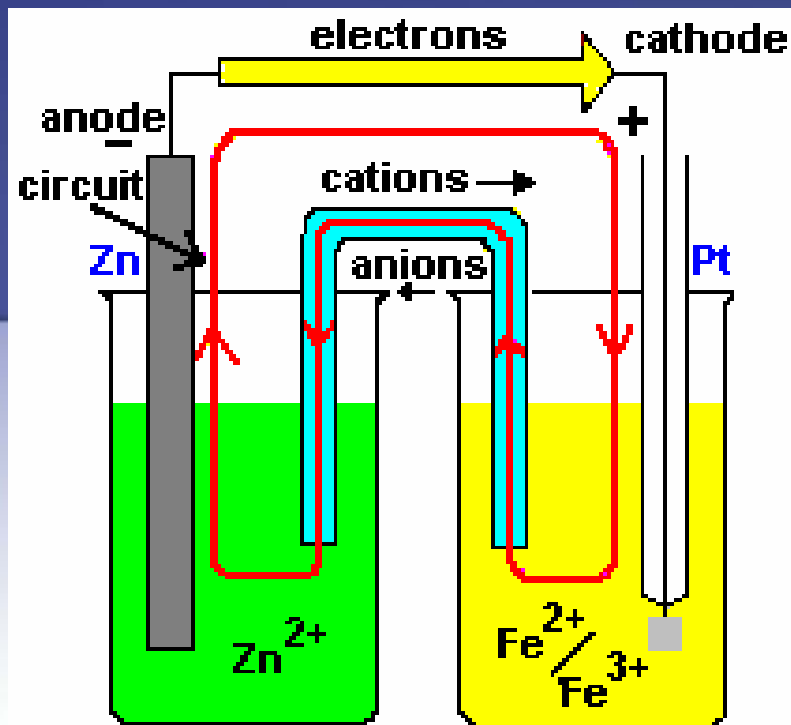


CELDAE ELECTROQUIMICAS





CLASIFICACION DE LAS CELDAS

CELIDAS ELECTROQUIMICAS

Son aquellas en las cuales la energía eléctrica que procede de una fuente externa provee reacciones químicas *no espontáneas*.

CELIDAS ELECTROLITICAS, GALVANICAS O VOLTAICAS

Son aquellas en las cuales las reacciones químicas *espontáneas* producen energía eléctrica (electricidad) la cual sale a un circuito eléctrico.



Constituyentes de la celda

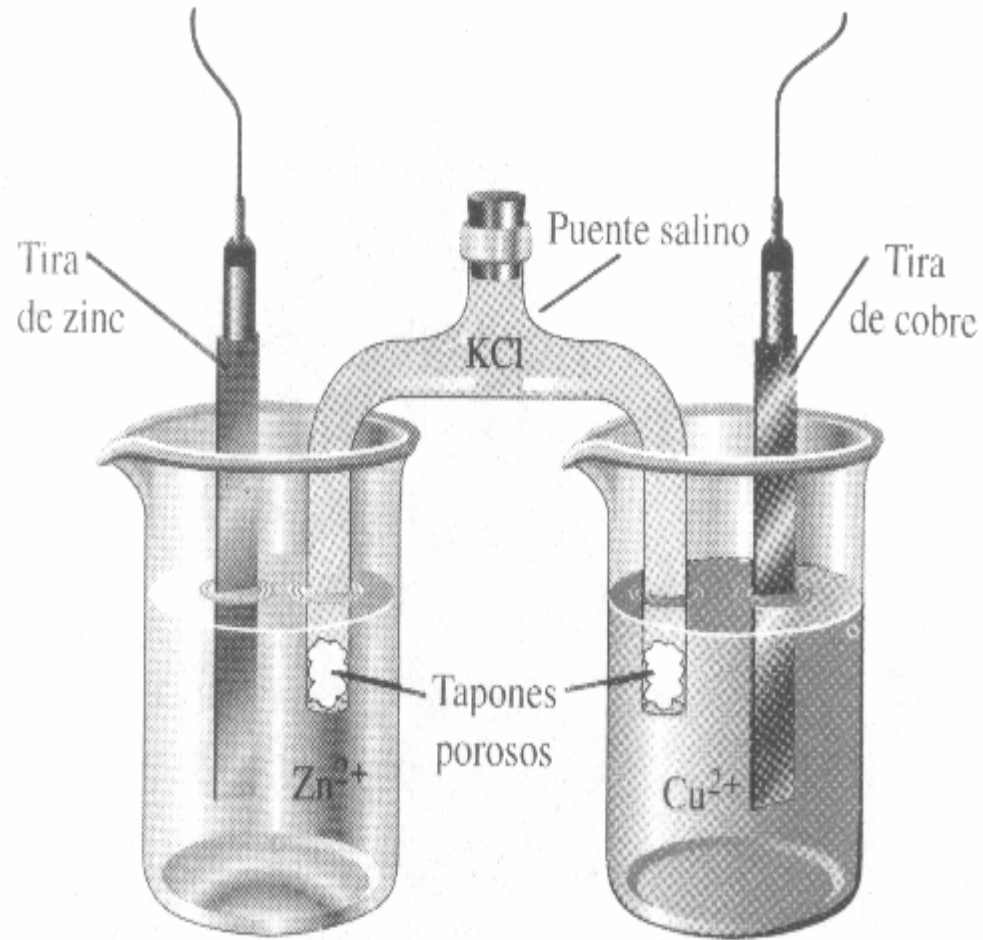
Catodo, sin importar el tipo de celda (electrolítica ó voltaica) se define como el electrodo en el cual se produce la reducción porque algunas especies ganan electrones. Este posee carga negativa y a el migran los iones o cargas positivas.



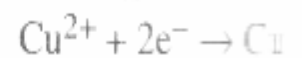
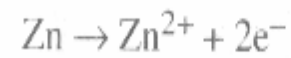
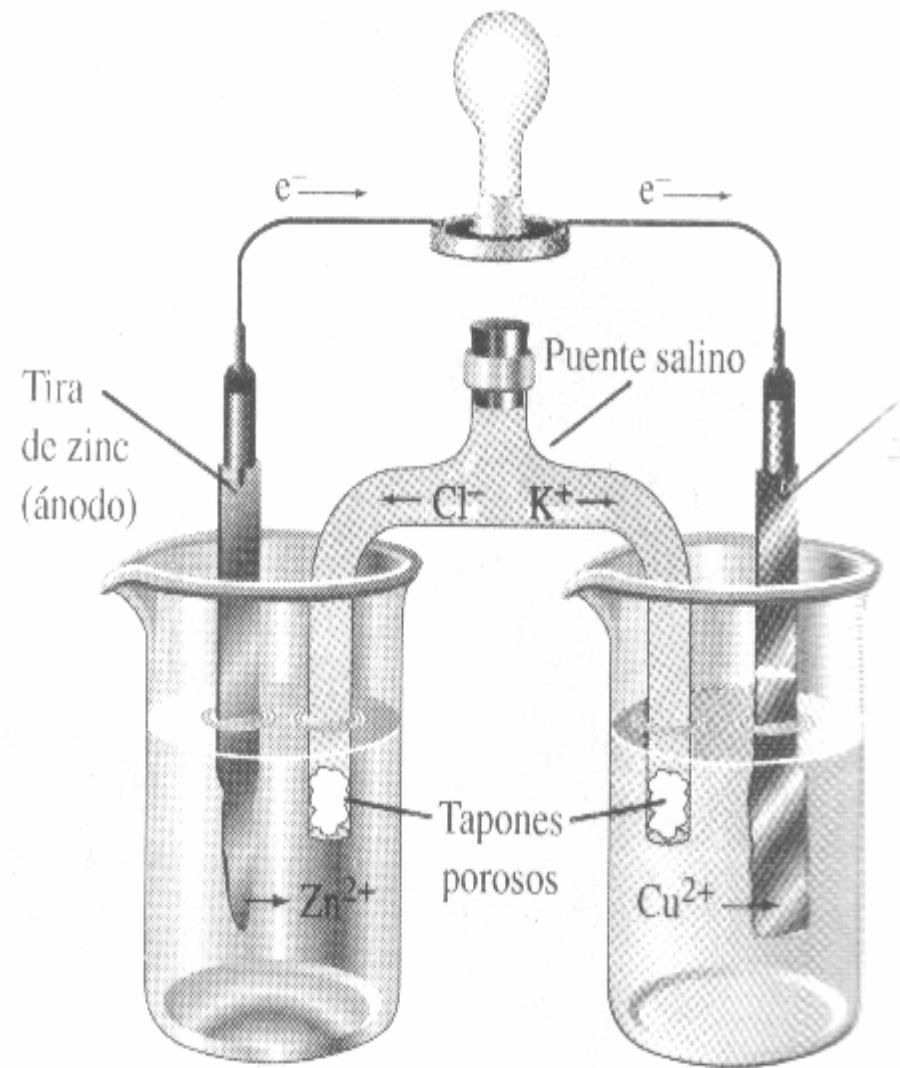
Anodo, sin importar el tipo de celda (electrolítica ó voltaica) se define como el electrodo en el cual se produce la oxidación porque algunas especies pierden electrones. Este posee carga positiva y a el migran los iones o cargas negativas.



Puente salino: Es un tubo con un electrolito en un gel que está conectado a las dos semiceldas de una celda galvánica; el puente salino permite el flujo de iones, pero evita la mezcla de las disoluciones diferentes que podría permitir la reacción directa de los reactivos de la celda.

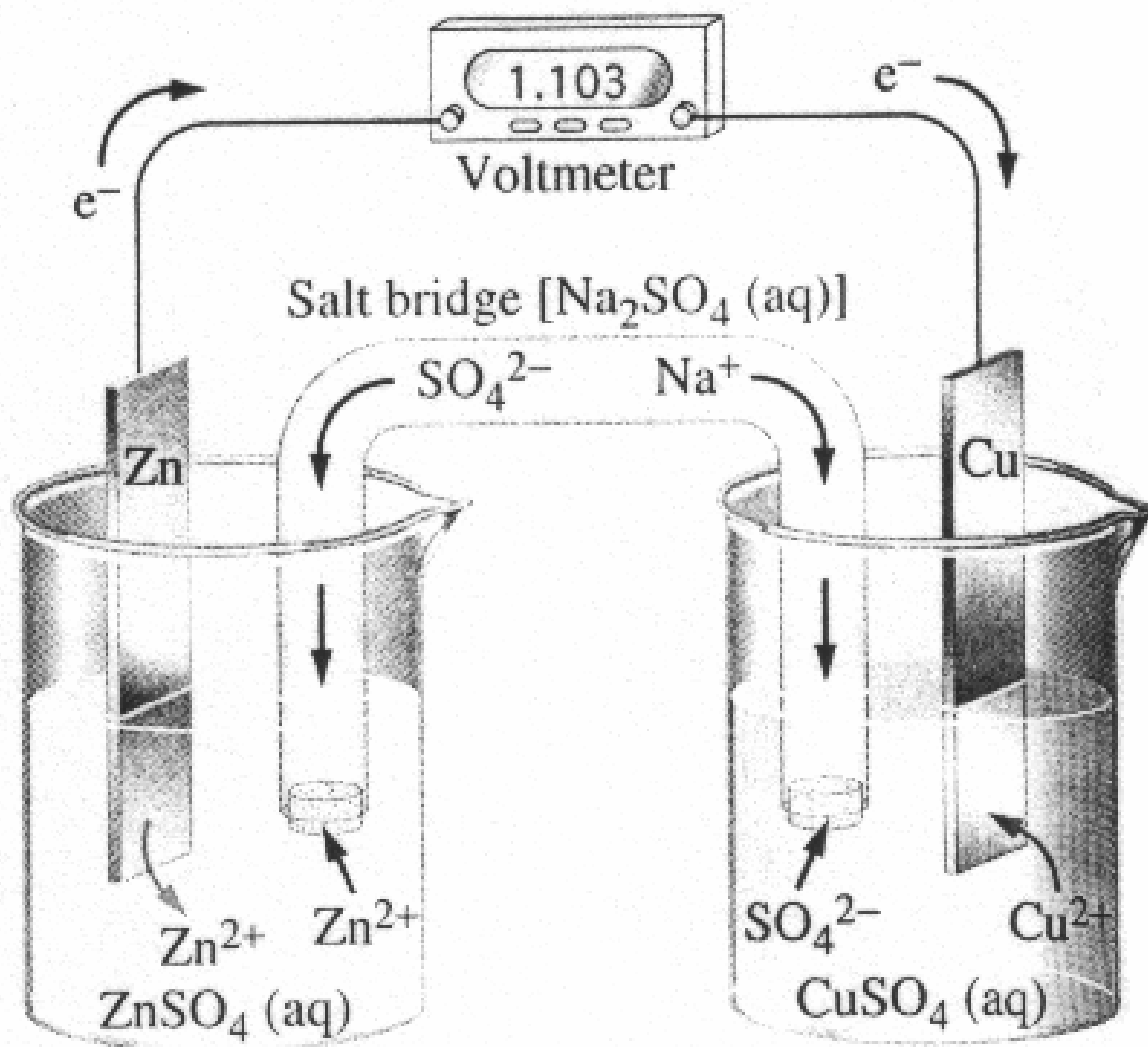


A)



B)

Modelo de celda



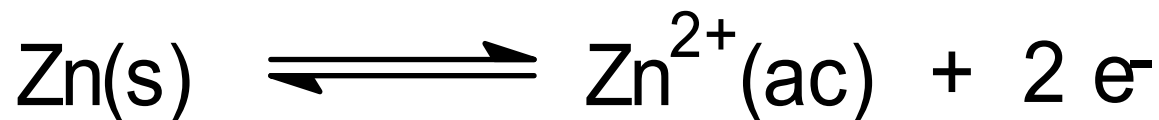


Una pila voltáica aprovecha la electricidad de una reacción química espontánea para encender una bombilla (foco). Las tiras de cinc y cobre, dentro de disoluciones de ácido sulfúrico diluido y sulfato de cobre respectivamente, actúan como electrodos.



Celda de Volta

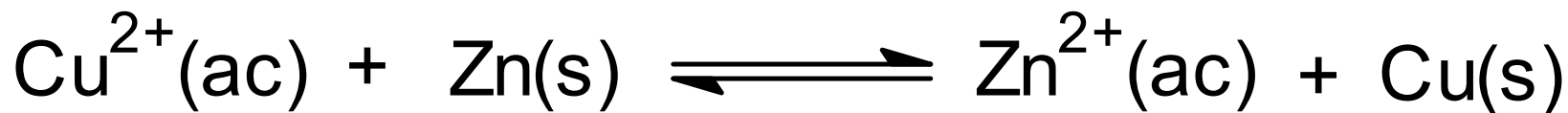
Semireacción de oxidación



Semireacción de reducción



Reacción global:





Notación para una celda Galvánica



En esta notación la semicelda de oxidación, es decir donde va el ánodo siempre se coloca a la izquierda y la semicelda de reducción o cátodo se coloca a la derecha.

Los dos electrodos están conectados eléctricamente por medio de un puente salino el cual se indica con dos barras ||.

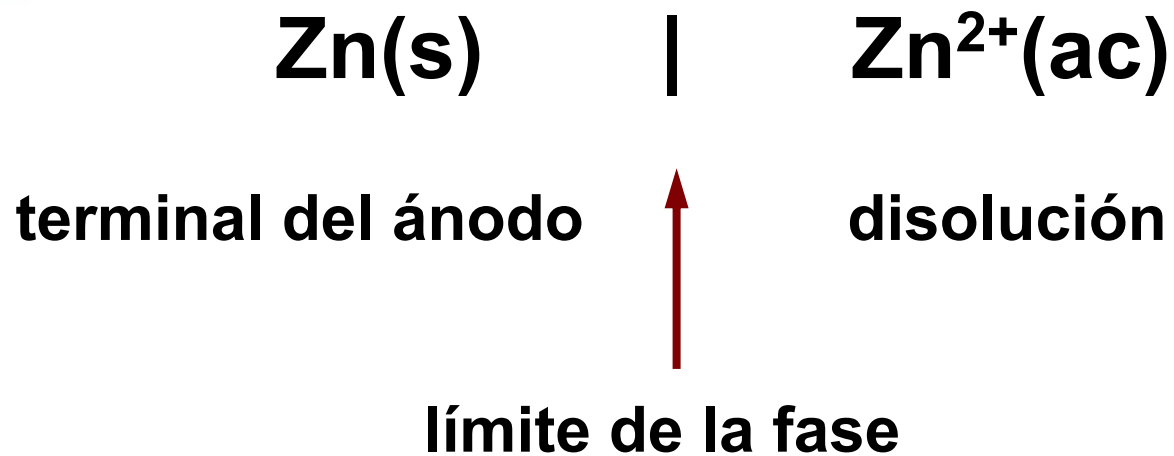


anodo

cátodo

puente salino

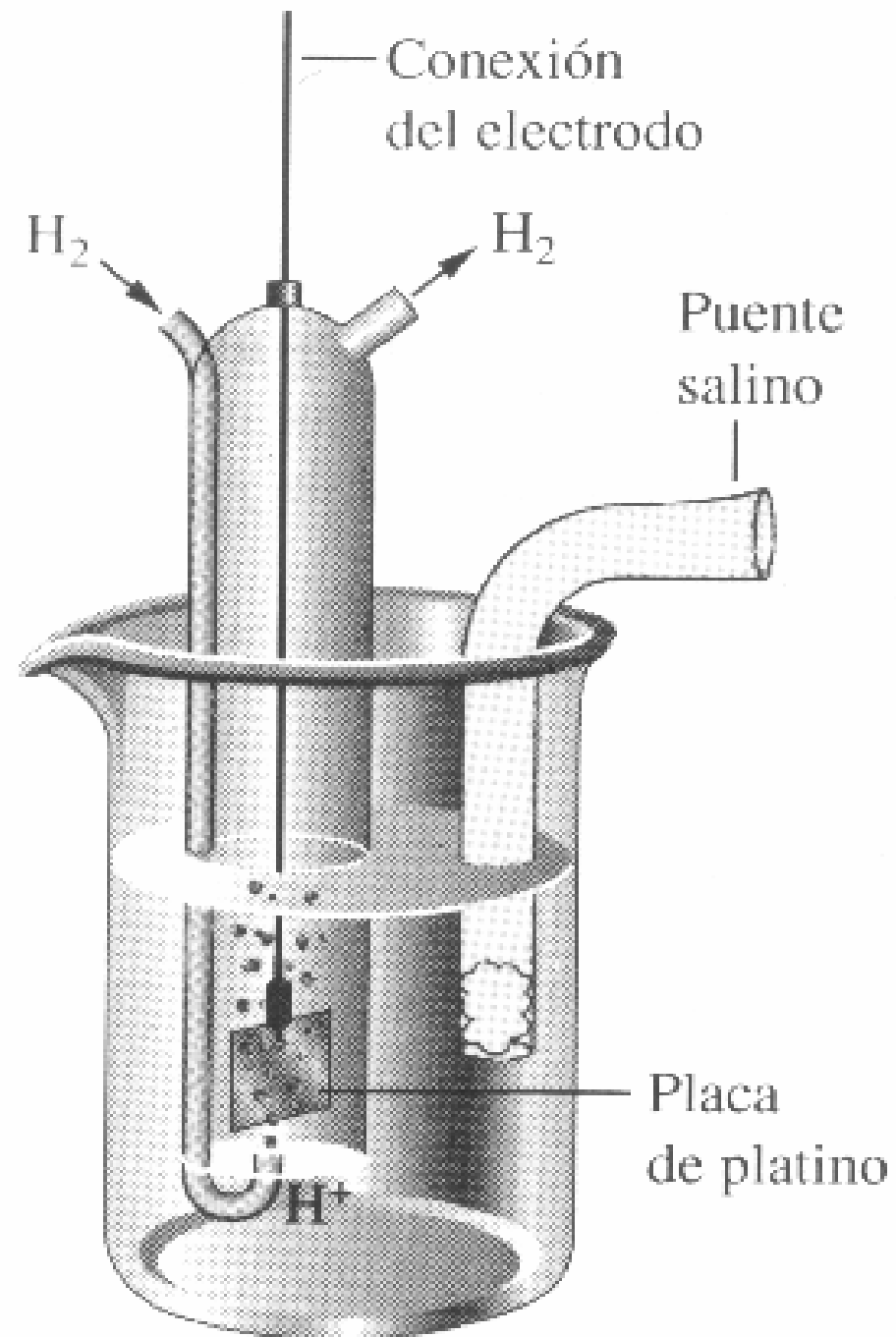
Los terminales de la celda están en los extremos en esta notación, y una sola barra vertical, | indica un límite entre las dos fases, digamos entre un terminal sólido y la solución del electrodo.



Si uno tiene un electrodo donde uno de los componentes es un gas, como el caso del electrodo de hidrógeno:

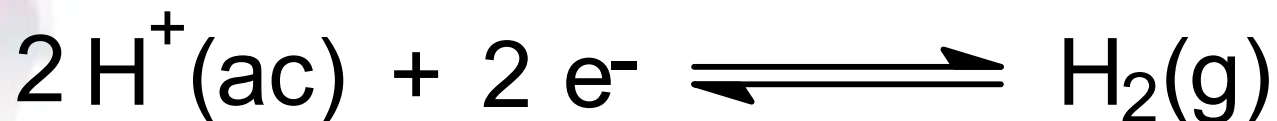


Electrodo de H_2





Electrodo de Hidrógeno



notación para el hidrógeno:

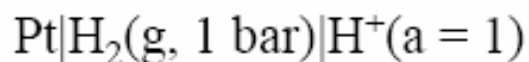
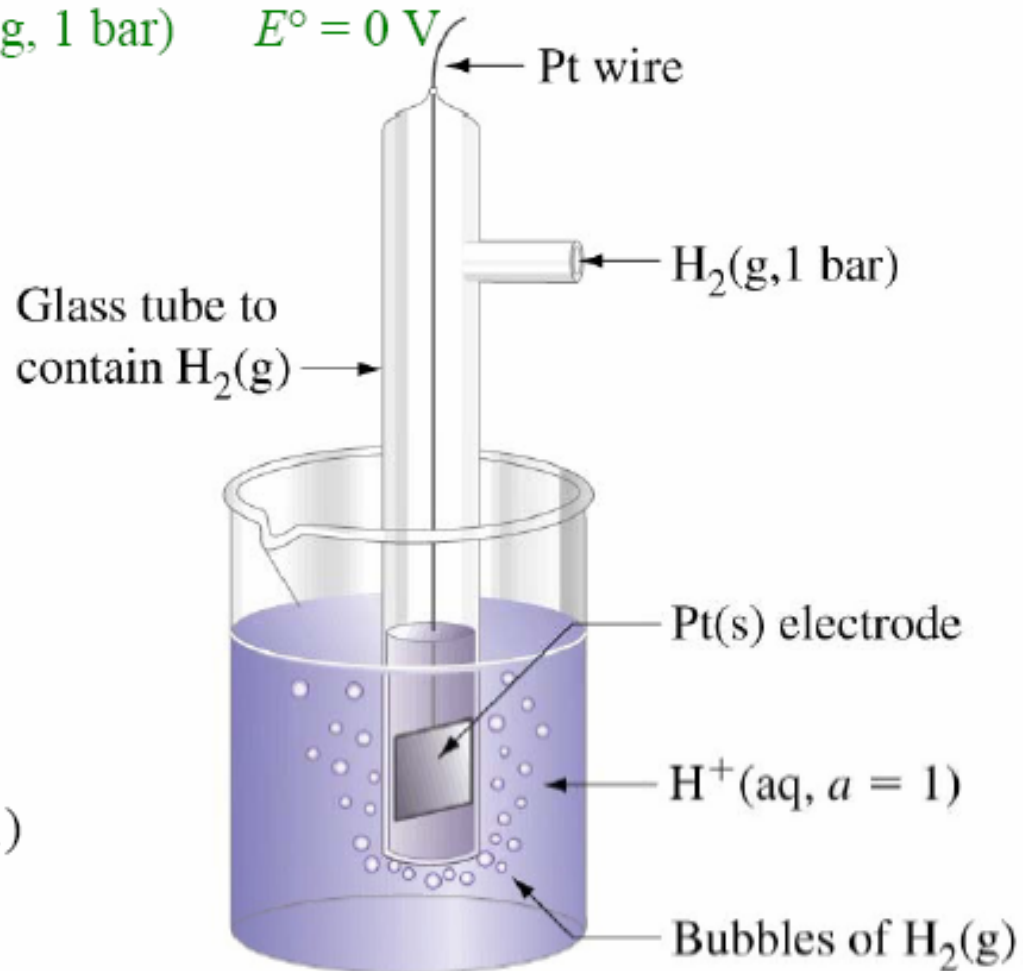


Para escribir este electrodo como un ánodo, simplemente se invierte la notación:





Electrodo de Hidrógeno





POTENCIAL ESTANDAR DE LOS ELECTRODOS

Tensión eléctrica: se trata de V , y se mide en voltios (V) ó milivoltios (mV).

Fuerza electromotriz o potencial de la celda: se trata de E , y de igual manera se mide en voltios (V) ó milivoltios (mV).



Fuerza electromotriz

La **Fuerza electromotriz (F.E.M.)**, es una característica de cada generador eléctrico, y se define como el trabajo que el generador realiza para pasar la unidad de carga positiva del polo negativo al positivo por el interior del generador. Esto se justifica en el hecho de que cuando circula esta unidad de carga positiva por el circuito exterior al generador, desde el polo positivo al negativo, al llegar a este polo negativo es necesario realizar un trabajo o sea, un consumo de energía (mecánica, química, etc,) para el transporte de dicha carga por el interior desde un punto de menor potencial (polo negativo) a otro de mayor potencial (polo positivo)

La F.E.M. se mide en voltios lo mismo que el potencial eléctrico



Fuerza electromotriz

Se define como fuerza electromotriz (fem) la máxima diferencia de potencial entre dos electrodos de una celda galvánica.

$$E_{\text{celda}}$$

La fem de una celda es una medida entonces de la fuerza directriz de la reacción de la celda. Esta reacción se efectúa en la celda en semireacciones separadas:



fem

contribución del ánodo
cuyo valor depende de la semireacción de oxidación
para perder electrones

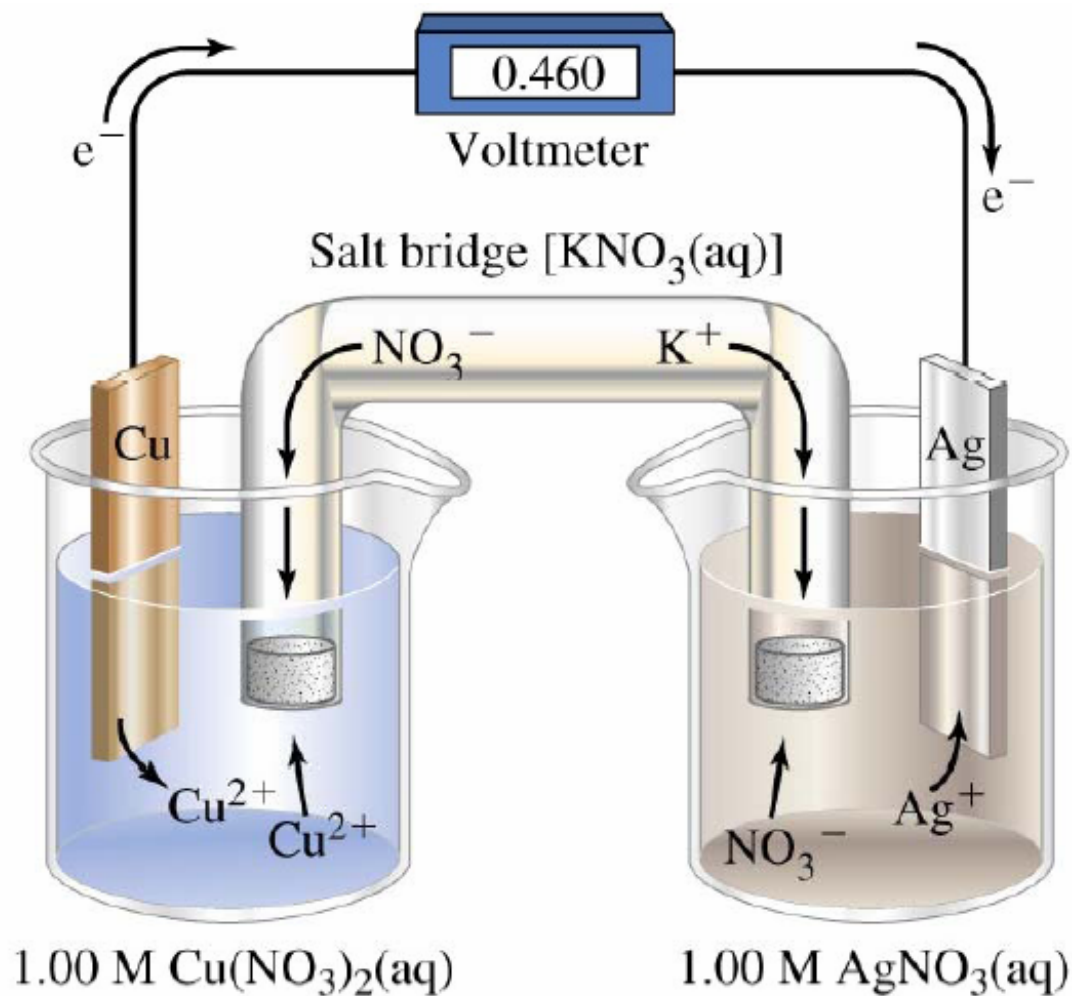
contribución del cátodo
cuyo valor depende de la semireacción de reducción
para ganar electrones

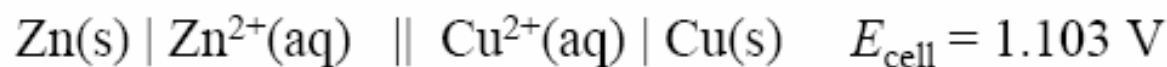
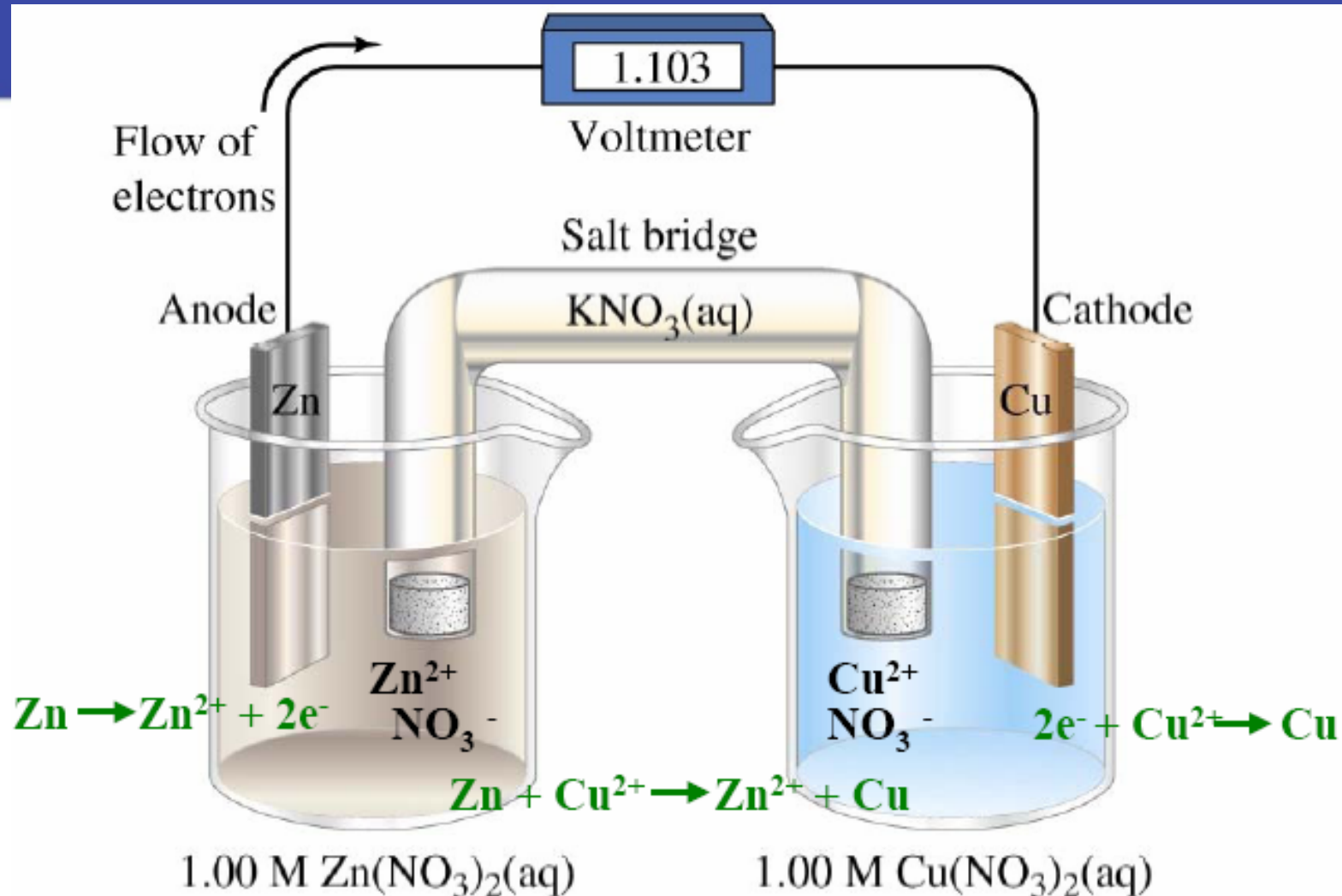


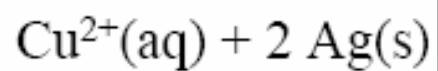
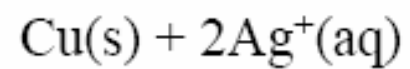
A estas contribuciones las llamaremos:

Potencial de oxidación y potencial de reducción

Celdas electroquímicas

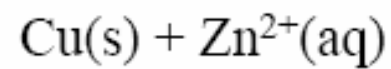






(a)

(b)

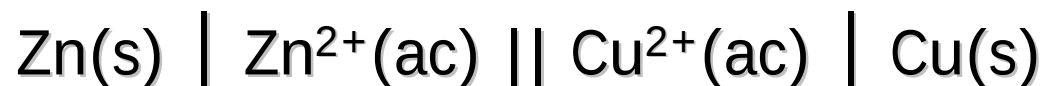


No reaction

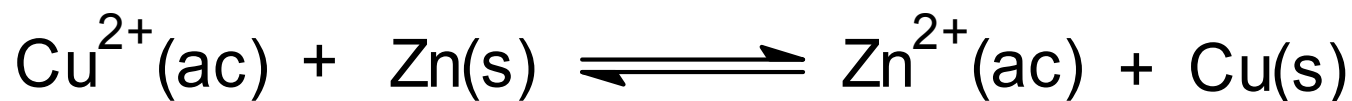


$$E_{\text{oxidación}} = - E_{\text{reducción}}$$

Consideremos la siguiente celda:



La **fem** de esta celda es entonces la suma de los dos potenciales, oxidación y reducción:



$$E_{\text{celda}} = E_{\text{Cu}} + (- E_{\text{Zn}}) = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$

es decir:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$



Potenciales estándares del electrodo (fem estándar)

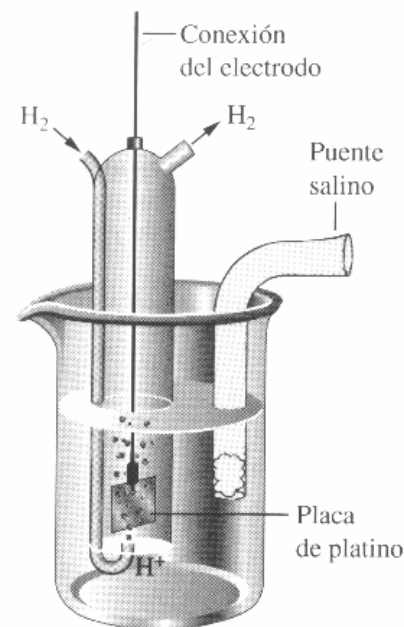
La fem estándar (E_{celda}°): de una celda galvánica que opera bajo condiciones de estado estándar (concentraciones de soluto son cada una 1 M, presión de gas 1 atm, temperatura especificada, usualmente 25 °C).



Los potenciales estándar de las semireacciones, no son valores absolutos sino que tienen referencia.

Por convención, la referencia escogida es el *electrodo estándar de hidrógeno*.

Por convención internacional para el electrodo de H₂:





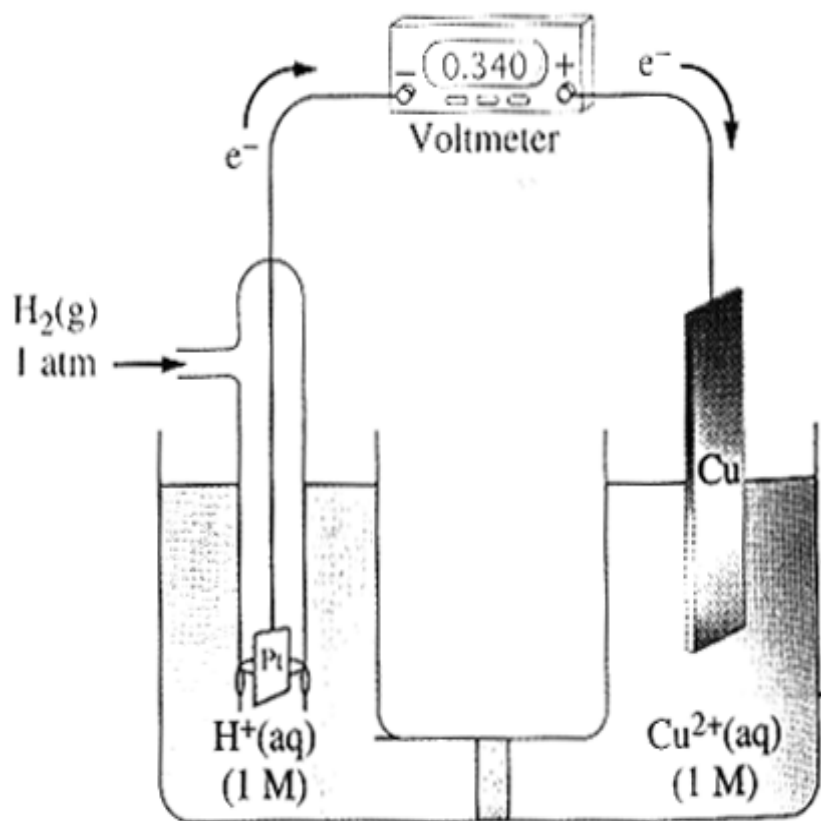
Si uno desea escribir entonces los potenciales estándares de otras semireacciones, debe escribir la celda anterior como un ánodo, es decir el electrodo de hidrógeno será el ánodo:

Pt, H₂ (g, 1 atm) | H⁺ (1 M) || otra celda
(ánodo) (cátodo)



Ejemplo:

Midiendo el potencial estándar de la pareja Cu^{2+}/Cu



$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

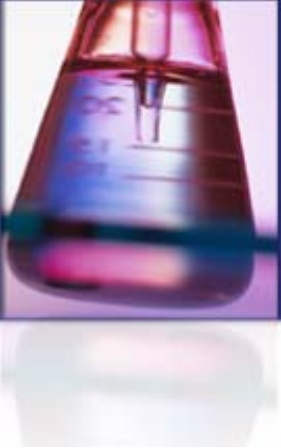
$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{derecha}} - E^{\circ}_{\text{izquierda}}$$

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} - E^{\circ} \text{H}^{+}/\text{H}_2$$

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} - 0.0 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = + 0.340 \text{ V}$$

Este valor positivo del potencial estándar dice que los iones Cu^{2+} , son más fácilmente reducibles a Cu que los H^{+} a $\text{H}_2(\text{g})$.



Consideremos otro ejemplo:

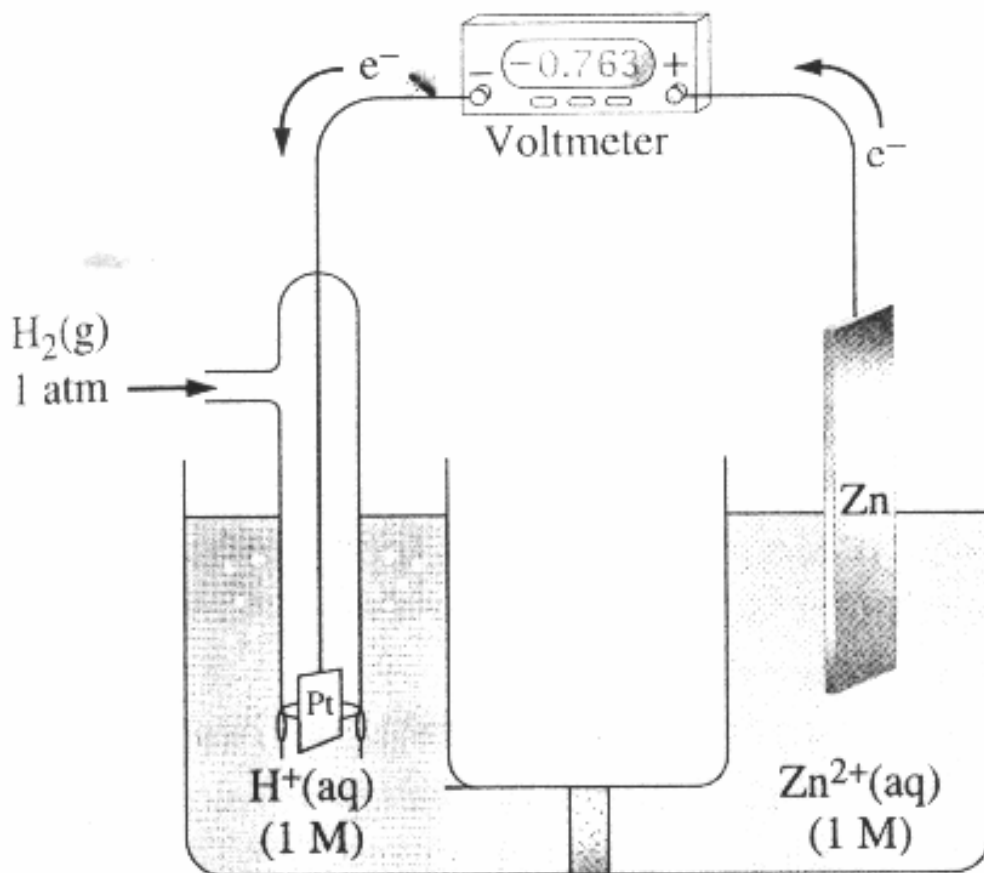


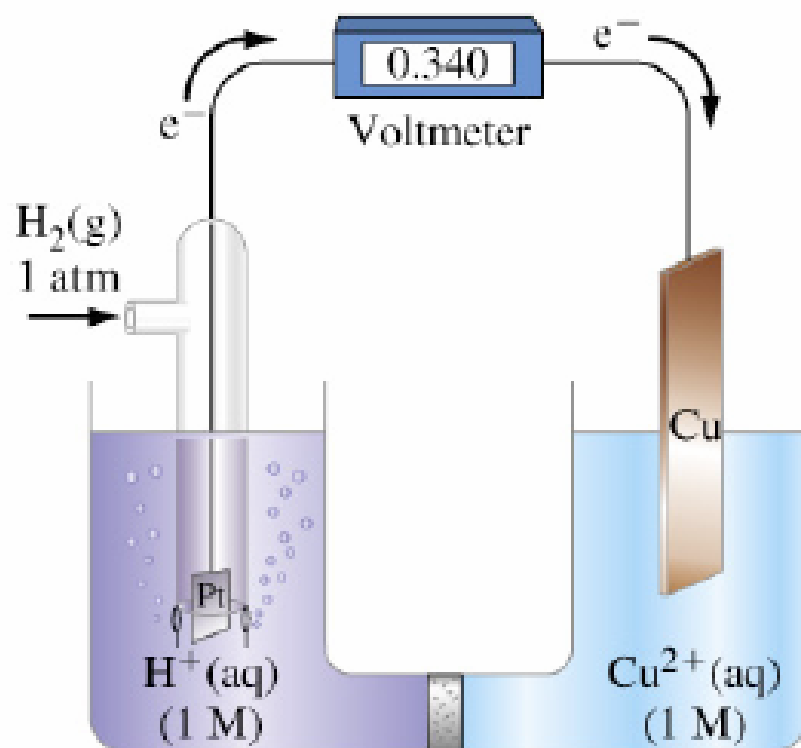
$$E^\circ = -0.763 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn} - 0.0 \text{ V}$$

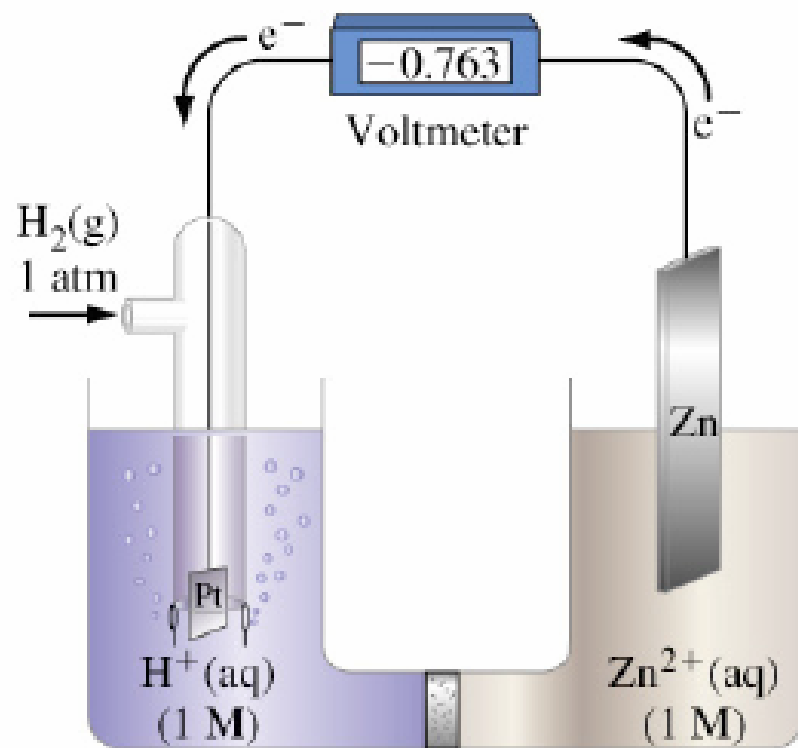
$$E^\circ_{\text{celda}} = -0.763 \text{ V}$$

El valor negativo del potencial estándar de electrodo nos dice que el $\text{Zn}^{2+}(\text{ac})$ es más fácil reducirlo a Zn(s) que los H^+ a $\text{H}_2(\text{g})$.

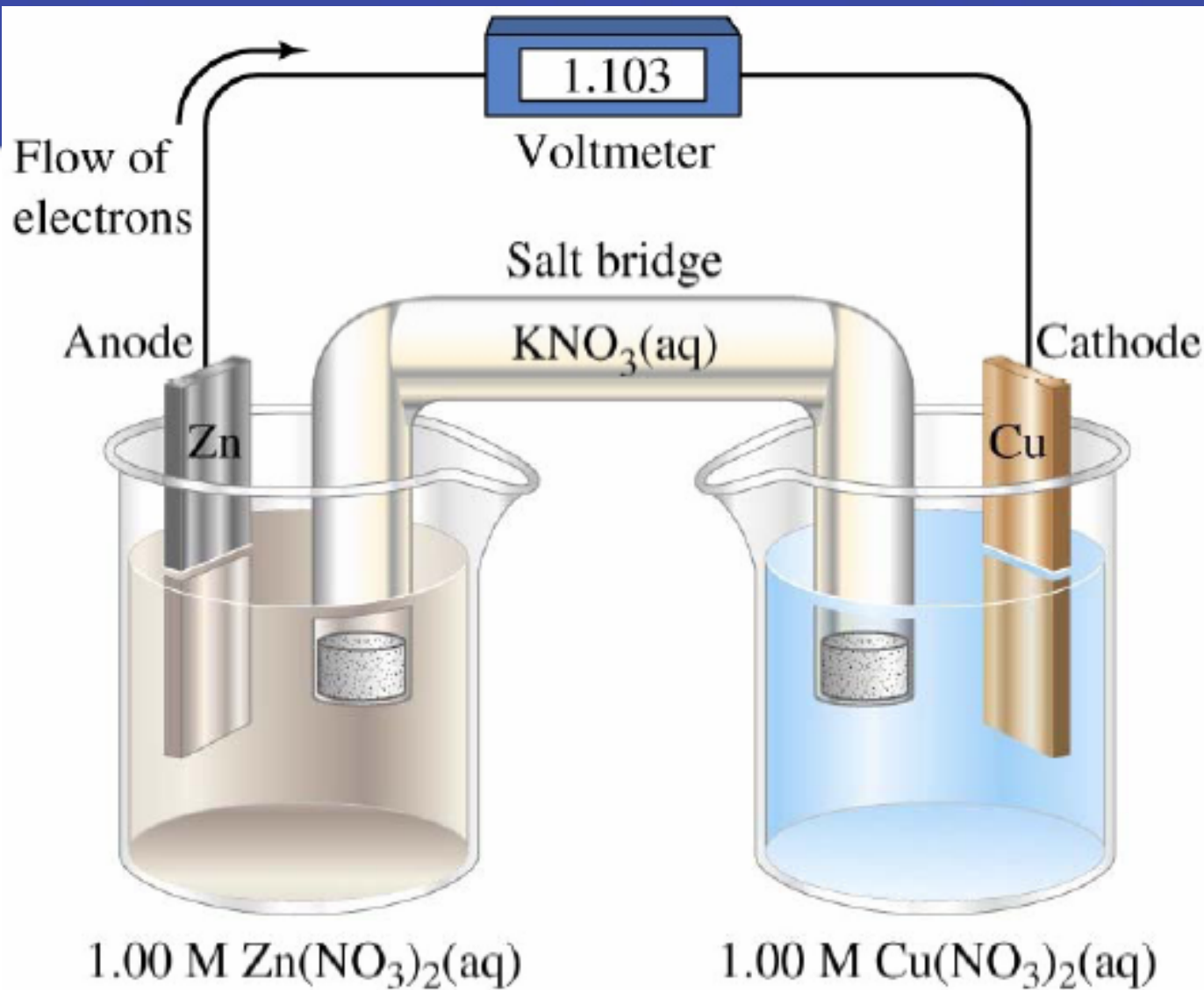




anode (a) *cathode*



cathode (b) *anode*





PREDICCIÓN DE LA ESPONTANEIDAD DE UNA REACCIÓN A PARTIR DE LA f_{em}

Trabajo eléctrico máximo de una celda galvánica se define como:

$$W_{\text{máximo}} = - n F \times E_{\text{celda}}$$

sus unidades son: volt x coul (1 V = 1 J/C ó bien 1 J = 1 V x C)

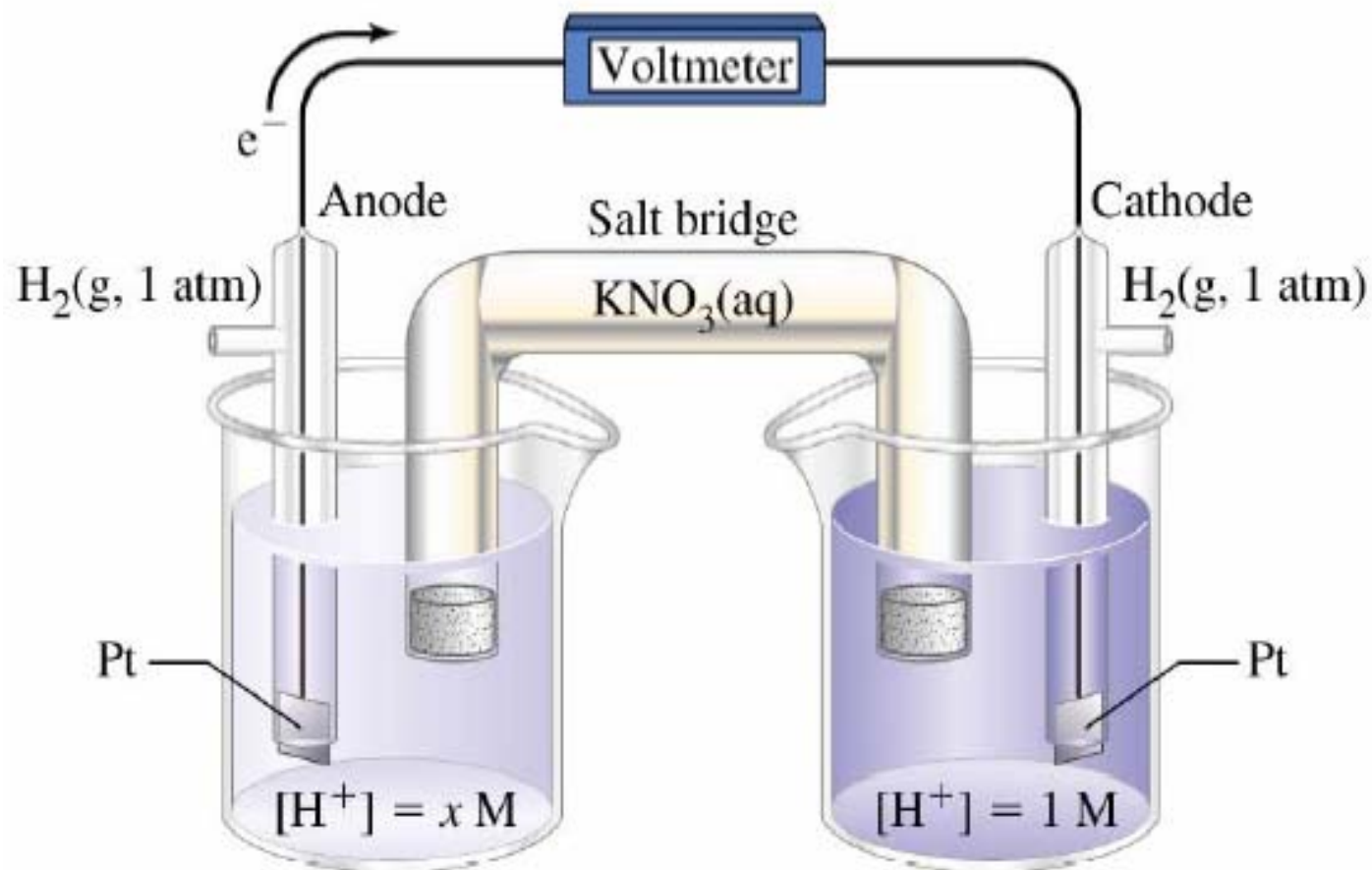
Este trabajo eléctrico está relacionado con el cambio de energía libre a través de la siguiente ecuación:

$$- \Delta G = w_{\text{elec}} = n \times F \times E_{\text{celda}}$$

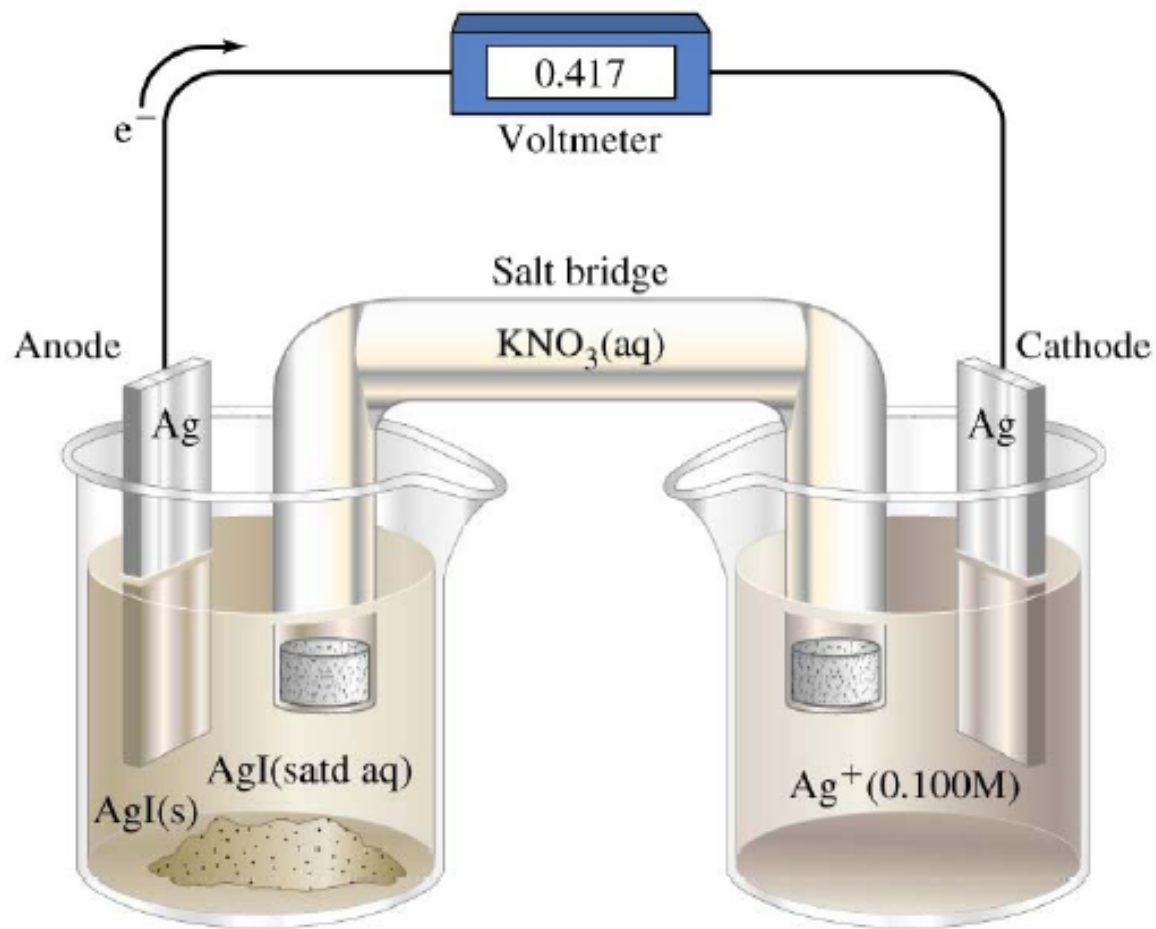
o bien:

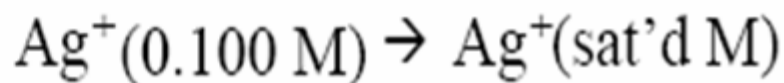
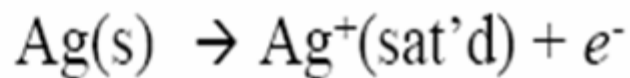
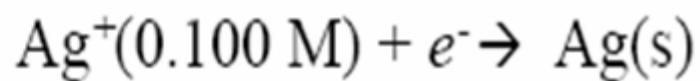
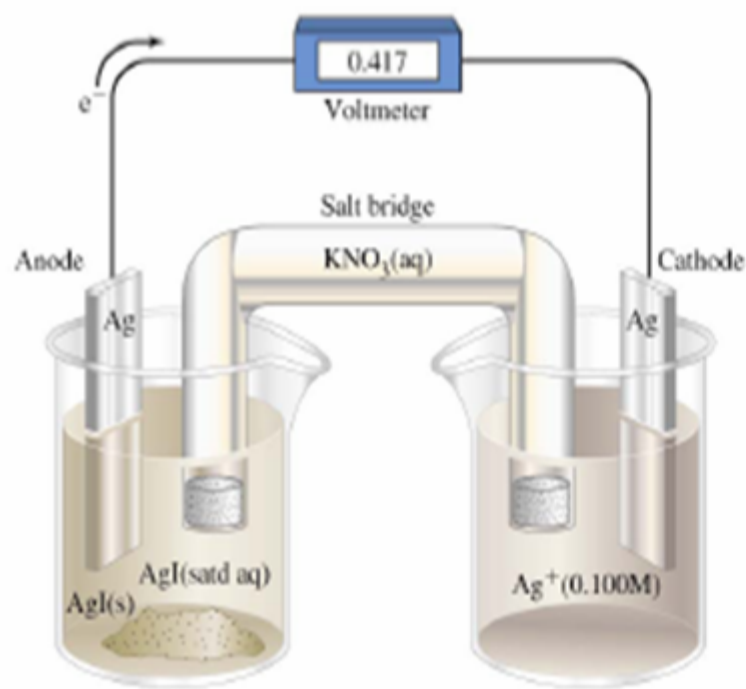
$$\Delta G = -n \times F \times E_{\text{celda}}$$

Celdas para medir pH



Celdas k_{ps}

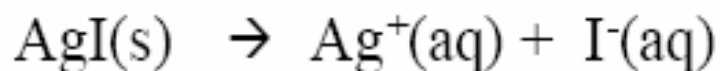




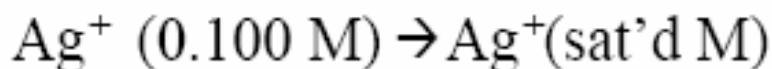


Using a Voltaic Cell to Determine K_{sp} of a Slightly Soluble Solute.

With the data given for the reaction on the previous slide, calculate K_{sp} for AgI.



Let $[\text{Ag}^+]$ in a saturated Ag^+ solution be x :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{sat'd AgI}}}{[\text{Ag}^+]_{0.10 \text{ M soln}}}$$



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{sat'd AgI}}}{[\text{Ag}^+]_{0.10 \text{ M soln}}}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log \frac{x}{0.100}$$

$$0.417 = 0 - \frac{0.0592 \text{ V}}{1} (\log x - \log 0.100)$$

$$\log x = \log 0.100 - \frac{0.417}{0.0592} = -1 - 7.04 = -8.04$$

$$x = 10^{-8.04} = 9.1 \times 10^{-9}$$

$$K_{\text{sp}} = x^2 = 8.3 \times 10^{-17}$$



1. Sí $\Delta G < 0$ la reacción procede espontáneamente, por tanto E_{celda} es positivo.
2. Sí E_{celda} es positivo, la reacción va de izquierda a derecha y se dice que es espontánea.
3. Sí E_{celda} es negativo, la reacción va de derecha a izquierda y se dice que es no espontánea.
4. Sí E_{celda} es igual a cero, el sistema está en equilibrio.
5. Cuando la celda de reacción está escrita al revés, tanto ΔG como E_{celda} cambian de signo.



CALCULO DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO A PARTIR DE LA fem

La variación de energía libre, está relacionada con la constante de equilibrio a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -R \times T \times \ln K_{eq}$$

Sí combinamos esta ecuación con la de la de energía libre de la celda, tenemos:

$$\Delta G = -n \times F \times E_{celda} = -R \times T \times \ln K_{eq}$$



de lo cual deducimos que:

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = \frac{R \times T \times \ln K_{\text{eq}}}{n \times F}$$

$$R = 0.082 \text{ (L) (atm)/(gmol)(K)}$$

al sustituir los valores de R y F a 25 °C tenemos la ecuación:

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = \frac{0.0592}{n} \times \log K$$

Si tenemos una reacción, el cambio de energía libre, ΔG , está relacionado con el cambio de energía libre estándar ΔG° , por la siguiente ecuación:



Si tenemos una reacción, el cambio de energía libre, ΔG , está relacionado con el cambio de energía libre estándar ΔG° , por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \times T \times \ln Q$$

donde Q es el cociente termodinámico de la reacción.

Esta ecuación se puede aplicar a una celda galvánica. En este caso las concentraciones y las presiones del gas son las que existen en la celda en un instante determinado.



Sí se consideran:

$$\Delta G = -n \times F \times E_{\text{celda}}$$

$$\Delta G^{\circ} = -n \times F \times E_{\text{celda}}^{\circ}$$

y estas ecuaciones se sustituyen en:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R \times T \times \ln Q$$

$$-n \times F \times E_{\text{celda}} = -n \times F \times E_{\text{celda}}^{\circ} + R \times T \ln Q$$



rearrreglando nos queda:

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

o bien:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - \frac{2.303 R \times T}{n \times F} \times \lg Q$$

Sí se sustituye 298 K (25°C) en esta ecuación y se colocan los valores de R y F, nos quedará finalmente:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - \frac{0.0592}{n} \times \lg Q$$

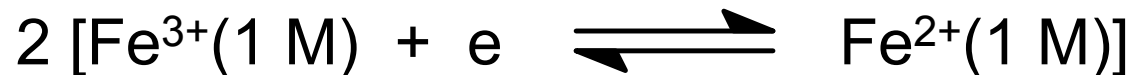
valores en volt



Ejemplo:

Determine el E°_{celda} de la siguiente celda:

Cátodo



Anodo





$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ} \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} - E^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$$

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = 0.771 - 0.340 = 0.431 \text{ V}$$

ahora suponga:



los datos son:

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = + 0.431 \text{ V}; n = 2 ; [\text{Fe}^{2+}] = 0.10 \text{ M}; [\text{Fe}^{3+}] = 0.20 \text{ M};$$
$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.50 \text{ M}$$



$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - \frac{0.0592}{n} \times \lg Q$$

$$E_{\text{celda}} = 0.431 - \frac{0.0592}{2} \times \lg \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \right)$$

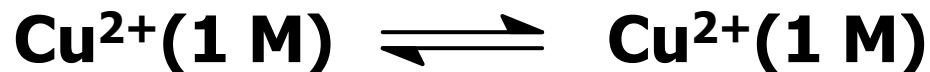
$$E^{\circ}_{\text{celda}} = + 0.458 \text{ V}$$



CELDAS DE CONCENTRACION

Supongamos:

Cátodo





- $E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$

- $E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} - E^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

- $E^{\circ}_{\text{celda}} = 0.340 - 0.340 = 0.00 \text{ V}$

En este caso el problema es que hay uno de los electrodos que está al revés y por ello E° da 0.0 V. Cuando se tengan similares concentraciones el resultado será el esperado.



Veamos la misma celda pero con otras concentraciones:

Supongamos:



Nos piden $E^{\circ}_{\text{celda}} = ?$ $E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - \frac{0.0592}{n} \times \lg Q$

los datos son: $E^{\circ}_{\text{celda}} = 0.00 \text{ V}$

$$n = 2$$

$$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{0.025}{1.50}$$

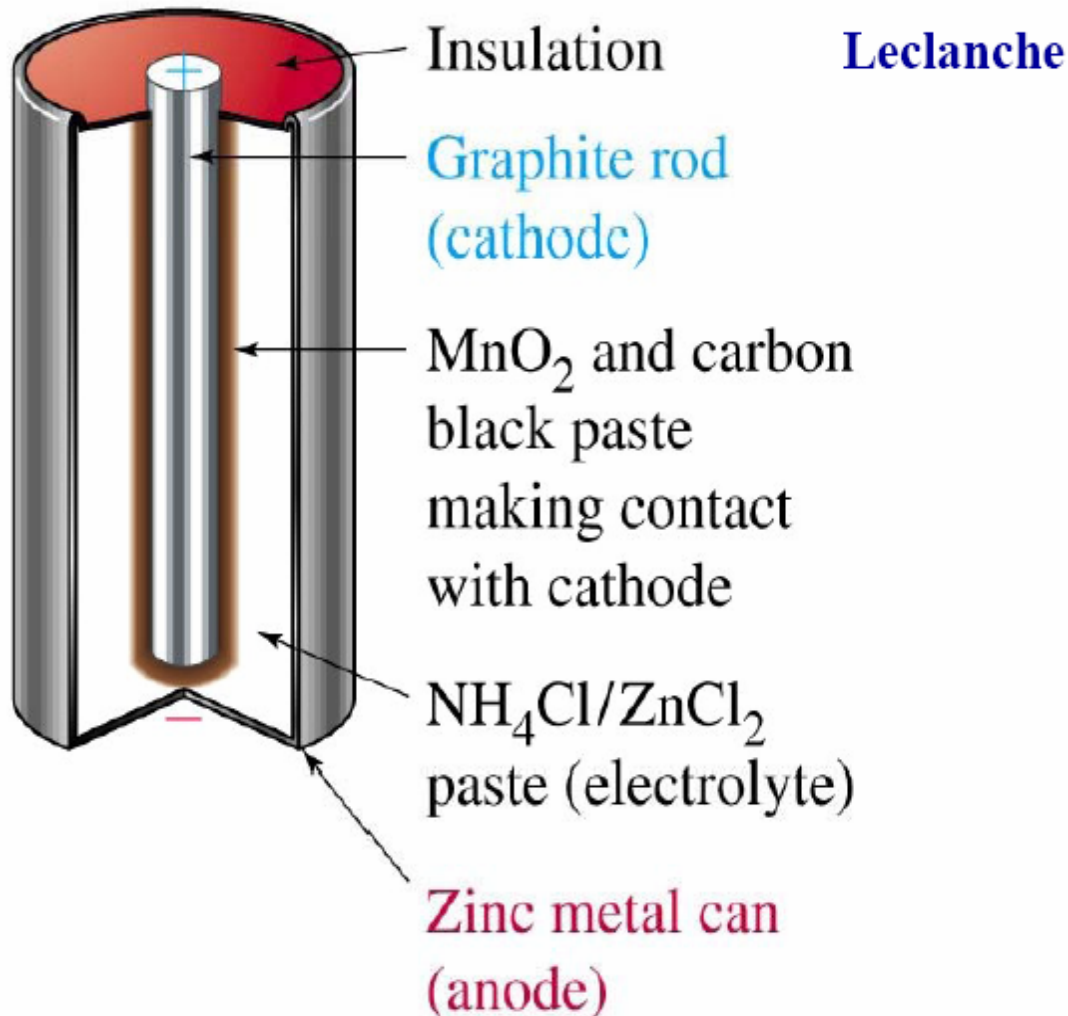


$$E_{\text{celda}} = 0.00 - \frac{0.0592}{2} \times \lg \frac{0.025}{1.50} = 0.0524 \text{ V}$$

Una celda de concentración es aquella que contiene o puede contener un mismo tipo de iones en diferentes concentraciones.



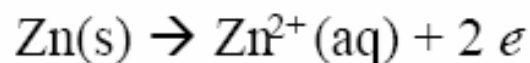
Pilas o acumuladores



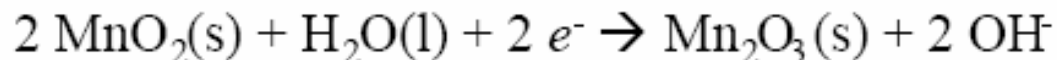


Dry Cell

Oxidation:



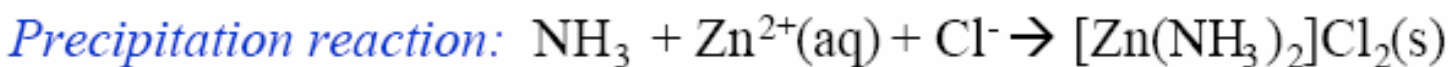
Reduction:



Acid-base reaction:

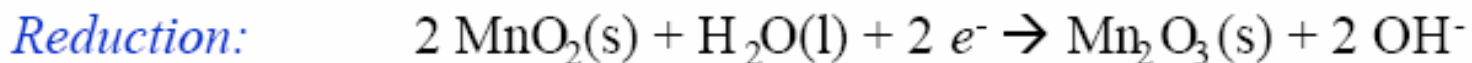


Precipitation reaction:

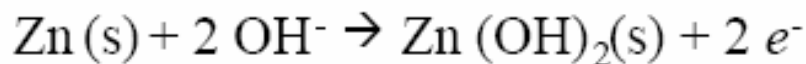
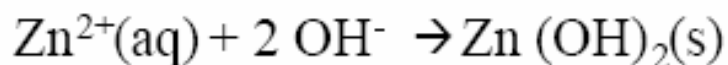
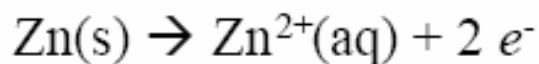




Alkaline Dry Cell



Oxidation reaction can be thought of in two steps:





BATERIA ELECTRICA

Se llama ordinariamente **pila eléctrica** a un dispositivo que genera energía eléctrica por un proceso químico transitorio, tras de lo cual cesa su actividad y han de renovarse sus elementos constituyentes, puesto que sus características resultan alteradas durante el mismo. Se trata de un generador primario.

Esta energía resulta accesible mediante dos terminales que tiene la pila, llamados *polos*, electrodos o *bornes*. Uno de ellos es el polo positivo o ánodo y el otro es el polo negativo o cátodo.



BATERIA ELECTRICA

También se usa incorrectamente como sinónimo de *pila* el término *batería*, la diferencia es que la pila no ha sido diseñada para poderse recargar y por el contrario, la batería si que puede considerarse un dispositivo recargable o [acumulador eléctrico](#). En este caso, se trata de generadores eléctricos secundarios.



BATERIA ELECTRICA

Tanto *pila* como *batería* son términos provenientes de los primeros tiempos de la [electricidad](#), en los que se juntaban varios elementos o celdas (en el primer caso uno encima de otro, "apilados", y en el segundo adosados lateralmente, "en batería"), como se sigue haciendo actualmente, para así aumentar la magnitud de los fenómenos eléctricos y poder estudiarlos sistemáticamente. Las pilas actuales están formadas a veces por un único elemento (como sucede con las de 1,5 V que, por tanto, no son baterías en sentido estricto) y otras veces por un apilamiento o batería de ellos (caso de las de 9 V, p. ej., que constan de seis celdas).



BATERIA ELECTRICA

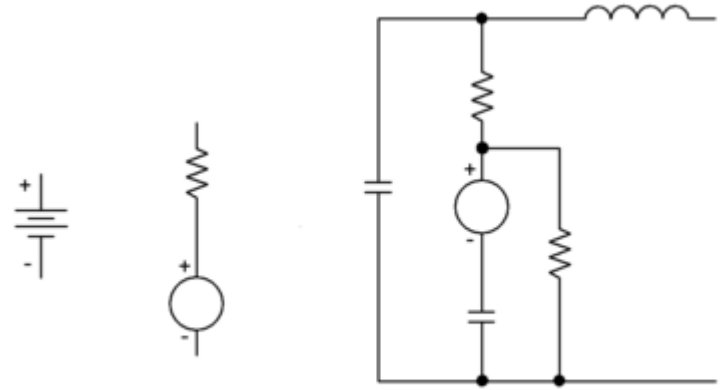
La estructura fundamental de una pila consiste en piezas de dos metales diferentes introducidas en un líquido conductor de la electricidad o electrolito.

El funcionamiento de una pila se basa en el *potencial de contacto* entre un metal y un electrolito, esto es, el potencial que se produce al poner en contacto un metal con un líquido.



PROPIEDADES ELECTRICAS DE UNA PILA

Una vez fijada la tensión, la [ley de Ohm](#) determina la corriente que circulará por la carga y consecuentemente el trabajo que podrá realizarse, siempre naturalmente que esté dentro de las posibilidades de la pila, que no son infinitas, viniendo limitadas fundamentalmente por el tamaño de los electrodos (lo que determina el tamaño externo de la pila completa) y por su separación.



Símbolo de una pila (izquierda); modelo eléctrico simplificado (centro); modelo más elaborado (derecha).



PROPIEDADES ELECTRICAS DE UNA PILA

Estos condicionamientos físicos se representan en el modelo de generador como una resistencia interna por la que pasaría la corriente de un generador ideal, es decir, de uno que pudiese suministrar una corriente infinita al voltaje predeterminado.

Conforme la célula se va gastando, su resistencia interna va aumentando, lo que hace que la tensión disponible sobre la carga vaya disminuyendo, hasta que resulte insuficiente para los fines deseados, momento en el que es necesario reemplazarla.

Para dar una idea, una pila nueva de las ordinarias de 1,5 V tiene una resistencia interna de unos $0,35 \Omega$, mientras que una vez agotada puede tener varios.



PROPIEDADES ELECTRICAS DE UNA PILA

Esta es la razón de que la mera medición de la tensión con un voltímetro no sirva para indicar el estado de una pila; en circuito abierto incluso una pila gastada puede indicar 1,4 V, dada la carga insignificante que representa la resistencia de entrada del voltímetro, pero, si la medición se hace con la carga que habitualmente soporta, la lectura bajará a 1,0 V o menos, momento en que esa pila ha dejado de tener utilidad. Las actuales pilas alcalinas tienen una curva de descarga más suave que las previas de carbón; su resistencia interna aumenta proporcionalmente más despacio.



Capacidad total

La capacidad total de una pila se mide en amperios/hora ($A \cdot h$); es el número máximo de amperios que el elemento puede suministrar en una hora. Es cifra que no suele conocerse, ya que no es muy esclarecedora, por variar con la intensidad solicitada y con la temperatura. Cuando se extrae una gran corriente de manera continuada, la pila entrega menos potencia total que si la carga es más suave. También en esto las pilas alcalinas son mejores. Una de tipo D tiene una capacidad de entre 9 Ah (con una carga de 1 A) y 12 Ah (con una carga de 1 mA), mientras que los correspondientes valores para una de carbón-zinc son 1 y 7,5, respectivamente.



Las baterías “secundarias” o recargables

Actualmente existen dos tipos de baterías recargables que dominan el mercado: las baterías de plomo y las de níquel-cadmio.

Las baterías de plomo reinan en nuestros automóviles pero sólo destinadas a cubrir las necesidades de arranque, iluminación e ignición (no tienen suficiente energía para mover el coche).

Las baterías de níquel-cadmio a falta de mejores baterías, se emplean en artículos de electrónica de consumo como videocámaras y ordenadores o teléfonos móviles.



¿Que tecnología es la ideal para el desarrollo de nuevas baterías recargables?. En general, cada tecnología tiene características que se ajustan mejor a ciertas aplicaciones, y existen asimismo numerosos y variados tipos de baterías que se pueden considerar hoy en día en estado de desarrollo.



Baterías:
Sodio/azufre
Zinc/aire
Hidruro metálico/óxido de níquel
Baterías de litio

Todas tienen ventajas e inconvenientes que se intentan evitar con diseños adecuados pero las **baterías de litio**, junto quizá a las de hidruro metálico son las que van encontrando un mayor consenso en cuanto a su potencial y un mayor esfuerzo en su investigación y desarrollo a nivel mundial.



Baterías de Litio

Cuando un ánodo de litio metálico se combina con cátodos de ciertos óxidos de metales de transición las celdas electroquímicas reversibles que resultan presentan valores de voltaje superiores al de otros sistemas; ello contribuye a una alta densidad de energía. Además de sus características técnicas, la tecnología de litio es de las más versátiles y puede llegar a encontrar aplicaciones comerciales en muy distintos ámbitos, desde los que requieren pequeñas y delgadas microbaterías hasta baterías de alta capacidad y reducido peso para automóviles.

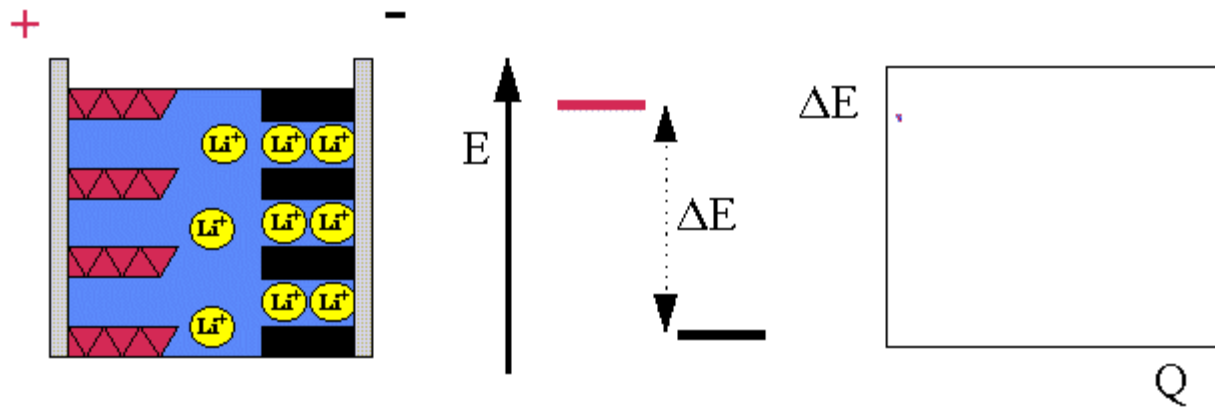


En las baterías de ion-litio el ánodo no está formado por litio metálico sino por otro material mucho más seguro, como por ejemplo el grafito, capaz de intercalar (o almacenar) iones de litio en una forma menos reactiva que la del litio metálico, sin un notable detrimento de su densidad energética.



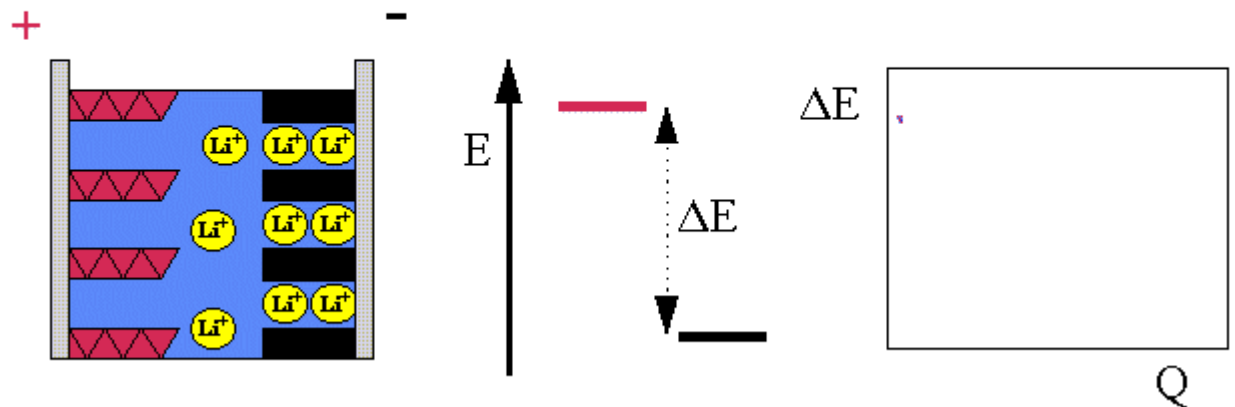
Batería de litio

La siguiente figura indica esquemáticamente el funcionamiento a nivel atómico de este tipo de baterías.



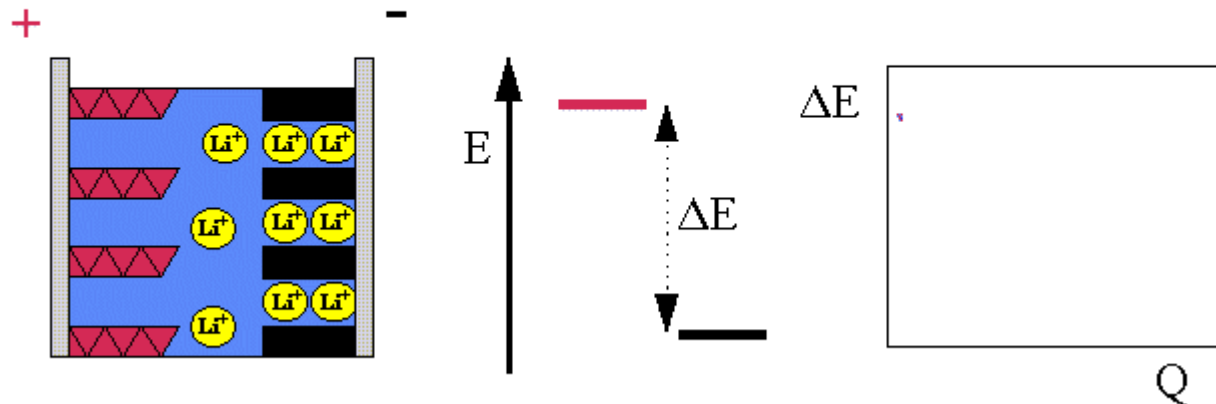


DURANTE LA DESCARGA: Los iones litio (amarillos) cambian espontáneamente del electrodo negativo (negro) al electrolito (azul) y de éste al electrodo positivo (rojo). El electrolito permite el paso de iones pero no de electrones. Al mismo tiempo, los electrones fluyen espontáneamente del electrodo negativo al positivo a través del único camino que les dejamos libre: a través de nuestro circuito eléctrico. A medida que avanza la descarga, el potencial (E) de cada electrodo cambia de forma que su diferencia disminuye y cae por tanto el voltaje de la celda (ΔE) a medida que sacamos carga eléctrica (Q) de la batería.



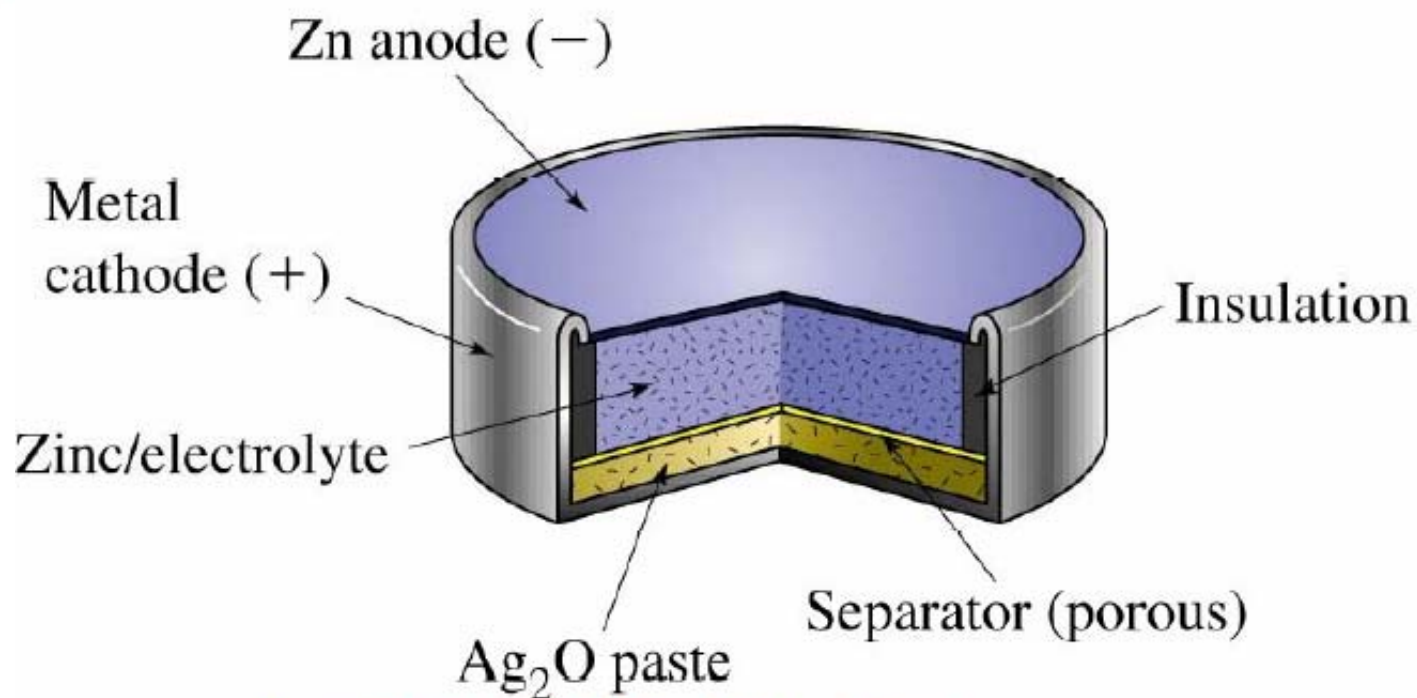


DURANTE LA CARGA: Bombeamos electrones en el electrodo negativo y los extraemos del positivo. Hacemos por tanto el electrodo negativo más negativo y el positivo más positivo y aumentamos así la diferencia de potencial entre ellos, o, lo que es lo mismo, el voltaje de la celda. Este proceso fuerza también a los iones litio a salir del electrodo positivo y a intercalarse en el negativo.



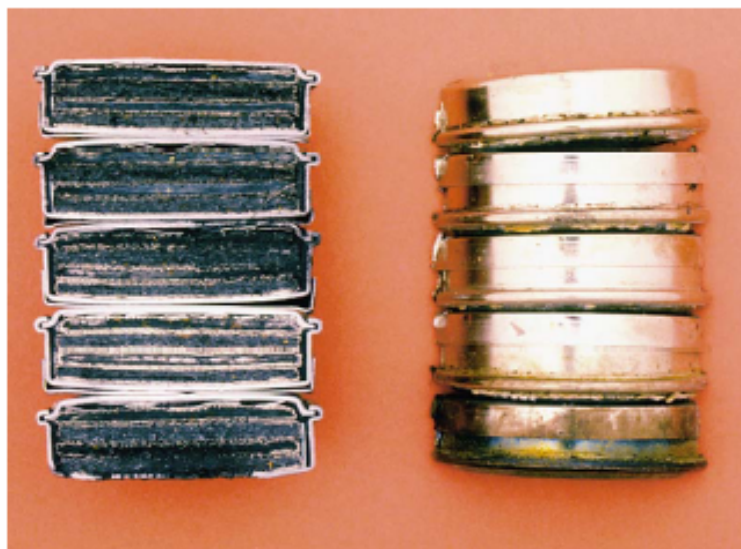


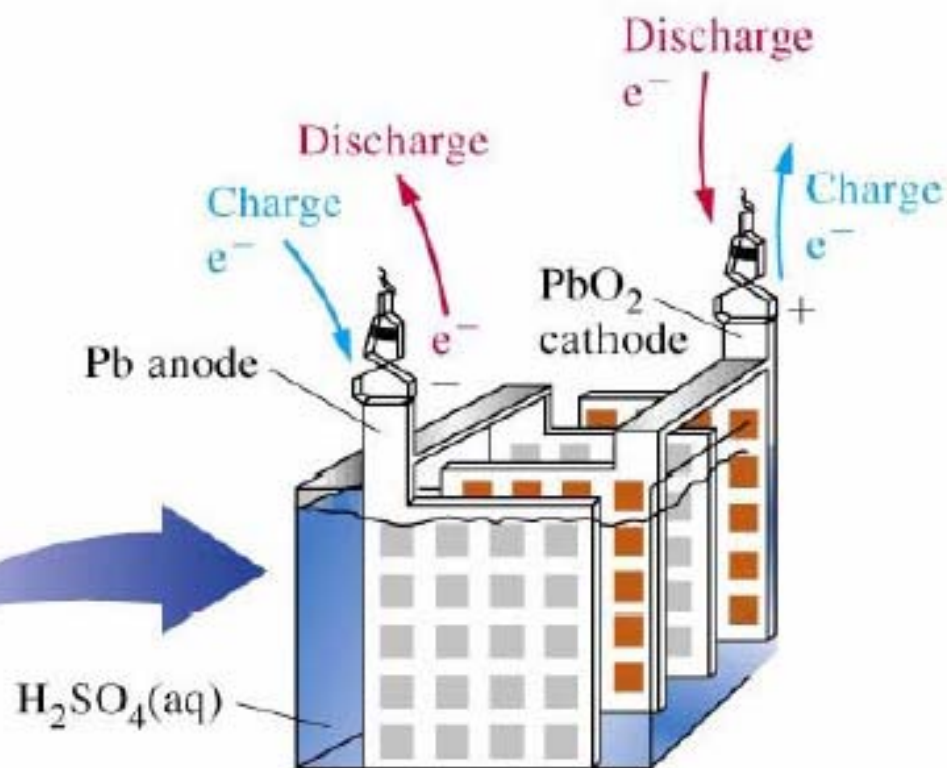
Las baterías recargables de ión-litio que empiezan ya a aparecer en el mercado están compuestas de cátodos de Li-CoO_2 , electrolitos poliméricos y ánodos de grafito altamente densificados y con poca superficie para minimizar los fenómenos de pasivación que también les afectan. Se pueden recargar hasta 2500 veces y gracias a su bajo precio constituyen la mejor alternativa en el mercado de la electrónica de consumo.





The Nickel-Cadmium Cell

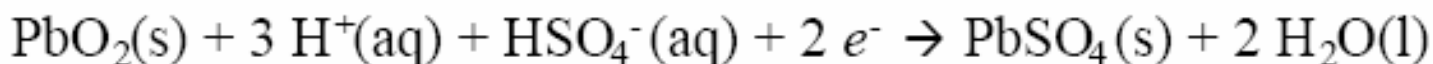




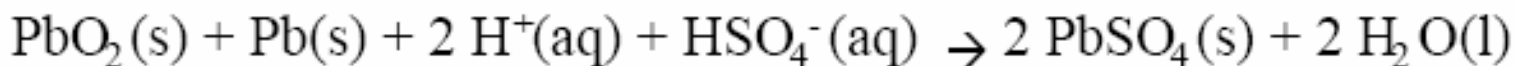
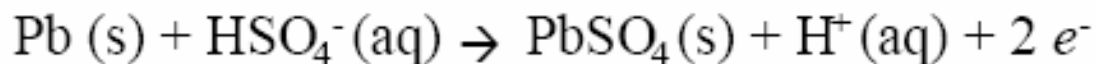


Lead-Acid Battery

Reduction:



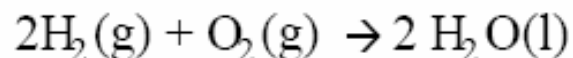
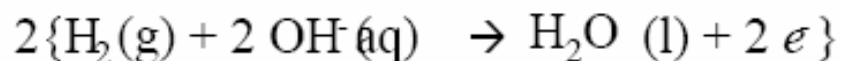
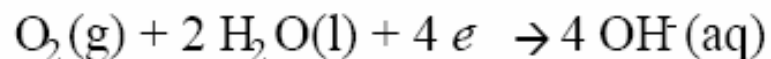
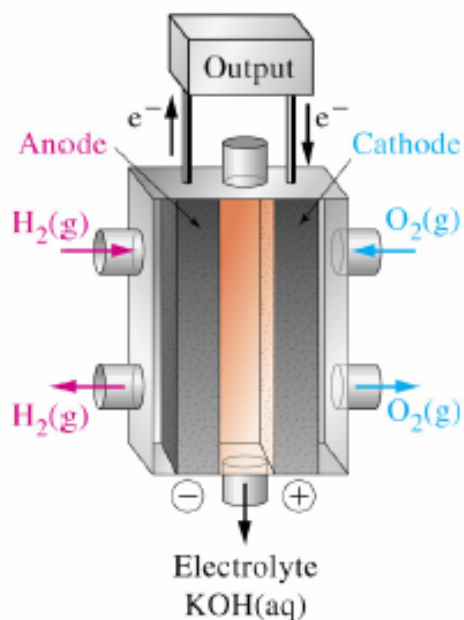
Oxidation:



$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = 1.74 \text{ V} - (-0.28 \text{ V}) = 2.02 \text{ V}$$



Fuel Cells



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} - E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\circ}$$

$$= 0.401 \text{ V} - (-0.828 \text{ V}) = 1.229 \text{ V}$$

$$\epsilon = \Delta G^{\circ} / \Delta H^{\circ} = 0.83$$



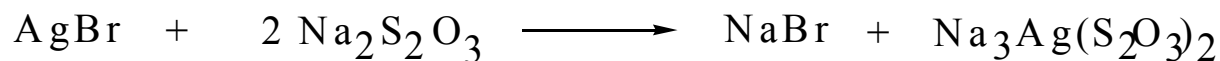
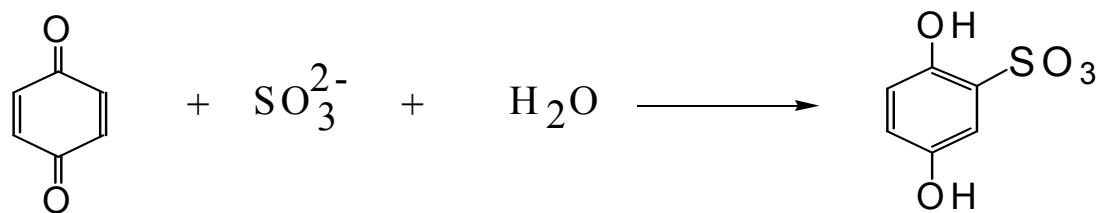
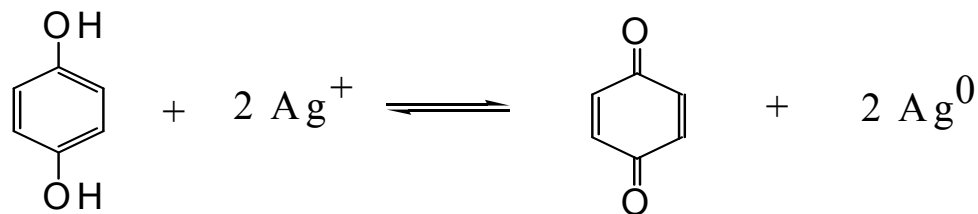
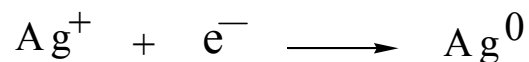
⊙	Voltaic Cell			Electrolytic Cell		
	Oxidation	$A \longrightarrow A^{+} + e^{-}$	Anode (negative)	Oxidation	$B \longrightarrow B^{+} + e^{-}$	Anode (positive)
	Reduction	$B^{+} + e^{-} \longrightarrow B$	Cathode (positive)	Reduction	$A^{+} + e^{-} \longrightarrow A$	Cathode (negative)
	Overall	$A + B^{+} \longrightarrow A + B$ $\Delta G < 0$ Spontaneous redox reaction releases energy The system (the cell) does work on the surroundings		Overall	$A^{+} + B \longrightarrow A + B$ $\Delta G > 0$ Nonspontaneous redox reaction absorbs energy to drive it The surroundings (the source of energy) do work on the system	

Note that the sign of each electrode in an electrolytic cell is the same as the sign of the battery electrode to which it is attached.



Aplicaciones de las reacciones REDOX

Fotografía en blanco y negro





Aplicaciones de las reacciones REDOX

Propulsores sólidos para cohetes

Combustible sólido:

12% aluminio en polvo

74% de perclorato de amonio

12% de un polímero aglutinante



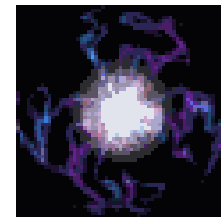
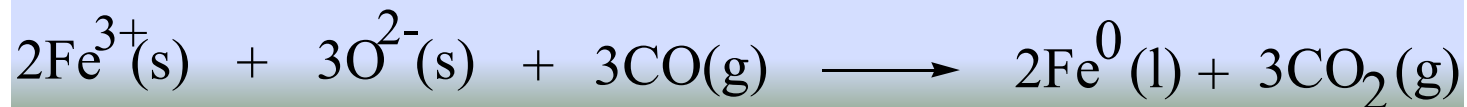


Aplicaciones de las reacciones REDOX

Redox en un horno de fundición

Para obtener el hierro metálico se debe separar del mineral del hierro, por lo general la hematita, Fe_2O_3

Este proceso se lleva a cabo en un alto horno por medio de reacciones redox:

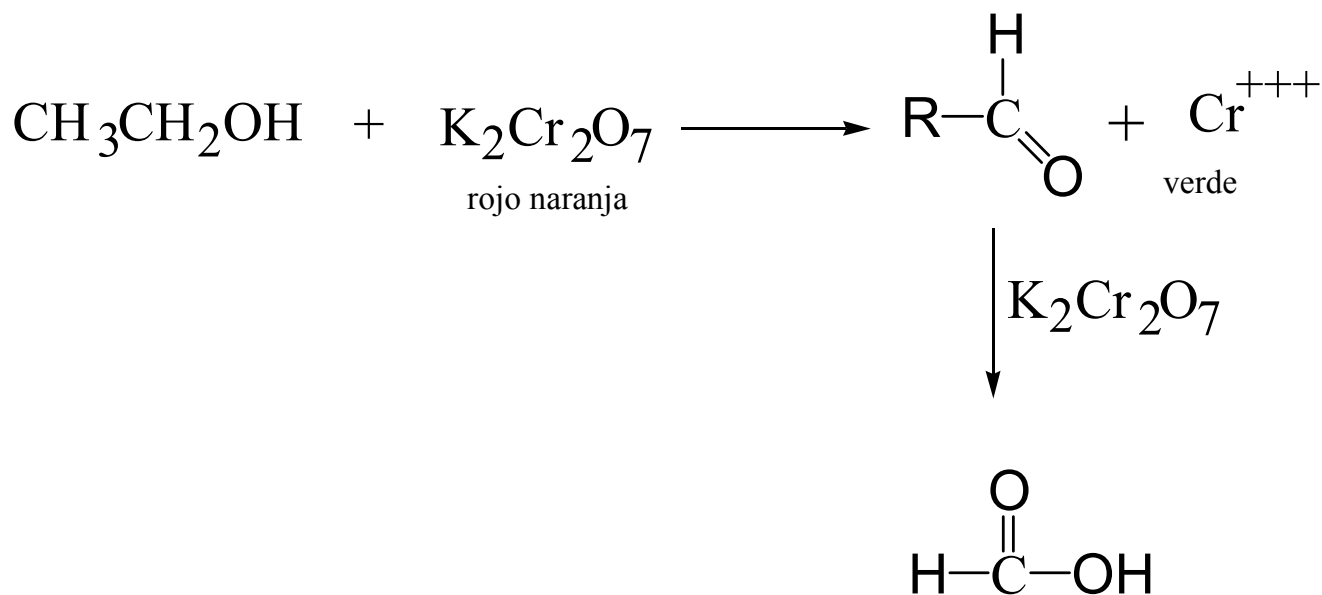




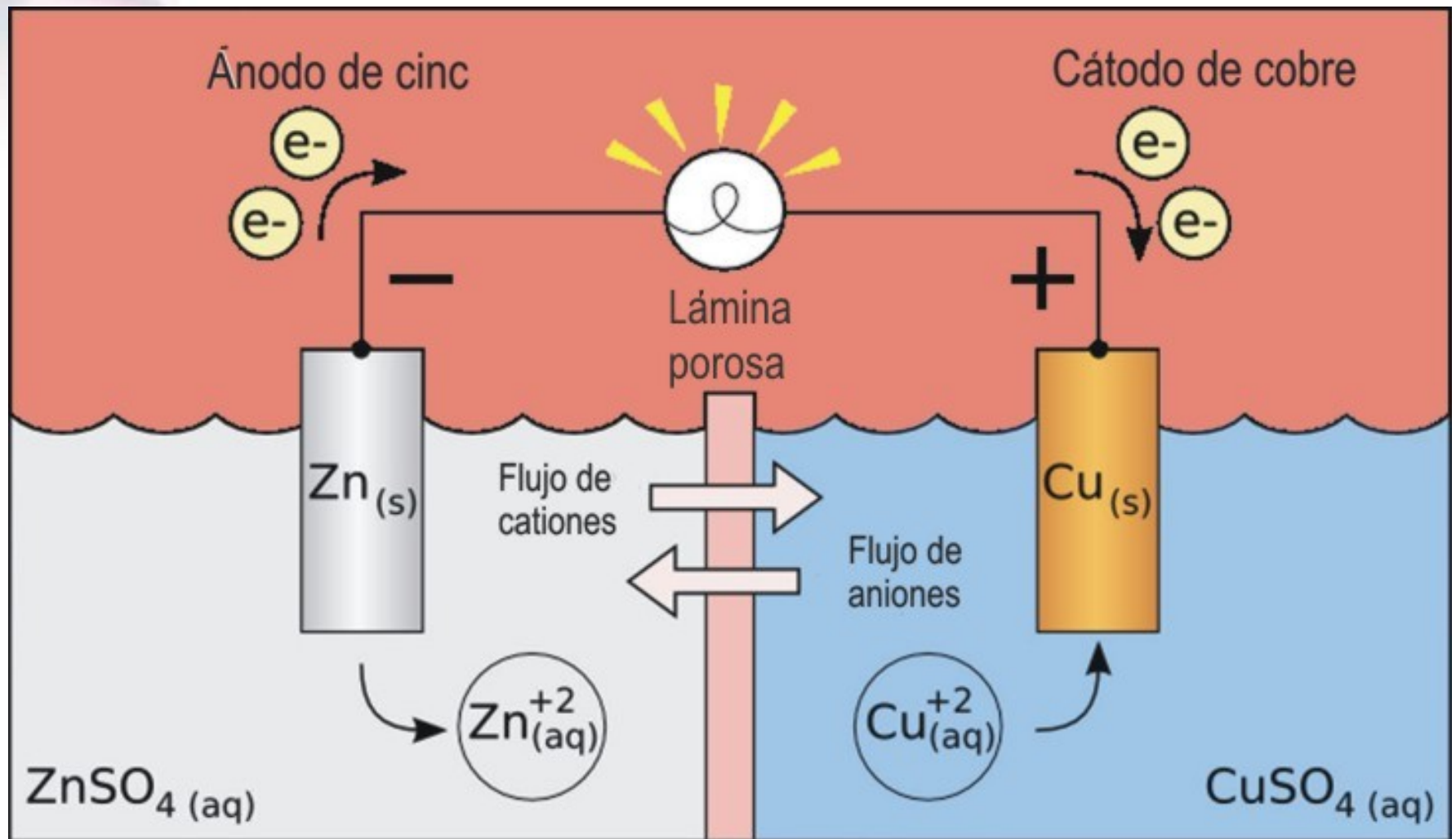
Aplicaciones de las reacciones REDOX

Detección de alcohol

Se utiliza este método de oxidación de alcoholes primarios en la prueba del analizador del aliento



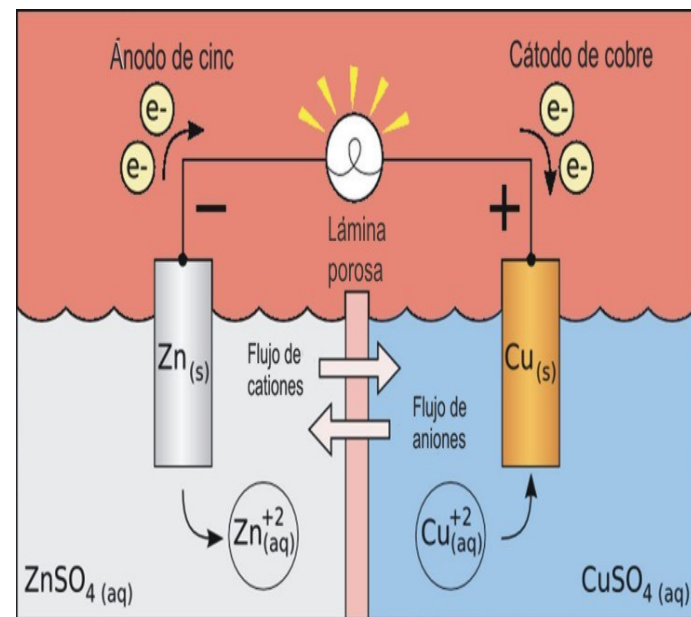
FUNCIONAMIENTO





FUNCIONAMIENTO

Así, al introducir una placa de zinc (Zn) en agua, el zinc se disuelve algo en forma de iones Zn^{++} que pasan al líquido; esta emisión de iones hace que la placa adquiera una carga negativa respecto al líquido, pues tiene ahora un exceso de electrones, creándose entre ambos una diferencia de potencial. Los iones que están en el líquido ejercen una presión osmótica, que se opone a la continuación de la disolución, la cual se detendrá cuando se alcance un valor determinado, llamado *tensión de disolución*. Cuando se cierra el circuito externo, los electrones del zinc retornan a través de él al polo opuesto, mientras que en el interior del electrolito se reanuda la corriente de iones que circula en sentido contrario. La imagen precedente muestra el esquema electroquímico de una celda Daniell, que se describe luego con más detalle. (Incidentalmente, obsérvese que las denominaciones de *ánodo* y *cátodo* se utilizan sobre la base del flujo de electrones por el circuito externo y no en el sentido habitual, según el cual la corriente va del polo positivo al negativo.)





Características, propiedades y forma de utilización de las pilas

Tensión, voltaje o fuerza electromotriz

El voltaje que produce un elemento electroquímico viene determinado completamente por la naturaleza de las sustancias de los electrodos y del electrolito (o de los electrolitos), así como por su concentración. [Walther Nernst](#) obtuvo el premio Nobel de química de [1920](#) por haber formulado cuantitativamente y demostrado las leyes que rigen este fenómeno. La conexión de elementos en [serie](#) permite multiplicar esta tensión básica cuanto se quiera.



WALTHER NERNST



Walther Nernst

Walther Hermann Nernst ([Briesen](#), [Prusia](#), [25 de junio](#) de [1864](#) - [Ober-Zibelle](#), [Alemania](#), [18 de noviembre](#) de [1941](#)); [físico](#) y [químico alemán](#), [premio Nobel de Química](#) en [1920](#).

Sus trabajos ayudaron a establecer la moderna física-química. Trabajó en los campos de la [electroquímica](#), [termodinámica](#), [química](#) del estado sólido y [fotoquímica](#). Sus descubrimientos incluyen la [ecuación de Nerst](#).

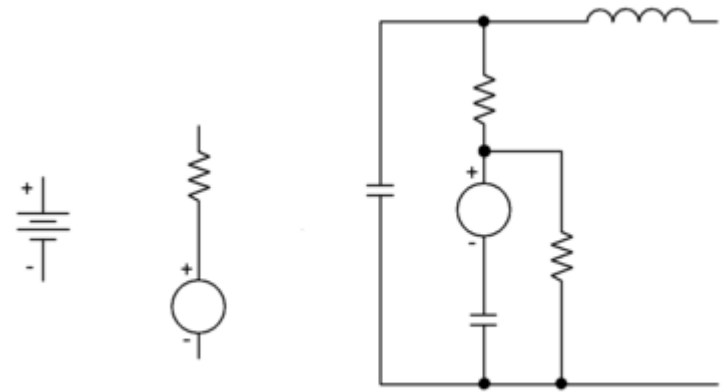
Estudió en las universidades de [Zürich](#), [Berlín](#), [Graz](#) y [Wurzburg](#). Tras trabajar algún tiempo en [Leipzig](#), desde [1891](#) ejerció como profesor de [física](#) en la [Universidad de Gotinga](#), en donde, en [1895](#), fundó el Instituto de Química, Física y Electroquímica. Posteriormente, en [1905](#) se trasladó a la [Universidad de Berlín](#) como profesor y director del Instituto de Química Física de dicha universidad. En [1922](#) fue nombrado presidente del Instituto Fisicotécnico de Berlín-Charlottenburg, cargo que dejó en [1933](#). Desde entonces se dedicó al estudio de la [electoacústica](#) y [astrofísica](#).

Desarrolló el llamado "teorema del calor", según el cual la [entropía](#) de una materia tiende a anularse cuando su temperatura se aproxima al cero absoluto, y que constituye la [tercera ley de la termodinámica](#). Por este desarrollo, en [1920](#) fue galardonado con el [premio Nobel de Química](#).

Desarrolló también una teoría osmótica para explicar y determinar el potencial de los electrodos de una pila de concentración y formuló la ley de distribución de una materia entre dos fases dadas. Inventó la llamada *lámpara de Nernst*, cuyo filamento (constituido por óxidos de [circonio](#) e [itrio](#)) se hace conductor al calentarse, pudiendo alcanzar temperaturas superiores en más de 1000°C a las de otras lámparas, más eficaz que las antiguas lámparas de arco de carbón y que suele emplearse como fuente de [rayos infrarrojos](#). Inventó también una microbalanza así como un piano eléctrico, en el que utilizó amplificadores de radio.



PROPIEDADES ELECTRICAS DE UNA PILA



Las propiedades puramente eléctricas de una pila se representan mediante el modelo adjunto. En su forma más sencilla está formado por una fuente de tensión perfecta (es decir, con resistencia interna nula) en serie con un resistor que representa la resistencia interna. El condensador de la versión más compleja es enormemente grande y su carga simula la descarga de la pila. Además de ello entre los terminales también aparece una capacitancia, que no suele tener importancia en las aplicaciones de corriente continua.