

### **Clase 3: Equilibrio químico**

Descripción del equilibrio. Mínimo de energía de Gibbs. Reacciones químicas espontáneas. Dependencia con la presión y la temperatura. Importancia en ingeniería: extracción de metales a partir de sus óxidos.

Equilibrio electroquímico. Electroodos y medias reacciones. Celdas electroquímicas y la fuerza electromotriz. Potenciales estándar. Importancia en bioquímica: conversión de energía en células biológicas. Importancia tecnológica: celdas fotovoltaicas. Importancia tecnológica: baterías de litio.

# Equilibrio químico

Vimos que la dirección de cambio espontáneo a  $T$  y  $p$  constantes es aquella que disminuye  $G$ . Este concepto es absolutamente general y ahora lo aplicaremos a reacciones químicas.

Vamos a usar el concepto de potencial químico para obtener la composición química de un sistema en reacción.

La composición de equilibrio corresponde a un mínimo en  $G$  en función del *avance de reacción*. Este mínimo establece la conexión entre la *constante de equilibrio* y la energía libre de reacción.

Las reacciones químicas tienden a establecer un *equilibrio dinámico*, en el cual tanto los *reactivos* como los *productos* están presentes, pero sin tendencia neta a cambiar.

En algunos casos, la concentración de productos es muchísimo mayor que la de reactivos, y decimos que la reacción es *completa*.

# Equilibrio químico



$$dA = -d\xi$$

$d\xi$  se denomina avance de la reacción

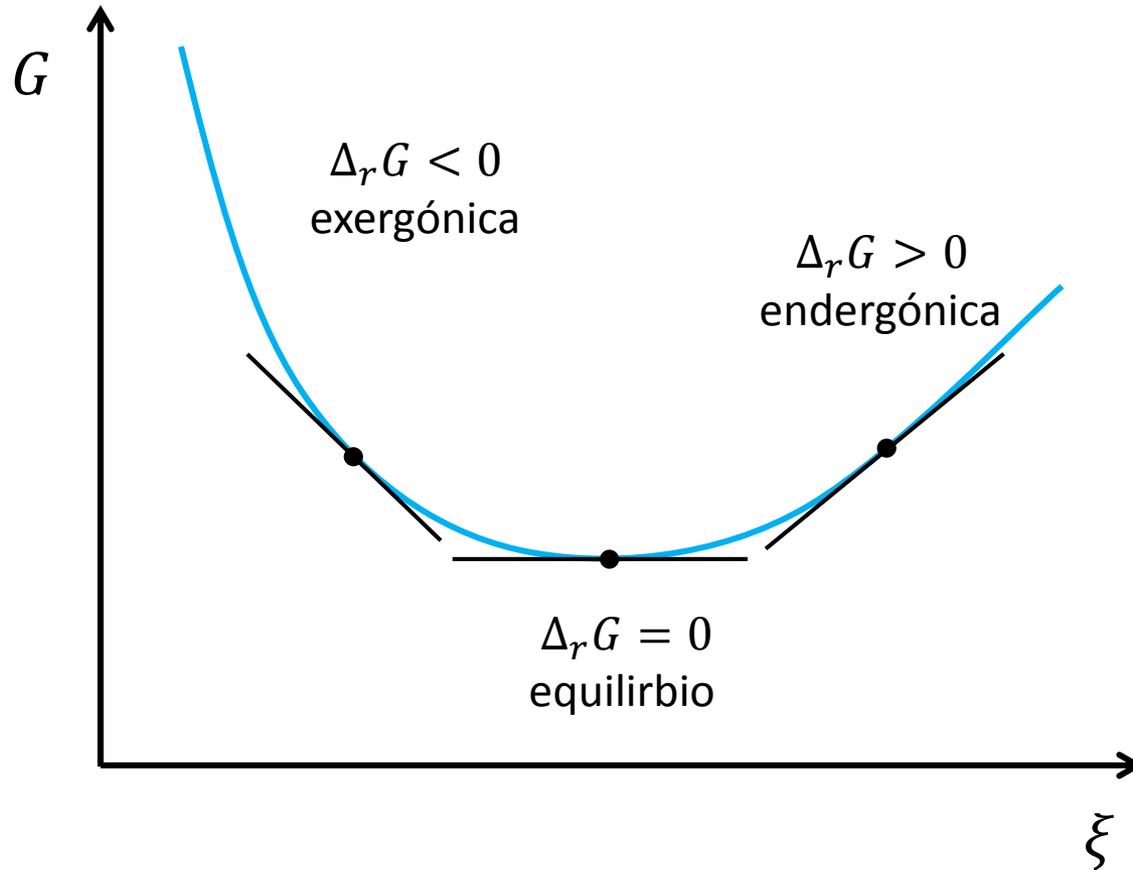
$$dB = d\xi$$

La energía de Gibbs de reacción se define como:  $\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

Lo cual se puede reacomodar en  $\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A = \Delta_r G$

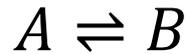
# Equilibrio químico



Una reacción exergónica puede impulsar otros procesos no espontáneos.

Una reacción endergónica requiere de trabajo para ocurrir.

# Equilibrio de una reacción entre gases ideales



Donde tanto  $A$  como  $B$  son gases ideales

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = \mu_B^\ominus + RT \ln p_B - \mu_A^\ominus + RT \ln p_A = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

$Q$  es un ejemplo de *cociente de reacción*. Va de 0 (puro  $A$ ) hasta 1 (puro  $B$ )

# Equilibrio de una reacción entre gases ideales

$\Delta_r G^\ominus$  es la energía libre de reacción estándar

$$\Delta_r G^\ominus = G_{B,m}^\ominus - G_{A,m}^\ominus = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus = \Delta_f G^\ominus(B) - \Delta_f G^\ominus(A)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

En equilibrio

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K \quad K = \left(\frac{p_B}{p_A}\right)_{\text{equilibrio}}$$

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\ominus$$

# Equilibrio químico en general

Consideremos una reacción con números estequiométricos  $\nu_i$

Cuando la reacción avanza un  $d\xi$ , la cantidad de reactivos y productos cambia en

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

Por lo cual

$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_i \mu_i \nu_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus + RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

# Equilibrio químico en general

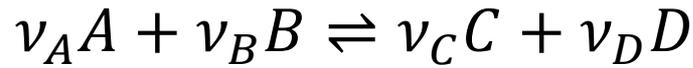
$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus + RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + \sum_i \ln a_i^{\nu_i} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

# Equilibrio químico en general



$$K = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} = \frac{\gamma_C^{\nu_C} \gamma_D^{\nu_D}}{\gamma_A^{\nu_A} \gamma_B^{\nu_B}} \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} = K_\gamma K_M$$

# Equilibrio en diversas condiciones

El equilibrio depende de la presión, la temperatura y la composición.

NO depende de la presencia de catalizadores o enzimas (catalizador biológico)

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K \Rightarrow \left( \frac{\partial K}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \text{La constante de equilibrio } K \text{ NO depende de } p$$

Pero esto no significa que la composición de equilibrio no varíe con  $p$ .

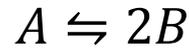
$$\text{Ejemplo: } A \rightleftharpoons 2B \quad K = p_B^2 / (p_A p^\ominus)$$

$K$  solo se mantiene constante si un aumento en  $p_A$  cancela un aumento en el cuadrado de  $p_B$ . Si se comprime un recipiente con esta reacción, el equilibrio se desplaza hacia  $A$ .

# Principio de Le Chatelier

Cuando un sistema en equilibrio se somete a una perturbación, este responde de manera de minimizar el efecto de dicha perturbación

# Efecto de la presión



Si comenzamos con  $n$  moles de  $A$ , y llamamos  $\alpha$  al grado de disociación en equilibrio

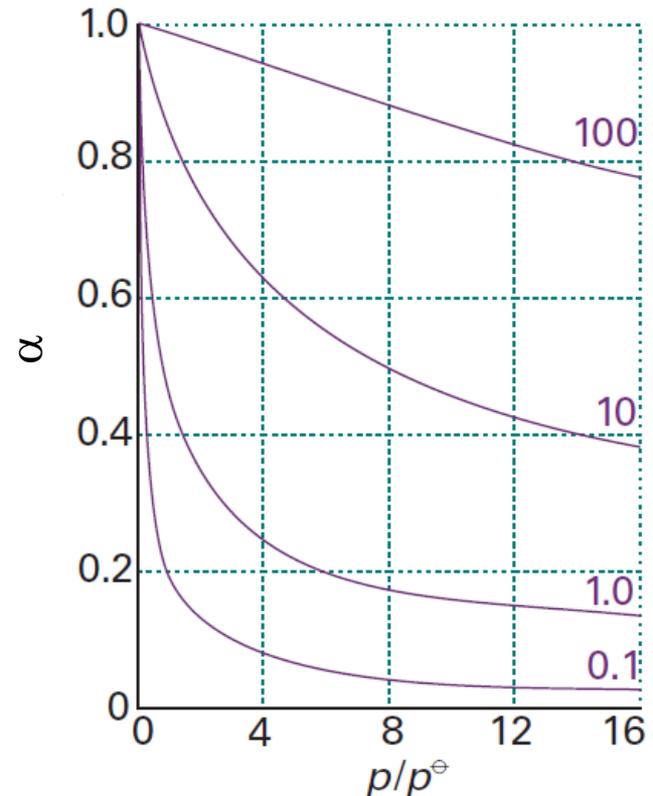
$$x_A = \frac{(1-\alpha)n}{(1-\alpha)n+2\alpha n} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad x_B = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

La constante de equilibrio para la reacción es

$$K = \frac{p_B^2}{p_A p^\ominus} = \frac{x_B^2 p^2}{x_A p p^\ominus} = \frac{4\alpha^2 p / p^\ominus}{1 - \alpha^2}$$

Lo cual se arregla en

$$\alpha = \left( \frac{1}{1 + \frac{4p}{K p^\ominus}} \right)^{1/2}$$



# Efecto de la temperatura

En base al principio de Le Chatelier, podemos predecir que:

**Reacciones endotérmicas:** un aumento de  $T$  favorece a los productos

**Reacciones exotérmicas:** un aumento de  $T$  favorece a los reactivos

Cuantitativamente tenemos la ecuación de van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

# Efecto de la temperatura

Para obtener el valor de  $K(T_2)$  a partir del valor de  $K(T_1)$ , integramos la ecuación de vant Hoff

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{1}{R} \int_{1/T_1}^{1/T_2} \Delta_r H^\ominus d(1/T)$$

Si  $\Delta_r H^\ominus$  puede considerarse constante en el rango de temperaturas

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

# Ejercicio



$T$ [K]	350	400	450	500
$K$	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-1}$	1,48

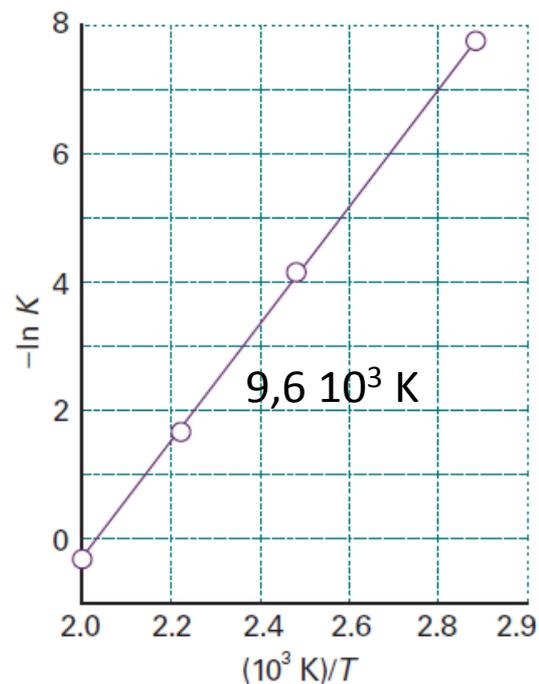
Calcular  $\Delta_r H^\ominus$

# Ejercicio



$T$ [K]	350	400	450	500
$K$	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-1}$	1,48
$1000\text{K}/T$	2,86	2,50	2,22	2,00
$-\ln K$	7,83	4,26	1,68	-0,39

$$\Delta_r H^\ominus = 9,6 \times 10^3 \text{K} R = 80 \text{ kJ/mol}$$





# Electroquímica

Una celda electroquímica consiste de dos electrodos en contacto con un electrolito.

Una celda galvánica es la que produce electricidad a partir de una reacción espontánea. Una celda electrolítica es en la que se produce una reacción no espontánea aplicando corriente.

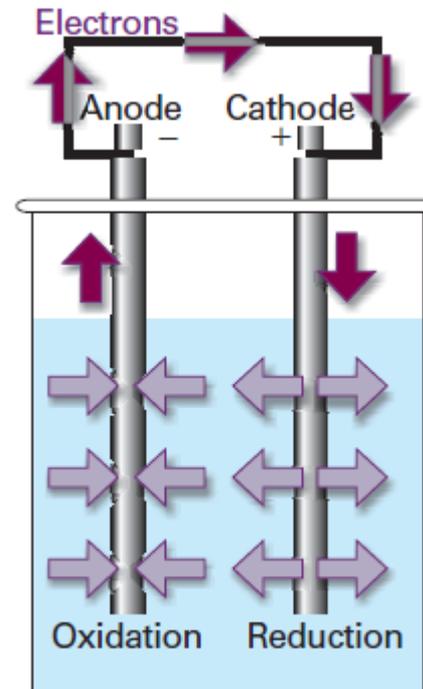
# Electroquímica

**Electrodo:** componente de la celda electroquímica que entrega o recibe electrones.

**Ánodo:** electrodo que entrega electrones, e.d. donde ocurre la oxidación.

**Cátodo:** electrodo que toma electrones, e.d. donde ocurre la reducción.

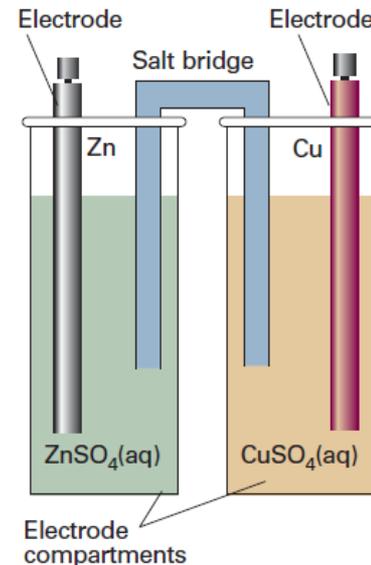
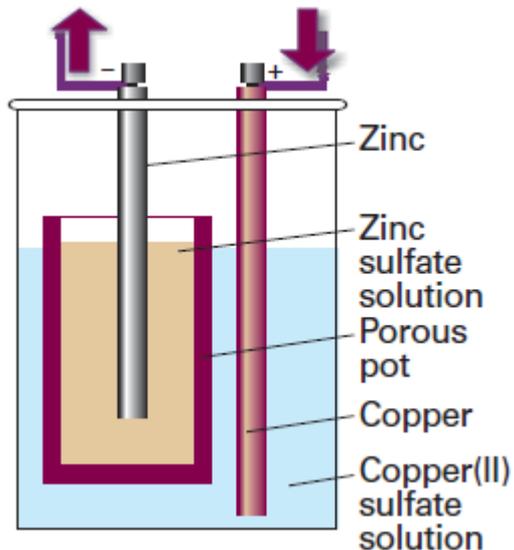
Dependiendo de como circule la corriente cada electrodo de una celda puede actuar como ánodo o cátodo.



# Electroquímica

**Electrolito:** es un conductor iónico, puede ser un líquido, una solución o un sólido.

Ambos electrodos pueden estar en un mismo compartimento, o en compartimentos separados. Si están separados, ambos compartimentos se conectan por un puente salino: un tubo que contiene una solución concentrada de electrolito (casi siempre KCl concentrado en un gel de agarosa)



# Hemi-reacciones

**Oxidación:** remoción de electrones de una especie química

**Reducción:** adición de electrones a una especie química

**Reacción redox:** reacción en la que se transfieren electrones de una especie a otra.

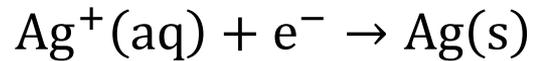
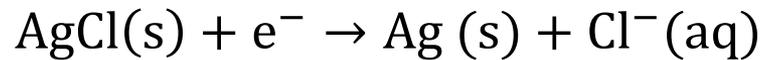
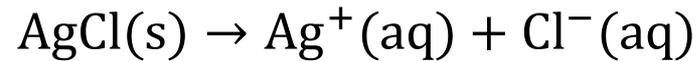
Toda reacción redox puede expresarse como la diferencia de dos hemi-reacciones de reducción. Son reacciones conceptuales que muestran la ganancia de electrones.

Las especies reducida y oxidada en una hemi-reacción se denomina par redox.



# Ejemplo

La disolución de una sal, no es una reacción redox pero puede expresarse como la diferencia de dos hemi-reacciones de reducción. Por ejemplo



Los pares redos en este caso son  $\text{AgCl/Ag, Cl}^-$  y  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$

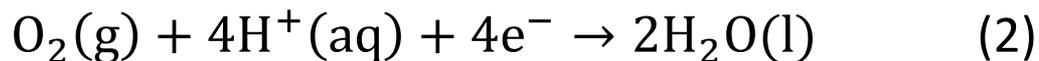
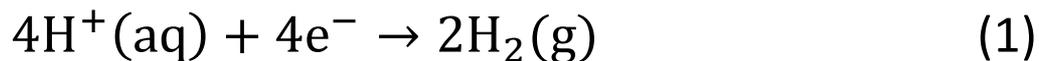
# Ejercicio

Expresa la formación de agua a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en solución ácida como la diferencia de dos hemi-reacciones de reducción

Es esta una reacción redox?

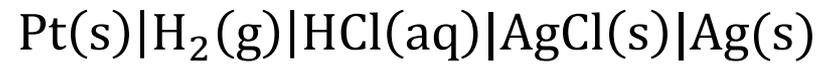
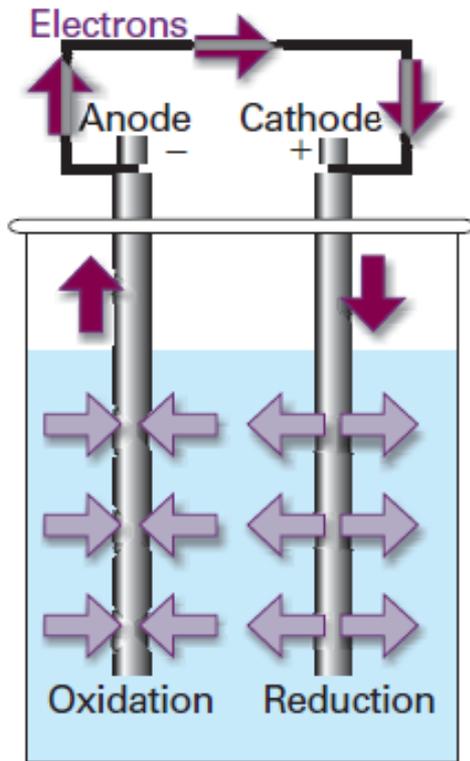
# Ejercicio

Expresa la formación de agua a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en solución ácida como la diferencia de dos hemi-reacciones de reducción

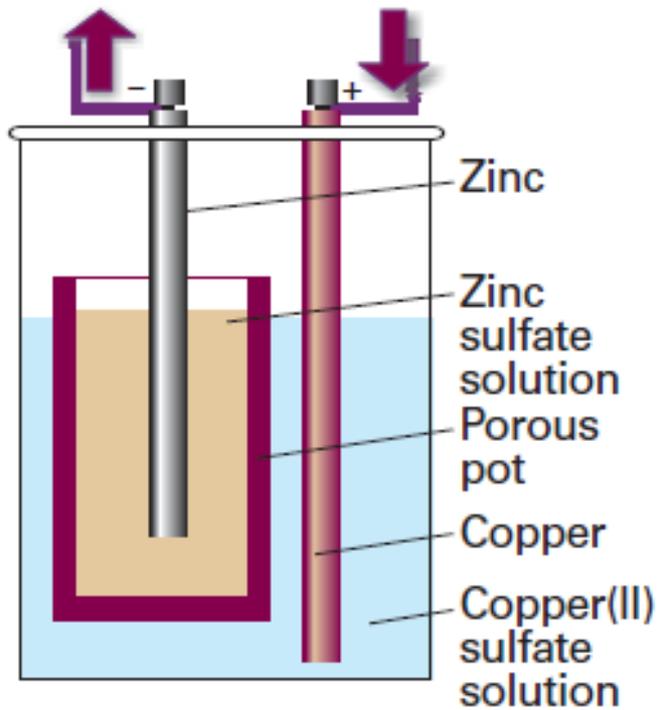


Es esta una reacción redox? Sí.

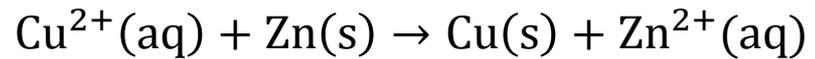
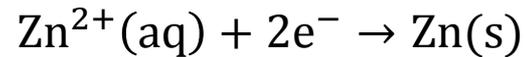
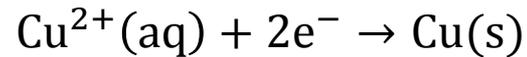
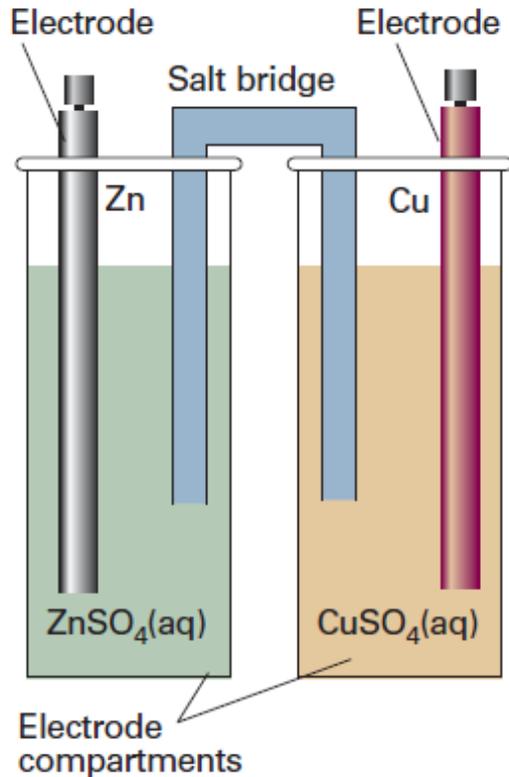
# Notación electroquímica



# Notación electroquímica



# Notación electroquímica



# Algunos electrodos y sus hemi-reacciones

Electrode type	Designation	Redox couple	Half-reaction
Metal/metal ion	$M(s)   M^+(aq)$	$M^+/M$	$M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$
Gas	$Pt(s)   X_2(g)   X^+(aq)$	$X^+/X_2$	$X^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} X_2(g)$
	$Pt(s)   X_2(g)   X^-(aq)$	$X_2/X^-$	$\frac{1}{2} X_2(g) + e^- \rightarrow X^-(aq)$
Metal/insoluble salt	$M(s)   MX(s)   X^-(aq)$	$MX/M, X^-$	$MX(s) + e^- \rightarrow M(s) + X^-(aq)$
Redox	$Pt(s)   M^+(aq), M^{2+}(aq)$	$M^{2+}/M^+$	$M^{2+}(aq) + e^- \rightarrow M^+(aq)$

# Fuerza electromotriz

Una celda electroquímica fuera de equilibrio puede realizar trabajo eléctrico; la reacción mueve electrones a través de un circuito externo.

La magnitud de este trabajo depende de la diferencia de potencial entre los electrodos. Este potencial se llama el potencial de la celda.

Vimos que el trabajo máximo extra (no expansivo, en este caso eléctrico), que un sistema (la celda) puede realizar está dado por:

$$W_{e,\max} = \Delta G = \Delta_r G$$

Entonces, si operamos la celda en condiciones reversibles, podemos obtener valores de  $\Delta_r G$

# Fuerza electromotriz

Consideremos el cambio en  $G$  cuando la reacción de la celda avanza un  $d\xi$  a una dada composición. Entonces a  $p = cte$  tenemos

$$dG = \Delta_r G d\xi = dW_{e,max}$$

Este trabajo infinitesimalo ocurre sin cambios en la composición del sistema.

Para que la reacción avance  $d\xi$ ,  $\nu d\xi$  electrones deben viajar del ánodo al cátodo. La carga total transportada es  $-\nu e N_A d\xi = -\nu F d\xi$ , y el trabajo realizado es

$$dW_e = -\nu F E d\xi$$

Donde  $E$  es el potencial al que opera la celda.

# Fuerza electromotriz

Si operamos la celda en condiciones reversibles, este trabajo se puede asociar a  $\Delta_r G d\xi$  y el potencial se llama fuerza electromotriz de la celda:

$$-vFE = \Delta_r G$$

# Ecuación de Nernst

Si recordamos  $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$ , podemos escribir

$$E = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{\nu F} - \frac{RT \ln Q}{\nu F}$$

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{\nu F} \quad \text{Fuerza electromotriz o potencial estándar}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT \ln Q}{\nu F} \quad \text{Ecuación de Nernst}$$

La ec. De Nernst permite entre otras cosas determinar el pH de una solución, y usando electrodos adecuados, la concentración de otros iones.

$E^\ominus$  es el potencial de celda cuando todos sus componentes se encuentran en sus estados estándar (todas las actividades son 1,  $\ln Q=0$ )

# Ejemplo

Como  $RT/F$  a 25 °C es 25,7 mV, una forma práctica de la ecuación de Nernst es

$$E = E^{\ominus} - \frac{25,7 \text{ mV}}{\nu} \ln Q$$

Entonces, para una reacción con  $\nu = 1$ , si el cociente de reacción aumenta 10 veces, el potencial de celda disminuye en 59,2 mV

# Celdas en equilibrio

Supongamos que una reacción ha alcanzado el equilibrio:

$$E = 0$$

$$\ln K = \frac{\nu F E^\ominus}{RT}$$

Esta es una importante ecuación porque permite obtener constantes de equilibrio de reacciones a partir de mediciones del potencial estandar.

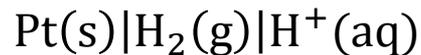
$$E = E^\ominus - \frac{RT \ln Q}{\nu F}$$

Midiendo el potencial de celda para valores de Q conocidos

# Potenciales de electrodo estándar

El potencial de una celda galvánica puede pensarse como la suma de los potenciales de cada uno de sus electrodos.

Si bien es imposible medir separadamente estos potenciales, podemos asignar un valor a un electrodo particular y computar el potencial de cualquier electrodo con respecto a ese electrodo de referencia. El electrodo elegido como referencia es el electrodo estándar de Hidrógeno (SHE):



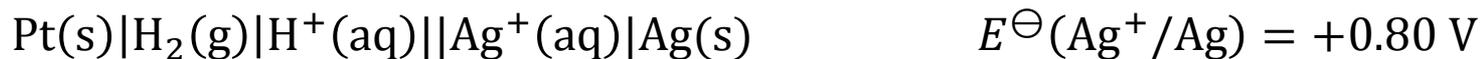
Cuyo potencial estándar se define como 0 a todas temperaturas.

Para alcanzar condiciones estándar la actividad de Hidrógeno debe ser 1. Es decir, la actividad de los iones debe ser 1 (pH = 0) y la presión (más precisamente la fugacidad) debe ser 1 bar.

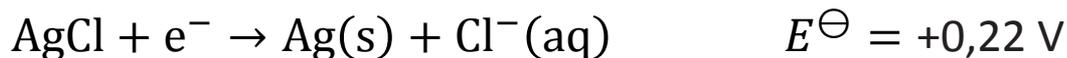
# Potenciales de electrodo estándar

El potencial estándar de un par redox se obtiene de compararlo con el SHE, e.d. de ponerlo a la derecha.

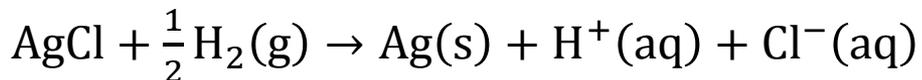
## Ejemplos:



El potencial estándar se escribe para hemi-reacciones como



Debe entenderse que es solo una abreviación de



Y que el potencial de 0,22 incluye las propiedades del SHE.

# Potenciales de electrodo estándar

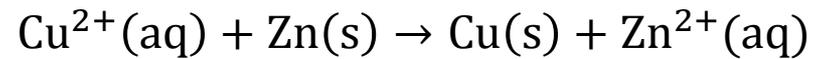
Los potenciales estándar de electrodo pueden combinarse para obtener potenciales de pares redox que no se han medido, de manera análoga a todas las propiedades termodinámicas de reacción (como en la Ley de Hess para las entalpías de reacción).

OJO: acá hay que tener en cuenta el número de electrones. Entonces hay que pasar de  $E^\ominus$  a  $\Delta_r G^\ominus$ , hacer la suma con las ecuaciones balanceadas, y luego volver a  $E^\ominus$

# Ejemplo

El potencial estandar de la celda de Daniell es 1,10 V

Calcule la constante de equilibrio para la reacción a 298 K

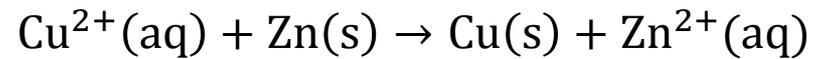


$$\ln K = \frac{\nu F E^{\ominus}}{RT}$$

# Ejemplo

El potencial estandar de la celda de Daniell es 1,10 V

Calcule la constante de equilibrio para la reacción a 298 K



$$K = 1,5 \times 10^{37}$$

# Ejemplo

Calcular el  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$  Sabiendo que



# Ejemplo

Calcular el  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$  Sabiendo que



La reacción de interés es  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{s}) = (1)-(2)$

$$\Delta_r G^\ominus = - 0.158 \text{ V} = -E^\ominus$$

En general 
$$v_c E^\ominus(c) = v_a E^\ominus(a) - v_b E^\ominus(b)$$

# Potenciales de electrodo estándar

Reduction half-reaction	E°/V	Reduction half-reaction	E°/V
<b>Strongly oxidizing</b>			
$\text{H}_2\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+3.0	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.16
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2.07	$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.05	$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	0.00
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	+1.98	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0, by definition
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.81	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.78	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.08
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.69	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	+1.67	$\text{In}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.14
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.63	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1.61	$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.60	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.23
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.51	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.34
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.40	$\text{Ti}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-0.34
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33	$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.37
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1.24	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23	$\text{In}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.40
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.23	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.09	$\text{In}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.44
$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	+0.97	$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.48
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96	$\text{In}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^{2+}$	-0.49
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0.92	$\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0.61
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.89	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	+0.86	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.80	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.81
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0.79	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0.76	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}$	-1.19
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.62	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0.56	$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U}$	-1.79
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.54	$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sc}$	-2.09
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.52	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$	+0.53	$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.48
$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0.49	$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-2.52
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0.45	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0.36	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}$	-2.89
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0.36	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.91
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34	$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ra}$	-2.92
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.27	$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.22	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.93
$\text{BP}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{BI}$	+0.20	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
		$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05

Reduction half-reaction	E°/V	Reduction half-reaction	E°/V
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.80	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.54
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	+1.98	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$	+0.54
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.0713	$\text{In}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.40
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.22	$\text{In}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.40
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0.45	$\text{In}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.40
$\text{AgF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$	+0.78	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.40
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15	$\text{In}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^{2+}$	-0.40
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.69	$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{La}$	-2.52
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.40	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	+2.91	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1.85	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}$	+0.20	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.51
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.09	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0.76	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87	$\text{MnO}_4^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^-$	+0.56
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.81	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.48	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.23
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1.61	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0.49
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0.80
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.89	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.23	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0.36	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.40
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1.81	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$	-0.40
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	+1.24
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1.24
$\text{Cr}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	-0.41	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	+1.67
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.52	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+0.91
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.16	$\text{Pu}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	+0.97
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.87	$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ra}$	-2.89
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.93
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04	$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.48
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.77	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.05
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0.36	$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sc}$	-2.09
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0, by definition	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.60	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}$	-2.89
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.63	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.78	$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.37
$\text{H}_2\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+3.0	$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	0.00
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0.79	$\text{Ti}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-0.34
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.27	$\text{U}^{4+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{U}$	-1.79
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	+0.86	$\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0.61
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0.92	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}$	-1.19
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.62	$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.26
		$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76

# La serie electroquímica de los metales

Vimos que para dos pares redox  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$  y  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  el potencial de celda es

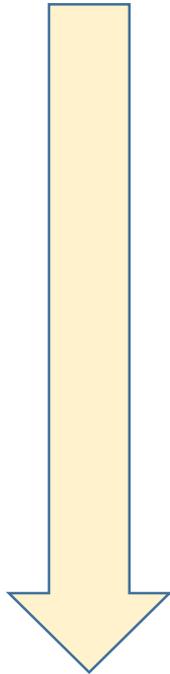
$$\text{Ox}_1/\text{Red}_1 || \text{Ox}_2/\text{Red}_2 \quad E^\ominus = E_2^\ominus - E_1^\ominus$$

La reacción  $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$  es espontánea si  $E^\ominus > 0$ , o sea si  $E_2^\ominus > E_1^\ominus$

Podemos decir que  $\text{Red}_1$  reduce  $\text{Ox}_2$  si  $E_1^\ominus < E_2^\ominus$  (el más bajo reduce al más alto)

# La serie electroquímica de los metales

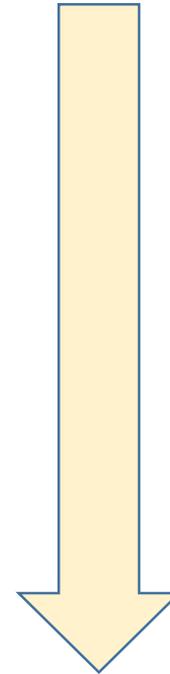
Menos reductor



Más reductor

Gold  
Platinum  
Silver  
Mercury  
Copper  
(Hydrogen)  
Lead  
Tin  
Nickel  
Iron  
Zinc  
Chromium  
Aluminium  
Magnesium  
Sodium  
Calcium  
Potassium

Mayor  $E^\ominus$



Menor  $E^\ominus$

# Funciones termodinámicas a partir de $E^\ominus$

$$\Delta_r G^\ominus = -\nu F E^\ominus$$

Midiendo  $E^\ominus$ , se obtiene  $\Delta_r G^\ominus$

$$\frac{d\Delta_r G^\ominus}{dT} = -\nu F \frac{dE^\ominus}{dT} = \Delta_r S^\ominus$$