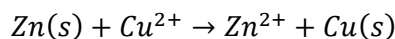

Electroquímica

A electroquímica é a parte da química que estuda a relación entre as reaccións redox e a electricidade.

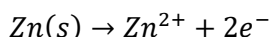
Células voltaicas son dispositivos que producen unha corrente eléctrica continua a partir dunha reacción redox.

Se somerxemos unha lámina de cinc nunha disolución de sulfato de cobre obsérvase que ao cabo de certo a disolución de cor azul decolora e a lámina de cinc recúbrese de cobre. O que sucedeu foi que tivo lugar a seguinte reacción de xeito **espontáneo**:



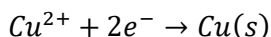
Se separamos fisicamente as dúas semirreaccións, poñendo nun recipiente unha lámina de Cu nunha disolución de sulfato de cobre (II) e unha de Zn nunha de sulfato de cinc, e conectamos ambas láminas mediante un fío condutor, os electróns atravesan por este fío conseguindo así unha corrente eléctrica.

Na lámina de cinc ocorre a oxidación:



Neste eléctrodo libéranse os electróns e considérase negativo (**ánodo**).

Na lámina de cinc:



Este sería o eléctrodo positivo no cal se produce a redución (**cátodo**).

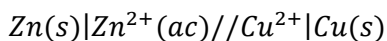
Este tipo de pila inventouna Daniell no 1836, polo que o seu nome é “Pila de Daniell”. (Práctica no laboratorio)

Para que a pila funcione é necesario comunicar ambos recipientes cunha ponte salina para equilibrar as cargas, como comprobaremos no laboratorio.

A forza electromotriz dunha pila ou **potencial da pila, E**, é a diferenza de potencial entre ambos eléctrodos. Mídese en voltios e depende das semirreaccións utilizadas, das concentracións das disolucións e da temperatura.

Para 25°C, concentración das disolucións 1M e presión 1 atm, falamos de condicións estándar, neste caso represéntase como E° . (pila de Daniell: 1’1v, como comprobaremos no laboratorio).

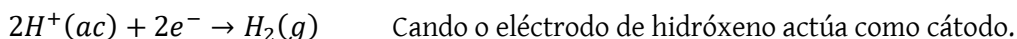
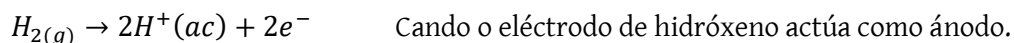
Para representar as pilas úsanse diagramas, que consiste en escribir os símbolos das especies que interveñen no proceso, á esquerda os do ánodo e á dereita os do cátodo, a separación entre cada eléctrodo e a disolución represéntase cunha barra vertical e a ponte salina cunha dobre barra. Para a pila de Daniell:



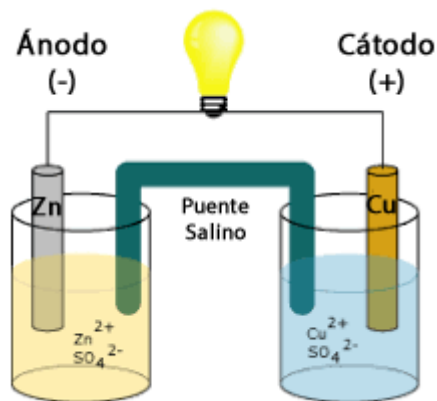
Nunha pila, entón, créase unha diferenza de potencial entre eléctrodos, polo que cada eléctrodo ten un valor de potencial.

Para asignar os valores destes potenciais temos un que se considera de referencia (con respecto a el mídese o potencial do resto), é o **eléctrodo normal de hidróxeno** ao cal se lle asigna o valor 0.

Neste eléctrodo poden ocorrer dúas semirreaccións, que suceda unha ou outra depende da semirreacción que teña lugar no outro eléctrodo:



Deste xeito obtivéronse os distintos potenciais de eléctrodo, levan signo positivo os potenciais de eléctrodos que teñen máis tendencia a reducirse que o hidróxeno e negativo aqueles que se oxidan ante o hidróxeno.



Par redox	E°	Par redox	E°
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF(aq)$	3.06	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0.40
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2.87	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07	$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.36
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0.34
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.82	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0.28
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77	$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0.26
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.70	$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.22
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1.69	$HgBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + 4Br^-$	0.21
$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1.68	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0.15
$HClO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HClO + H_2O$	1.64	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.15
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1.63	$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	0.14
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.61	$CuCl + e \rightleftharpoons Cu + Cl^-$	0.14
$Bi_2O_4 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons 2BiO^+ + 2H_2O$	1.59	$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0.10
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1.52	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.08
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$CuBr + e \rightleftharpoons Cu + Br^-$	0.03
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.36	$HgI_2^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + 4I^-$	-0.04
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.13
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0.13
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0.14
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.20	$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	-0.15
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1.19	$CuI + e \rightleftharpoons Cu + I^-$	-0.19
$Br_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.09	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.25
$Br_2(liq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.07	$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	-0.26
$Br_3^- + 2e \rightleftharpoons 3Br^-$	1.05	$PbCl_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Cl^-$	-0.27
$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1.00	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.28
$AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1.00	$PbBr_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Br^-$	-0.28
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0.96	$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0.36
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94	$PbI_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2I^-$	-0.37
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.92	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0.40
$AuBr_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Br^-$	0.87	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.41
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$	0.86	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.44
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0.85	$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq)$	-0.49
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.80	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0.74
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0.79	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77	$H_2O + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + OH^-$	-0.83
$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0.73	$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0.91
$Q + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Q$	0.70	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1.18
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0.68	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.66
$PtBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Br^-$	0.58	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2.37
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.56	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2.71
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0.56	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2.87
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.54	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	-2.89
$I_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.54	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2.90
$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0.52	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2.93
$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	0.51	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3.05

Ante estes potenciais podemos predicir comportamento das especies cando se poñen en contacto.

O potencial da pila calcúlase coa seguinte expresión:

$$E_{pila}^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ánodo}^0$$

Tedes que fixarvos que para utilizar esta expresión tal e como aparece aquí os E^0 tanto do cátodo como do ánodo teñen que ser os de redución. Os da táboa de arriba.

Espontaneidade dun proceso redox

Como sabemos a espontaneidade dunha reacción determínaa o valor da Enerxía libre de Gibbs e podemos dicir que en condicións estándar:

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E_{pila}^0$$

Onde $F = 96500 \text{ C/mol}$, constante de Faraday que equivale á carga de 1 mol de electróns.

($6'022 \cdot 10^{23} \text{ e}^- / \text{mol} \times 1'6 \cdot 10^{-19} \text{ C/e}^- = 96.500 \text{ C/mol}$). A reacción dunha pila ten que ser espontánea polo que hase de dar $E_{pila}^0 < 0$.

Electrólise

É o proceso inverso a unha pila, aquí é a enerxía eléctrica a que se transforma en química. Consiste en producir unha reacción química non espontánea mediante o paso de corrente eléctrica a través dunha disolución de electrólito ou dun composto químico fundido.

Faise nunha cuba electrolítica que contén o electrólito e nela introdúcense dous eléctrodos inertes conectados a un xerador de corrente continua.

Ánodo: nel prodúcese a oxidación.

Cátodo: nel prodúcese a redución.

O proceso nunca é espontáneo.

Debemos saber que se cumpre que a masa da substancia liberada nun eléctrodo é directamente proporcional á cantidade de electricidade (cantidade de culombios) que pasa a través do electrólito.