

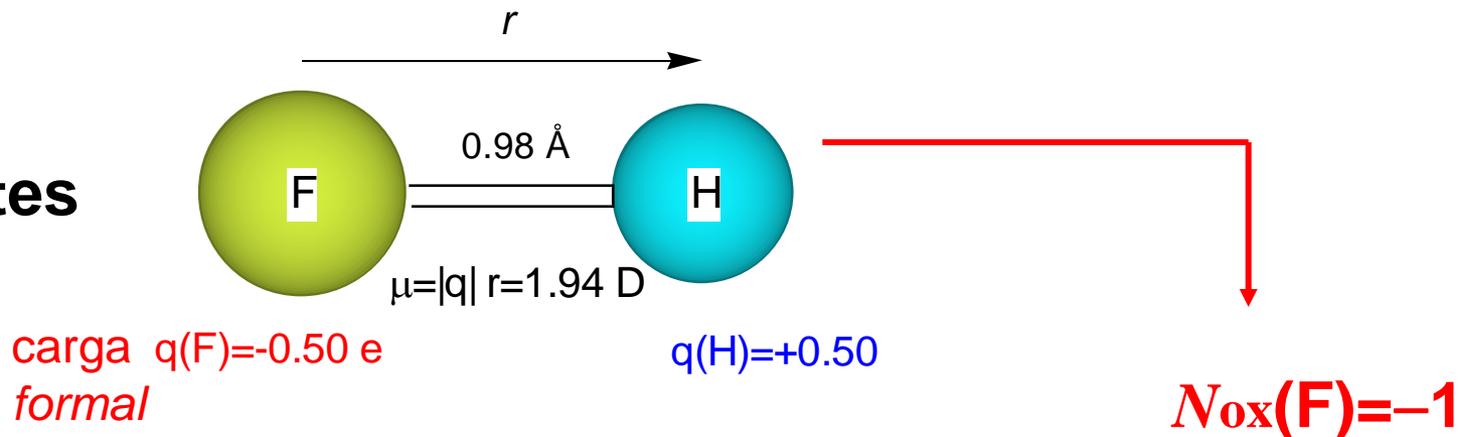
# *Principios de reactividad química (II)*

**BIBLIOGRAFÍA: Petrucci, 10 ed.,**  
*Lección 5 (Reacciones rédox) y 20 (Electroquímica)*

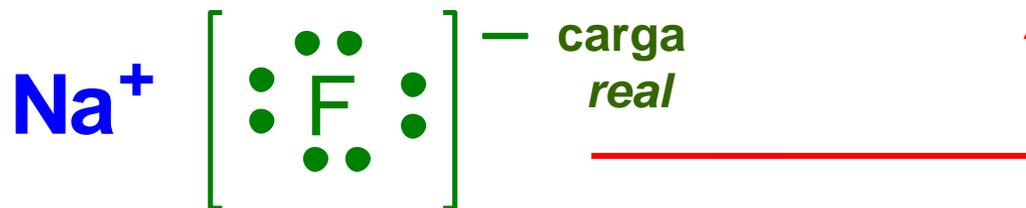
- *Números de Oxidación*
- *Reacciones Redox*
- *Ajuste de Reacciones Redox*
  
- *Interfases electrificadas o electrodos*
- *Celdas Electroquímicas en Equilibrio y en Descarga galvánica*
- *Ecuación de Nernst*
- *Potenciales Estándar de Reducción*
- *Baterías y Celdas de combustible en descarga*
- *Baterías en carga y electrolisis*

# Números de Oxidación

Enlaces  
covalentes  
polares



Enlace  
iónico



El **número de oxidación** de un átomo en un compuesto es la carga que resulta cuando los electrones de los enlaces se asignan al átomo más electronegativo

# Números de Oxidación

## Reglas de los Números de Oxidación

1) Todos los átomos de un **elemento** tienen  $N_{\text{ox}}=0$



0



0 (cada uno)



0 (cada uno)

2) En todo **ion monoatómico**, el  $N_{\text{ox}}$  es su carga eléctrica



+1



+2



-1



-2



+1

3) El **átomo de Hidrógeno** tiene  $N_{\text{ox}}=+1$  en todos sus compuestos excepto en hidruros metálicos en los que tiene  $N_{\text{ox}}=-1$ . [Ver SP](#)



+1



+1(cada H)



+1(cada H)



-1(cada H)

4) El **átomo de Oxígeno** tiene  $N_{\text{ox}}=-2$  en todos sus compuestos excepto los **peróxidos** en los que tiene  $N_{\text{ox}}=-1$



-2



-2(cada O)



-2



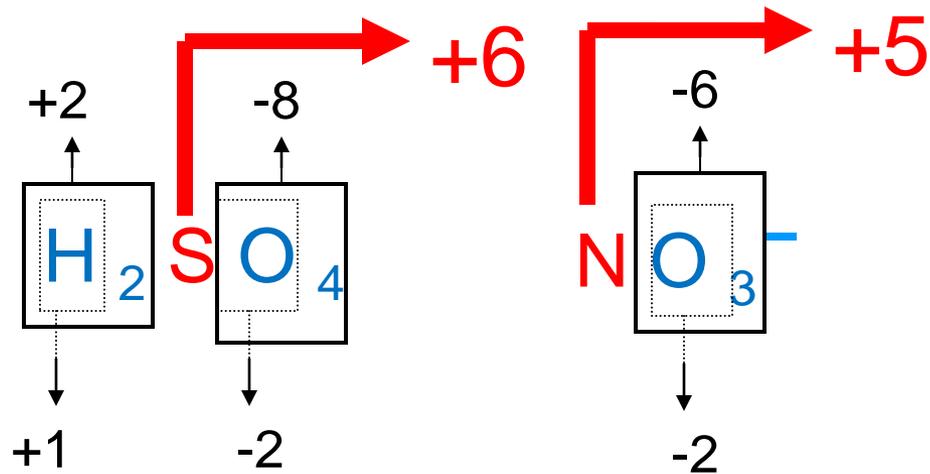
-1(cada O)

5) Los **metales alcalinos** (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) tienen  $N_{\text{ox}}=+1$   
y los **alcalinotérreos** (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)  $N_{\text{ox}}=+2$   
El **fluor** siempre tiene  $N_{\text{ox}}=-1$

6) En sus combinaciones MX con metales M, los no metales X funcionan con: **halógenos**: -1, **anfígenos**: -2, **familia del N**: -3.

7) La **suma de los  $N_{ox}$**  a todos los átomos de una especie debe ser igual a **0 en moléculas neutras** o la **carga real en iones**.

**¡La regla más importante!**



**Ejemplo:** Asigna  $N_{\text{ox}}$  a los elementos presentes en las siguientes especies químicas

Anión fosfato



$$N_{\text{ox}}(\text{P}) + 4(-2) = -3$$

$$N_{\text{ox}}(\text{P}) = +5$$

Tetracloruro de C



$$N_{\text{ox}}(\text{C}) + 4(-1) = 0$$

$$N_{\text{ox}}(\text{C}) = +4$$

Arseniuro de galio



$$N_{\text{ox}}(\text{Ga}) + N_{\text{ox}}(\text{As}) = 0$$

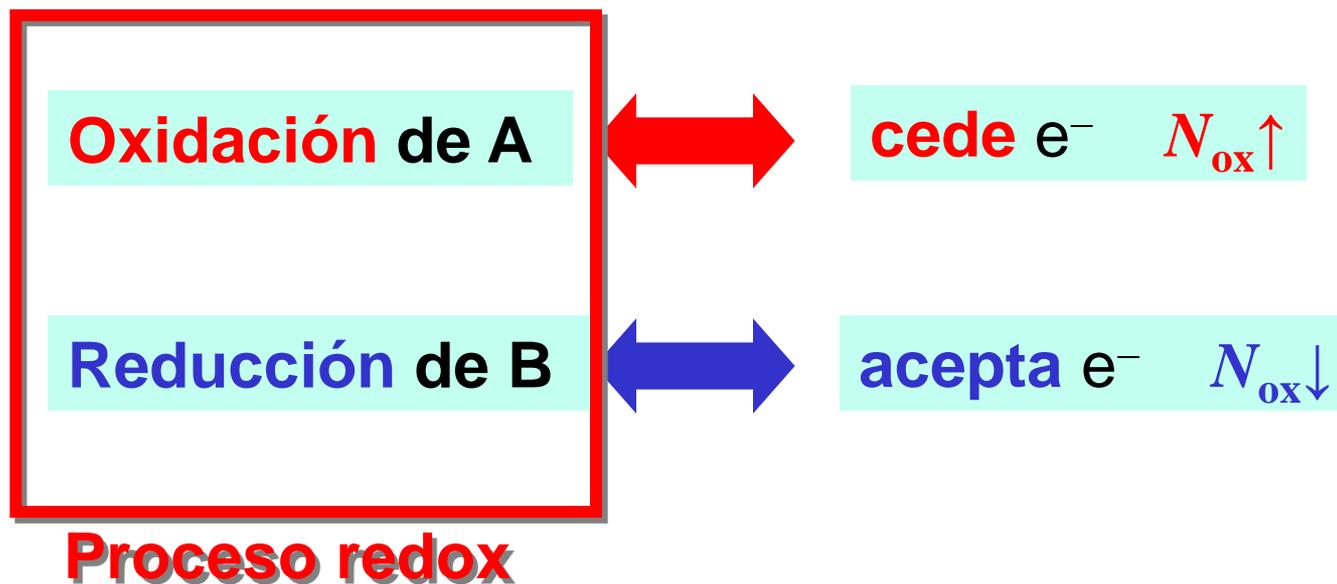
$$N_{\text{ox}}(\text{As}) = -3$$

$$N_{\text{ox}}(\text{Ga}) = +3$$

## Problema:

Asigna nox a cada átomo de las siguientes moléculas:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HOI}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$

# Reacciones Redox



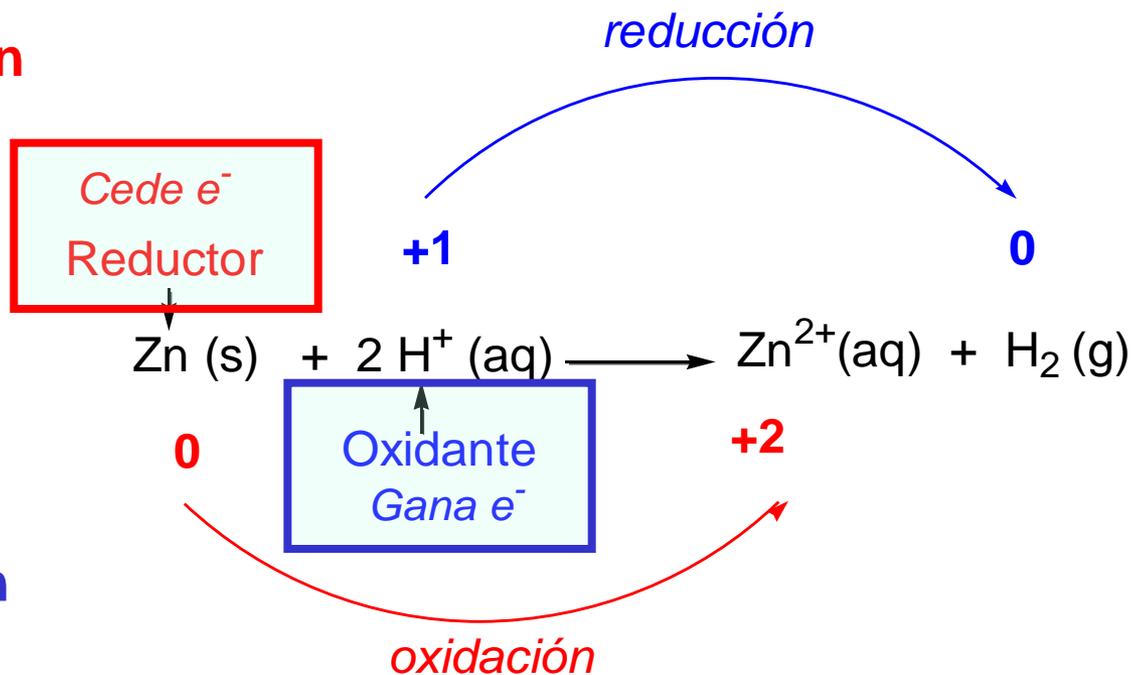
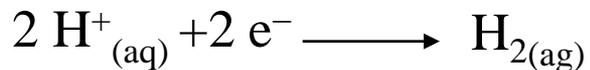
# Semirreacciones Redox, Oxidante, Reductor, Par redox

## Semirreacción de oxidación



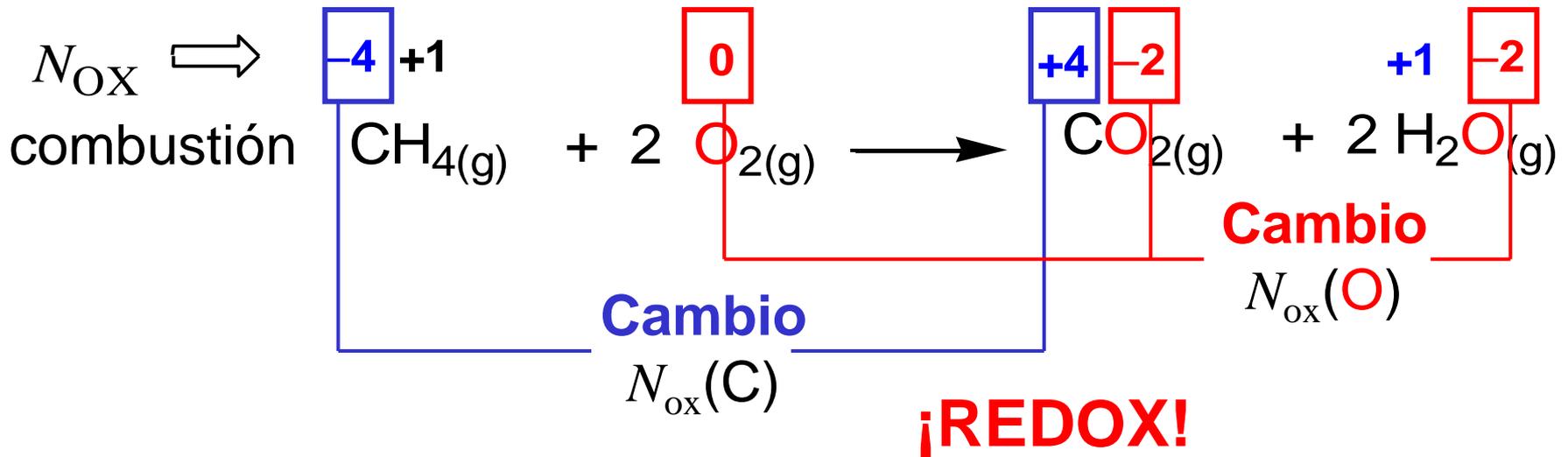
## Pares Redox

## Semirreacción de reducción



# ¿Cómo se sabe si un proceso químico es *redox*?

Inspeccionar los  $N_{ox}$  (elementos)



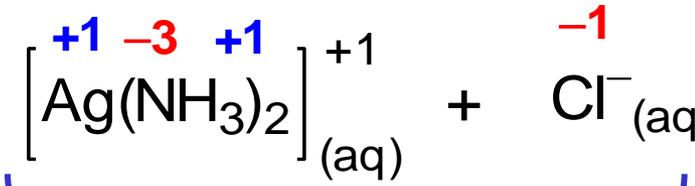
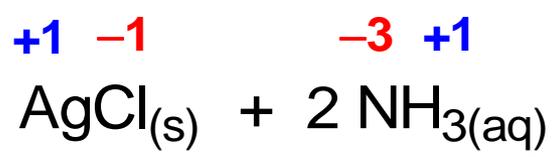
Pares redox:



¿Cómo se sabe si un proceso químico es *redox*?

$N_{OX} \Rightarrow$

Formación  
de complejos

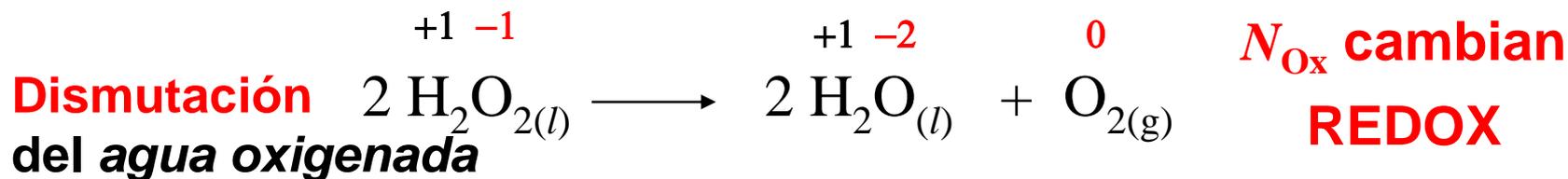
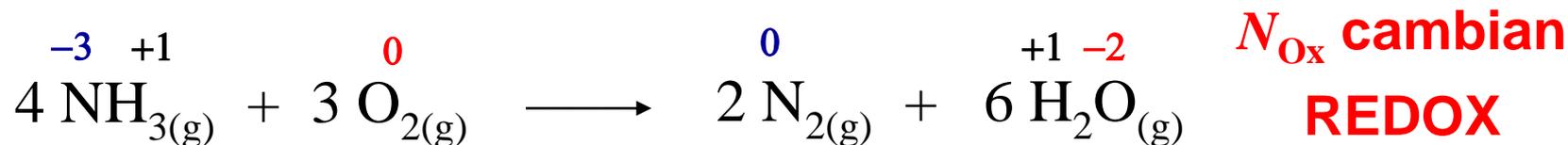
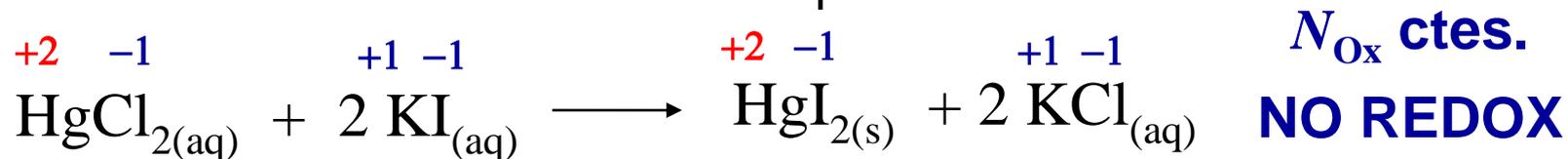


Sin cambios  
en  $N_{Ox}$

¡NO REDOX!

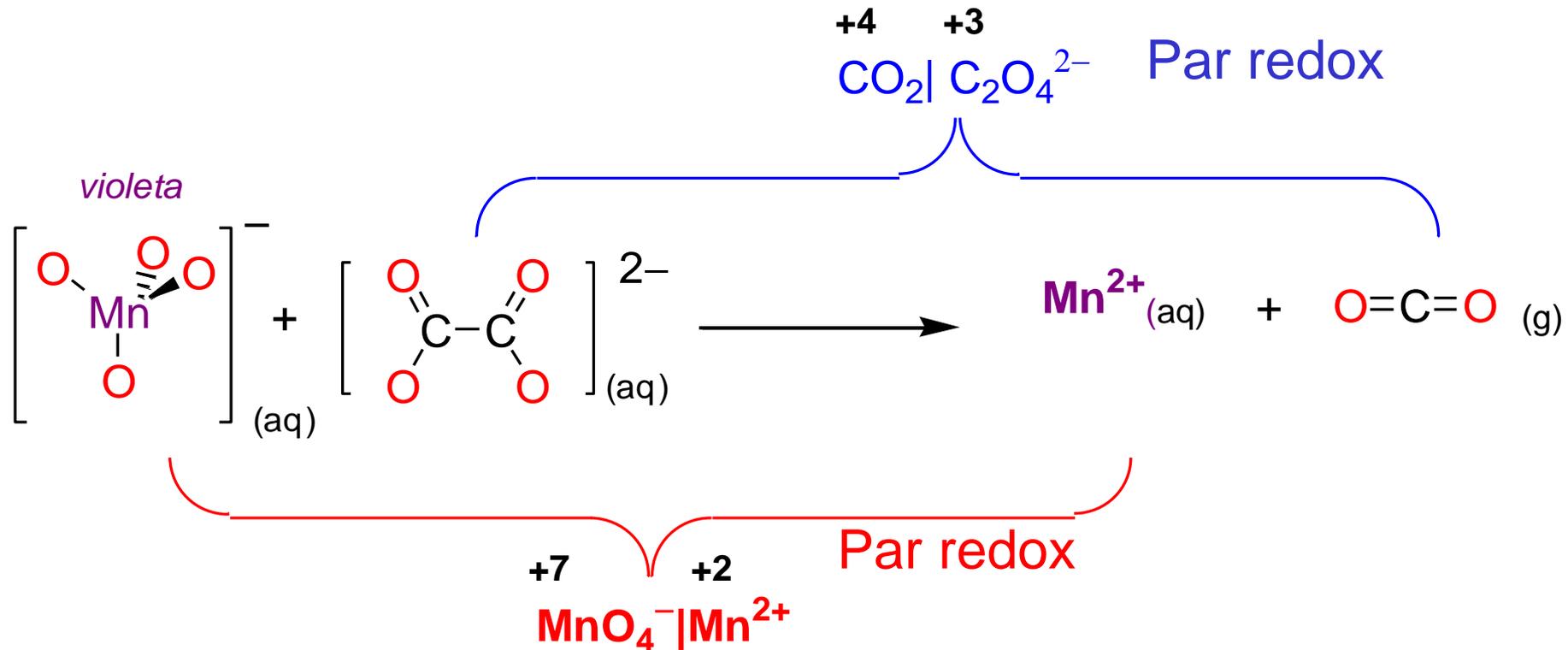
## Problema:

Para cada una de las siguientes reacciones químicas, identifica si son o no reacciones redox. Si lo fueran identifica los pares redox:



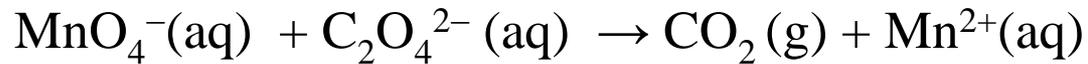
# Ajuste de Reacciones Redox

## Reacción *oxálico-permanganato*

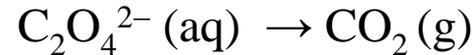
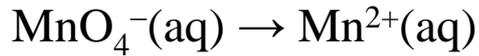


¿Forma ajustada de la ecuación química?

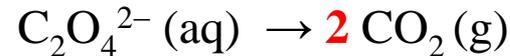
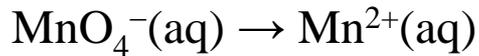
## Ejemplo de ajuste en medio ácido: ajustar la reacción



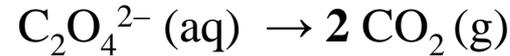
### Dividir la ecuación total en dos semirreacciones redox



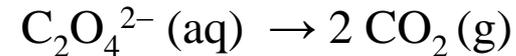
### Ajustamos los elementos que no sean O e H



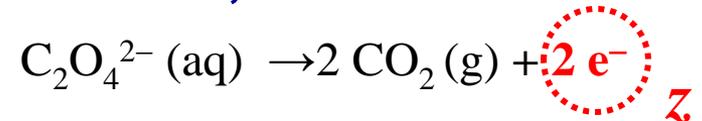
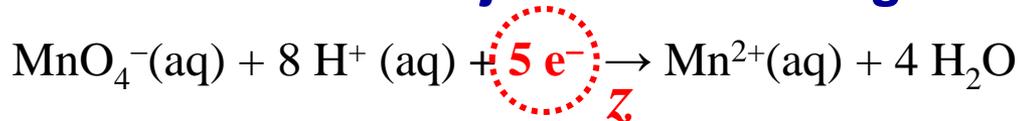
### Ajustamos el O con H<sub>2</sub>O



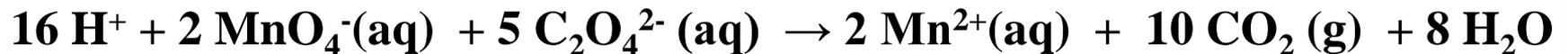
### Ajustamos los H con H<sup>+</sup>



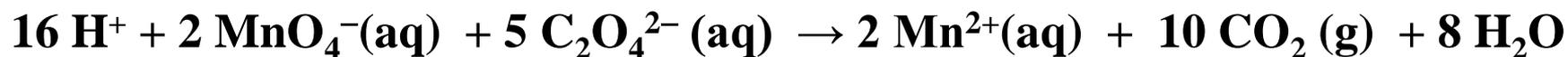
### Ajustamos la carga con electrones, e<sup>-</sup>



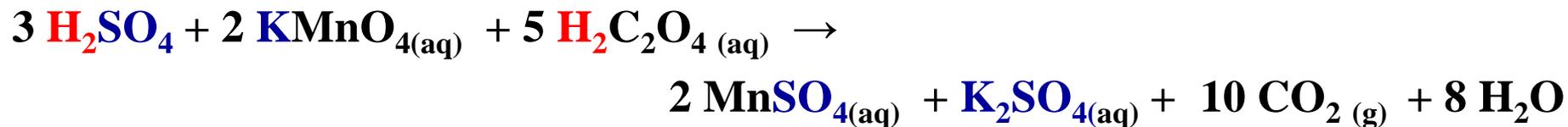
### Ajustamos el número de transferencia de electrones z



### Ecuación Iónica Ajustada



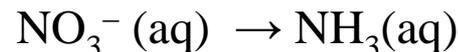
### Ecuación *Global* Ajustada



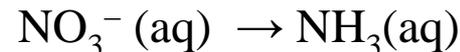
$\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ : iones *espectadores*

**Ejemplo de ajuste en medio básico:** ajustar  $\text{Al(s)} + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{Al(OH)}_4^-(\text{aq})$

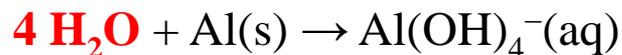
**Dividir la ecuación total en dos semirreacciones redox**



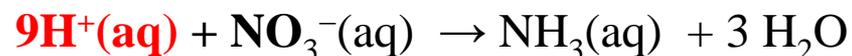
**Ajustamos los elementos que no sean O e H**



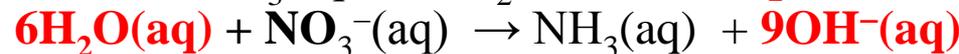
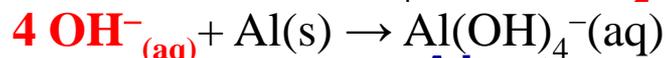
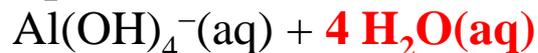
**Ajustamos el O con H<sub>2</sub>O**



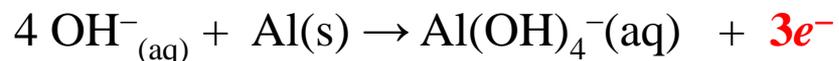
**Ajustamos los H con H<sup>+</sup>**



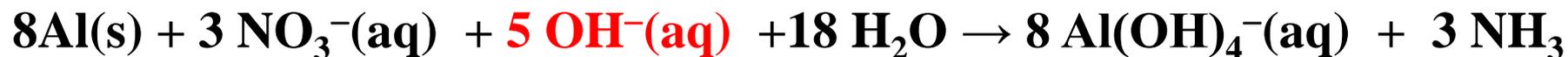
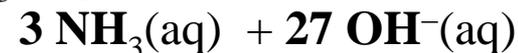
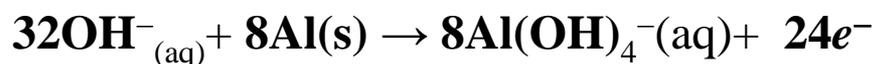
**Neutralizamos los H<sup>+</sup> con OH<sup>-</sup>**



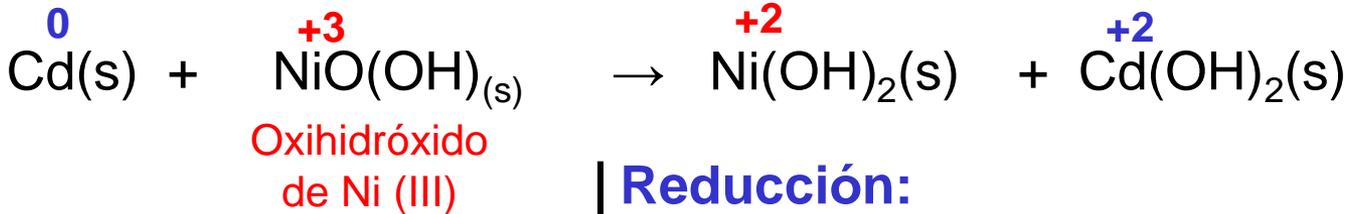
**Ajustamos la carga con electrones, e<sup>-</sup>**



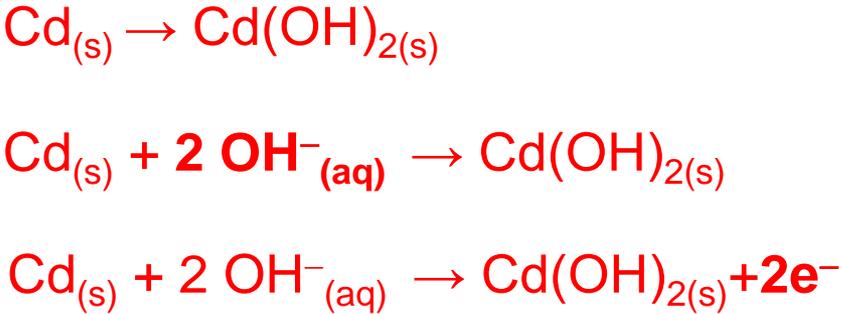
**Ajustamos el número de transferencia de electrones z**



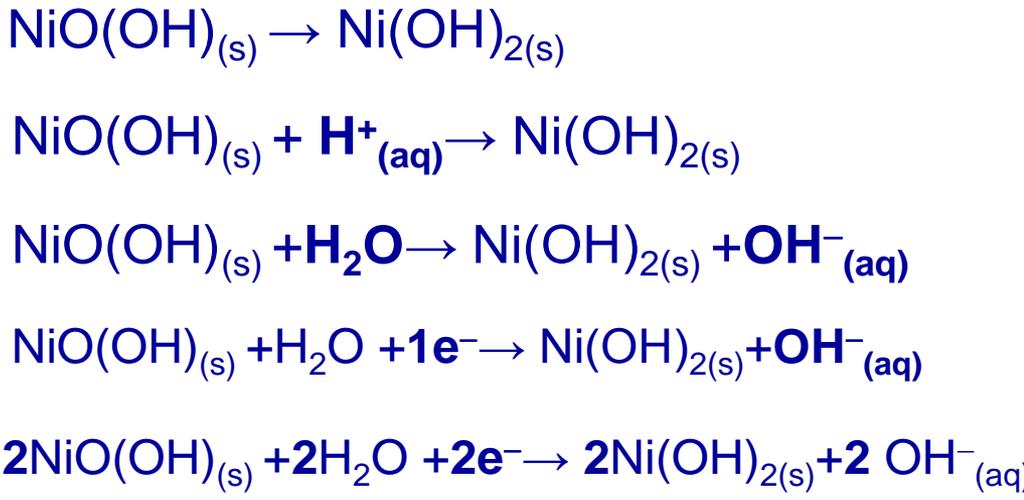
**Problema:** La **batería recargable NiCad** se usa como reserva de energía para los sistemas electrónicos de los aviones gracias a su favorable relación entre energía/masa. Esta batería contiene como electrolito una disolución acuosa de **KOH**. Cuando la batería se descarga, la reacción sin ajustar es:



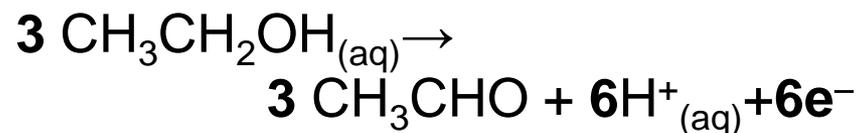
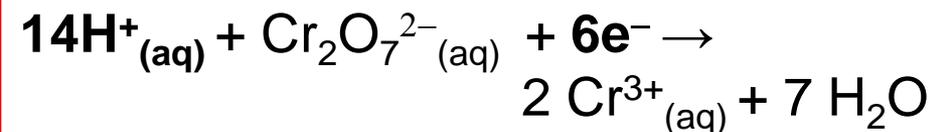
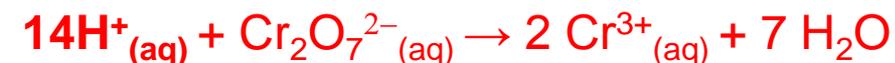
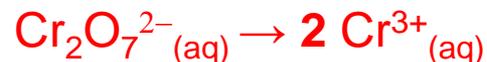
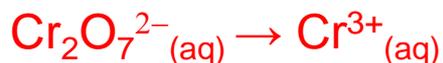
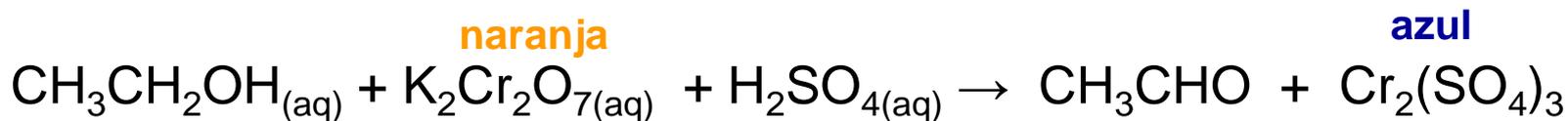
**Oxidación:**



**Reducción:**



**Problema:** Un método analítico sencillo para detectar el etanol presente en el aliento de un conductor ebrio se basa en la oxidación del etanol por **dicromato potásico** (agente oxidante de **color naranja**) para dar **Cr<sup>3+</sup>** de **color azul** y **acetaldehído**. La reacción sin ajustar es:



**Ecuación iónica**

## La Interfase electrificada

1) Una **interfase electrificada (o electrodo)** es el caso más simple de sistema electroquímico: es un **sistema heterogéneo** que contiene al menos **dos tipos de portadores** de carga eléctrica

*Ejemplo:*

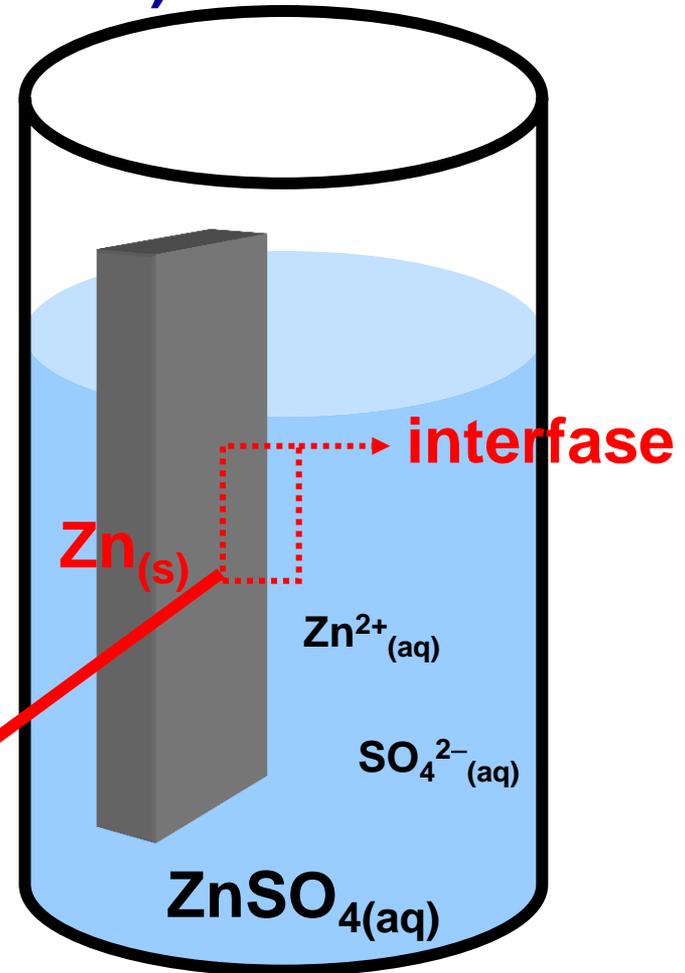
Metal | Electrólito

$Zn_{(s)}$  |  $ZnSO_{4(aq)}$

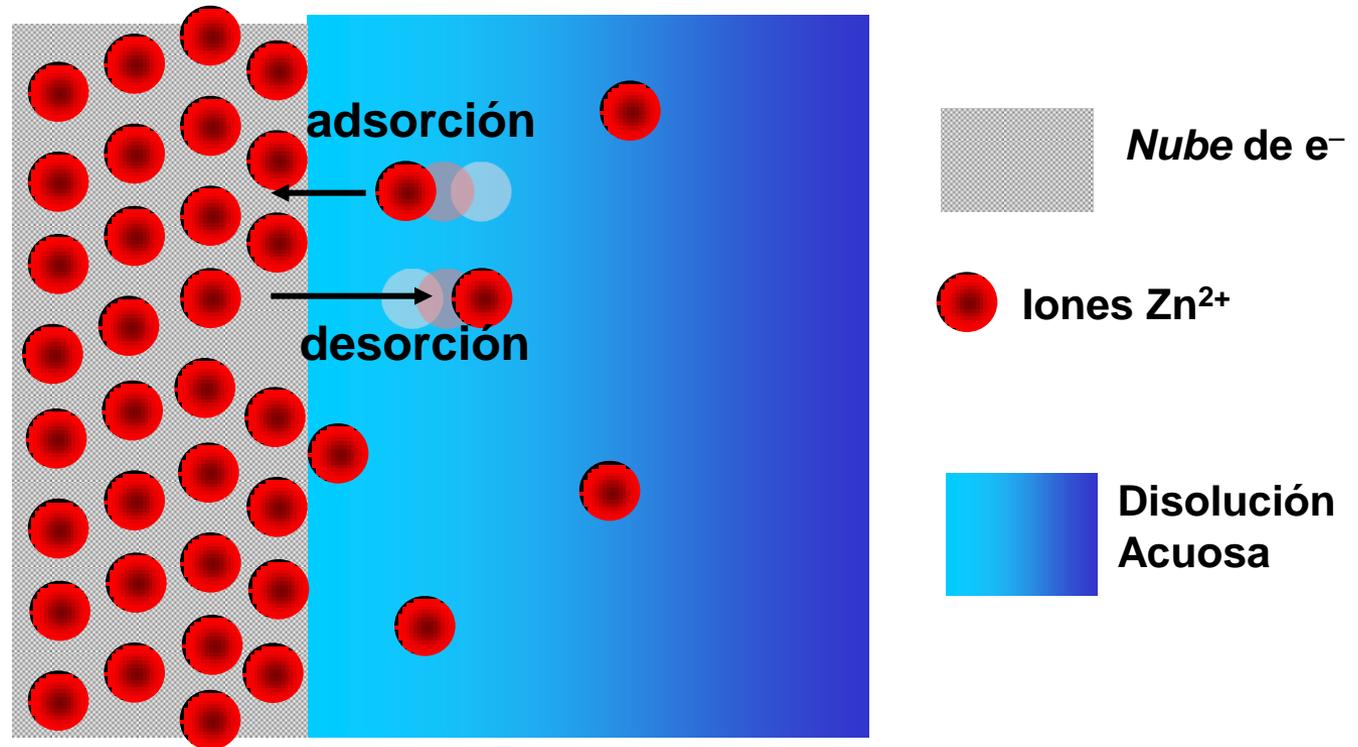
**Conductor  
Electrónico**

**Conductor  
Iónico**

**¡Región Crítica!**

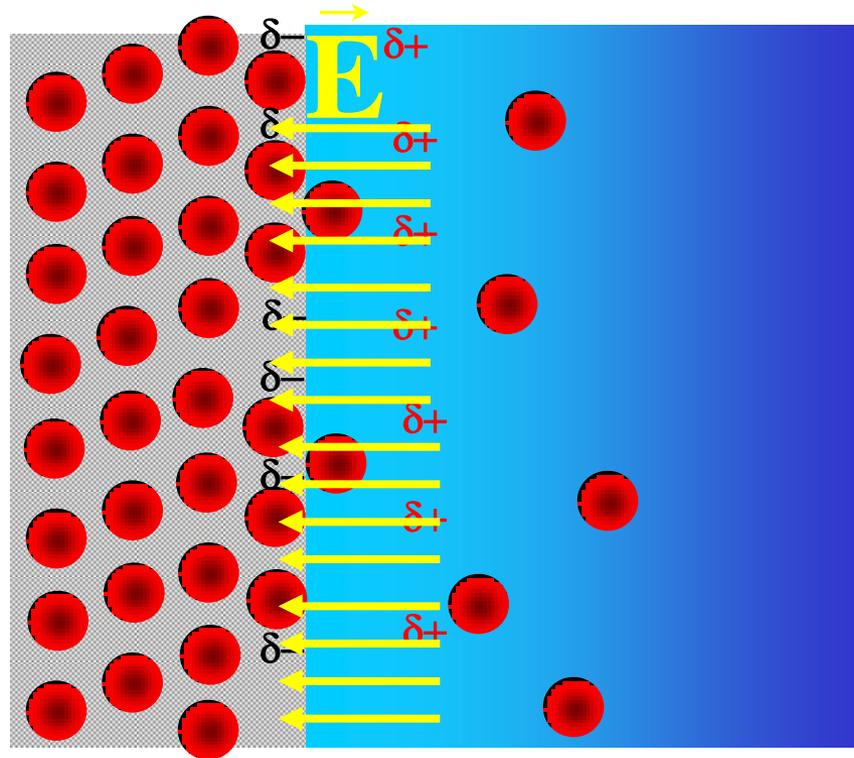


2) La interfase es impermeable a un tipo de portador



**Equilibrio de transferencia de carga:**





¡Separación de cargas!

Equilibrio de transferencia de carga:



## Equilibrio de transferencia de carga



*Naturaleza dinámica y molecular*



## Sistema electroquímico reversible

(El equilibrio se alcanza *rápidamente*)

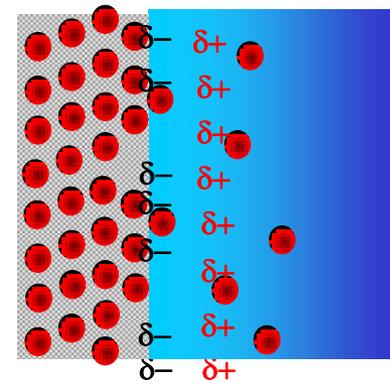
## Factores controlantes

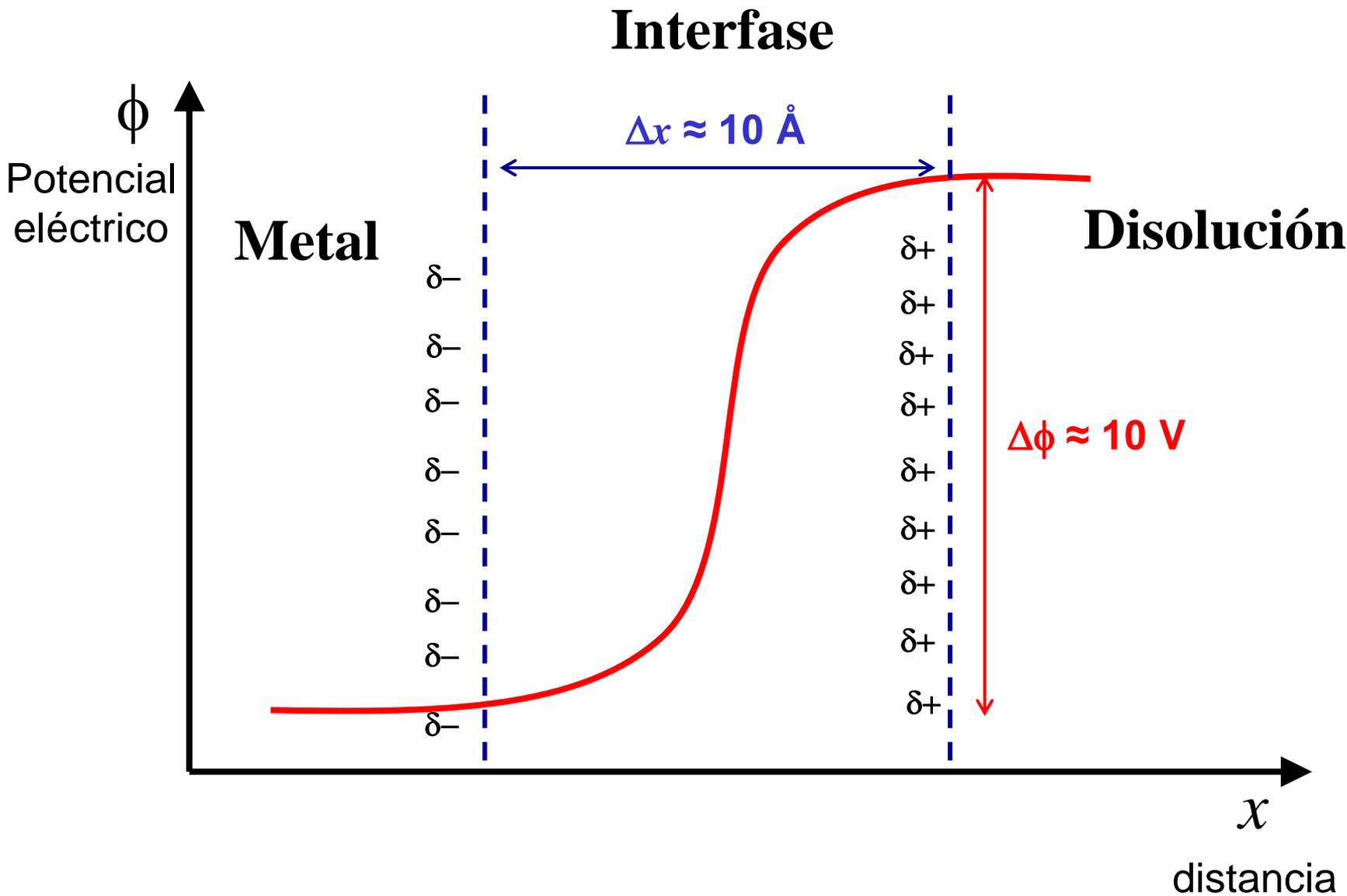
$p$

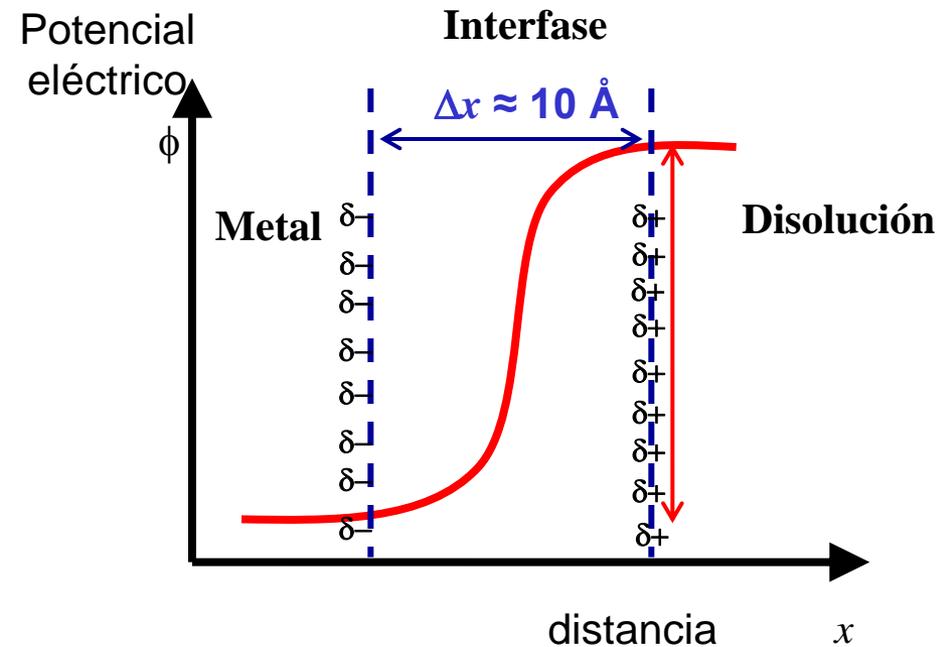
$T$

Composición

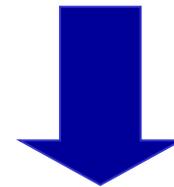
$\Delta\phi$  Caída de potencial







$$\Delta\phi_{\text{metal|electrolito}} \approx 10 \text{ V}$$



$$E = \frac{\Delta\phi}{\Delta x} \approx \frac{10 \text{ V}}{10 \text{ \AA}} = \frac{10 \text{ V}}{10^{-9} \text{ m}} = 10^{10} \text{ V m}^{-1}$$

**¡Campo eléctrico muy intenso en una interfase  $M|M^{+z}$ !**



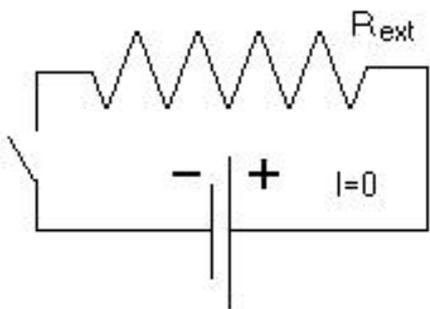
# Celdas Electroquímicas: Definiciones

Una **celda electroquímica** es un conjunto de **sistemas electroquímicos** dispuestos en serie

Terminales: mismo conductor electrónico

**¡Circuito Abierto!**

**Intensidad nula  $I = 0$**



La Sucesión de  $\Delta\phi$  en las distintas interfaces genera una **POLARIDAD** y

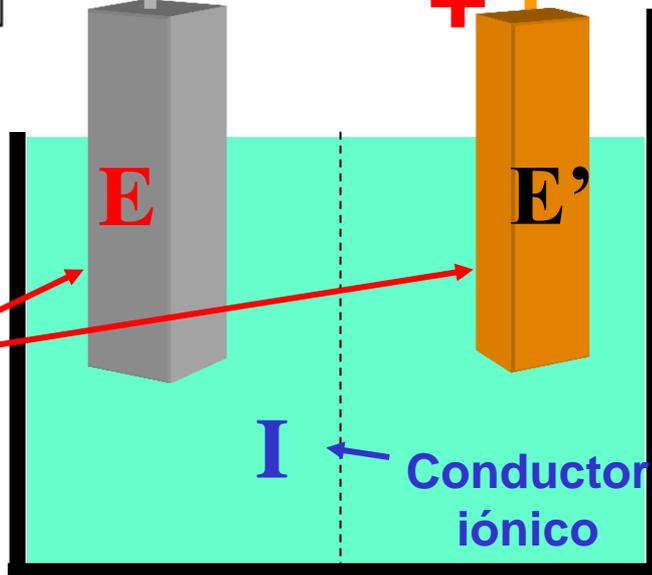


**Fuerza electromotriz ( $E$ )**

$$E = \Delta\phi_{T_+|T_-} = \phi(T_+) - \phi(T_-)$$

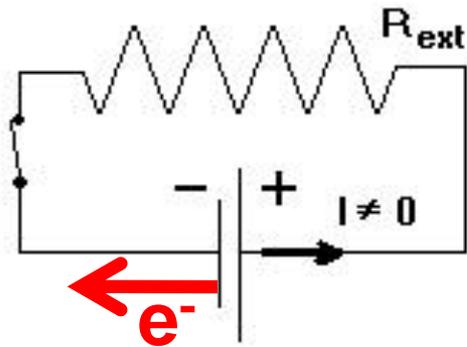
(es medible con un Voltímetro, que también detecta la polaridad)

**Conductores electrónicos**



**I** ← **Conductor iónico**

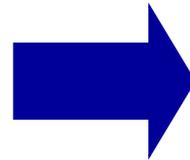
Una **celda electroquímica** en descarga ( $I \neq 0$ ) se dice que está en régimen de **celda galvánica**



**Energía Química**

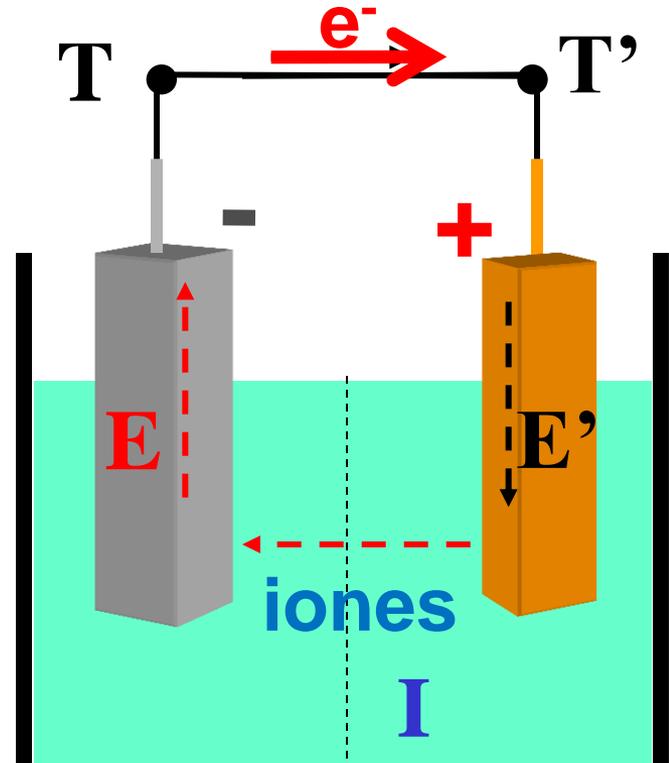


**Energía Eléctrica**



**Energía Eléctrica**

T T'

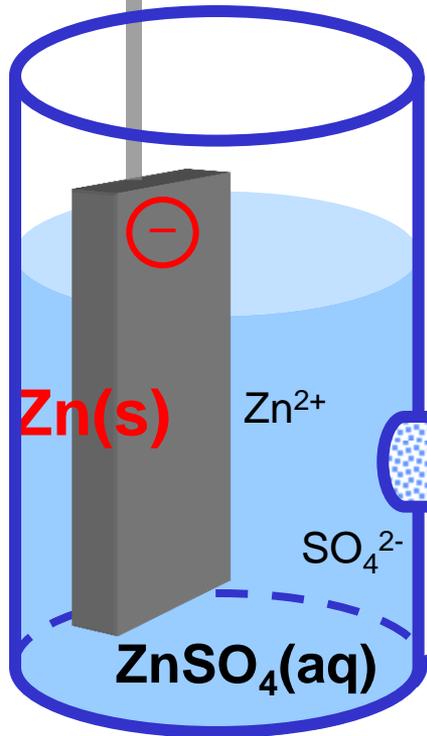


**ÁNODO**  
(electrodo donde ocurre Oxidación)

**CÁTODO**  
(electrodo donde ocurre Reducción)

# Celda Daniells a $I=0$

Electrodo



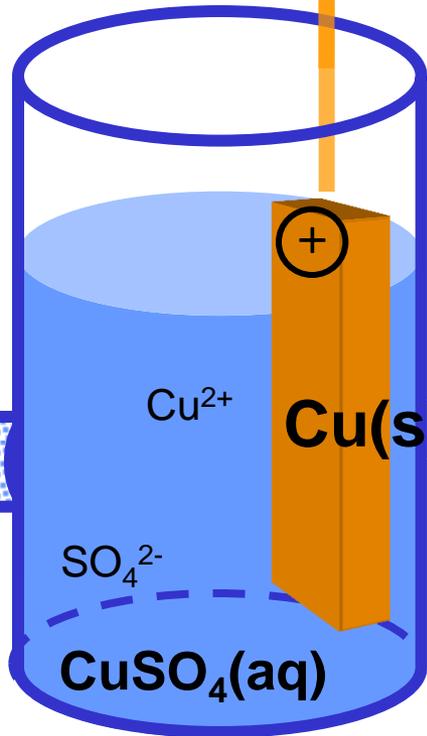
$I=0$



Fem estándar  $E^0$

Un voltímetro de alta impedancia puede medir la fem tomando un infinitésimo de corriente

Electrodo



Puente Salino

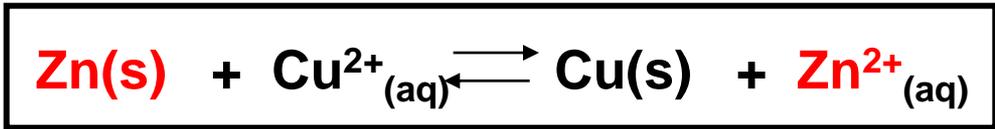


Equilibrio en el -



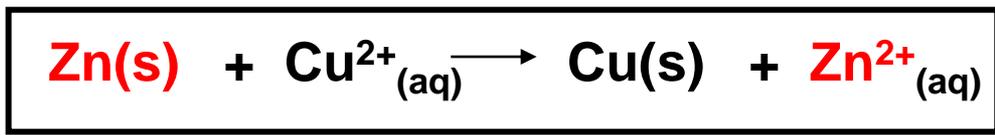
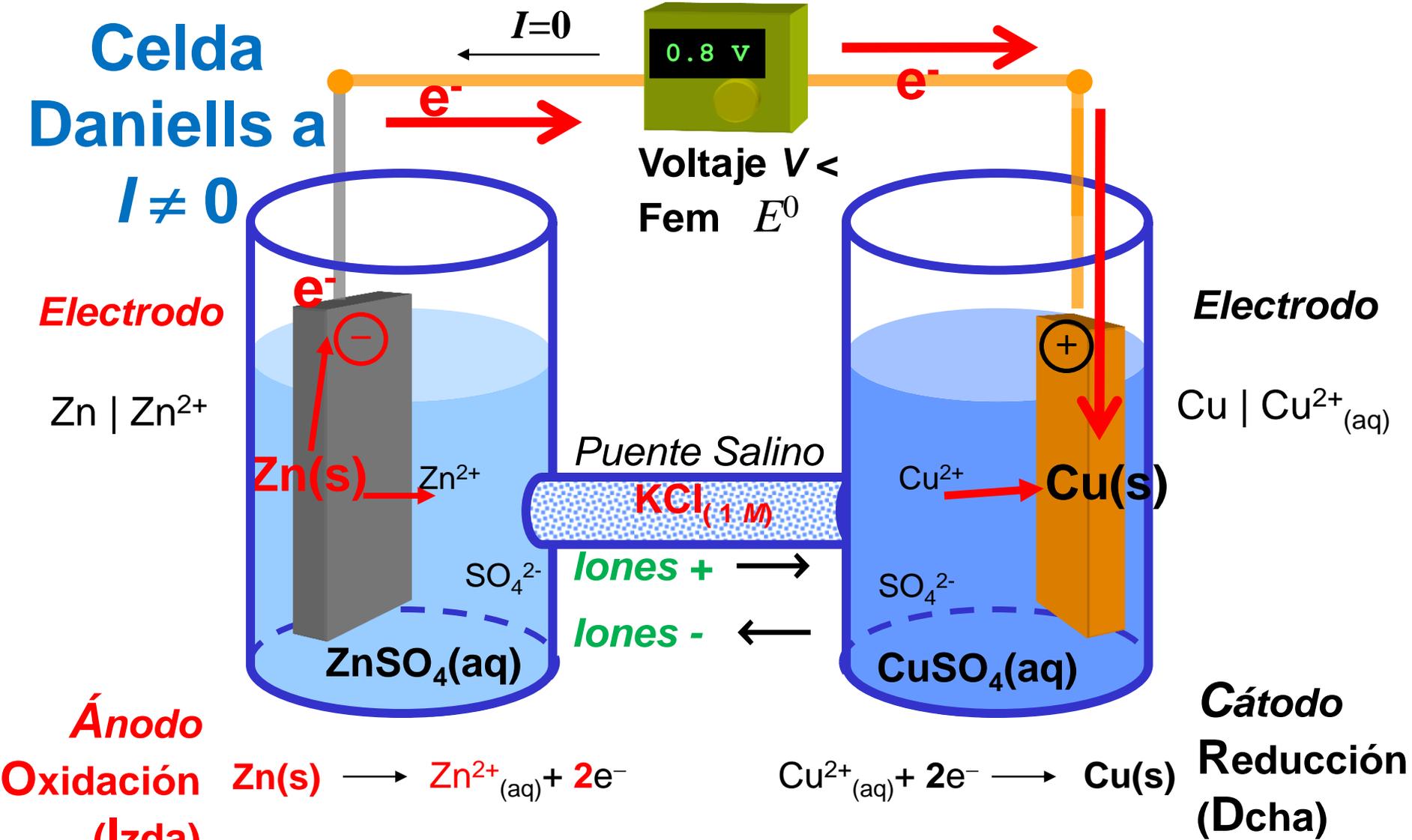
Equilibrio en el +

Reacción de Celda equilibrada



$$\Delta G^0_r < 0$$

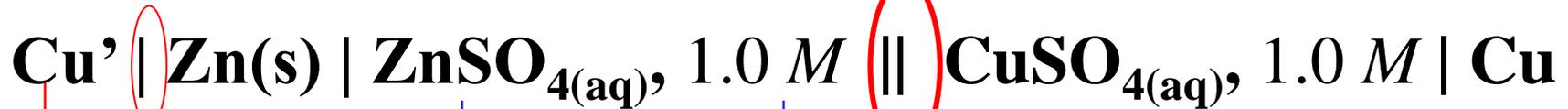
# Celda Daniells a $I \neq 0$



# Diagramas de celda (ejemplo Daniells)

**Ánodo (Izda)**

**Cátodo (Dcha)**



interfase

Concentración  
de electrólitos  
(opcional)

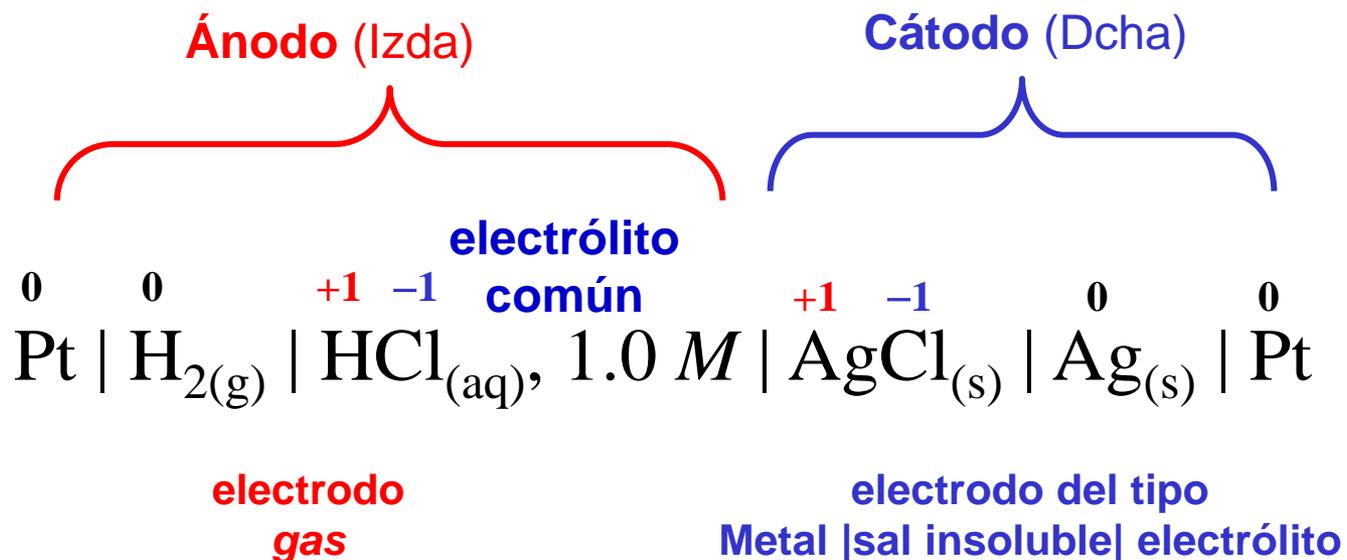
Especies químicas  
presentes en la fase

**Puente salino**  $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{aq})}$   
(sólo si es necesario)

- Conductor iónico
- Impide la mezcla de electrólitos por *convección*

Terminal

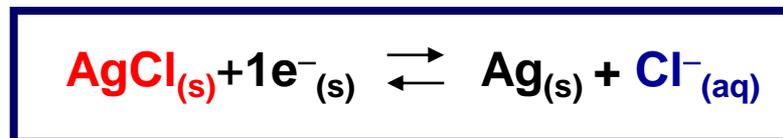
## Ejemplo: *Descomprimir* un Diagrama de Celda



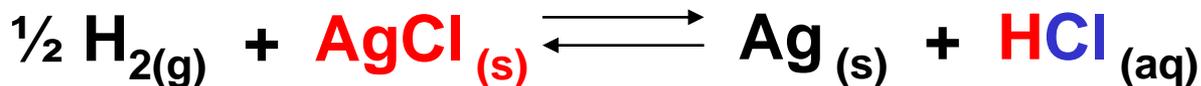
*Oxidación*



*Reducción*



**Reacción de Celda**



**Problema:** Escribe las reacciones y semirreacciones de celda para las siguientes celdas electroquímicas:

**Ánodo (Izda)**

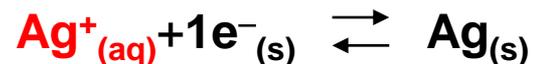
**Cátodo (Dcha)**



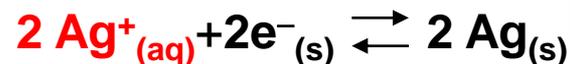
**Oxidación**



**Reducción**

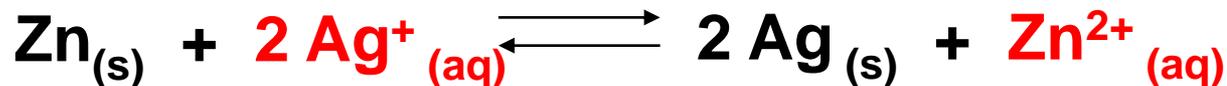


$z=2$



$z=2$

**Reacción  
de Celda**



**Problema:** Escribe las reacciones y semirreacciones de celda para las siguientes celdas electroquímicas:

**Ánodo** (Izda)

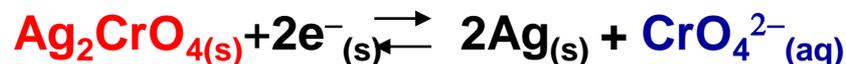
**Cátodo** (Dcha)



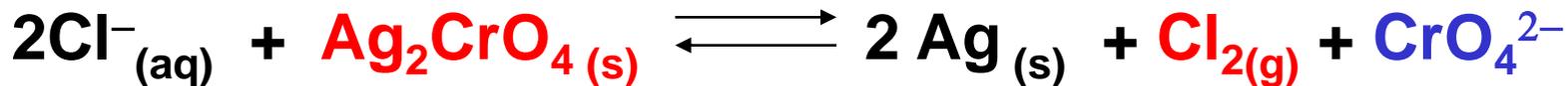
**Oxidación**



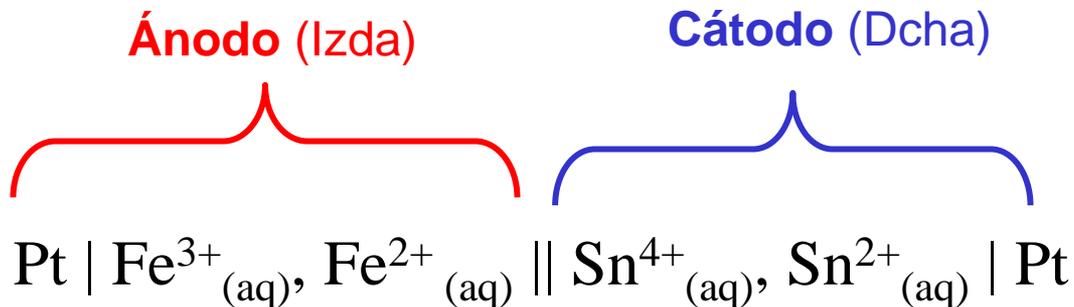
**Reducción**



**Reacción de Celda**



**Problema:** Escribe las reacciones y semirreacciones de celda para las siguientes celdas electroquímicas:

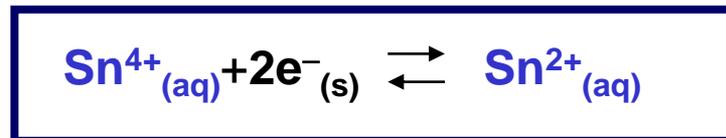


**Electrodos redox**

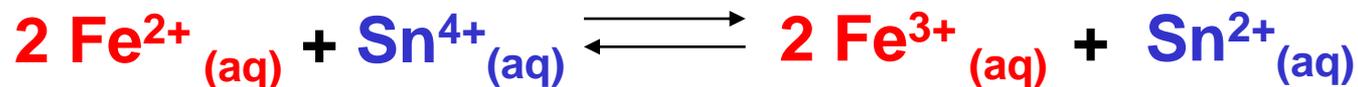
*Oxidación*



*Reducción*



*Reacción de Celda*

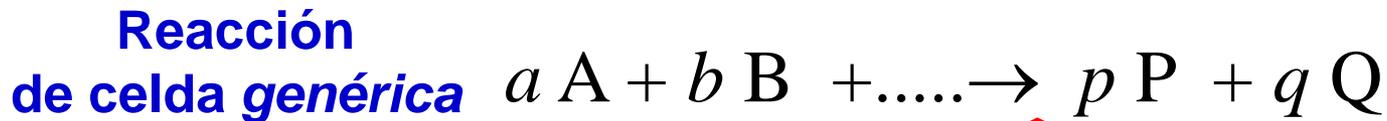


# Ecuación de Nernst

¿ Cómo depende la fem  $E$  de una celda no estándar de  $p$ ,  $T$  y, en especial, la composición ?

## Forma General de la ecuación de Nernst

**Fem** (propiedad Eléctrica)  $\rightarrow$   $E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$   $\leftarrow$  **Composición** (propiedad química)



**Cociente de Reacción**  
Disolventes y sustancias puras **no** figuran en  $Q$

$$Q = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

# Relación entre Fem, Energía de Gibbs y espontaneidad

## Relación entre $\Delta G_r$ y conc.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

### Reacción de Celda



### Ecuación de Nernst

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$
$$zFE = zFE^0 - RT \ln Q$$

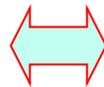
$$\Delta G_r = -zFE$$

$$\Delta G_r^0 = -zFE^0$$

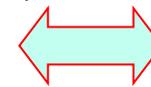
**Energía Química**  
(magnitud extensiva)

**Potencial Eléctrico**  
(magnitud intensiva)

La reacción de pila es espontánea a  $p$  y  $T$  ctes.



$$\Delta G_r < 0$$



$$E > 0$$

$$\Delta G_r = -zFE$$

**Ejemplo:** Supón la siguiente una celda electroquímica:



Escribe su reacción de celda y plantea la correspondiente ecuación de Nernst.

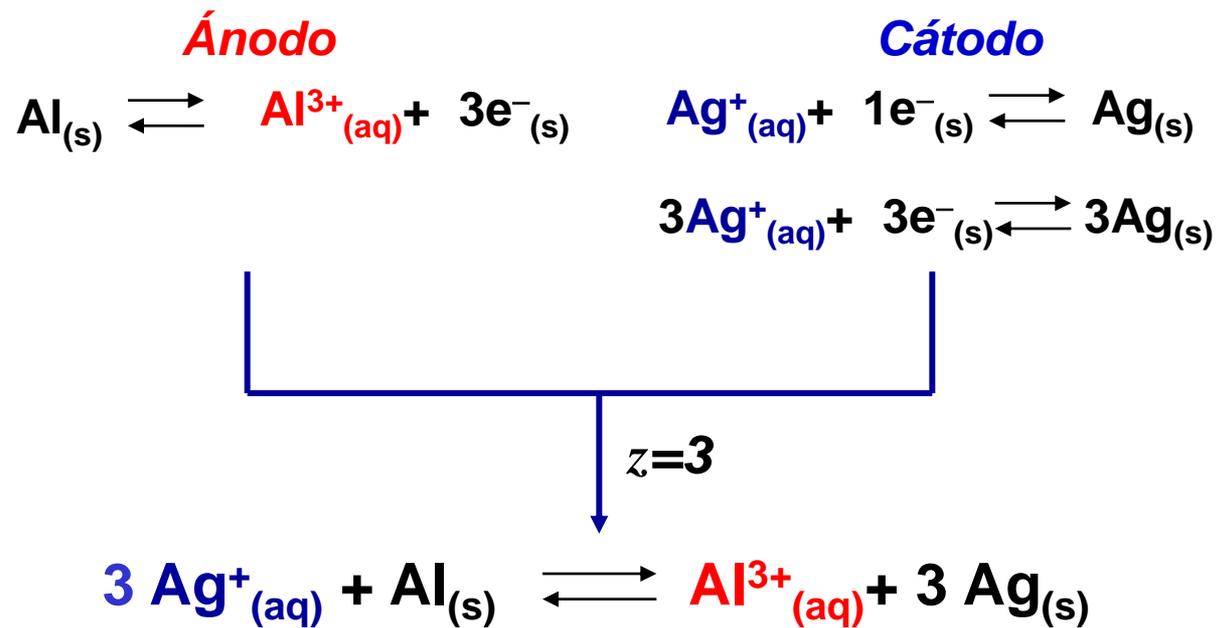
¿Qué le ocurre a la fem  $E$  de la celda en las siguientes situaciones? Justifica tus respuestas.

Se añade  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al compartimiento del ánodo.

El tamaño del electrodo de aluminio se duplica.

Se añade agua al cátodo.

Se añade una disolución de  $\text{AgNO}_3$  al cátodo

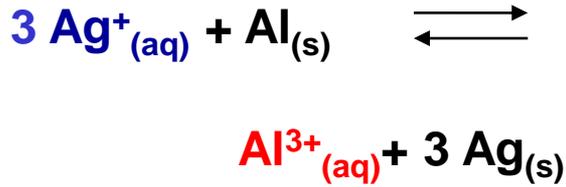


**Cociente de reacción**

$$Q = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Ag}^{+}]^3}$$

**Ecuación de Nernst**

$$E = E^0 - \frac{RT}{3F} \ln \left( \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Ag}^{+}]^3} \right)$$



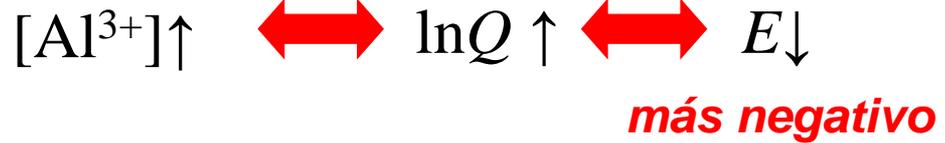
**Cociente de reacción**

$$Q = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Ag}^+]^3}$$

**Ecuación de Nernst**

$$E = E^0 - \frac{RT}{3F} \ln \left( \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Ag}^+]^3} \right)$$

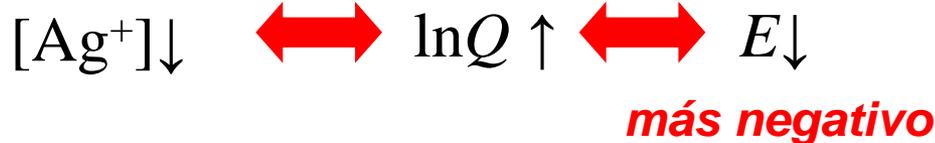
Se añade  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  al compartimiento del ánodo.



El tamaño del electrodo de aluminio se duplica.

**$E$  constante**

Se añade agua al cátodo.



Se añade una disolución de  $\text{AgNO}_3$  al cátodo

**$E$  aumenta**

**Ejemplo:** Supón que la reacción química de una celda electroquímica **se multiplica por 2**. ¿Qué efecto produce esta operación en cada una de las siguientes cantidades que intervienen en la ecuación de Nernst:  $z$ ,  $Q$ ,  $\ln Q$  y  $E$ ?

**Reacción de celda**



**Cociente de reacción**

$$Q = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad \rightarrow \quad Q' = \frac{[P]^{2p} [Q]^{2q} \dots}{[A]^{2a} [B]^{2b} \dots} = Q^2$$

**Número de transferencia**

$$z \quad \rightarrow \quad z' = 2z$$

$$\ln Q \quad \rightarrow \quad \ln Q' = 2 \ln Q$$

**Fem**

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad \rightarrow \quad E' = E^0 - \frac{RT}{2 \cdot zF} 2 \ln Q = E$$

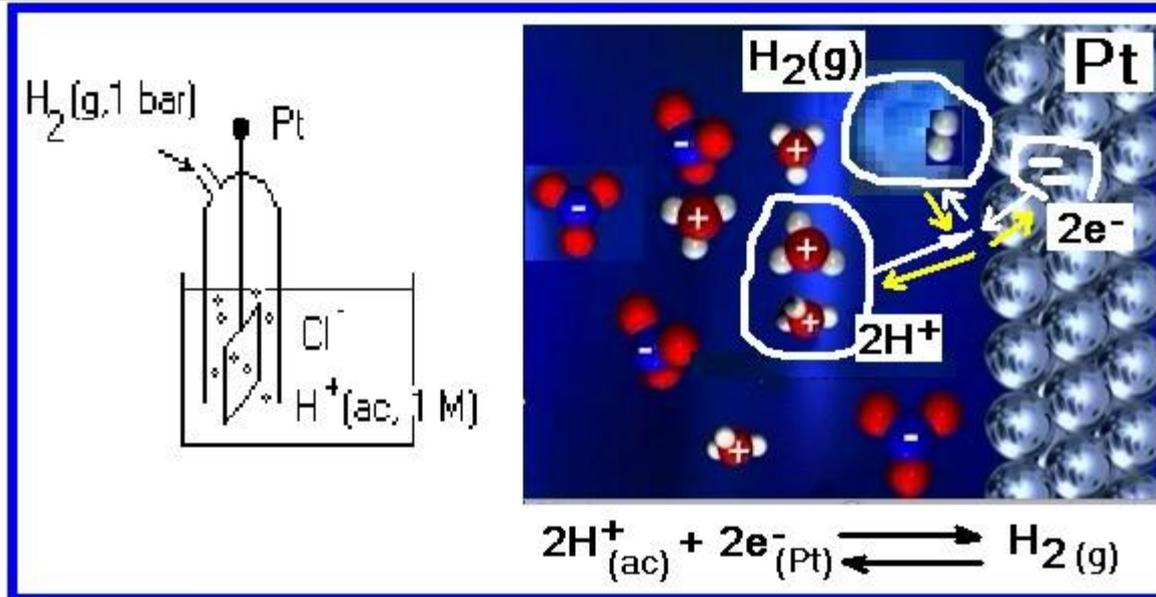
**Propiedad intensiva**

# Potenciales Estándar de Reducción

Los caídas de potencial  $\Delta\phi$  en la interfase o electrodo  $M|M^{+z}$  no son **mensurables**, solamente se pueden medir los potenciales de celda. Por eso se construyen celdas electroquímicas donde se mide el **potencial del electrodo relativo a un electrodo de referencia**

(1) Definimos un electrodo de referencia, por ejemplo

**Electrodo Normal o Estándar de Hidrógeno (ENH):**  $\text{Pt}|\text{H}_2(1. \text{ bar})|\text{H}^+(1 \text{ M})$



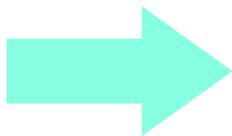
(2) Definimos y medimos el **potencial de electrodo**:

Para cualquier electrodo normal o no  $e/ = \text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{ENH}$ , ...

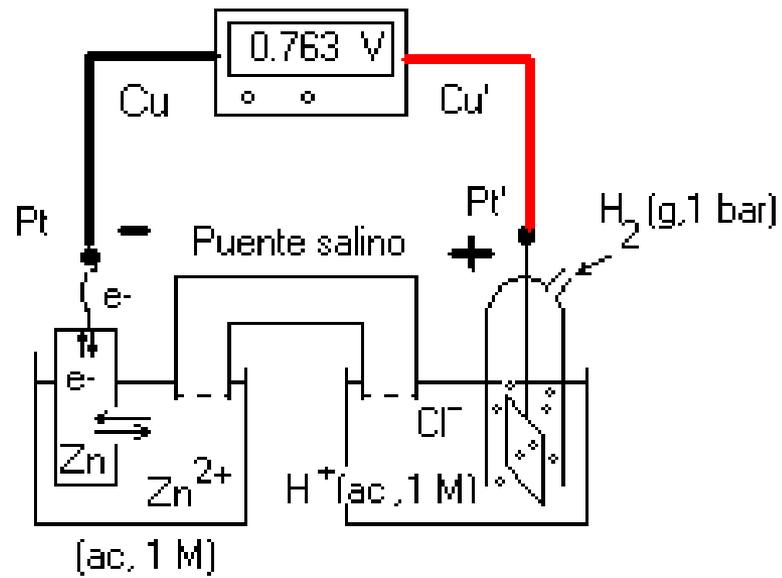
$$E_{e/} = \Phi_{e/} - \Phi_{\text{ENH}} \quad \text{y si } e/ \text{ es normal} \quad E^{\circ}_{e/} = (\Phi_{e/} - \Phi_{\text{ENH}})^{\circ}$$

Si  $e/ = \text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(1. \text{ M})$

$$0.763\text{V} = \Phi_{\text{rojo}} - \Phi_{\text{negro}} = (\Phi_{\text{ENH}} - \Phi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}})^{\circ}$$



$$E^{\circ}_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} = (\Phi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} - \Phi_{\text{ENH}})^{\circ} = - 0.763 \text{ V}$$



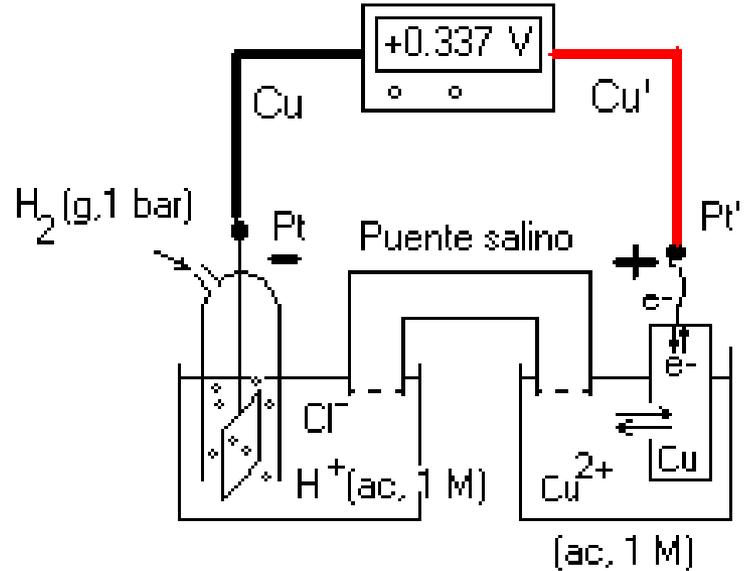
(2) Definimos y medimos el **potencial de electrodo**:

Para cualquier electrodo normal o no  $e/ = \text{Zn}|\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}|\text{Cu}^{2+}, \text{ENH}, \dots$

$$E_{e/} = \Phi_{e/} - \Phi_{\text{ENH}} \quad \text{y si } e/ \text{ es normal} \quad E^{\circ}_{e/} = (\Phi_{e/} - \Phi_{\text{ENH}})^{\circ}$$

Si  $e/ = \text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(1. \text{ M})$

$$0.337\text{V} = \Phi_{\text{rojo}} - \Phi_{\text{negro}} = (\Phi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}} - \Phi_{\text{ENH}})^{\circ}$$



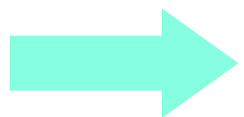
$$E^{\circ}_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}, \text{eq}} = (\Phi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}} - \Phi_{\text{ENH}})^{\circ} = 0.337 \text{ V}$$

### (3) Relacionamos la fem con los $E_{el}$ :

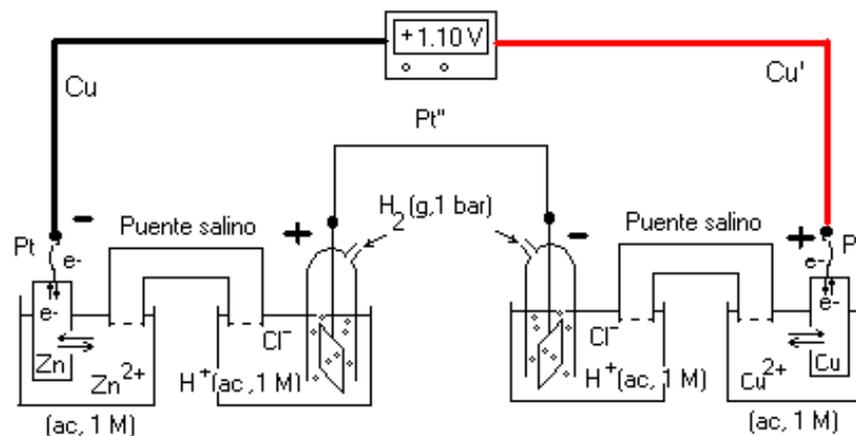
La siguiente combinación en serie es equivalente a la Daniell:

$$E_{\text{celda}} = (\Phi_{\text{Pt}'} - \Phi_{\text{Pt}}) =$$

$$= (\Phi_{\text{Pt}'} - \Phi_{\text{Pt}''}) - (\Phi_{\text{Pt}} - \Phi_{\text{Pt}''})$$



$$E_{\text{celda}} = E_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}$$



En general:

$$E_{\text{celda}} = E_{+} - E_{-}$$

y para celdas normales

$$E_{\text{celda}}^{\circ} = E_{+}^{\circ} - E_{-}^{\circ}$$

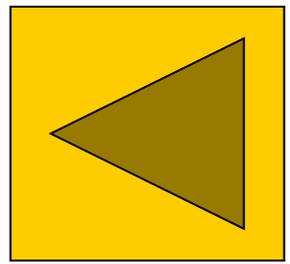
En las tablas el equilibrio en un electrodo se escribe siempre, por convenio, en el sentido de reducción

## $E^0_{red}$ en disolución acuosa

$E_{red}^0$ (V)	Semirreacción de reducción	
2.87	$F_{2(g)} + 2 e^-$	$\rightarrow 2 F^-_{(aq)}$
1.69	$Au^{3+}_{(aq)} + 5 e^-$	$\rightarrow Au_{(s)}$
1.63	$HClO_{(aq)} + H^+_{(aq)} + 5 e^-$	$\rightarrow \frac{1}{2} Cl_{2(g)} + H_2O_{(l)}$
1.51	$MnO_4^-_{(aq)} + 8 H^+_{(aq)} + 5 e^-$	$\rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4 H_2O_{(l)}$
1.36	$Cl_{2(g)} + 2 e^-$	$\rightarrow 2 Cl^-_{(aq)}$
1.33	$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14 H^+_{(aq)} + 6 e^-$	$\rightarrow 2 Cr^{3+}_{(aq)} + 7 H_2O_{(l)}$
1.23	$O_{2(g)} + 4 H^+_{(aq)} + 4 e^-$	$\rightarrow 2 H_2O_{(l)}$
1.06	$Br_{2(l)} + 2 e^-$	$\rightarrow 2 Br^-_{(aq)}$
0.96	$NO_3^-_{(aq)} + 4 H^+_{(aq)} + 3 e^-$	$\rightarrow NO_{(g)} + H_2O_{(l)}$
0.89	$ClO^-_{(aq)} + H_2O_{(aq)} + 2 e^-$	$\rightarrow Cl^-_{(aq)} + 2 OH^-_{(l)}$
0.85	$Hg^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	$\rightarrow Hg_{(l)}$
0.80	$Ag^+_{(aq)} + e^-$	$\rightarrow Ag_{(s)}$
0.77	$Fe^{3+}_{(aq)} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$
0.68	$O_{2(g)} + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^-$	$\rightarrow H_2O_{2(l)}$
0.59	$MnO_4^-_{(aq)} + 2 H_2O_{(l)} + 2 e^-$	$\rightarrow MnO_{2(s)} + 4 OH^-_{(aq)}$
0.54	$I_{2(s)} + 2 e^-$	$\rightarrow 2 I^-_{(aq)}$
0.40	$O_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)} + 4 e^-$	$\rightarrow 4 OH^-_{(aq)}$
0.34	$Cu^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$	$\rightarrow Cu_{(s)}$
0.268	$Hg_2Cl_2_{(c)} + 2 e^-$	$\rightarrow 2 Hg_{(l)} + 2 Cl^-_{(aq)}$
0.222	$AgCl_{(s)} + e^-$	$\rightarrow Ag_{(s)} + Cl^-_{(aq)}$
0.154	$Sn^{4+}_{(aq)} + 2 e^-$	$\rightarrow Sn^{2+}_{(aq)}$
<b>0.0</b>	<b><math>2 H^+_{(aq)} + 2 e^-</math></b>	<b><math>\rightarrow H_{2(g)}</math></b>

Polos +  
Cátodos (galv)  
Oxidantes  
Reducción espontánea frente al ENH

$E^0_{red} > 0$



## $E^0_{red}$ en disolución acuosa

$E^0_{red}$ (V)	Semirreacción de reducción
<b>0.0</b>	<b><math>2 \text{H}^+_{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}</math></b>
-0.126	$\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}_{(s)}$
-0.136	$\text{Sn}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}_{(s)}$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(s)}$
-0.40	$\text{Cd}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}_{(s)}$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$
-0.83	$2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2 \text{OH}^-_{(aq)}$
-1.18	$\text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_{(s)}$
-1.66	$\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(s)}$
-2.71	$\text{Na}^+_{(aq)} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Na}_{(s)}$
-2.95	$\text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}_{(s)}$
-3.05	$\text{Li}^+_{(aq)} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{(s)}$

$E^0_{red} < 0$

Reducción NO espontánea frente al ENH (oxidación espontánea)

Polos -

Ánodos (galv)

Reductores

$E^0_{red}$ : ¡valor numérico y ordenación dependen del ENH!

**Problema:** Propón celdas electroquímicas para las siguientes reacciones de celda y evalúa su FEM estándar. ¿Cuál es el sentido espontáneo de la reacción de celda?

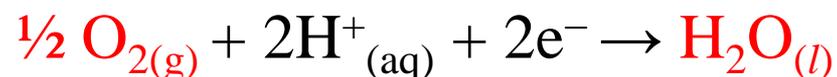


**Oxidación**



$$E^0_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = -0.44 \text{ V}$$

**Reducción**

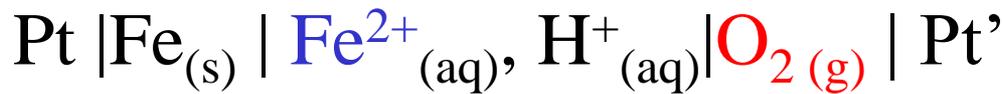


$$E^0_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \text{ V} \quad \text{¡Medio ácido!}$$

← **Tabla de  $E^0_{red}$**  →

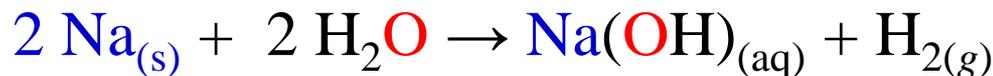
**Diagrama de celda**

**Electrólito común**



$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}} - E^0_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = 1.23 \text{ V} - (-0.44) \text{ V} = 1.67 \text{ V}$$

**Problema:** Propón celdas electroquímicas para las siguientes reacciones de celda y evalúa su FEM estándar. ¿Cuál es el sentido espontáneo de la reacción de celda?



**Oxidación**



$$E^0_{\text{Na}^+|\text{Na}} = -2.71 \text{ V}$$

**Reducción**



$$E^0_{\text{H}_2\text{O}|\text{OH}^-} = -0.83 \text{ V} \quad \text{¡Medio básico!}$$

← **Tabla de  $E^0_{red}$**  →

**Diagrama de celda**

*Amalgama*

**Electrólito común**



$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{H}_2\text{O}|\text{OH}^-} - E^0_{\text{Na}^+|\text{Na}} = -0.83 \text{ V} - (-2.71) \text{ V} = 1.88 \text{ V}$$

**Problema:** La siguiente ordenación de metales de acuerdo a sus  $E^0$  de reducción es un ejemplo de **serie electroquímica**. ¿Cuáles de estos metales son resistentes a la **corrosión** por el **oxígeno** atmosférico en **medio básico**?

	<b>No se oxidan</b>			<b>Se oxidan</b>				
<b>M:</b>	Au	Pt	Cu	Ni	Fe	Zn	Mg	K
	1.69	1.20	0.52	-0.21	-0.44	-0.77	-2.36	-2.93

←  
 $E_{red}^0$

**Oxidación**



$$E^0_{M^{z+}|M} < 0.40 \text{ V}$$

**Reducción**



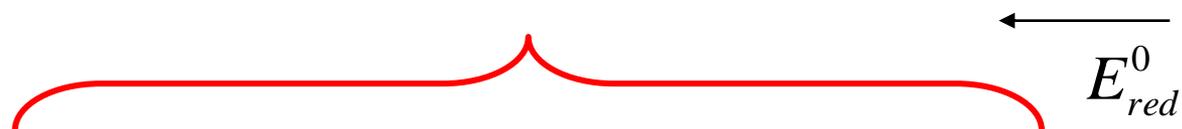
$$E^0_{O_2|OH} = 0.40 \text{ V}$$

**Proceso espontáneo**

$$E^0_{celda} = E^0_{O_2|OH} - E^0_{M^{z+}|M} > 0$$

**Problema:** La siguiente ordenación de metales de acuerdo a sus  $E^0$  de reducción es un ejemplo de **serie electroquímica**. ¿**Cuáles de estos metales son resistentes a la corrosión con  $\text{HNO}_3$ ?**

	<b>No se oxidan</b>		<b>Se oxidan</b>					
<b>M:</b>	Au	Pt	Cu	Ni	Fe	Zn	Mg	K
	1.69	1.20	0.52	-0.21	-0.44	-0.77	-2.36	-2.93



**Oxidación**



$$E^0_{\text{M}^{z+}|\text{M}} < 0.96 \text{ V}$$

**Reducción**



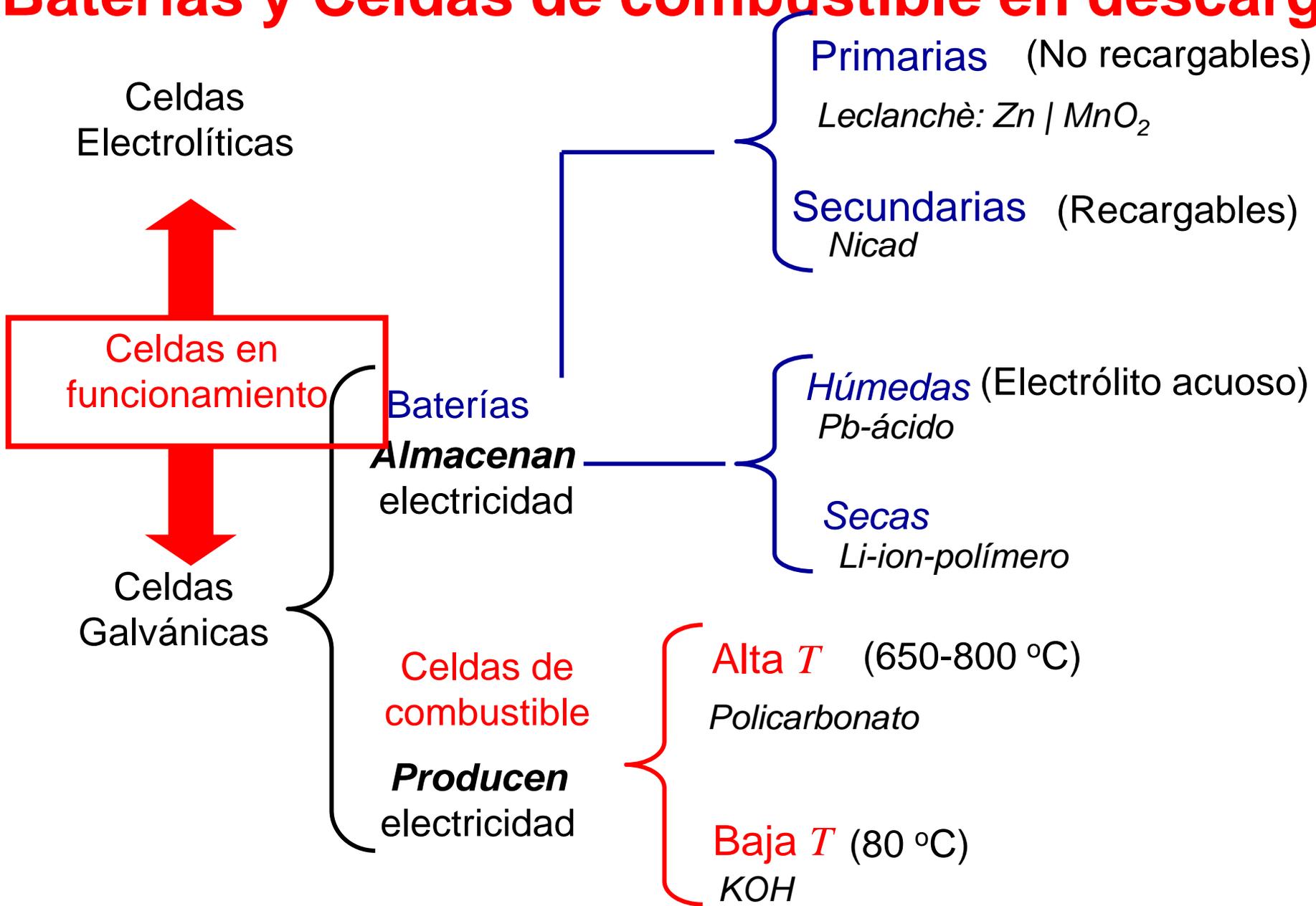
$$E^0_{\text{HNO}_3|\text{NO}} = 0.96 \text{ V}$$

**Proceso espontáneo**

$$E^0_{\text{celda}} = E^0_{\text{HNO}_3|\text{NO}} - E^0_{\text{M}^{z+}|\text{M}} > 0$$

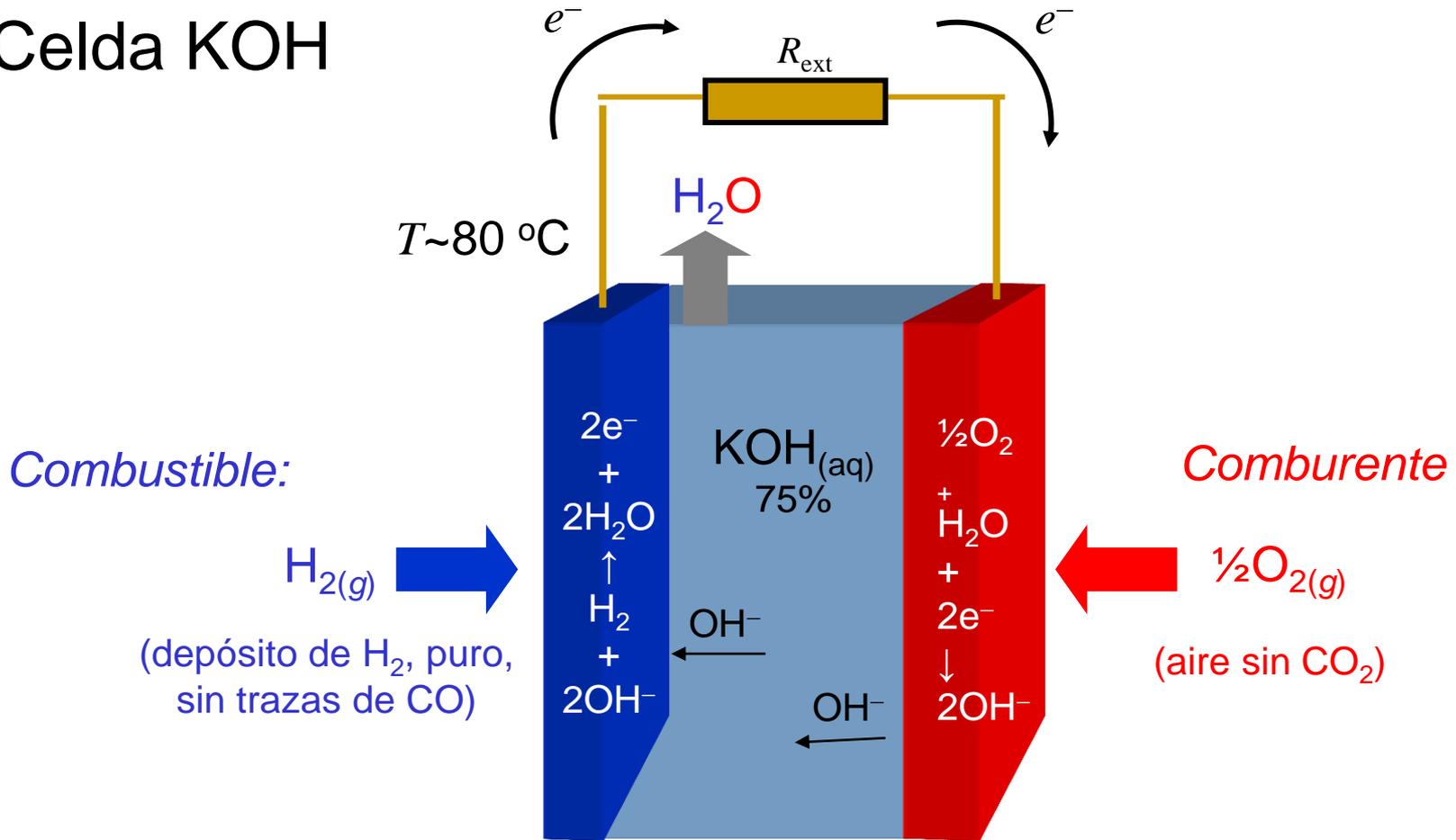


# Baterías y Celdas de combustible en descarga



# Celda de combustible = Generador Electroquímico

Celda KOH



**Energía Química**  $\rightarrow$  **Energía Eléctrica**

# Ventajas de las Celdas de Combustible

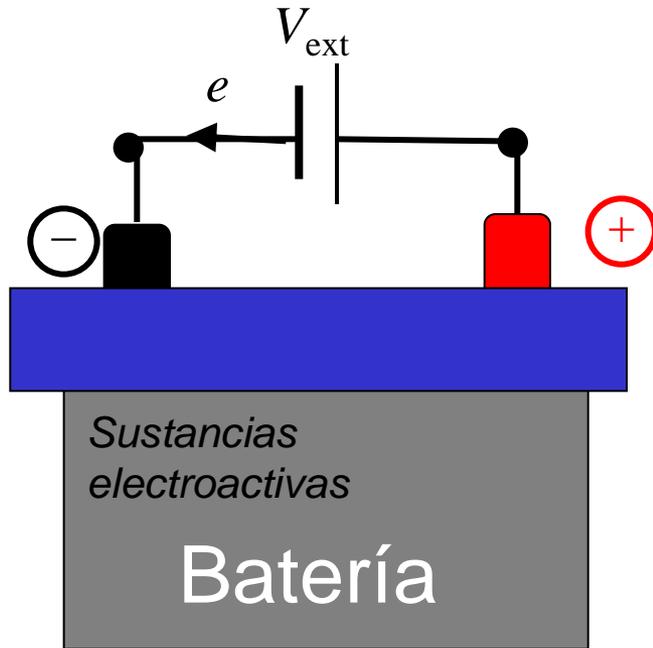
- **Más energía** que las baterías (**pero menos potencia**)
- **Reducen** drásticamente (o eliminan completamente) la emisión de **contaminantes atmosféricos** (los materiales de algunas **baterías son tóxicos**)
- Operan en condiciones de  $T$  constante y el exceso de calor puede aprovecharse en **ciclos combinados** (calefacción de agua, por ejemplo).
- Sus componentes pueden miniaturizarse hasta escalas microscópicas (y, teóricamente, hasta incluso nanoscópicas).

## ... y desventajas

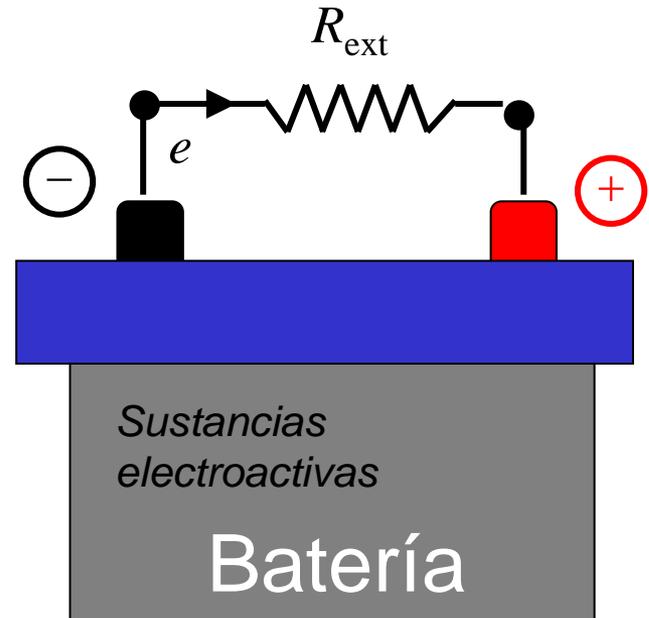
- Costes elevados (**electrocatalizadores**)
- Densidades de potencia bajas o modestas

•  $\text{H}_{2(g)}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$   
como combustibles

# Baterías = *Acumuladores* de carga



Régimen Electrolítico  
(Carga o recarga)



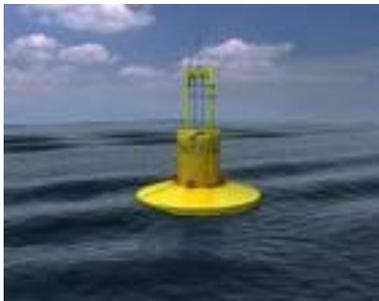
Régimen Galvánico  
(Descarga)

# Aplicaciones de las Baterías

Suministro de energía eléctrica para los dispositivos **portátiles** (pequeños electrodomésticos, radio, teléfonos, ordenadores, etc.)



Suministro de energía eléctrica en **parajes remotos** (boyas marinas, estaciones meteorológicas, etc.)



Suministro de energía eléctrica para algunos **vehículos eléctricos**



Fuentes secundarias (**backup sources**) de energía eléctrica en los sistemas de emergencia o apoyo, como las *UPS*.



# El rendimiento de las Baterías

Mientras que las mejores máquinas térmicas generan rendimientos del **30%** en la conversión

E. Química → Calor → E. Mecánica → E. Eléctrica,

Las típicas baterías y celdas de combustible, en aplicaciones típicas, consiguen rendimientos del **50%** en la conversión directa

E. Química → E. Eléctrica

¿Y qué ocurre con la **huella de carbono**? La fabricación de baterías Li ion deja una huella de **70 kg CO<sub>2</sub> / kWh**. Los beneficios de los EV frente a los ICE son netos sólo a partir de **120 recargas** (supuesto que la ICE tiene rendimiento del 20%).

Armand, Tarascon, Nature 451, 2008

# Comparación entre Baterías recargables

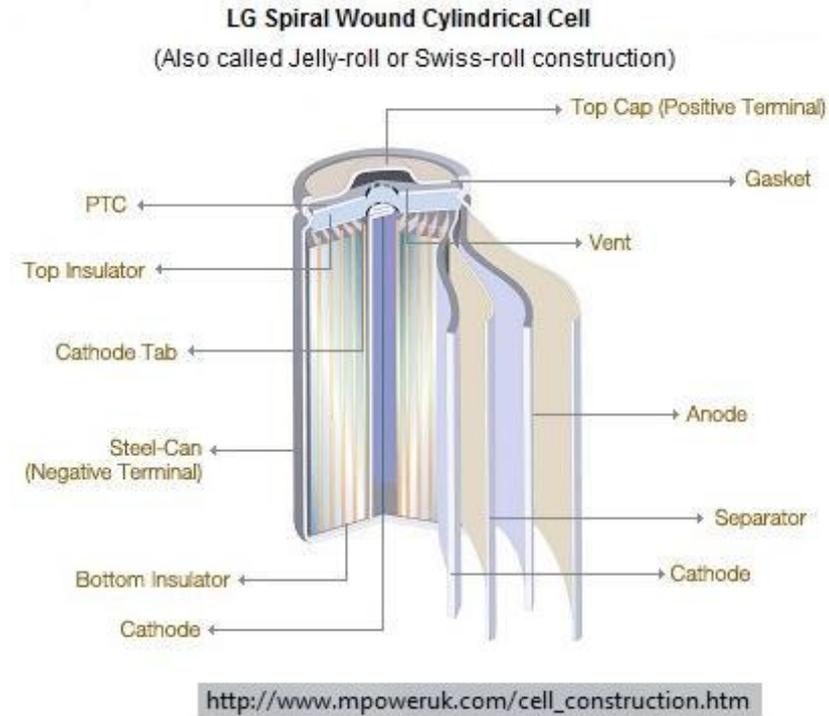
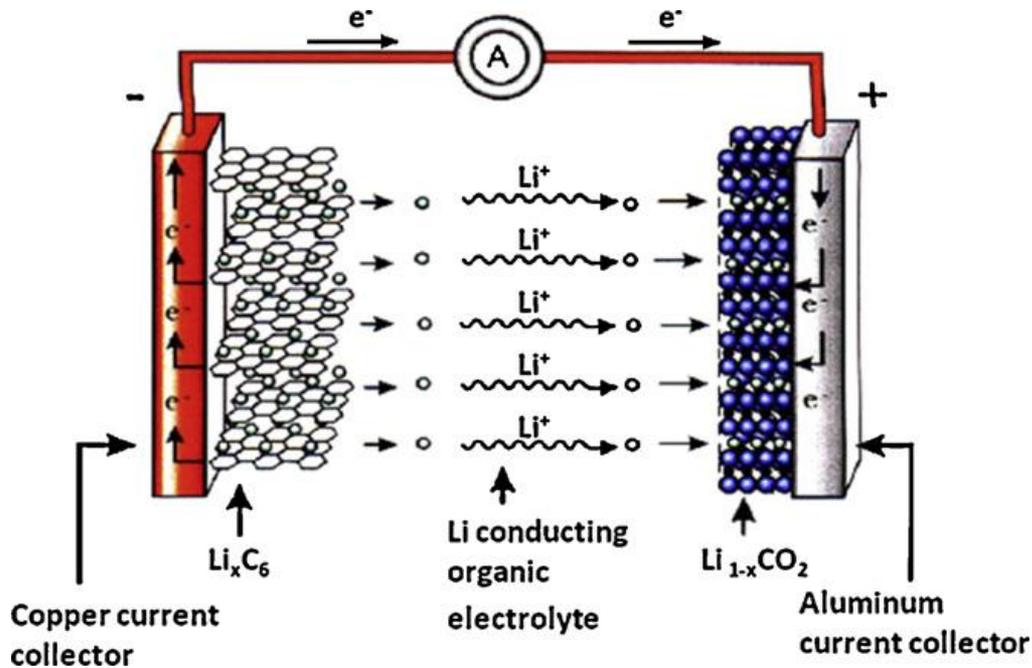
Tipo ▾	Energía/ peso ☒	Tensión por elemento (V) ☒	Duración (número de recargas) ☒	Tiempo de carga ☒	Auto-descarga por mes (% del total) ☒
Plomo	30-40 Wh/kg	2 V	1000	8-16h	5 %
Ni-Mh	60-120 Wh/kg	1,25 V	1000	2h-4h *	20 %
Ni-Fe	30-50 Wh/kg	1,2 V	+ de 10.000	4-8h	10 %
Ni-Cd	48-80 Wh/kg	1,25 V	500	10-14h *	30%
Li-Po	100-130 Wh/kg	3,7 V	5000	1h-1,5h	10%
Li-ion	110-160 Wh/kg	3,16 V	4000	2h-4h	25 %

**Fuente:** en este link la tabla se hace dinámica y permite ordenar por una u otra característica.

[http://es.wikipedia.org/wiki/Bater%C3%ADa\\_\(electricidad\)#Tabla\\_comparativa\\_de\\_los\\_diferentes\\_tipos\\_de\\_acumulador](http://es.wikipedia.org/wiki/Bater%C3%ADa_(electricidad)#Tabla_comparativa_de_los_diferentes_tipos_de_acumulador)

# Baterías de Li-ion

B. Scrosati, J. Garche, Journal of Power Sources 195 (2010) 2419–2430



# Especificaciones técnicas de baterías

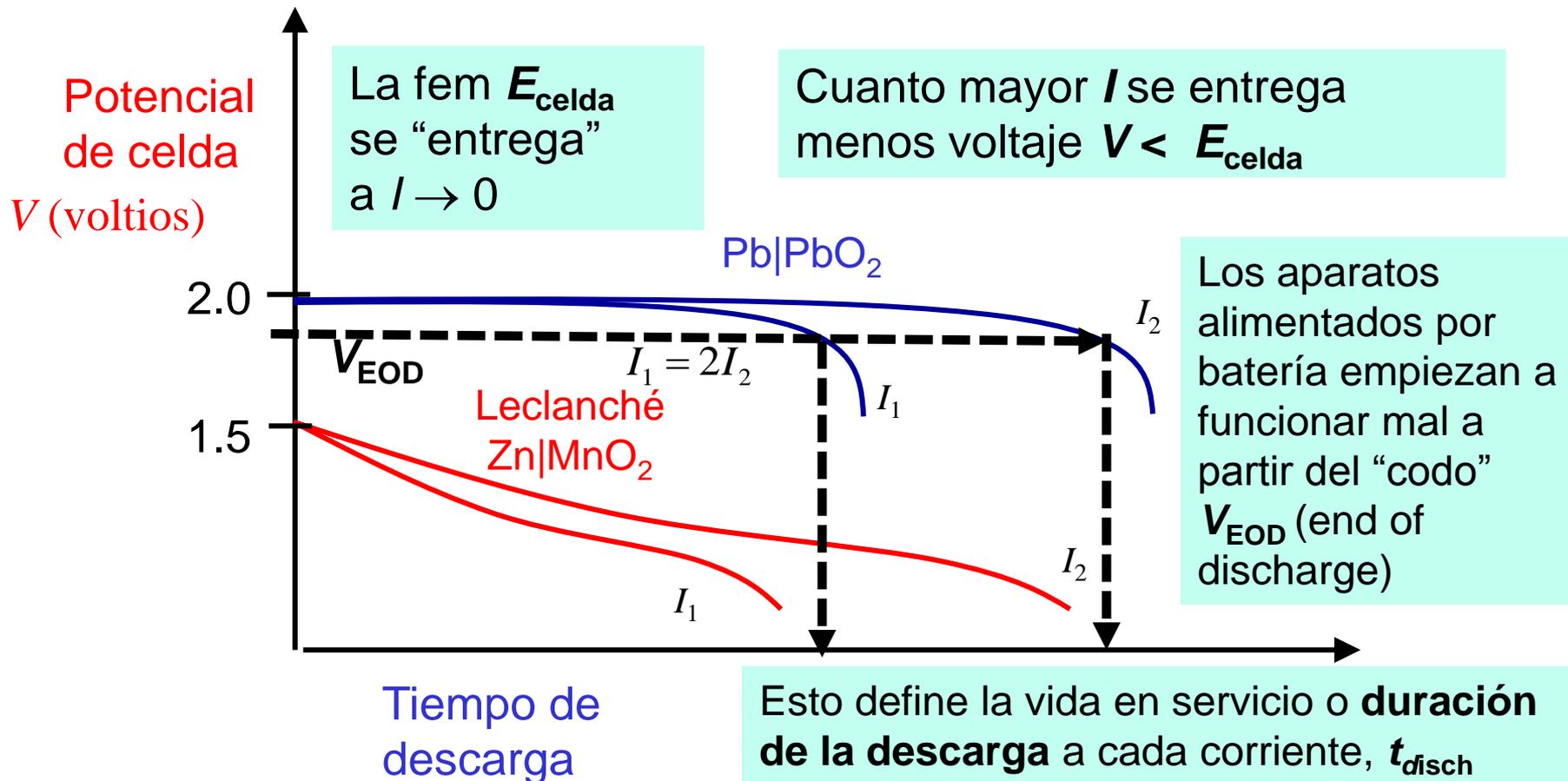
- *Curvas  $V(t)$  de descarga y duración de servicio*
- *Capacidad y densidad de (Ah/kg)*
- *Energía específica (Wh/kg)*
- *Potencia específica (W/kg)*
- *Autodescarga y vida de almacenamiento*
- *Curvas de carga*
- *Eficiencia de aceptación de carga y energía*
- *Vida cíclica*

... y alguna más !

# Curvas de Descarga

El estado estacionario sólo es una fase de la vida de una batería

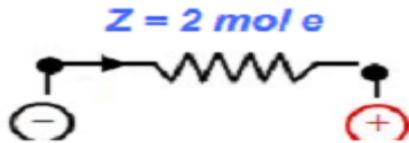
Efectos NO estacionarios: reducción del área superficial de electrodos, concentración del electrólito, **polarización**, etc.



# ¿Cuánta energía entrega una batería?

Cuanto más grande la batería, mayores capacidad (carga eléctrica, Ah) y energía (Wh). ¡Pero el Voltaje es independiente del tamaño!

Para aplicaciones móviles (tipo vehículo eléctrico o un portátil) interesan las capacidades (Ah/kg) y energías (Wh/kg) específicas. ¿Cómo se estiman?



Suponemos una batería de tamaño “estequiométrico”

$$F = \text{cte de Faraday} = 96485.3 \text{ C/mol e} \\ = 26.8 \text{ Ah/mol e}$$

Capacidad máxima

$$Q_{\text{máx}} = z F = 2 \text{ mol e} \times 26.8 \text{ Ah/mol e} = 53.6 \text{ Ah}$$

Energía máxima

$$W_{\text{máx}} = Q_{\text{máx}} E_{\text{celda}} = 53.6 \text{ Ah} \times 2.1 \text{ V} = 112.6 \text{ Wh}$$

Masa de  
sustancia  
electroactivas

$$m_{EA} = 207 + 239 + 2 \times 98 \text{ g} = \mathbf{0.642 \text{ kg EA}}$$

Energía  
específica  
máxima

$$\rho_{W_{\text{máx}}} = \frac{W_{\text{máx}}}{m_{EA}} = \frac{112.6 \text{ Wh}}{0.642 \text{ Kg}} = \mathbf{175 \text{ Wh/kg EA}}$$

Energía  
específica real

$$\rho_W = \frac{W}{m_{\text{batería}}} \approx \left( \begin{array}{c} \mathbf{10 \text{ al } 30\%} \\ \mathbf{\text{de } \rho_{W_{\text{máx}}}} \end{array} \right) \approx 17 \text{ a } 53 \text{ Wh/kg Batería}$$

Autonomía  
máxima del EV  
(Electric  
Vehicle)

$$\mathbf{Autonomía_{\text{máx}}(\text{km})} \approx \mathbf{2 \rho_W(\text{Wh/kg Bat})}$$
$$= 2 \times 53 = \mathbf{106 \text{ km}}$$

**Problema:** repetir las estimaciones anteriores para la batería NiCad, que tiene una fem de 1.3 V y cuya reacción es



# Autodescarga de baterías

Fenómeno que ocurre en situación de **circuito abierto**, a  $I = 0$ : reacciones electroquímicas **locales** (es decir, en las que los electrones pasan *directamente* del reactivo que se oxida al que se reduce sin recorrer el circuito externo) entre algún material activo y su entorno (disolvente, electrolito, etc).

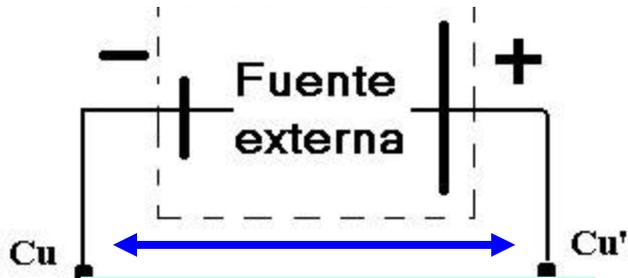
Consumen parte de la capacidad y energía que la pila contiene

Da origen a la “vida de almacenamiento”

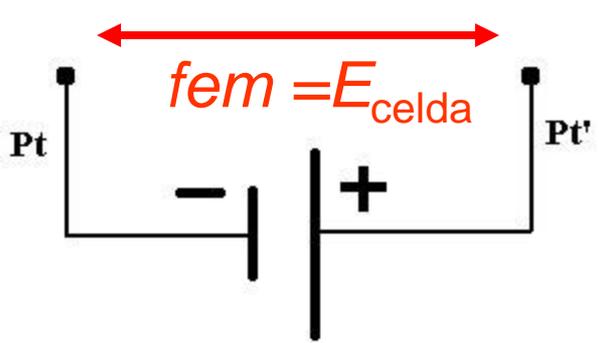
# Baterías en carga y Electrolisis

## 2 condiciones para la carga de Baterías

Dispositivo cargador (otra batería, potencióstato, etc)



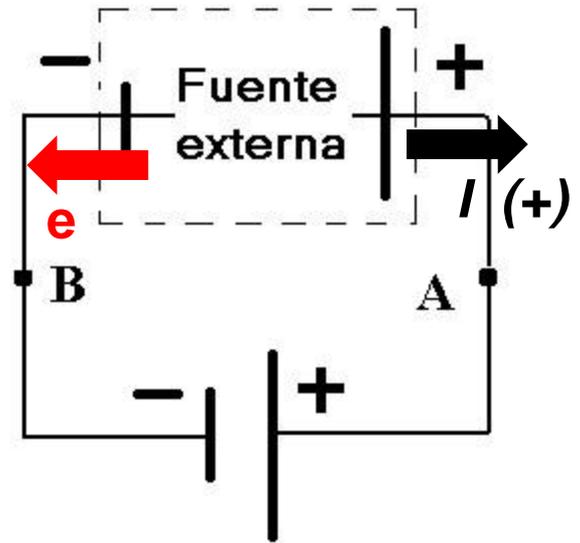
(I)  $V_{ext} > E_{celda}$



Celda a cargar

(II) Conexión en oposición

+ con +  
y - con -



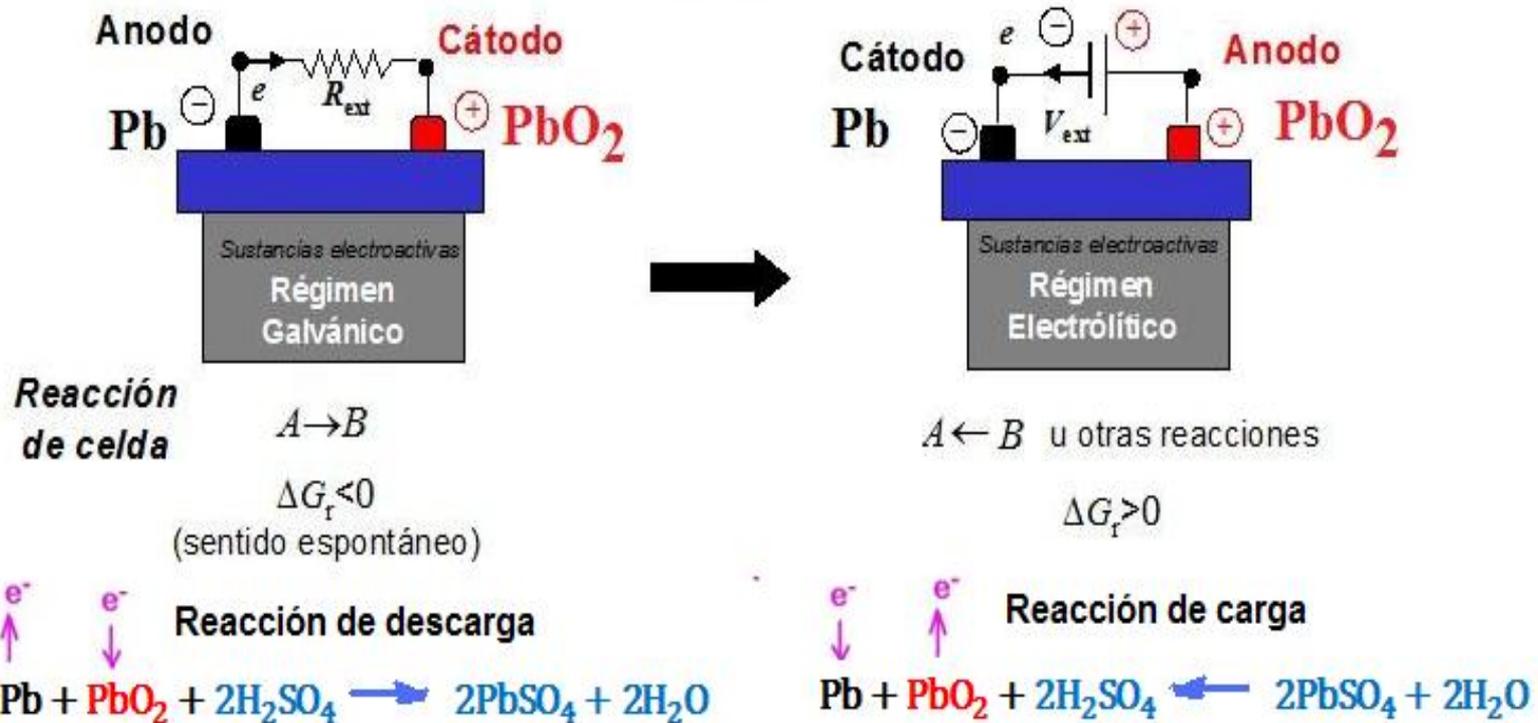
Energía Química

Energía Eléctrica



# ¡Importante!, la cuestión de la polaridad

En cualquier celda electroquímica, la **asignación material-polo** es siempre la misma en régimen galvánico o electrolítico. Por ejemplo, **Pb(-)** y **PbO<sub>2</sub>(+)** es válido tanto en descarga como en carga, sin embargo...



...la asignación de **ánodo (=oxn)** y **cátodo (=rdn)** a los electrodos **Pb(-)** y **PbO<sub>2</sub>(+)** siempre **cambia** al pasar del régimen galvánico al electrolítico.

**Problema:** Dada la celda Daniell, cuyo diagrama es



- (a) Busca en la tabla de electrodos normales su polaridad natural
- (b) Dibuja un esquema de la celda en descarga galvánica. Indica los portadores de carga y su sentido de movimiento. Indica qué electrodo hace de ánodo y cuál de cátodo.
- (c) Idem a (b) en régimen de carga o electrolítico.

# Rendimientos de baterías secundarias

## Rendimiento de corriente

$$A_Q = \frac{Q_{\text{descarga}}}{Q_{\text{carga}}} < 1 \quad (\approx 0.9)$$

## Rendimiento de energía

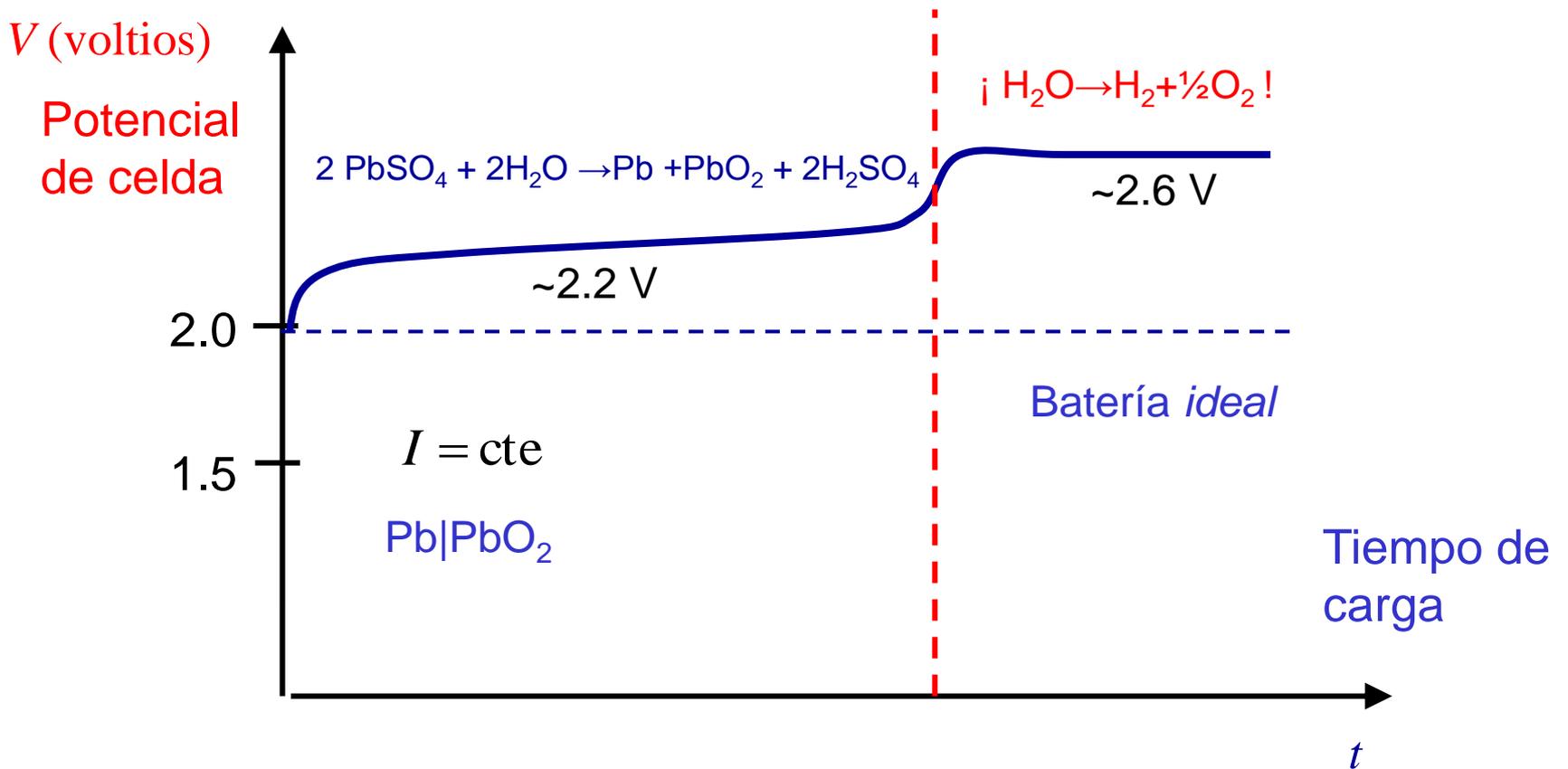
$$A_W = \frac{W_{\text{descarga}}}{W_{\text{carga}}} < 1 \quad (\approx 0.8)$$

**Nº de ciclos de carga/descarga:** 500-1500



**Procesos Irreversibles:** desgaste mecánico de los electrodos, reacciones secundarias o parásitas, pérdidas de electrólito, corrosión, etc.

# Curvas de Carga



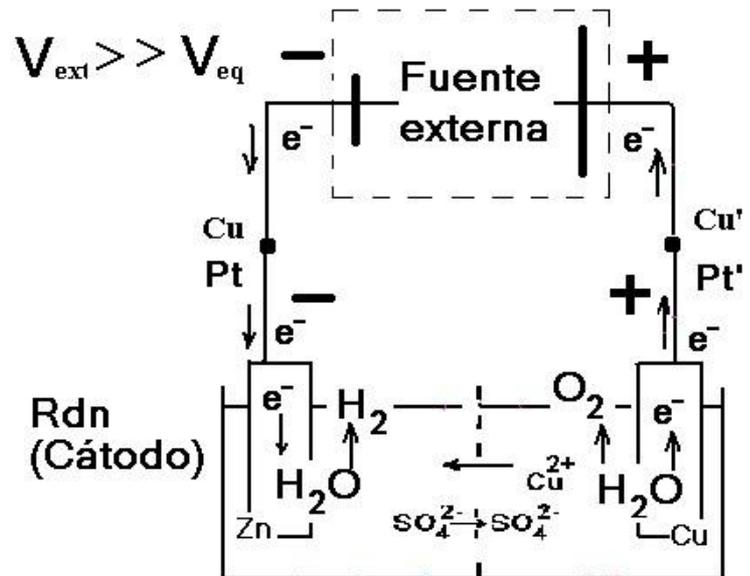
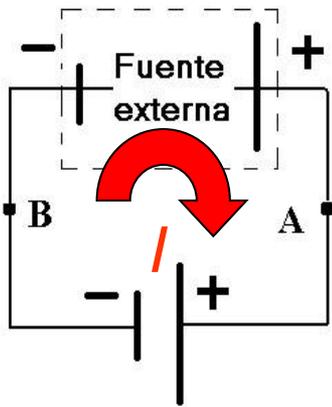
# Sobrecarga (electrolisis)

Cuando:

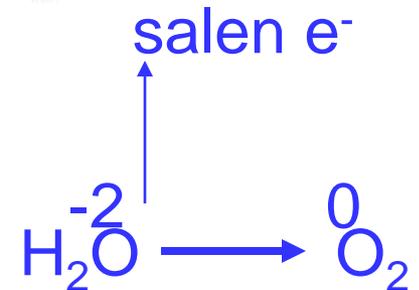
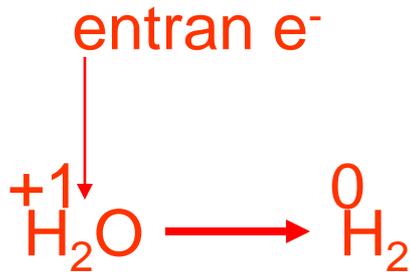
(1)  $V_{ext}$  es demasiado grande,  $\gg E_{celda}$ , 0

(2) El diseño **no es reversible** (primario)

comienza la **sobrecarga**, que frecuentemente consiste en reacciones de **electrolisis del disolvente ( $H_2O$ )** (**simultáneas** a las de carga)



$I \neq 0$   
sobrecarga forzada  
(electrolisis)



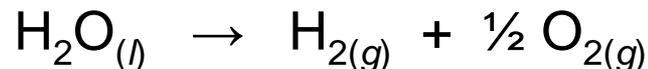
# Complicaciones en la predicción de productos en las celdas electrolíticas



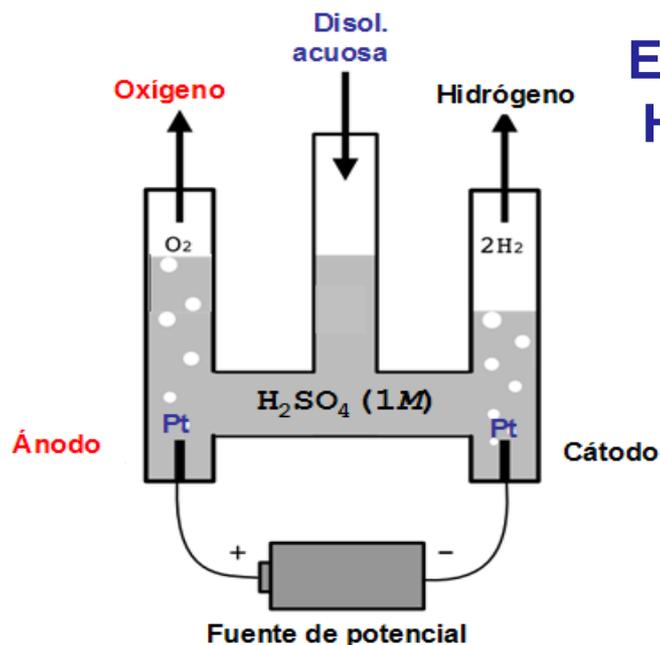
- Sobrepotencial.
- Reacciones de electrodo competitivas.
- Estados no estándar.
- Naturaleza de los electrodos.

# Justificación de las reacciones de electrolisis del agua

La **electrólisis del agua** consiste en utilizar corriente eléctrica continua para forzar la reacción redox total:

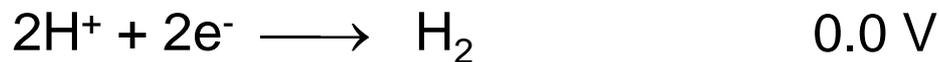


Escribe *razonadamente* las semirreacciones de oxidación y reducción que componen esta ecuación global **(a)** en medio ácido, **(b)** en básico.



**En la disolución en medio ácido hay  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$**  (los  $\text{SO}_4^{-2}$  son muy estables redox)

Polo -, rdn, cátodo

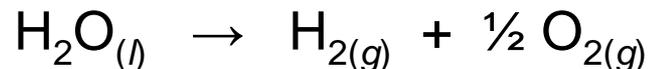


Polo +, oxn, ánodo

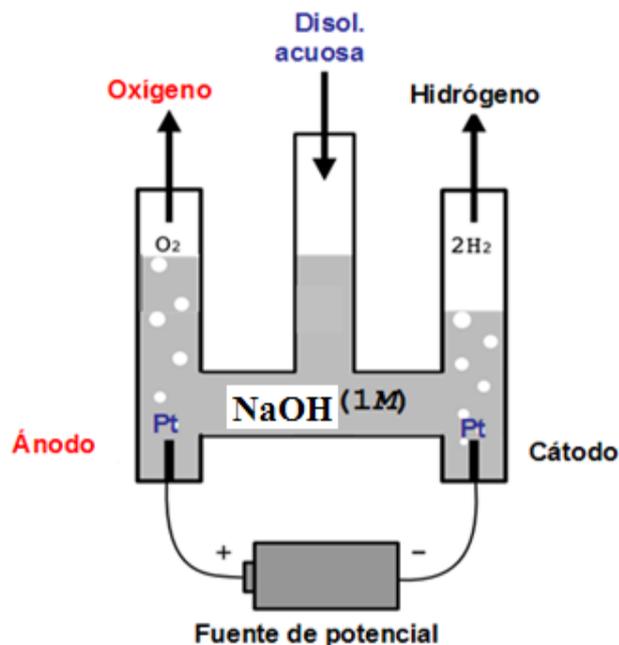


# Justificación de las reacciones de electrólisis del agua

La **electrólisis del agua** consiste en utilizar corriente eléctrica continua para forzar la reacción redox total:

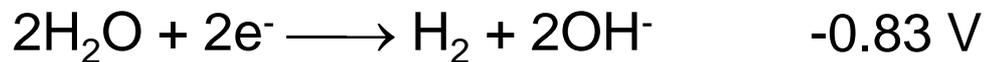


Escribe *razonadamente* las semirreacciones de oxidación y reducción que componen esta ecuación global **(a)** en medio ácido, **(b)** en básico.

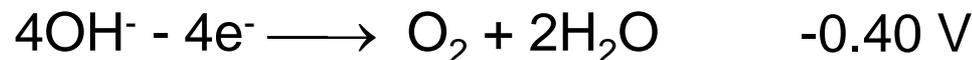


**En la disolución en medio básico o neutro hay OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O** (los Na<sup>+</sup> son difíciles de reducir)

Polo -, rdn, cátodo

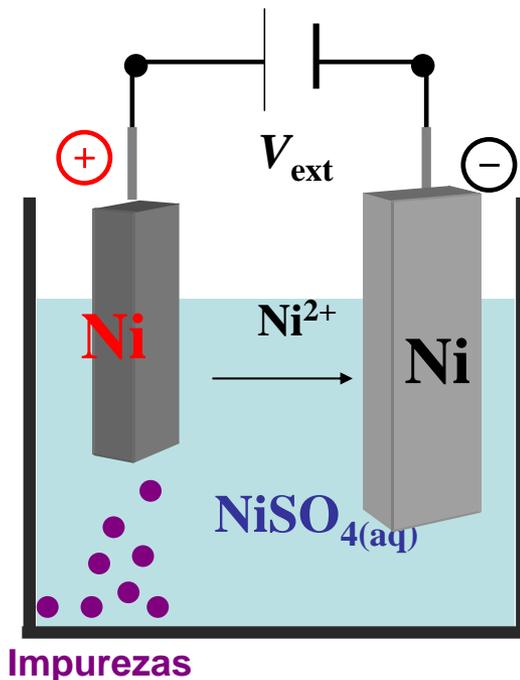


Polo +, oxn, ánodo



# ¿Cuánto se produce en un proceso electrolítico?

**Problema:** en el proceso de purificación de Ni(s) se oxida Ni impuro  $\text{Ni}_{(s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+}_{(g)} + 2 e^-$  en el ánodo y se electrodeposita Ni puro en el cátodo  $\text{Ni}^{2+}_{(g)} + 2 e^- \rightarrow \text{Ni}_{(s)}$  desde una disolución de  $\text{NiSO}_{4(aq)}$ . ¿Qué masa de Ni se ha depositado después de una hora si circula una corriente de 10.0 A a través de la celda?



**¡Ley de Faraday!**

$$1 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} \times 10.0 \frac{\text{C}}{\text{s}} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96485.3 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{2 \text{ mol } e^-} \times \frac{58.71 \text{ g}}{1 \text{ mol Ni}} = 11.0 \text{ g de Ni}$$

**Problema:** Se hace circular una corriente de  $1.2\text{ A}$  a través de una celda electrolítica que contiene una disolución de ácido sulfúrico diluido durante  $7.0$  horas. Calcula el volumen de los gases a condiciones PTE generados por la electrólisis del agua.