



## Tema 8

# Células Galvánicas y Electrolíticas



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# CONTENIDO

- 1.- Potencial electroquímico
- 2.- Ecuaciones fundamentales en termodinámica para sistemas de composición variable con trabajo eléctrico
- 3.- Células galvánicas y células electrolíticas
- 4.- Potenciales normales de electrodo
- 5.- Ecuación de Nernst
- 6.- Determinación electroquímica de propiedades termodinámicas

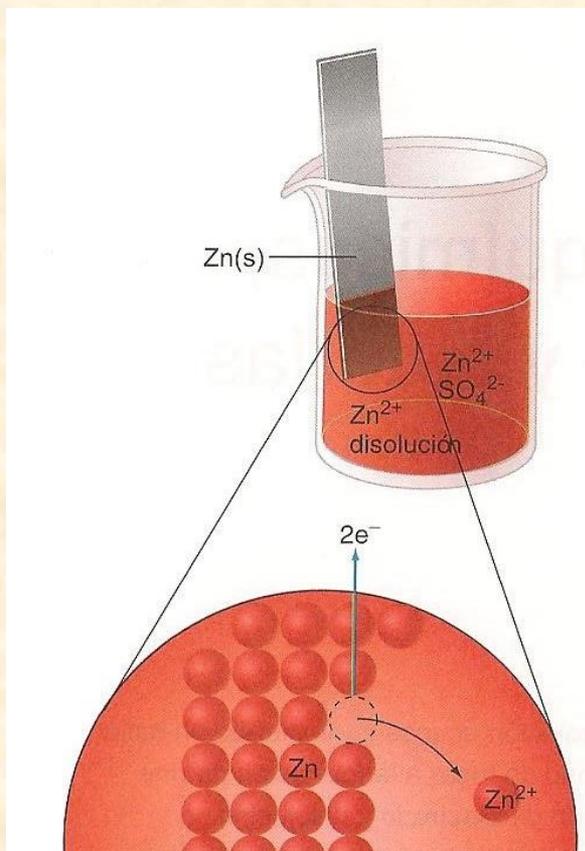
**Cartagena99**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# 1. Potencial Electroquímico



El trabajo reversible para transferir n moles de carga desde una fase uniforme químicamente con potencial eléctrico  $\phi_1$  a otra idéntica con potencial eléctrico  $\phi_2$

$$dw_{\text{rev}} = (\phi_2 - \phi_1) dQ$$

$$dQ = -z F dn$$

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

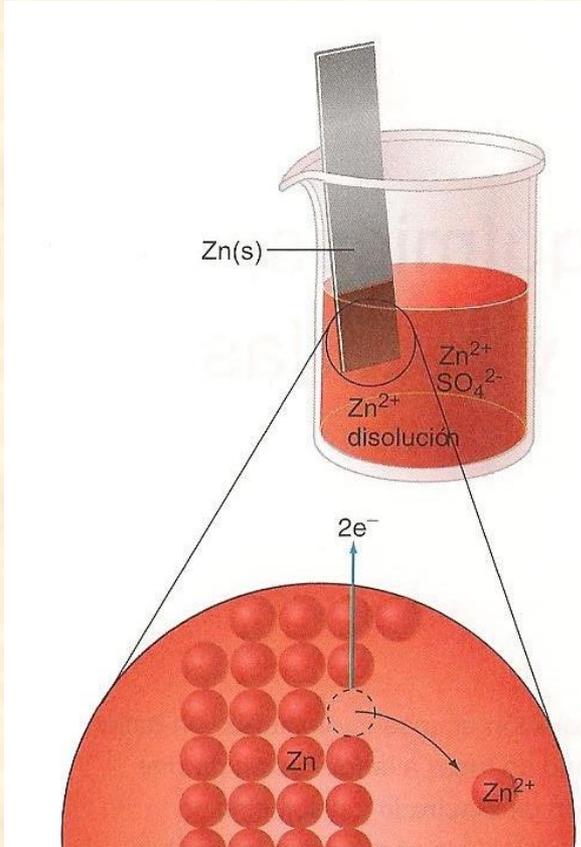
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# 1. Potencial Electroquímico



Si T, P constantes, y no hay W (PV)

$$dw_{rev, no-PV} \geq dG = \tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1$$

$\tilde{\mu}$  potencial electroquímico de una partícula cargada

$$\tilde{\mu} = \mu + z\phi F$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

en procesos  
electroquímicos

## 2. Ecuaciones fundamentales en termodinámica para sistemas de composición variable con trabajo eléctrico

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i + \phi \cdot dQ$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i + \phi \cdot dQ$$

$$dA = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i + \phi \cdot dQ$$

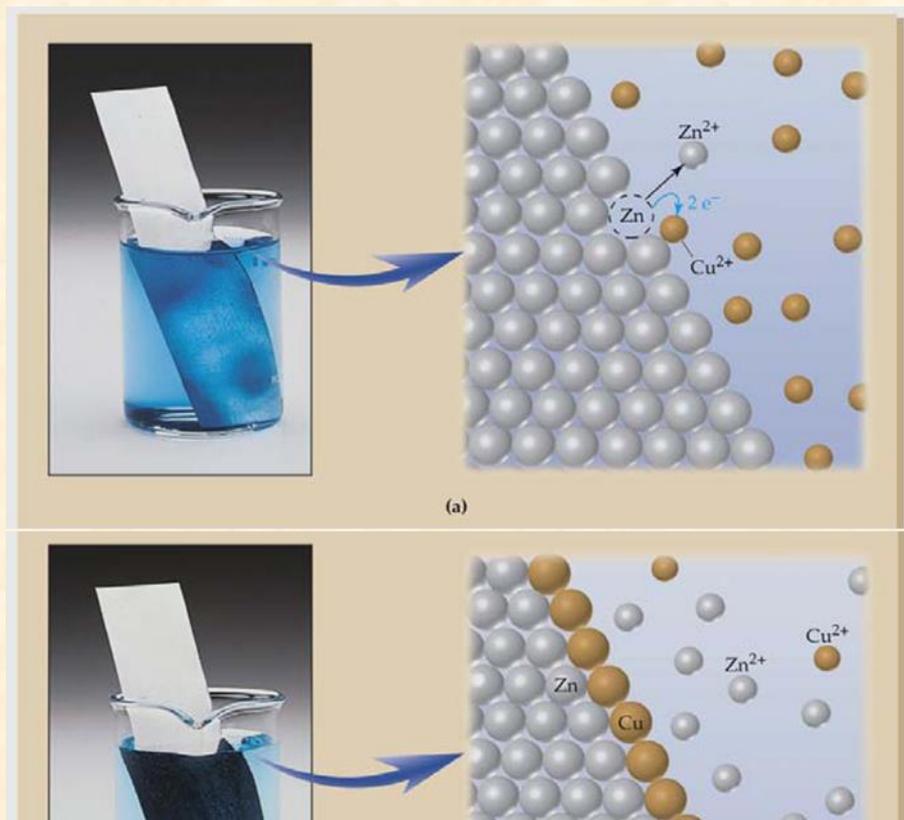
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

### 3. - Células galvánicas y células electrolíticas



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# Celdas electrolíticas y celdas galvánicas

- **Electroquímica:** cambios químicos causados por una corriente eléctrica y de la producción de energía eléctrica por medio de reacciones químicas.
- **CELDAS GALVÁNICAS:**  
energía química → energía eléctrica (ESPONTÁNEO)
- **CELDAS ELECTROLÍTICAS:**  
energía eléctrica → energía química (NO ESPONTÁNEO)

## ELECTRODOS

Activos: se disuelven o forman durante la reacción.



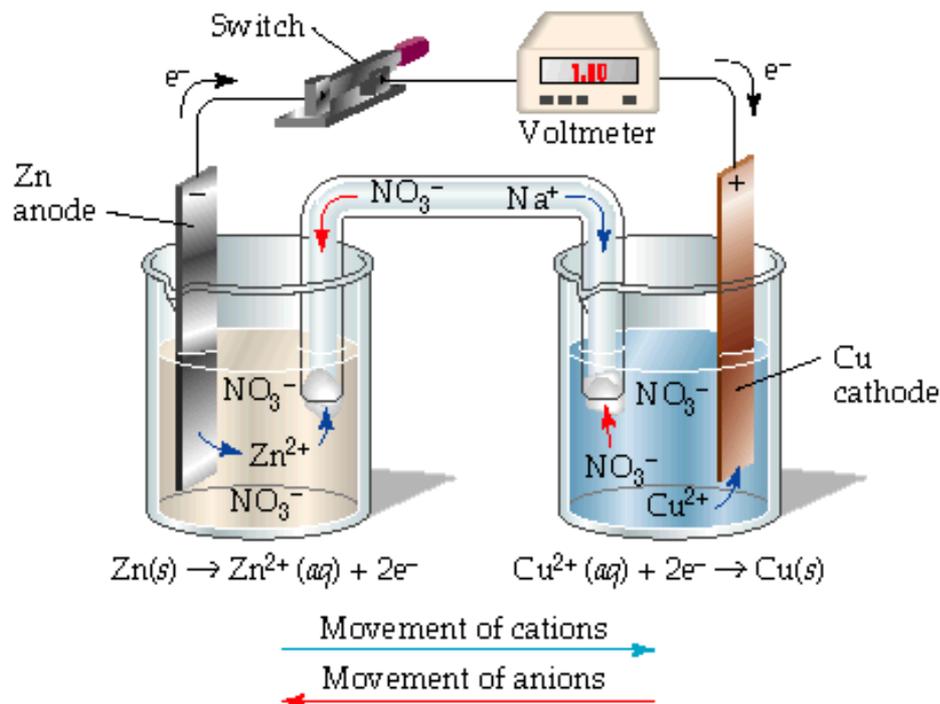
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# CELDA GALVÁNICA



Durante el funcionamiento de la pila, pueden hacerse las siguientes observaciones experimentales:

• La diferencia de potencial es de 1.1 V para  $T=25^\circ$

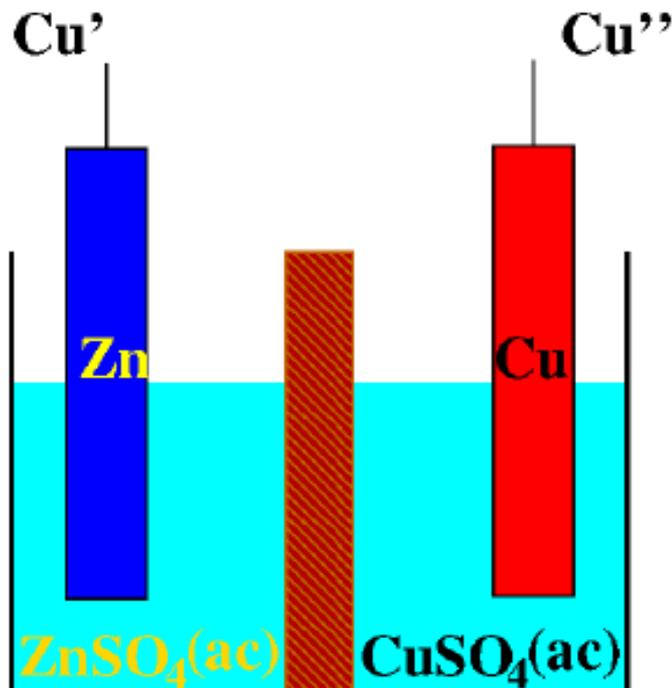
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

# La pila Daniell



- $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + 2e^{-}(Zn)$
- $Cu^{2+}(ac) + 2e^{-}(Cu) \rightleftharpoons Cu$

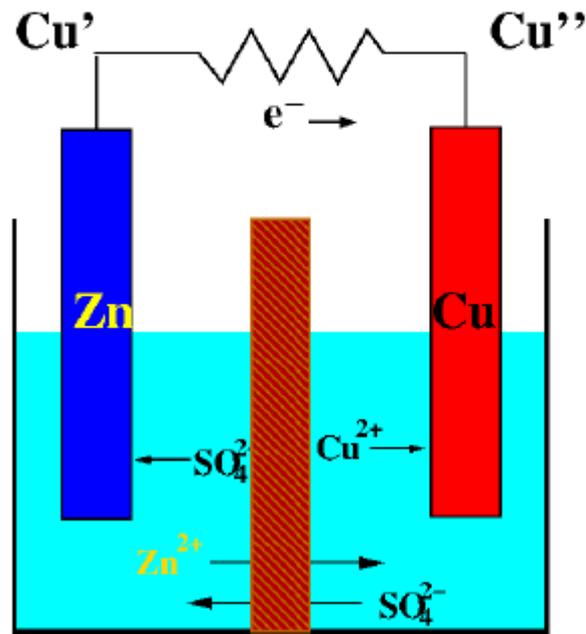
$$\begin{aligned}
 \mathcal{E} &= \phi(Cu'') - \phi(Cu') \\
 &= \phi(Cu'') - \phi(Cu) && (= 0) \\
 &+ \phi(Cu) - \phi(CuSO_4, ac) && (> 0) \\
 &+ \phi(CuSO_4, ac) - \phi(ZnSO_4, ac) && (\simeq 0) \\
 &+ \phi(ZnSO_4, ac) - \phi(Zn) && (> 0) \\
 &+ \phi(Zn) - \phi(Cu') && (> 0)
 \end{aligned}$$

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99



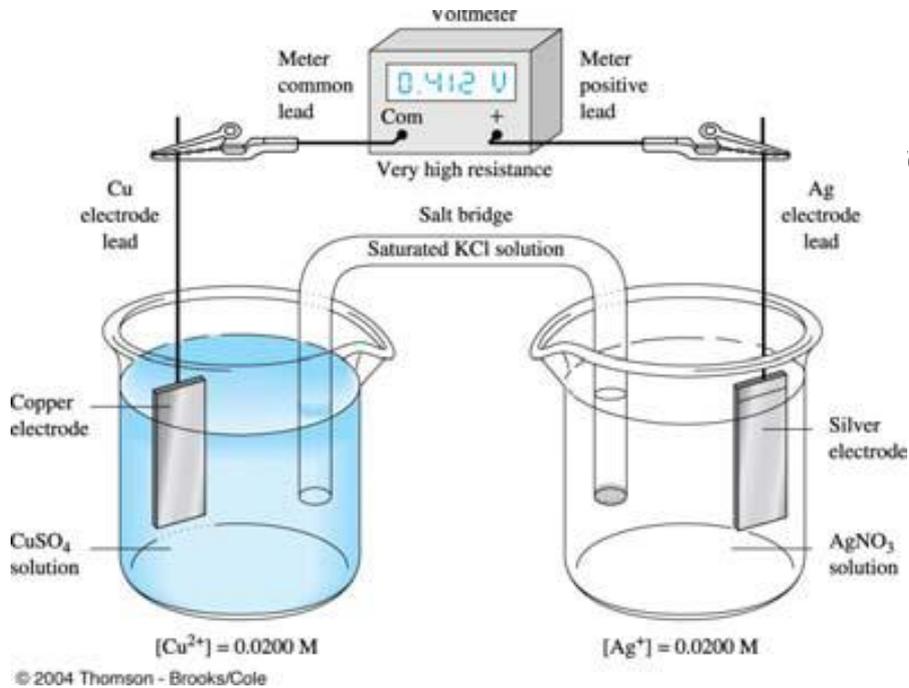
- **Ánodo:**  $Zn \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^{-}(Zn)$
- **Cátodo:**  $Cu^{2+}(ac) + 2e^{-}(Cu) \rightarrow Cu$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



Al cerrar el circuito se observan los siguientes hechos experimentales

- La diferencia de potencial entre los dos electrodos es 0,412V
- El electrodo de cobre disminuye de peso y la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$  aumenta en las inmediaciones del electrodo
- El electrodo de plata aumenta de peso y la concentración de ion  $\text{Ag}^+$  disminuye en su entorno

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

espontaneidad de la reacción.

# Diagramas de pilas (IUPAC)

- Los electrodos metálicos (constituidos con material inerte), se colocan en los extremos del diagrama.
- Las sustancias insolubles y/o gases se colocan en posiciones interiores o adyacentes a los metales.
- Las sustancias solubles se colocan en la región media del diagrama.
- Una línea vertical: separación entre dos fases.
- Línea vertical de trazos o puntos: frontera entre dos líquidos miscibles.
- Las especies presentes en la misma fase se separan por comas.
- En las especies en disolución se dan las concentraciones entre paréntesis.
- En las fases gaseosas se dan las presiones parciales entre paréntesis.
- Dos líneas verticales: frontera física entre semiceldas (puente salino).

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

## Ejemplos de diagramas de pilas (IUPAC)

- $\text{Cu}' | \text{Zn} | \text{ZnSO}_4(ac, c) || \text{CuSO}_4(ac, c') | \text{Cu}$  (Pila Daniel)
- $\text{Pt} | \text{H}_2(g, 1at) | \text{H}^+(1M) || \text{Cu}^{2+}(1M) | \text{Cu}(s) | \text{Pt}$   $\mathcal{E} = 0,337V$
- $\text{Pt} | \text{Zn}(s) | \text{Zn}^{2+}(1M) || \text{H}^+(1M) | \text{H}_2(g, 1at) | \text{Pt}$   $\mathcal{E} = 0,763V$
- $\text{Pt} | \text{Ag}(s) | \text{Ag}^+(0,34M) || \text{Cl}^-(0,098M) | \text{Cl}_2(g, 0,55at) | \text{Pt}$

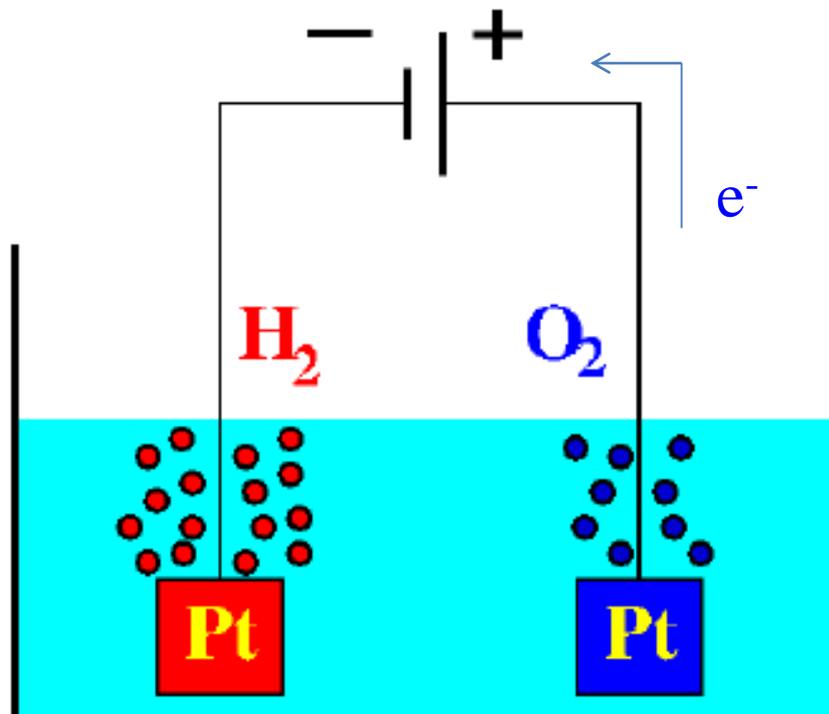
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Célula electrolítica



- **Cátodo:**  
 $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- **Ánodo:**  
 $4\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^-$
- Cantidad de sustancia transformada por unidad de tiempo al paso de una corriente de intensidad  $I$ :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I}{n_e \mathcal{F}}$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

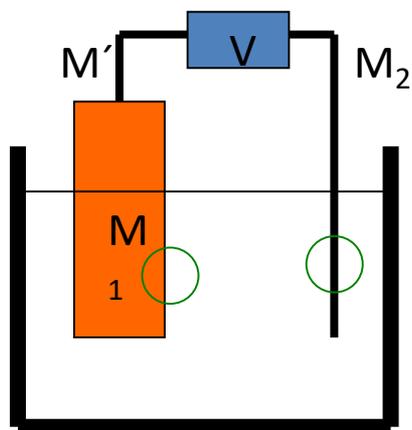
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

reactivo transformado



## 4. Potenciales normales de electrodo

### Medida de la diferencia de potencial de una interfase



Imposibilidad de medir la diferencia de potencial absoluto de un electrodo.

Por convenio se toma como referencia el electrodo normal de hidrogeno (ENH) . La reacción que tiene lugar, si funciona



M<sub>1</sub> S



M<sub>2</sub> S

Como **ánodo**



Como **cátodo**



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

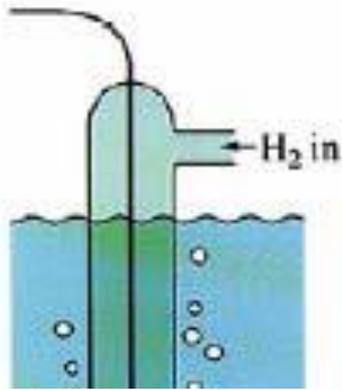
---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

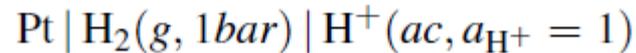
Cartagena99

Para poder comparar los distintos potenciales de las distintas interfases no solo tienen que estar medidas frente al mismo electrodo de referencia (ENH) sino en las mismas condiciones de presión, si es un gas, concentración o actividad y temperatura.

**potencial estándar :** los reactivos y los productos se encuentran en sus estados termodinámicos estándar, es decir (concentración 1M para los iones, presión 1 atm para gases, y temperatura 25°C (298°K)



Por convenio se asigna el valor  $\mathcal{E}^{\circ} = 0$  para el electrodo normal de hidrógeno (SHE):



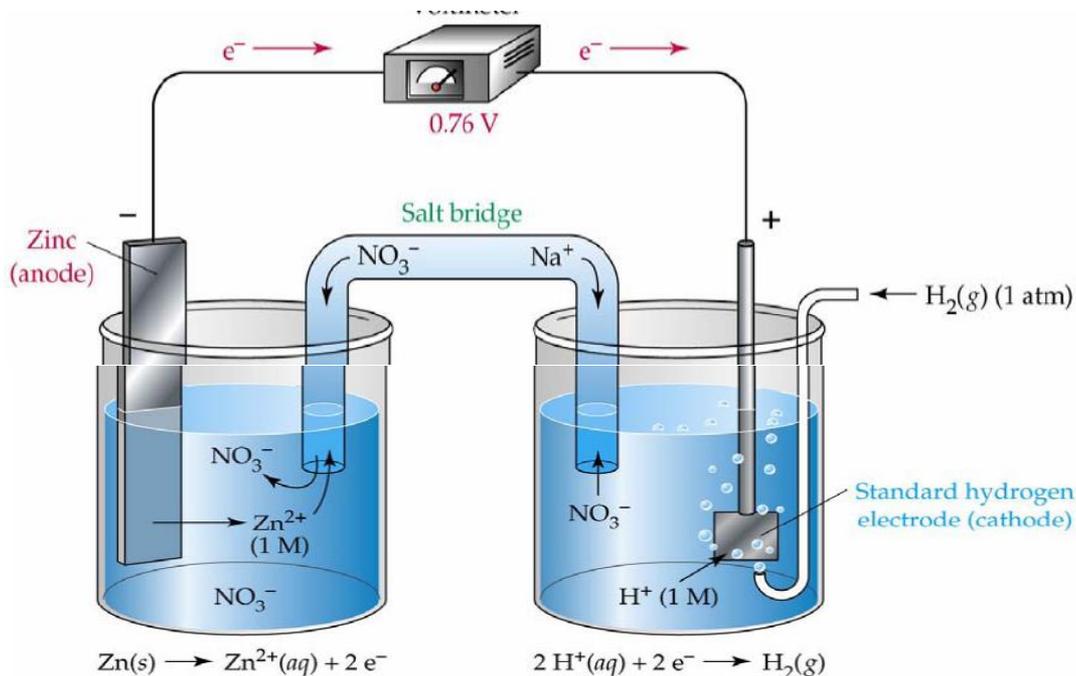
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

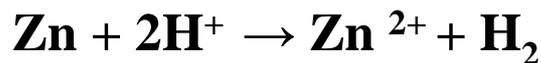
$\mathcal{E}^{\circ} = 0.000$  volt



$$W_{\text{porelsistema}} \leq -\Delta G$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{\text{cel}}$$

$$\Delta\phi^0 = +0,76\text{V}$$



$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_{\text{f P}}^0 - \sum \Delta G_{\text{f R}}^0 \equiv (\Delta G_{\text{f H}_2}^0 + \Delta G_{\text{f Zn}^{2+}}^0) - (\Delta G_{\text{f Zn}}^0 + 2\Delta G_{\text{f H}^+}^0) = \Delta G_{\text{f Zn}^{2+}}^0$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

$$\Delta G^0 = - nFE^0_{\text{cel}}$$

$$-35 \text{ Kcal. mol}^{-1} \cdot \frac{10^3 \text{ cal}}{\text{Kcal}} \cdot 4,18 \frac{\text{julios}}{\text{cal}} = -2 \frac{\text{moles } e^-}{\text{mol iones}} \cdot 96482 \frac{\text{culombios}}{\text{mol } e^-} \cdot \Delta\phi^0$$

$$\Delta\phi^0 = +0,76V$$

$$\Delta G^0 = -146680 \frac{\text{julios}}{\text{mol}} \cdot \frac{0,24 \text{ cal}}{\text{julio}} \cdot \frac{10^{-3} \text{ Kcal}}{\text{cal}} = -35,18 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

**Cartagena99**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# Escala de potencial referida al electrodo normal de hidrogeno

- Por convenio:

1.- Asignar la d.d.p. estándar de la pila Metal/ENH como potencial estándar del metal.  $M/M^{n+}$

Según esto:

electrodo  $Zn/Zn^{2+} \rightarrow +0,76V$  ó  $-0,76V$  ; electrodo de  $Cu/Cu^{2+} \rightarrow +0,336 V$  ó  $-0,336V$ .

2.- Asignar al electrodo  $M/M^{n+}$  el potencial (d.d.p.) estándar de la pila Metal/ENH cuando el metal hace de cátodo ó sea se reduce. El potencial estándar de cada electrodo nos dice la tendencia a comportarse como cátodo frente al ENH.



$\Delta\Phi^0$  más positivo  $\rightarrow$   $\uparrow$  tendencia del metal a **reducirse** y más negativo será  $\Delta G^0 < 0$  (Mayor poder oxidante)

$\Delta\Phi^0$  más negativo  $\rightarrow$   $\uparrow$  tendencia del metal a **oxidarse** y más positivo será  $\Delta G^0 > 0$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

TABLE 18-1

## Standard Electrode Potentials \*

Reaction	$E^{\circ}$ at 25°C, V
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0.337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.017
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	<b>0.000</b>
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-$	-0.151
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0.763

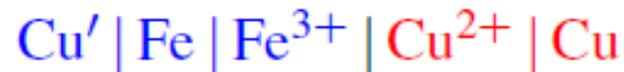
# Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

- Los potenciales normales de electrodo permiten obtener los potenciales normales de cualquier pila.
- Ejemplo: para obtener  $\mathcal{E}^\circ$  de la pila



se parte de:



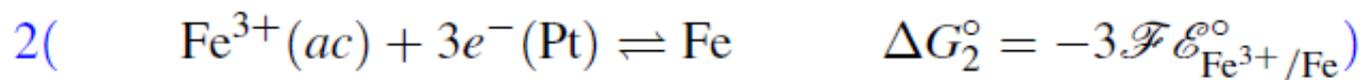
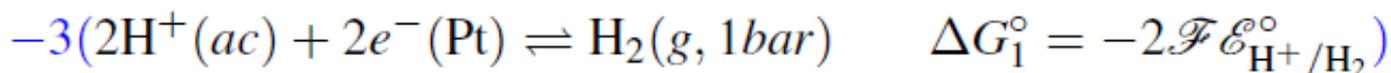
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

- En la primera pila:  $\text{Cu}' | \text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 1\text{bar}) | \text{Fe}^{3+} | \text{Fe}$   $\mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^\circ = -0,04\text{V}$



$$\Delta G_{\text{pila,Fe}}^\circ = 3\Delta G_1^\circ + 2\Delta G_2^\circ = 6\mathcal{F} \mathcal{E}_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - 6\mathcal{F} \mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^\circ$$

$$-6\mathcal{F} \mathcal{E}_{\text{pila,Fe}}^\circ = -6\mathcal{F} (\mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^\circ - \mathcal{E}_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ)$$

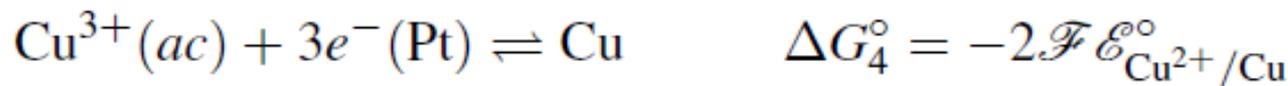
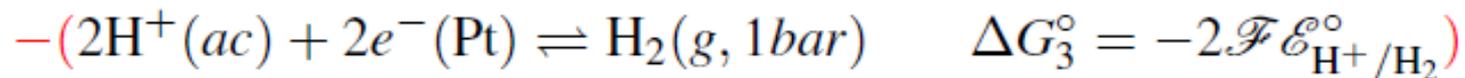
**Cartagena99**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

- En la segunda pila:  $\text{Cu}' | \text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 1\text{bar}) | \text{Cu}^{2+} | \text{Cu} \quad \mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ = 0,34\text{V}$



$$\Delta G_{\text{pila,Cu}}^\circ = -\Delta G_3^\circ + \Delta G_4^\circ = 2\mathcal{F} \mathcal{E}_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - 2\mathcal{F} \mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ$$

$$-2\mathcal{F} \mathcal{E}_{\text{pila,Cu}}^\circ = -2\mathcal{F} (\mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - \mathcal{E}_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ)$$

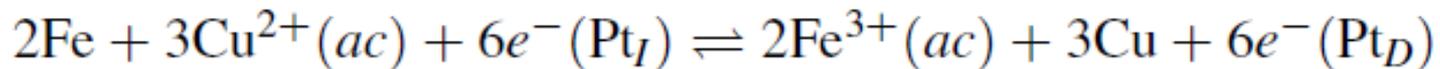
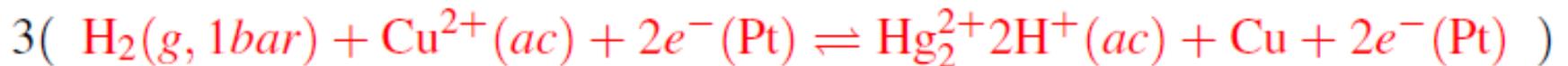
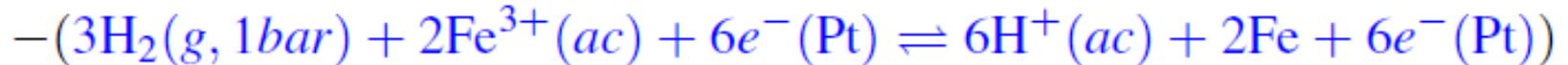
**Cartagena99**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

- Combinando las dos pilas anteriores:



$$\begin{aligned} \Delta G_{pila}^\circ &= 3\Delta G_{pila, \text{Cu}}^\circ - \Delta G_{pila, \text{Fe}}^\circ \\ &= -6\mathcal{F}(\mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - \cancel{\mathcal{E}_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ}) + 6\mathcal{F}(\mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^\circ - \cancel{\mathcal{E}_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ}) \end{aligned}$$

$$-6\mathcal{F} \mathcal{E}_{pila}^\circ = -6\mathcal{F}(\mathcal{E}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - \mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^\circ)$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

## 5.- Ecuación de Nernst

### Cálculo del potencial de electrodo en condiciones no estándar

Para calcular **el potencial de electrodo Fe/Fe<sup>2+</sup> (0,1M)**



La variación de energía libre **no estándar** de dicha reacción es:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \sum \Delta G_{fP} - \sum \Delta G_{fR} = (\Delta G_{fFe} + 2\Delta G_{fH^+}) - (\Delta G_{fH_2} + \Delta G_{fFe^{2+}}) = \\ & (2\Delta G_{fH^+}^0 + RT \ln c_{H^+}^2) - (\Delta G_{fH_2}^0 + RT \ln P_{H_2} + \Delta G_{fFe^{2+}}^0 + RT \ln c_{Fe^{2+}}) \\ & = (2\Delta G_{fH^+}^0 - \Delta G_{fH_2}^0 - \Delta G_{fFe^{2+}}^0) + RT \ln \frac{c_{H^+}^2}{P_{H_2} c_{Fe^{2+}}}\end{aligned}$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

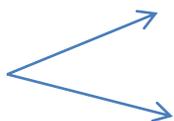
- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Cálculo de la diferencia de potencial de una pila en condiciones no estándar ( Fe/Fe<sup>2+</sup>// Cu<sup>2+</sup> / Cu)

## – A partir de la energía de formación estándar

Supongamos una **celda** formada por



**Fe** en una disolución de **FeSO<sub>4</sub> 0,1M**

**Cu** en una disolución **0,5 M de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

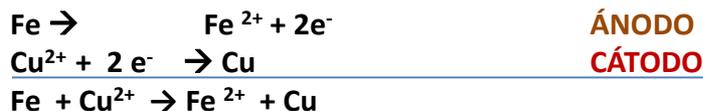
$$\Delta G_f^0_{\text{Fe}^{2+}} = -20,3 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta G_f^0_{\text{Cu}^{2+}} = 15,53 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

⌘ Para **c = 1M** el hierro se oxida y el cobre se reduce.

⌘ Para **c ≠ 1M** no se puede predecir a priori cual va a ser la reacción espontanea.

Suponiendo la reacción espontanea :



Energía libre para la reacción :

$$\Delta G = \sum \Delta G_{fP} - \sum \Delta G_{fR} = (\Delta G_{fCu} + \Delta G_{fFe^{2+}}) - (\Delta G_{fFe} + \Delta G_{fCu^{2+}}) =$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

$$\Delta G^0 = \Delta G_{fCu}^0 - \Delta G_{fFe^{2+}}^0 = -20,3 - 15,53 = -35,83 \text{ Kcal/mol}$$

# Cálculo de la diferencia de potencial de una pila en condiciones no estándar ( Fe/Fe<sup>2+</sup>// Cu<sup>2+</sup> / Cu)

El potencial de la celda será:

$$\Delta\phi = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{-\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Cu}^{2+}}} = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$\Delta\phi^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF}$$

$$\Delta\phi^0 = -\frac{-35,83 \text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{10^3 \text{cal}}{\text{Kcal}} \cdot 4,18 \frac{\text{julios}}{\text{cal}}}{2 \frac{\text{moles e}^-}{\text{mol iones}} \cdot 96482 \frac{\text{culombios}}{\text{mol e}^-}} = 0,77\text{V}$$

$$\Delta\phi = 0,77\text{V} + \frac{1,987 \frac{\text{cal}}{\text{molesK}} \cdot 298^{\circ}\text{K} \cdot 4,18 \frac{\text{J}}{\text{cal}}}{2 \frac{\text{moles e}^-}{\text{mol iones}} \cdot 96482 \frac{\text{culombios}}{\text{mol e}^-}} \ln \frac{0,5}{0,1} = 0,79\text{V}$$

$\Delta\phi > 0 \rightarrow$  Reacción espontánea

De forma **general** para la **reacción** :



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C^c D^d}{A^a B^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^c D^d}{A^a B^b}$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Pilas de concentración

CELDA

Semicelda 1: Ag en Ag<sup>+</sup> 1M

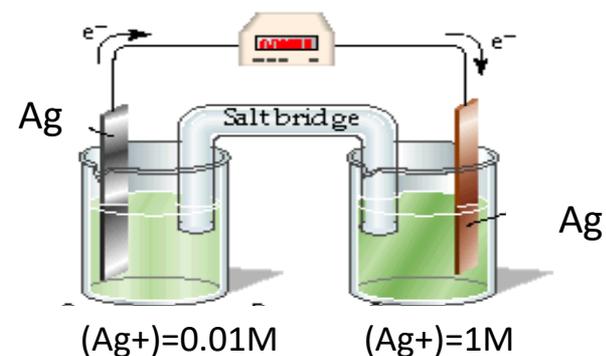
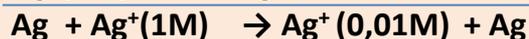
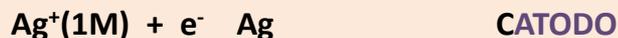
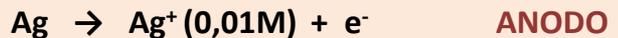
Semicelda 2: Ag en Ag<sup>+</sup> 0,01M

$$\Delta\phi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \Delta\phi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ}$$

$$+ 0,059 \log c_{\text{Ag}^+} = 0,799\text{V} + 0,059 \log 1 = 0,799\text{V}$$

$$\Delta\phi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \Delta\phi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ}$$

$$+ 0,059 \log c_{\text{Ag}^+} = 0,799\text{V} + 0,059 \log 0,01 = 0,681\text{V}$$



La reacción espontánea tiende a igualar las dos concentraciones.

El potencial estándar de la pila es cero pero la diferencia de potencial generada:

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

# Variación de la diferencia de potencial de una pila con el tiempo

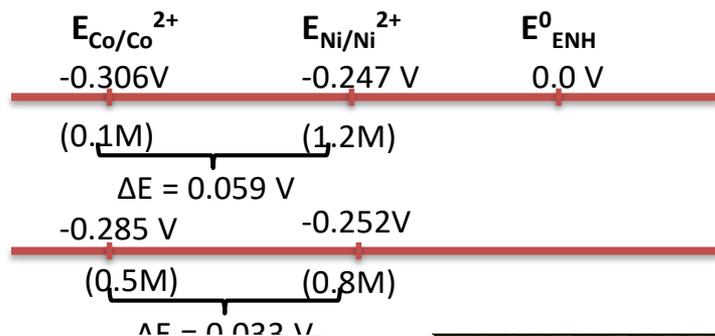
- Vamos a utilizar la Ec. de Nernst para ver como varia el potencial de una pila a medida que se consumen los reactivos y se forman los productos.
- Los potenciales iniciales de cada semicelda son:

$$\Delta\phi_{\text{Co/Co}^{2+}} = \Delta\phi_{\text{Co/Co}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log 0,1\text{M} = -0,277 \text{ V} - 0,029 \text{ V} = -0,306 \text{ V}$$

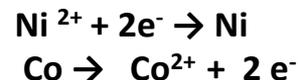
$$\Delta\phi_{\text{Ni/Ni}^{2+}} = \Delta\phi_{\text{Ni/Ni}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log 1,2\text{M} = -0,250 \text{ V} + 2,310^{-3} \text{ V} = -0,247 \text{ V}$$

Representando el potencial de cada semicelda y su variación con el tiempo:

$$t=0 \rightarrow \Delta\phi_{\text{pila}} = \Delta\phi_{\text{Ni/Ni}^{2+}} - \Delta\phi_{\text{Co/Co}^{2+}} = -0,247 \text{ V} - (-0,306\text{V}) = 0,059 \text{ V}$$



t = 0



CATODO  
ANODO

t = 1

A medida que la reacción transcurre

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

~eq:

$$\Delta\phi^{\circ} = \frac{RT}{2} \log K$$

# Determinación electroquímica de propiedades termodinámicas

- Energía libre de Gibbs de reacción:

$$\Delta G^\circ = -n_e \mathcal{F} \mathcal{E}^\circ$$

- Constante de equilibrio:

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{n_e \mathcal{F} \mathcal{E}^\circ}{RT}$$

- Entropía de reacción:

$$d\Delta G = -\Delta S dT + \Delta V dP$$

Cartagena99

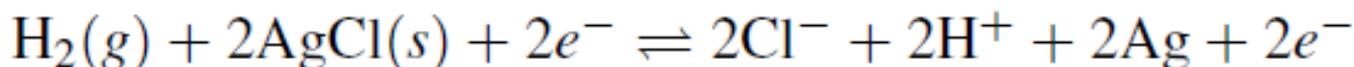
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Determinación de coeficientes de actividad

- Consideremos la pila:  $\text{Pt} | \text{H}_2(g, 1\text{bar}) | \text{HCl}(m_{\text{HCl}}) | \text{AgCl}(s) | \text{Ag} | \text{Pt}$
- Su reacción electroquímica es:



- De acuerdo con la ecuación de Nernst (con  $a_{\text{H}_2} = 1$ ):

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} \\ &= \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(\gamma_{\text{Cl}^-} m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}) \\ &= \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{\mathcal{F}} (\ln \gamma_{\pm}^2 + \ln m_{\text{HCl}}^2)\end{aligned}$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70