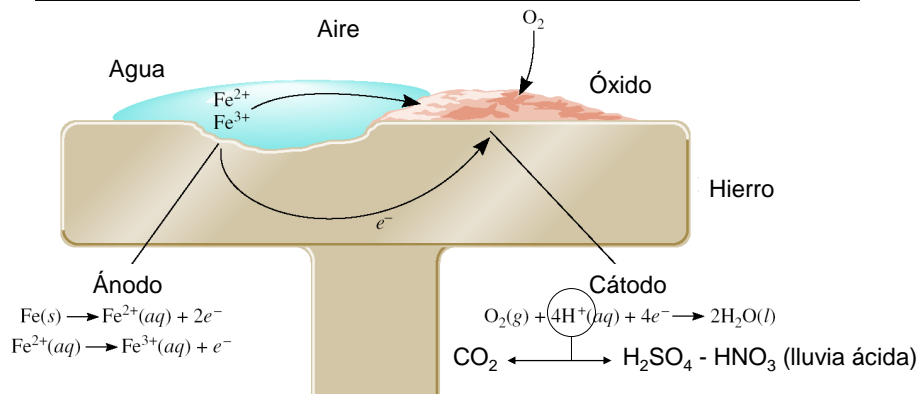
Es insoluble
Crea capa protectora



45

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

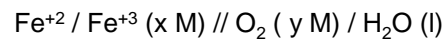
4. Corrosión



$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = E^{\circ}(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) + E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$$

$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = -E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$$

$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = -(-0,44) + 1,23 = 1,67 \text{ V}$$



$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$$

$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = -E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$$

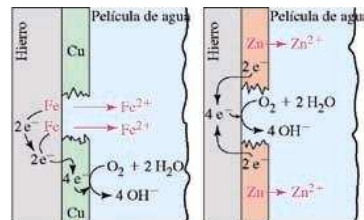
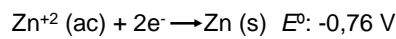
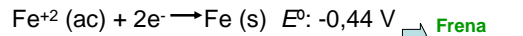
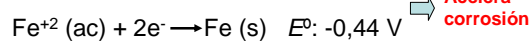
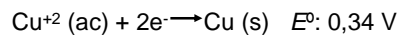
$$E^{\circ}_{\text{Celda}} = -(0,77) + 1,23 = 0,46 \text{ V}$$

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

4. Corrosión

Medios para evitar la corrosión

- ✓ Pintura que aisle el hierro de la atmósfera (medio oxidante)
- ✓ Pasivación: ataque con oxidante fuerte (HNO_3)
- ✓ Aleaciones: Fe+Cr (acero inoxidable)
Se oxida el Cr y se crea capa protectora
- ✓ Cuidado al recubrir con otro metal

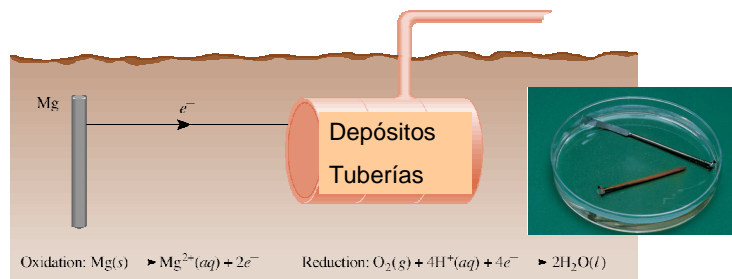


OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

4. Corrosión

Medios para evitar la corrosión

- ✓ Protección catódica: convertir al metal que se quiere proteger en el cátodo de una celda galvánica



Conectar con un metal que tenga mayor tendencia a oxidarse Zn o Mg
Series galvánicas para diferentes ambientes

48

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

5. Electrólisis. Ley de Faraday

Si la reacción Redox $E^0 > 0$.

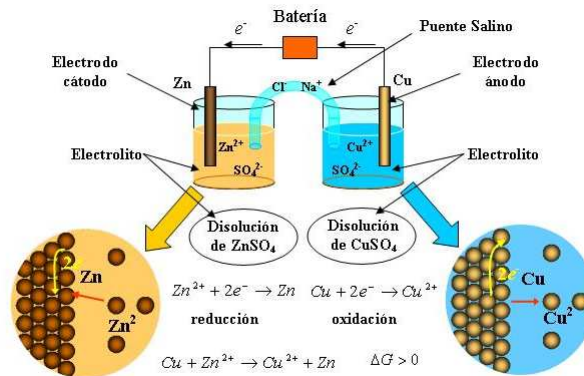
Espontánea

Obtendremos energía

Si la reacción Redox $E^0 < 0$.

No espontánea

Si aportamos energía tendrá lugar



49

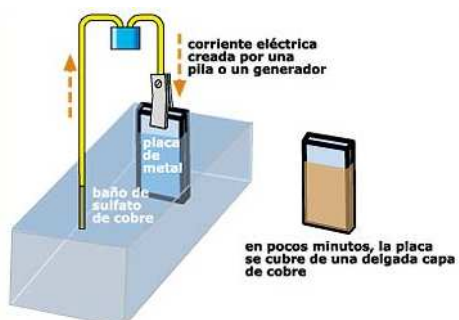
OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

5. Electrólisis. Ley de Faraday

Electrólisis



Inducción de una reacción química no espontánea por medio de la electricidad en una **celda electrolítica**



Importantes aplicaciones industriales

- ✓ Purificación de metales
- ✓ Recubrimiento de metales (joyería)
- ✓ Eliminación de metales en aguas
- ✓ Eliminación de metales en lodos

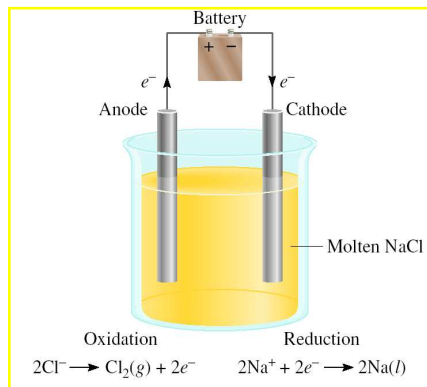
50

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

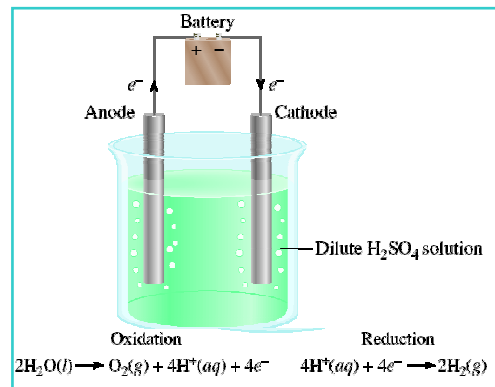
5. Electrólisis. Ley de Faraday

2 procesos electrolíticos son especialmente importantes

Electrólisis de ClNa



Electrólisis de H₂O

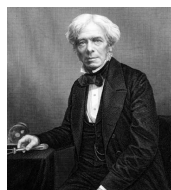


51

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

5. Electrólisis. Ley de Faraday

Ley de Faraday



La cantidad de producto depositado en una celda electrolítica es proporcional a la cantidad de electricidad suministrada por la batería

$$1 \text{ mol } \text{e}^- = 96500 \text{ C}$$

La carga de coulombios que debe suministrar la pila para que se transfiera en la reacción Redox 1 mol de e⁻

Cantidad de electricidad

Cantidad de compuesto oxidado/reducido

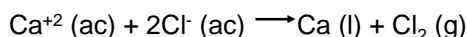
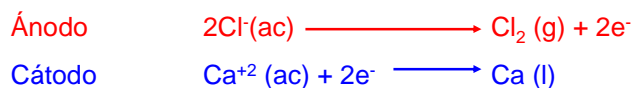
$$\text{Carga (C)} = \text{intensidad (A)} \times \text{tiempo (s)}$$

$$\text{Masa de producto (g) (l)}$$

52

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

5. Electrólisis. Ley de Faraday



¿Cuánto Ca se depositará y cuánto Cl se liberará al hacer pasar una corriente de 0,452 A por una celda electrolítica durante 1,5 horas

$$0,452\text{A} \cdot 1,5\text{h} \cdot \frac{3600\text{s}}{1\text{h}} \cdot \frac{1\text{C}}{1\text{A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1\text{mol e}^-}{96500\text{C}} \cdot \frac{1\text{mol Ca}}{2\text{mol e}^-} \cdot \frac{40,08\text{g Ca}}{1\text{mol Ca}} = 0,507\text{g Ca}$$

$$0,452\text{A} \cdot 1,5\text{h} \cdot \frac{3600\text{s}}{1\text{h}} \cdot \frac{1\text{C}}{1\text{A} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1\text{mol e}^-}{96500\text{C}} \cdot \frac{1\text{mol Cl}_2}{2\text{mol e}^-} \cdot \frac{24,44\text{l Cl}_2}{1\text{mol Cl}_2} = 0,309\text{l Cl}_2$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot (273 + 25)}{1} = 24,44\text{l}$$

53

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

6. Resumen

- 1- Las reacciones redox implican la transferencia de electrones. Las ecuaciones que representan los procesos redox se balancean con el método del ión-electrón.
- 2- Todas las reacciones electroquímicas implican la transferencia de electrones y, por tanto, son reacciones redox
- 3- En una celda galvánica se produce electricidad gracias a una reacción química espontánea. La oxidación y la reducción se llevan a cabo por separado en el ánodo y en el cátodo, respectivamente, y los electrones fluyen a través de un circuito externo.
- 4- Las dos partes de una celda galvánica son las semiceldas, y las reacciones en los electrodos son las reacciones de semicelda. Un puente salino permite el flujo de iones entre las semiceldas.
- 5- La fuerza electromotriz (fem) de una celda es la diferencia de voltaje entre los 2 electrodos. En el circuito externo, los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo en una celda galvánica. En disolución, los aniones se mueven hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo

54

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

6. Resumen

6- Los potenciales estándar de reducción indican la tendencia relativa a proceder de las semirreacciones de reducción, y pueden utilizarse para predecir los productos, la dirección y la espontaneidad de las reacciones redox entre diversas sustancias.

7- La ecuación de Nernst establece la relación entre la fem de la celda y las concentraciones de los reactivos y de los productos en condiciones de estado no estándar.

8- Las baterías, formadas por una o más celdas galvánicas, se utilizan ampliamente como fuentes de energía autónomas. Las más conocidas son la batería seca, la batería de mercurio y la batería o acumulador de plomo de los automóviles. Las celdas de combustible producen energía eléctrica a partir de un suministro continuo de reactivos.

9- La corrosión de los metales, como la oxidación del hierro es un fenómeno electrolítico.

55

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería

6. Resumen

10- Para inducir una reacción química no espontánea en una celda electrolítica se emplea corriente eléctrica de una fuente externa. AL cantidad de producto formado o de reactivo consumido dependerá de la cantidad de electricidad transferida al electrodo.

11- La cantidad de electricidad que transporta un mol de electrones es igual a 96500 C

56

OCW 2011 © M^a Pilar Ruiz Ojeda, Borja Muñoz Leoz. Fundamentos Químicos de la Ingeniería