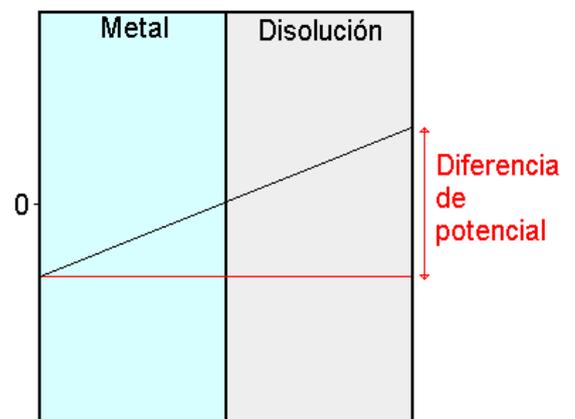
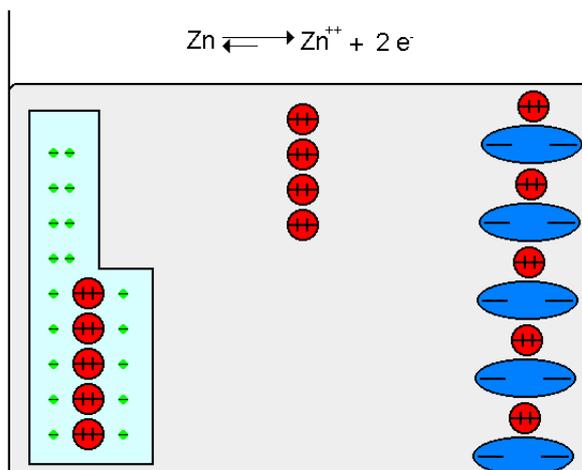
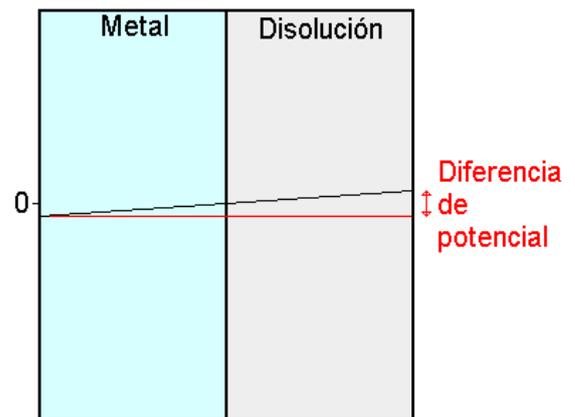
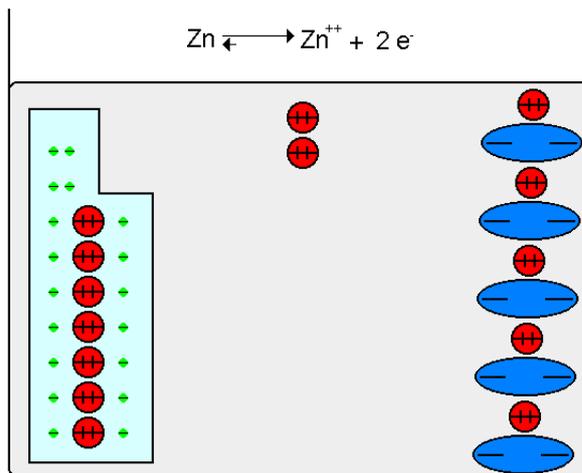
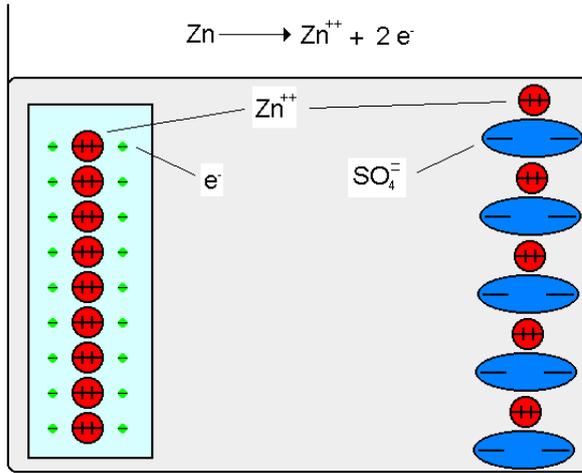
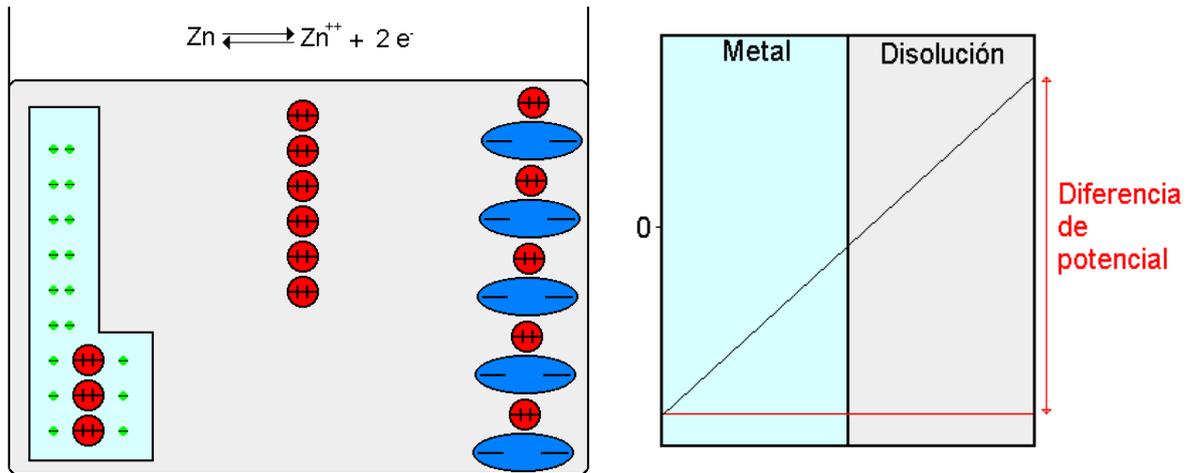


Cuando se introduce una superficie de Zn en una disolución que contiene al ión  $Zn^{2+}$  tienen lugar 2 reacciones:

1.  $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2 e^-$       Reacción rápida
2.  $Zn \leftarrow Zn^{++} + 2 e^-$       Reacción lenta

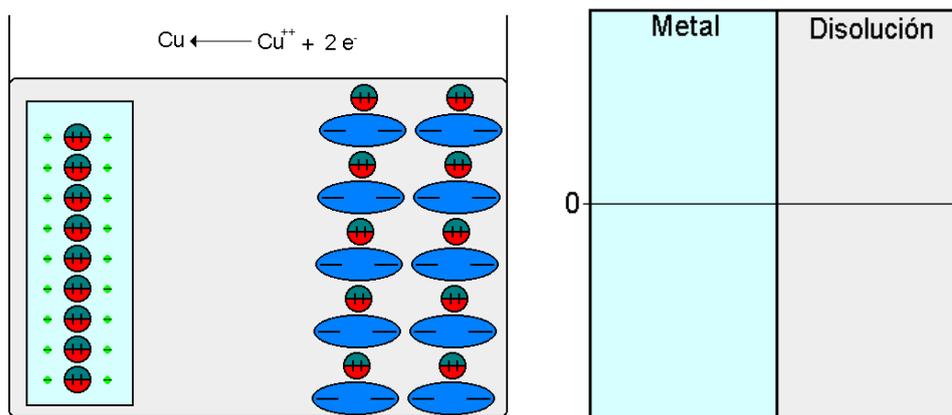


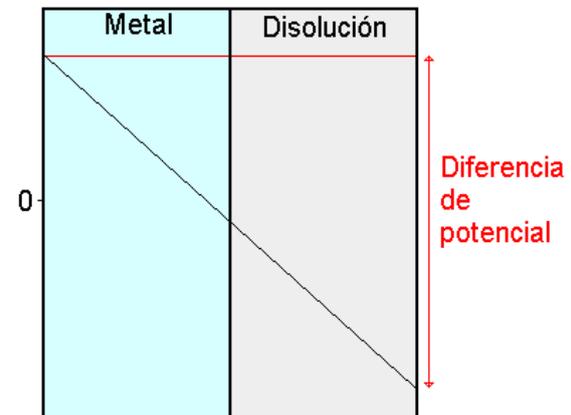
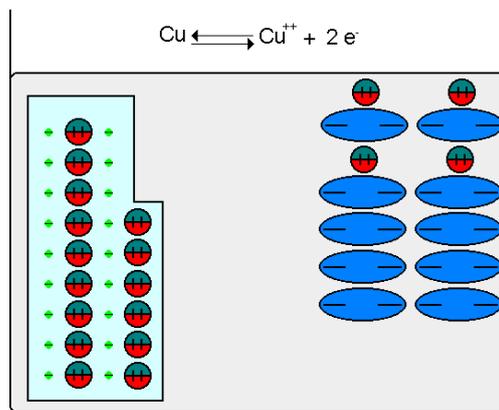
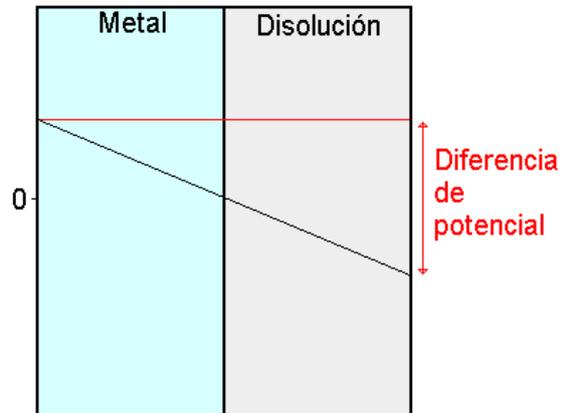
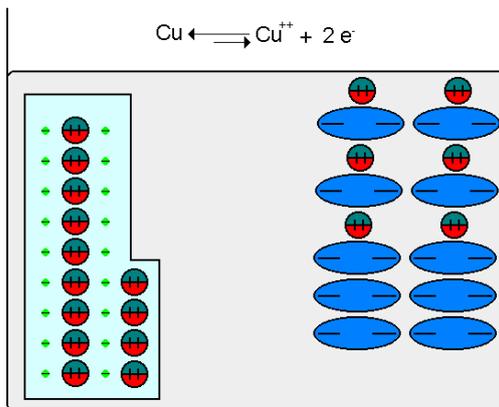
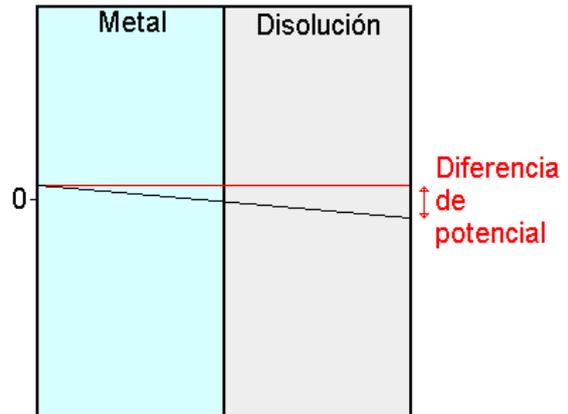
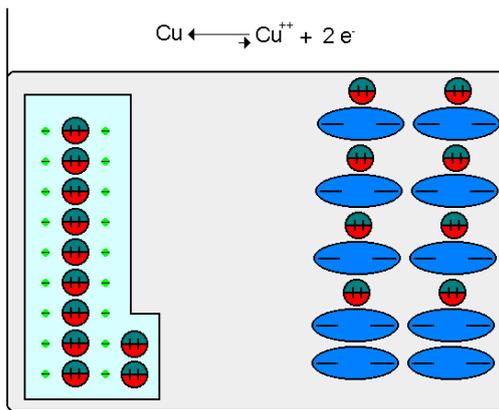


- A medida que transcurre la reacción rápida, el metal se va cargando negativamente, mientras que en la disolución aparecen cargas netas positivas
  - Disminuye la velocidad de la reacción (1) y se acelera la de la reacción (2)
- Cuando la diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución es suficientemente elevada, ambas reacciones igualan su velocidad:  $Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2 e^{-}$
- El potencial final que adquiere el metal depende de la posición de equilibrio, la cual depende a su vez de las concentraciones (actividades) de las especies químicas que intervienen

Quando se introduce una barra de Cu en una disolución que contiene al ión  $Cu^{2+}$  tienen lugar 2 reacciones:

1.  $Cu \rightarrow Cu^{++} + 2 e^{-}$       Reacción lenta
2.  $Cu \leftarrow Cu^{++} + 2 e^{-}$       Reacción rápida



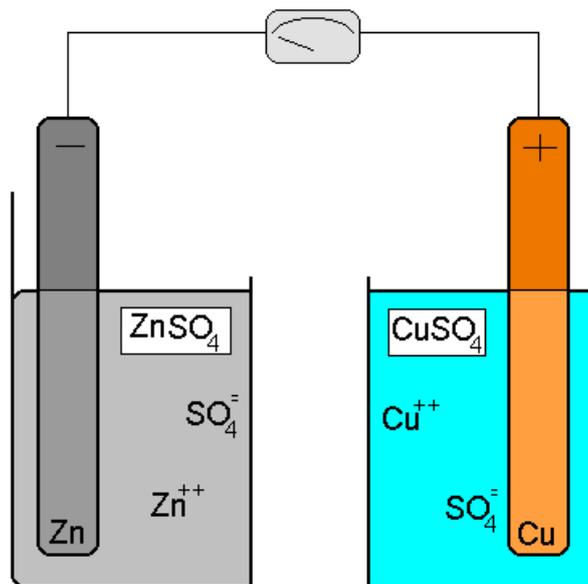


- A medida que transcurre la reacción rápida, el metal se va cargando positivamente, mientras que en la disolución aparecen cargas netas negativas
  - Disminuye la velocidad de la reacción (2) y se acelera la de la reacción (1)
- Cuando la diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución es suficientemente elevada, ambas reacciones igualan su velocidad:  $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2e^-$

- El potencial final que adquiere el metal depende de la posición de equilibrio, la cual depende a su vez de las concentraciones (actividades) de las especies químicas que intervienen
- **IMPORTANTE:** No es posible medir la diferencia de potencial entre una disolución y un electrodo

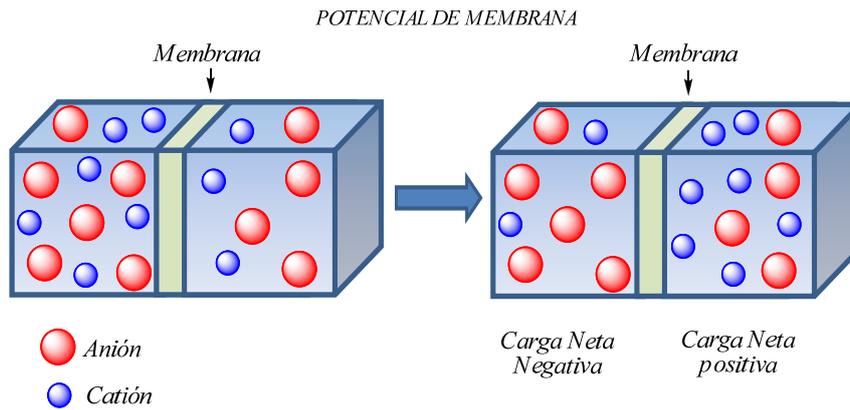
Conectemos ahora externamente los dos sistemas analizados usando un cable eléctrico y un medidor de la intensidad de corriente eléctrica

¿Qué cabe esperar que ocurra?

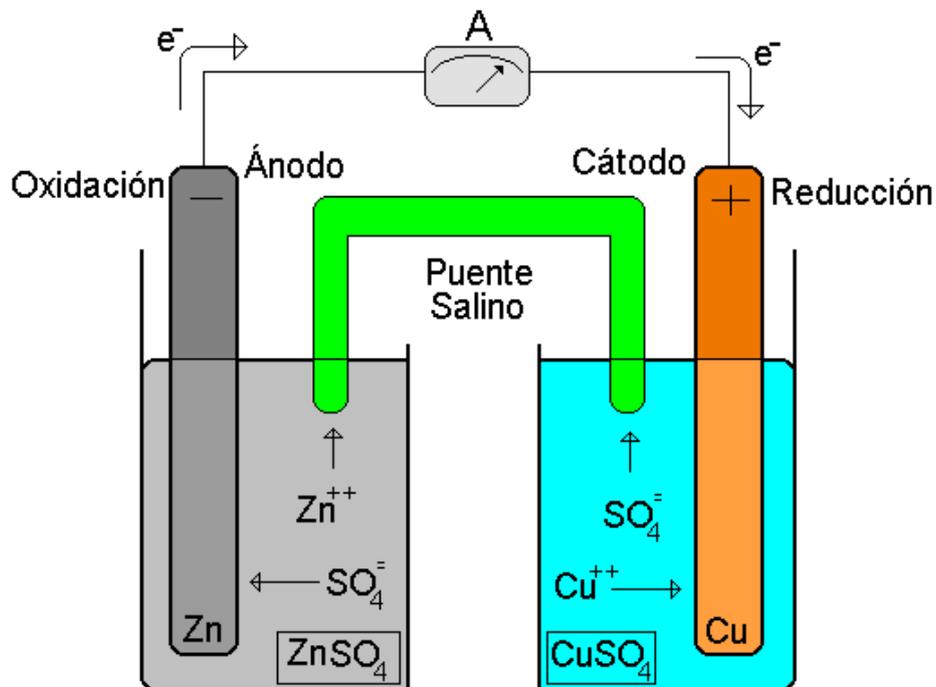


#### El tabique poroso

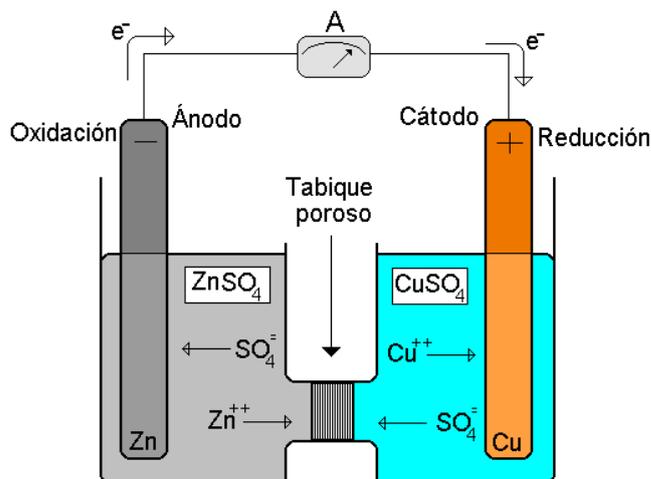
- Evita que las disoluciones se mezclen y por lo tanto evita la reacción directa entre el ión  $\text{Cu}^{2+}$  y el electrodo de Zn, en el seno de la propia disolución
  - Presenta el problema de que genera un potencial de unión líquida: Basado en el hecho de que iones diferentes tienen distintas movilidades.
  - También denominado potencial de membrana. La figura ilustra el movimiento de las especies iónicas a través de una membrana porosa.
    - Inicialmente se da una migración neta de cationes (en este ejemplo concreto) de izquierda a derecha a través de la membrana de forma que se establece una pequeña diferencia de carga entre ambos compartimentos.
    - En el equilibrio, cuando se ha estabilizado la diferencia de potencial, la velocidad de paso de cationes es la misma en ambas direcciones.



El empleo de un puente salino en vez de un tabique poroso es la forma de evitar la formación del potencial líquido



- El puente salino consiste en una disolución concentrada de cloruro potásico (KCl) o nitrato amónico ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )
- En estas especies, catión y anión tienen prácticamente las mismas movilidades
- Las contribuciones del puente salino a la diferencia de potencial de la pila son del orden del propio error experimental de la medida

Pilas galvánicas: la pila Daniell

Los iones que constituyen la disolución avanzan hacia donde el potencial, en las inmediaciones del electrodo, tiene signo opuesto al de su propia carga

**Electrodo:**

(Del fr. *electrode*, este del ingl. *electrode*, y este acrón. de *electric*, eléctrico, y el gr. ὅδος, camino).

**1. m. Fís.** Extremo de un conductor en contacto con un medio, al que lleva o del que recibe una corriente eléctrica.

- Ánodo:
  - Electrodo en el que se da la oxidación
  - Electrodo por el cual sale la corriente negativa de la disolución, independientemente de la polaridad del electrodo
  - $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2 \text{e}^-$
- Cátodo:
  - Electrodo en el que se da la reducción
  - Electrodo por el que entra la corriente negativa en la disolución, independientemente de la polaridad del electrodo
  - $\text{Cu}^{++} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
- La reacción global en la pila Daniell:
  - $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$
  - El electrodo de Zn se disuelve mientras que el de Cu gana peso
- Cuando los electrodos se ponen en contacto, por el circuito externo puede medirse una corriente eléctrica así como una diferencia de potencial
  - Los electrones ( $\text{e}^-$ ) se desplazan por el circuito exterior desde el ánodo hasta el cátodo
- A medida que la reacción progresa
  - Las cargas negativas de la disolución ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) se trasladan de derecha a izquierda

- Su presencia en las inmediaciones del electrodo de Zn hace disminuir el potencial positivo que la disolución tenía inicialmente
- Las cargas positivas de la disolución ( $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ) se trasladan de izquierda a derecha
  - La presencia de estos iones en las inmediaciones del electrodo de Cu tiende a hacer disminuir el potencial negativo de la disolución en esa región
- Cuando los potenciales iniciales que había en las disoluciones se ven compensados por la llegada de iones cargados, entonces deja de haber corriente neta de electrones por el circuito externo
  - Se ha alcanzado el equilibrio
    - $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$
- Por el circuito externo circulan corrientes eléctricas en sentidos opuestos y de igual magnitud que compensan sus efectos
  - El amperímetro mide una intensidad de corriente eléctrica neta igual a cero