Tema 8

Células Galvánicas y Electrolíticas

CONTENIDO

1.- Potencial electroquímico

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

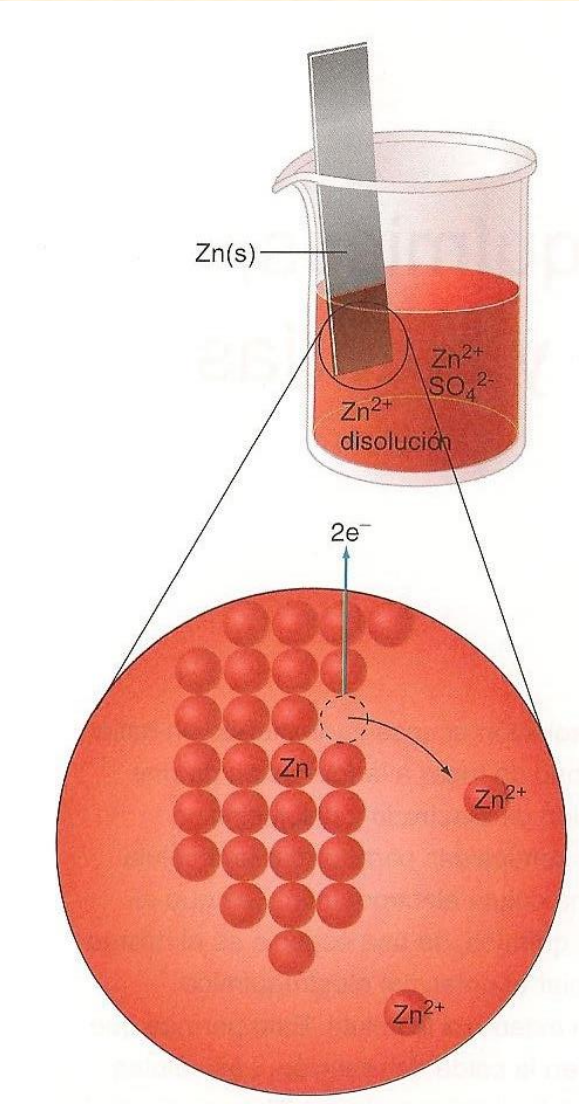
3.- Células galvánicas y células electrolíticas

4.- Potenciales normales de electrodo

5.- Ecuación de Nernst

6.- Determinación electroquímica de propiedades termodinámicas

1. Potencial Electroquímico



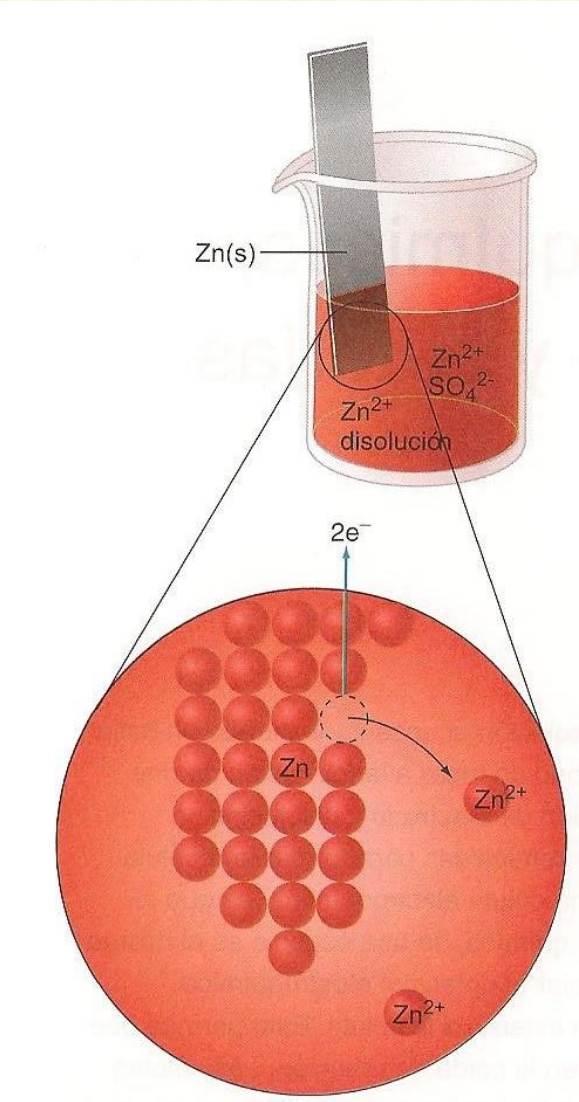
$$Zn_{(s)} \leftrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

El trabajo reversible para transferir n moles de carga desde una fase uniforme químicamente con potencial eléctrico ϕ_1 a otra idéntica con potencial eléctrico ϕ_2

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

$$dQ = - z F\, dn \qquad F = 96485\ C/mol$$

1. Potencial Electroquímico



$$Zn_{(s)} \leftrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

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

$$dw_{rev,no-PV} \geq dG = \widetilde{\mu_2} - \widetilde{\mu_1}$$

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

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

$$\Delta G_{reacción} = \sum \nu_i \widetilde{\mu_i} = 0$$

condición de equilibrio químico en procesos electroquímicos

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

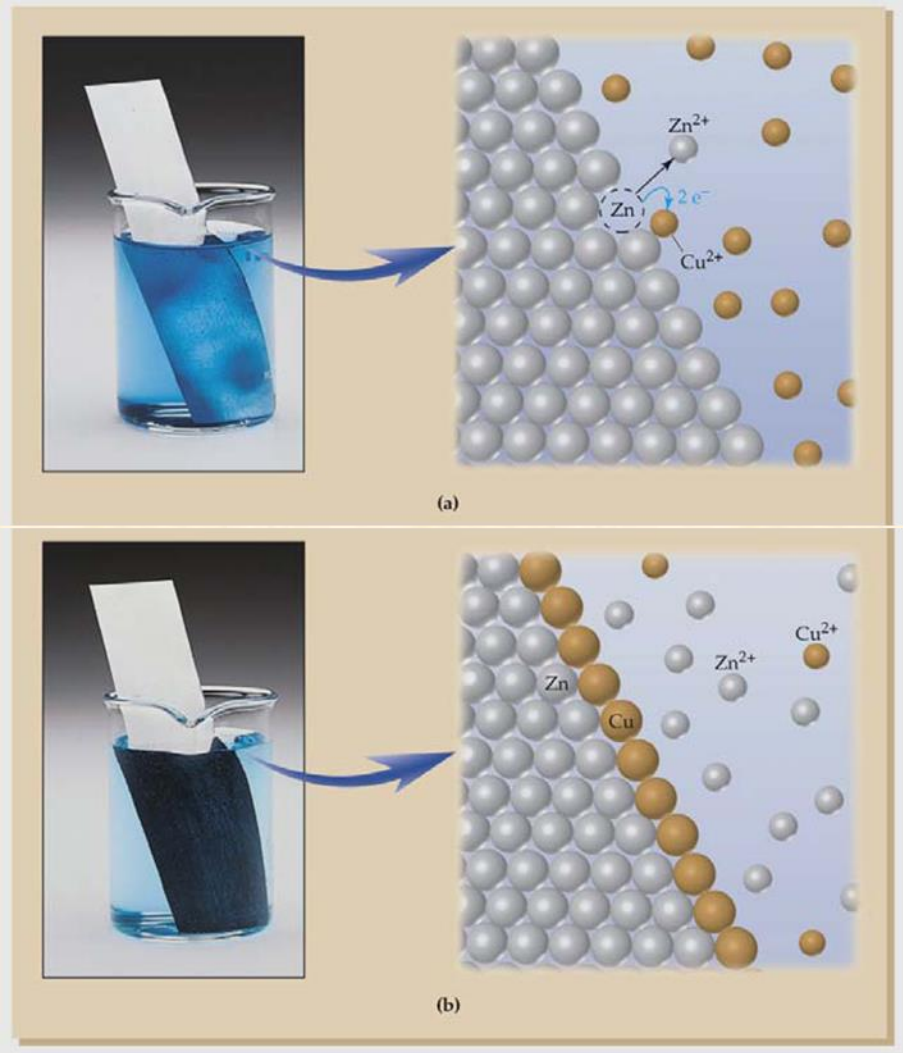
$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i + \phi \cdot dQ$$

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

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

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i + \phi \cdot dQ$$

3. - Células galvánicas y células electrolíticas



$Zn° + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu°$

$Zn^{2+} + Cu° \rightarrow$ No reacciona

Celdas electrolíticas y celdas galvánicas

- **Electroquímica**: cambios químicos causados por una corriente eléctrica y de la producción de energía eléctrica por medio de reacciones químicas.

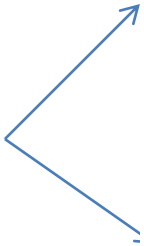
- **CELDAS GALVÁNICAS:**

  energía química→ energía eléctrica (ESPONTÁNEO)

- **CELDAS ELECTROLÍTICAS:**

  energía eléctrica → energía química (NO ESPONTÁNEO)

ELECTRODOS



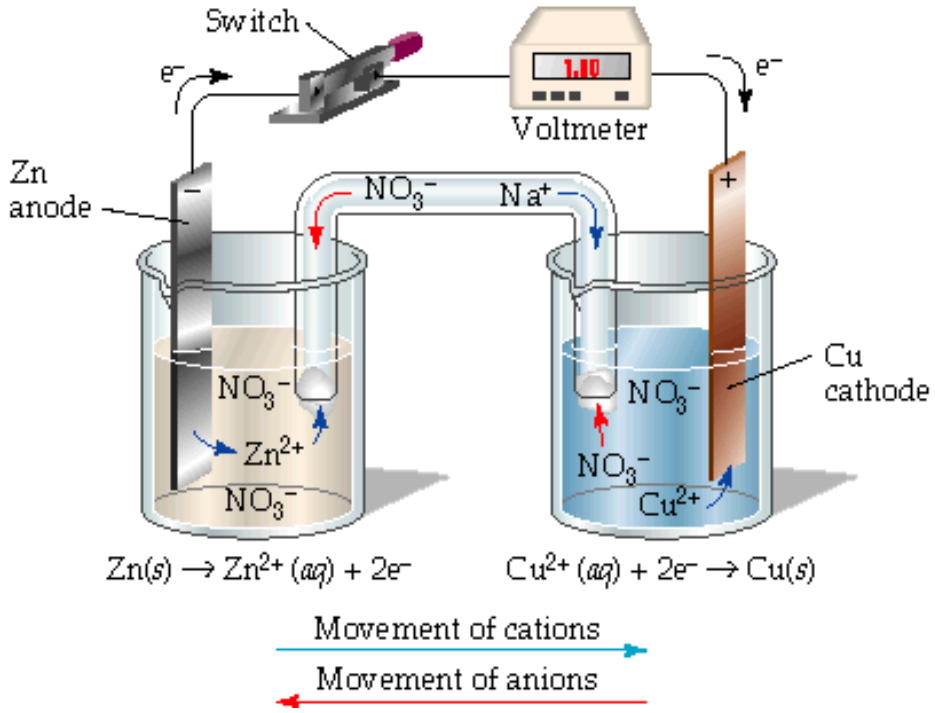
Activos: se disuelven o forman durante la reacción.

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Inertes: sin cambios por la reacción neta de la celda.

$$Fe^{2+} + Pt \rightarrow Fe^{3+} + 1e^- (Pt)$$

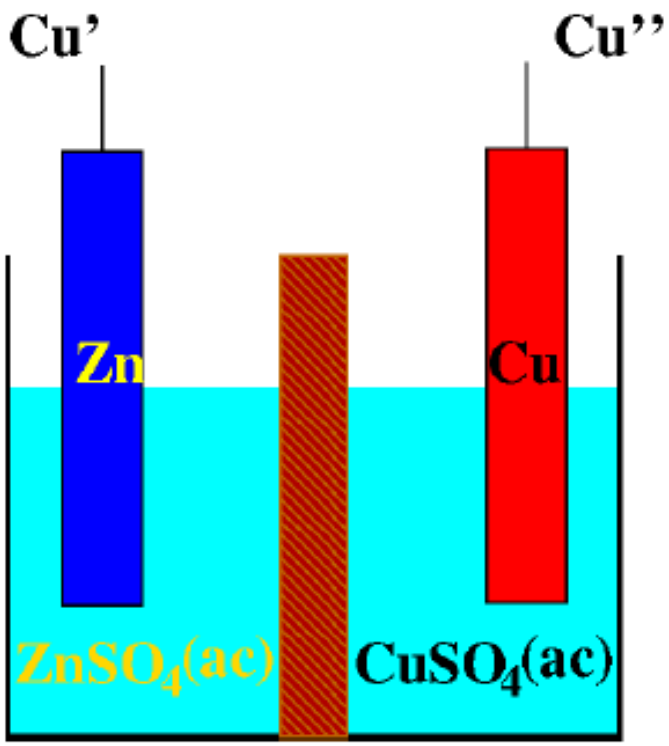
CELDA GALVÁNICA



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

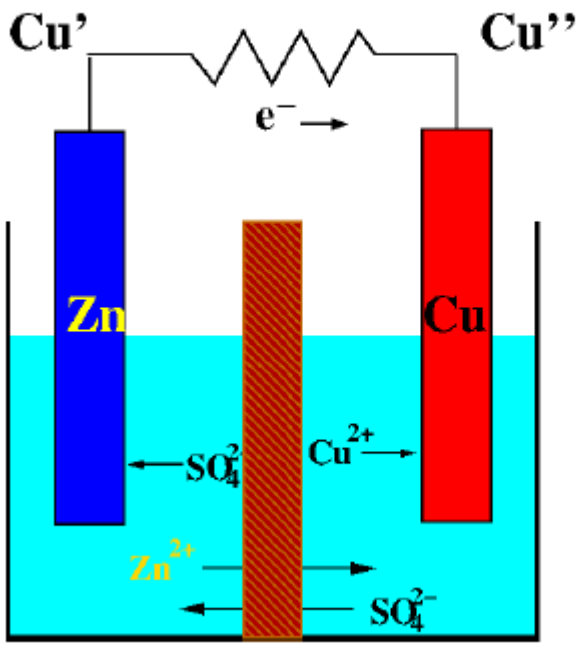
- **La diferencia de potencial es de 1,1 V para T=25º**
- **El electrodo de Zn disminuye de peso y la concentración de iones Zn^{2+} aumenta en las inmediaciones del electrodo**
- **El electrodo de Cu aumenta de peso y disminuye la concentración de iones Cu^{2+} en las cercanías del electrodo.**

La pila Daniell



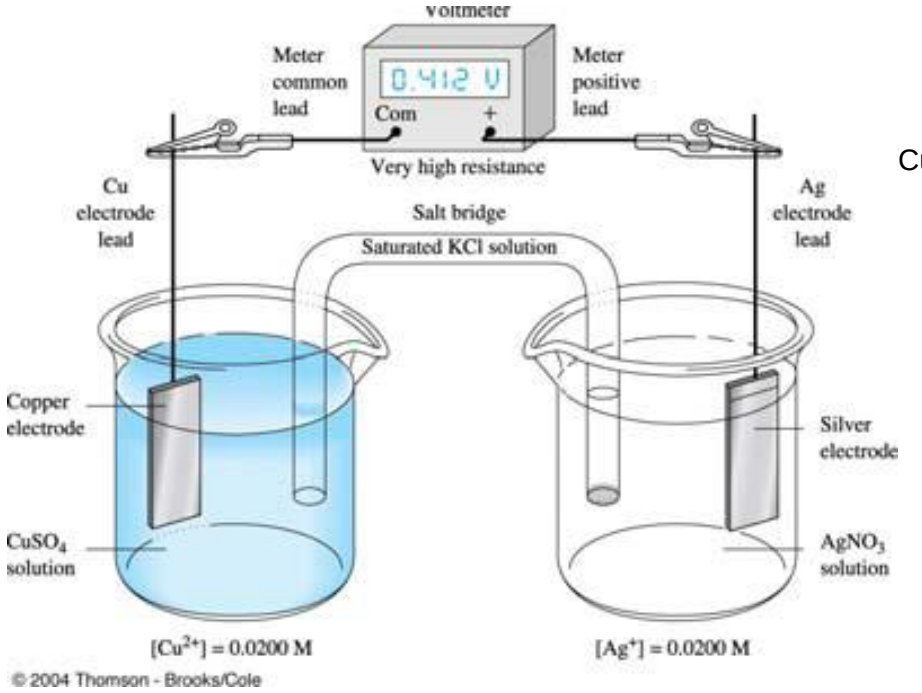
- $\mathrm{Zn} \leftrightharpoons \mathrm{Zn}^{2+}(ac) + 2e^{-}(Zn)$
- $\mathrm{Cu}^{2+}(ac) + 2e^{-}(Cu) \leftrightharpoons \mathrm{Cu}$

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



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

***** En un generador de corriente eléctrica (PILA) los electrones siempre van por el circuito exterior desde el ánodo al cátodo.***



Cu /Cu SO_4 (0.02M) // $AgNO_3$ (0.02M) / Ag

Al cerrar el circuito se observan los siguientes hechos experimentales

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

Ahora el electrodo de cobre es el ánodo y el electrodo de plata es el cátodo. En la celda Zn-Cu el Cu era el cátodo y en la celda Cu-Ag el cobre era el ánodo.

La magnitud del potencial de una celda es una medida directa de la espontaneidad de la reacción.

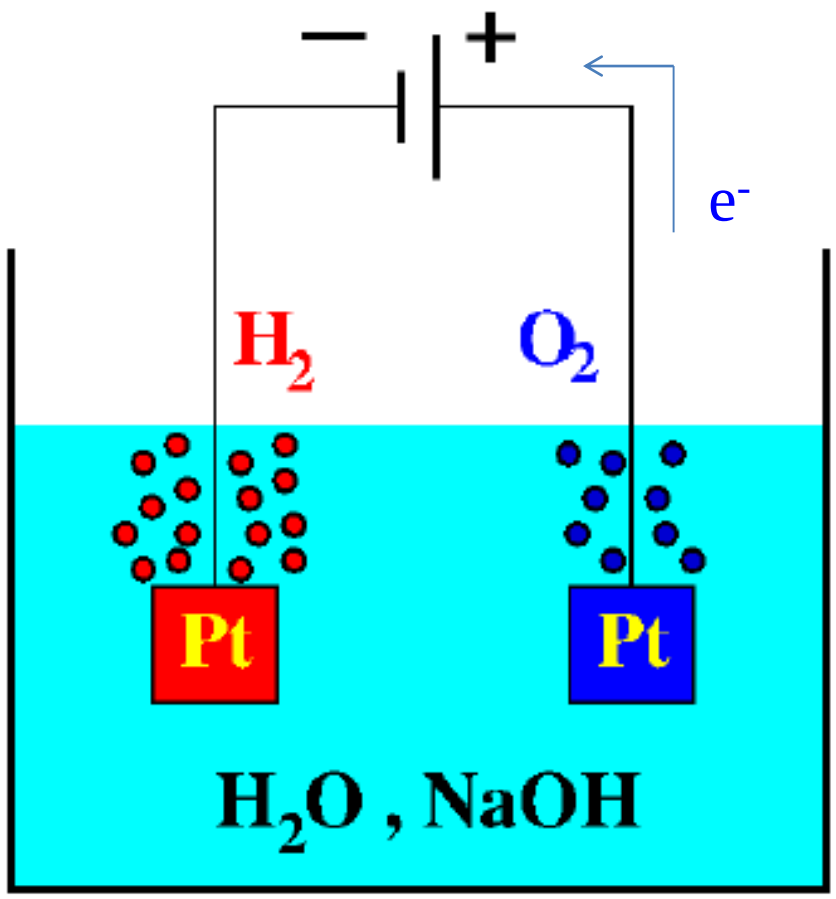
Diagramas de pilas (IUPAC)

- Los electrodos metálicos (constituidos con material inerte), se colocan en los extremos del diagrama.
- Las sustancias insolubles y/o gases se colocan en posiciones interiores o adyacentes a los metales.
- Las sustancias solubles se colocan en la región media del diagrama.
- Una línea vertical: separación entre dos fases.
- Línea vertical de trazos o puntos: frontera entre dos líquidos miscibles.
- Las especies presentes en la misma fase se separan por comas.
- En las especies en disolución se dan las concentraciones entre paréntesis.
- En las fases gaseosas se dan las presiones parciales entre paréntesis.
- Dos líneas verticales: frontera física entre semiceldas (puente salino).
- El ánodo se escribe a la izquierda y el cátodo a la derecha.
- La fuerza electromotriz ($\mathscr{E}$) se da como el potencial de la semicelda escrita a la derecha menos el de la escrita a la izquierda.

Ejemplos de diagramas de pilas (IUPAC)

- $\mathrm{Cu}' \,|\, \mathrm{Zn} \,|\, \mathrm{ZnSO_4}(ac, c) \,\vdots\, \mathrm{CuSO_4}(ac, c') \,|\, \mathrm{Cu}$ (Pila Daniel)
- $\mathrm{Pt} \,|\, \mathrm{H_2}(g, 1at) \,|\, \mathrm{H^+}(1M) \parallel \mathrm{Cu^{2+}}(1M) \,|\, \mathrm{Cu}(s) \,|\, \mathrm{Pt}$ $\mathscr{E} = 0{,}337\mathrm{V}$
- $\mathrm{Pt} \,|\, \mathrm{Zn}(s) \,|\, \mathrm{Zn^{2+}}(1M) \parallel \mathrm{H^+}(1M) \,|\, \mathrm{H_2}(g, 1at) \,|\, \mathrm{Pt}$ $\mathscr{E} = 0{,}763\mathrm{V}$
- $\mathrm{Pt} \,|\, \mathrm{Ag}(s) \,|\, \mathrm{Ag^+}(0,34M) \parallel \mathrm{Cl^-}(0,098M) \,|\, \mathrm{Cl_2}(g, 0,55at) \,|\, \mathrm{Pt}$

Célula electrolítica



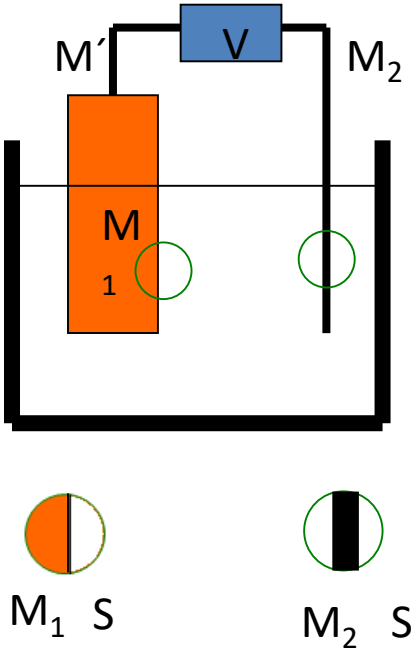
- Cátodo:
  $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$
- Ánodo:
  $4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$
- Cantidad de sustancia transformada por unidad de tiempo al paso de una corriente de intensidad I:

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

n: número de moles
n_e: moles de electrones intercambiados por mol de reactivo transformado

4. Potenciales normales de electrodo

Medida de la diferencia de potencial de una interfase



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

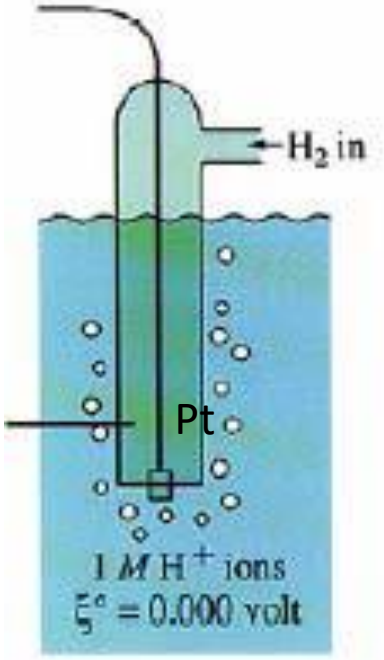
Por convenio se toma como referencia el electrodo normal de hidrogeno (ENH) . La reacción que tiene lugar, si funciona

Como **ánodo** $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2\,e^-$

Como **cátodo** $2H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$

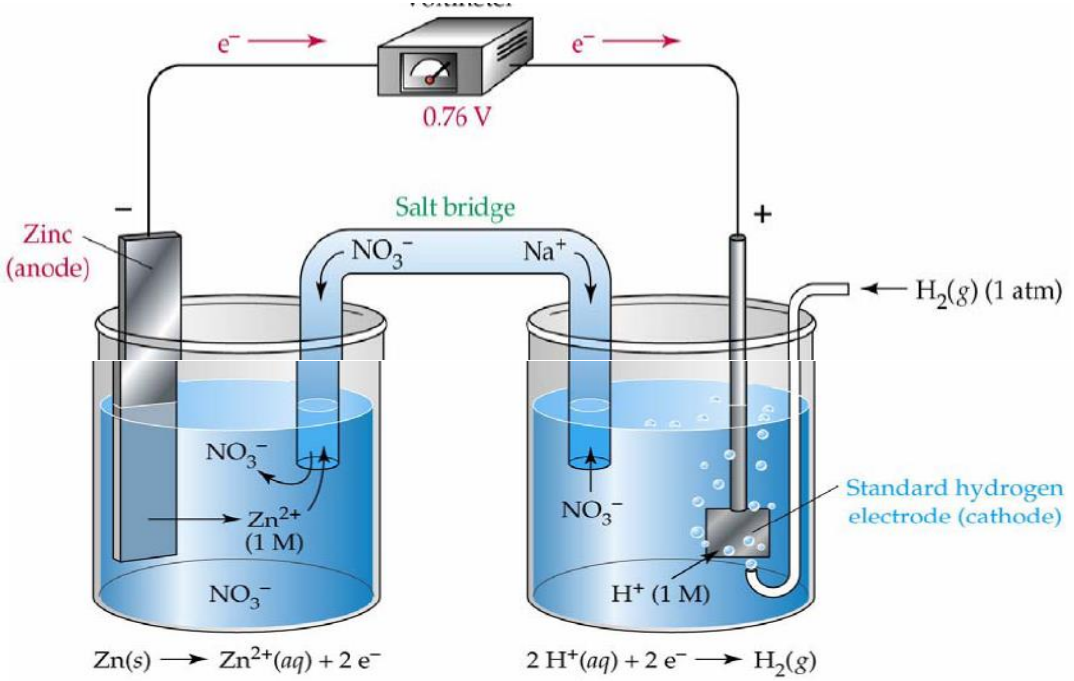
Para poder comparar los distintos potenciales de las distintas interfases no solo tienen que estar medidas frente al mismo electrodo de referencia (ENH) sino en las mismas condiciones de presión, si es un gas, concentración o actividad y temperatura.

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



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

$$\mathrm{Pt} \,|\, \mathrm{H_2}(g, 1bar) \,|\, \mathrm{H^+}(ac, a_{\mathrm{H^+}} = 1)$$



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

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

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

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G^0_{f\,p} - \sum \Delta G^0_{f\,R} = \left(\Delta G^0_{f\,H_2} + \Delta G^0_{f\,Zn^{2+}}\right) - \left(\Delta G^0_{f\,Zn} + 2\Delta G^0_{f\,H^+}\right) = \Delta G^0_{f\,Zn^{2+}}$$

$$\Delta G^0 = - nFE^0cel$$

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

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

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

$$\Delta G^0 = \Delta G_f^0 Zn^{2+} = -35{,}18\ \text{Kcal.mol}^{-1}$$

Escala de potencial referida al electrodo normal de hidrogeno

- Por convenio:

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

Según esto:

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

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

$\mathbf{Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu}$	$\Delta\Phi^0 = +0{,}336$ V
$\mathbf{2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2}$	$\Delta\Phi^0 = 0{,}0$ V
$\mathbf{Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn}$	$\Delta\Phi^0 = -\,0{,}760$ V

$\Delta\Phi^0$ más positivo→ ↑ tendencia del metal a **reducirse** y más negativo será **$\Delta G^0 < 0$ (Mayor poder oxidante)**
$\Delta\Phi^0$ más negativo→ ↑ tendencia del metal a **oxidarse** y más positivo será **$\Delta G^0 > 0$**
(Mayor Poder Reductor)

- **Los metales** que se encuentran por **debajo** del hidrogeno en la serie electromotriz (escala de potencial) desplazan **H_2**. Los que están por **encima** producen protones **H^+.**

TABLE 18-1

Standard Electrode Potentials*

Reaction	E^0 at 25°C, V
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.359
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.087
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.065
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+ 0.799
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0.771
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+ 0.536
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+ 0.337
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+ 0.334
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+ 0.268
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+ 0.222
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	+ 0.017
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	**0.000**
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$	− 0.151
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	− 0.350
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	− 0.403
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	− 0.763

*See Appendix 5 for a more extensive list.

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

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

$$\mathrm{Cu'} \,|\, \mathrm{Fe} \,|\, \mathrm{Fe^{3+}} \,|\, \mathrm{Cu^{2+}} \,|\, \mathrm{Cu}$$

se parte de:

$$\mathrm{Cu'} \,|\, \mathrm{Pt} \,|\, \mathrm{H_2}(g, 1bar) \,|\, \mathrm{Fe^{3+}} \,|\, \mathrm{Fe} \qquad \mathscr{E}^\circ_{\mathrm{Fe^{3+}/Fe}} = -0{,}04V$$

$$\mathrm{Cu'} \,|\, \mathrm{Pt} \,|\, \mathrm{H_2}(g, 1bar) \,|\, \mathrm{Cu^{2+}} \,|\, \mathrm{Cu} \qquad \mathscr{E}^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} = 0{,}34V$$

- En la primera pila: $Cu' \,|\, Pt \,|\, H_2(g, 1bar) \,|\, Fe^{3+} \,|\, Fe \quad \mathscr{E}^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = -0{,}04V$

$$-3(2H^+(ac) + 2e^-(Pt) \rightleftharpoons H_2(g, 1bar) \qquad \Delta G^\circ_1 = -2\mathscr{F}\mathscr{E}^\circ_{H^+/H_2})$$

$$2(\qquad Fe^{3+}(ac) + 3e^-(Pt) \rightleftharpoons Fe \qquad \Delta G^\circ_2 = -3\mathscr{F}\mathscr{E}^\circ_{Fe^{3+}/Fe})$$

$$3H_2(g, 1bar) + 2Fe^{3+}(ac) + 6e^-(Pt_I) \rightleftharpoons 6H^+(ac) + 2Fe + 6e^-(Pt_D)$$

$$\Delta G^\circ_{pila,Fe} = 3\Delta G^\circ_1 + 2\Delta G^\circ_1 = 6\mathscr{F}\mathscr{E}^\circ_{H^+/H_2} - 6\mathscr{F}\mathscr{E}^\circ_{Fe^{3+}/Fe}$$

$$-6\mathscr{F}\mathscr{E}^\circ_{pila,Fe} = -6\mathscr{F}(\mathscr{E}^\circ_{Fe^{3+}/Fe} - \mathscr{E}^\circ_{H^+/H_2})$$

$$\mathscr{E}^\circ_{pila,Fe} = \mathscr{E}^\circ_{Fe^{3+}/Fe} - \mathscr{E}^\circ_{H^+/H_2}$$

- En la segunda pila: $Cu' \,|\, Pt \,|\, H_2(g, 1bar) \,|\, Cu^{2+} \,|\, Cu \qquad \mathscr{E}^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34V$

$$-(2H^+(ac) + 2e^-(Pt) \rightleftharpoons H_2(g, 1bar) \qquad \Delta G^\circ_3 = -2\mathscr{F}\mathscr{E}^\circ_{H^+/H_2})$$

$$Cu^{3+}(ac) + 3e^-(Pt) \rightleftharpoons Cu \qquad \Delta G^\circ_4 = -2\mathscr{F}\mathscr{E}^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$$

$$H_2(g, 1bar) + Cu^{2+}(ac) + 2e^-(Pt_I) \rightleftharpoons 2H^+(ac) + Cu + 2e^-(Pt_D)$$

$$\Delta G^\circ_{pila,Cu} = -\Delta G^\circ_3 + \Delta G^\circ_4 = 2\mathscr{F}\mathscr{E}^\circ_{H^+/H_2} - 2\mathscr{F}\mathscr{E}^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$$

$$-2\mathscr{F}\mathscr{E}^\circ_{pila,Cu} = -2\mathscr{F}(\mathscr{E}^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - \mathscr{E}^\circ_{H^+/H_2})$$

$$\mathscr{E}^\circ_{pila,Cu} = \mathscr{E}^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - \mathscr{E}^\circ_{H^+/H_2}$$

- Combinando las dos pilas anteriores:

$$-(3H_2(g,1bar) + 2Fe^{3+}(ac) + 6e^-(Pt) \rightleftharpoons 6H^+(ac) + 2Fe + 6e^-(Pt))$$

$$3(\ H_2(g,1bar) + Cu^{2+}(ac) + 2e^-(Pt) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}2H^+(ac) + Cu + 2e^-(Pt)\ )$$

$$2Fe + 3Cu^{2+}(ac) + 6e^-(Pt_I) \rightleftharpoons 2Fe^{3+}(ac) + 3Cu + 6e^-(Pt_D)$$

$$\begin{aligned}
\Delta G^\circ_{pila} &= 3\Delta G^\circ_{pila,Cu} - \Delta G^\circ_{pila,Fe} \\
&= -6\mathcal{F}(\mathscr{E}^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - \cancel{\mathscr{E}^\circ_{H^+/H_2}}) + 6\mathcal{F}(\mathscr{E}^\circ_{Fe^{3+}/Fe} - \cancel{\mathscr{E}^\circ_{H^+/H_2}})
\end{aligned}$$

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

$$\mathscr{E}^\circ_{pila} = \mathscr{E}^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - \mathscr{E}^\circ_{Fe^{3+}/Fe}$$

5.- Ecuación de Nernst

Cálculo del potencial de electrodo en condiciones no estándar

Para calcular **el potencial de electrodo Fe/Fe^{2+} (0,1M)**

$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ **CATODO**

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ **ANODO**

La reacción global **$Fe^{2+} + H_2 \rightarrow Fe + 2H^+$**

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

$$\Delta G = \sum \Delta G_{f_P} - \sum \Delta G_{f_R} = \left(\Delta G_{f_{Fe}} + 2\Delta G_{f_{H^+}}\right) - \left(\Delta G_{f_{H_2}} + \Delta G_{f_{Fe^{2+}}}\right) =$$

$$\left(2\Delta G^0_{f\,H^+} + RT\ln c^2_{H^+}\right) - \left(\Delta G^0_{f\,H_2} + RT\ln P_{H_2} + \Delta G^0_{f\,Fe^{2+}} + RT\ln c_{Fe^{2+}}\right)$$

$$= \left(2\Delta G^0_{f\,H^+} - \Delta G^0_{f\,H_2} - \Delta G^0_{f\,Fe^{2+}}\right) + RT\ln\frac{c^2_{H^+}}{P_{H_2}\,c_{Fe^{2+}}}$$

$$= -(\Delta G^0_{f\,Fe^{2+}} + RT\ln c_{Fe^{2+}}) = -\Delta G_{f_{Fe^{2+}}} = -\left(-\frac{21{,}663\,Kcal}{mol}\right)$$

$$\Delta G = 21{,}663\ Kcal/mol$$

Cálculo de la diferencia de potencial de una pila en condiciones no estándar (Fe/Fe $^{2+}$// Cu^{2+} / Cu)

– *A partir de la energía de formación estándar*

Supongamos una **celda** formada por

- **Fe** en una disolución de **$FeSO_4$ 0,1M**
- **Cu** en una disolución **0,5 M de $Cu(NO_3)_2$**

$$\Delta G^0_{f\,Fe^{2+}} = -20{,}3\,\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \qquad \Delta G^0_{f\,Cu^{2+}} = 15{,}53\,\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

¤ Para **c =1M** el hierro se oxida y el cobre se reduce.
¤ Para **c ≠1M** no se puede predecir a priori cual va a ser la reacción espontanea.

Suponiendo la reacción espontanea :

Fe → $Fe^{2+} + 2e^-$ **ÁNODO**
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$ **CÁTODO**
$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu$

Energía libre para la reacción :

$$\Delta G = \sum \Delta G_{f_P} - \sum \Delta G_{f_R} = \left(\Delta G_{f_{Cu}} + \Delta G_{f_{Fe^{2+}}}\right) - \left(\Delta G_{f_{Fe}} + \Delta G_{f_{Cu^{+2}}}\right) =$$

$$\left(\Delta G^0_{f\,Fe^{2+}} + RT\ln c_{Fe^{2+}}\right) - \left(\Delta G^0_{f\,Cu^{2+}} + RT\ln c_{Cu^{2+}}\right) = \left(\Delta G^0_{f\,Fe^{2+}} - \Delta G^0_{f\,Cu^{2+}}\right) + RT\ln\frac{c_{Fe^{2+}}}{c_{Cu^{2+}}}$$

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

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{f\,Fe^{2+}} - \Delta G^0_{f\,Cu^{2+}} = -20{,}3 - 15{,}53 = -35{,}83\ \text{Kcal/mol}$$

Cálculo de la diferencia de potencial de una pila en condiciones no estándar ($Fe/Fe^{2+}// Cu^{2+} / Cu$)

El potencial de la celda será:

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

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

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

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

$\Delta\phi > 0$ → Reacción espontánea

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

a A + b B ↔ c C + d D

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

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

Pilas de concentración

CELDA → Semicelda1: **Ag** en **Ag^+ 1M**

→ Semicelda 2: **Ag** en **Ag^+ 0,01M**

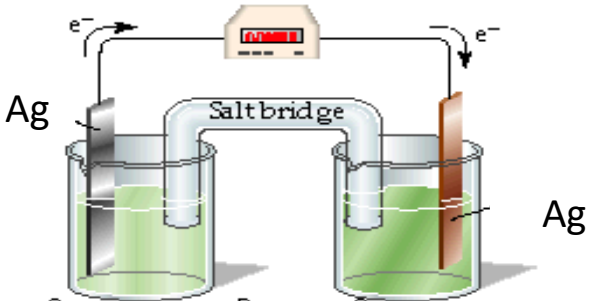
$$\Delta\phi_{Ag/Ag^+} = \Delta\phi^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0{,}059 \log c_{Ag^+} = 0{,}799V + 0{,}059 \log 1 = 0{,}799V$$

$$\Delta\phi_{Ag/Ag^+} = \Delta\phi^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0{,}059 \log c_{Ag^+} = 0{,}799V + 0{,}059 \log 0{,}01 = 0{,}681V$$

Ag → Ag^+ (0,01M) + e^- ANODO

Ag^+(1M) + e^- Ag CATODO

Ag + Ag^+(1M) → Ag^+ (0,01M) + Ag



La reacción espontanea tiende a igualar las dos concentraciones.

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

$$\Delta\phi_{pila} = \Delta\phi_{\frac{Ag}{Ag^+}}(1M) - \Delta\phi_{\frac{Ag}{Ag^+}}(0{,}01M) = 0{,}779V - 0{,}681V = 0{,}118V$$

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

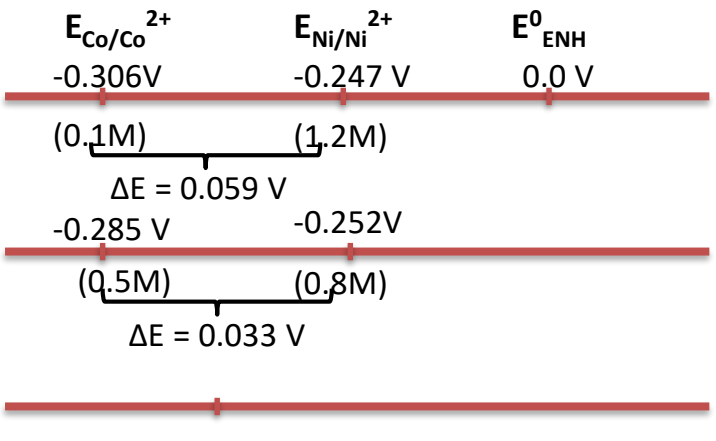
- Vamos a utilizar la Ec, de Nernst para ver como varia el potencial de una pila a medida que se consumen los reactivos y se forman los productos.
- Los potenciales iníciales de cada semicelda son:

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

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

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

t=0 → $\Delta\phi_{pila} = \Delta\phi_{Ni/Ni^{2+}} - \Delta\phi_{Co/Co^{2+}} = -0{,}247\,V - (-0.306V) = \mathbf{0{,}059\ V}$



$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ CATODO

$Co \rightarrow Co^{2+} + 2\,e^-$ ANODO

A medida que la reacción transcurre

↑$[Co^{2+}]$ ↓$[Ni^{2+}]$

t_{eq}: $\Delta\phi_{pila} = 0{,}0V$ $\Delta\phi_{pila} = \Delta\phi^{\circ}_{pila} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{c_{Ni^{2+}}}{c_{Co^{2+}}} = 0$

$$\Delta\phi^{\,0} = \frac{0{,}059}{2}\log K$$

Determinación electroquímica de propiedades termodinámicas

- Energía libre de Gibbs de reacción:

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

- Constante de equilibrio:

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

- Entropía de reacción: $d\Delta G = -\Delta S dT + \Delta V dP$

$$\Delta S^\circ = -\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right)_P = n_e \mathscr{F} \left(\frac{\partial \mathscr{E}^\circ}{\partial T}\right)_P$$

Determinación de coeficientes de actividad

- Consieremos la pila: $\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}(g, 1bar)\,|\,\mathrm{HCl}(m_{HCl})\,|\,\mathrm{AgCl}(s)\,|\,\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{Pt}$
- Su reacción electroquímica es:

$$\mathrm{H_2}(g) + 2\mathrm{AgCl}(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\mathrm{Cl}^- + 2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{Ag} + 2e^-$$

- De acuerdo con la ecuación de Nernst (con $a_{\mathrm{H_2}} = 1$):

$$\begin{aligned}
\mathscr{E} &= \mathscr{E}^\circ - \frac{RT}{\cancel{2}\mathscr{F}} \ln \frac{\cancel{a^2_{\mathrm{Cl}^-}}\,\cancel{a^2_{\mathrm{H}^+}}}{\cancel{a_{\mathrm{H_2}}}} \\
&= \mathscr{E}^\circ - \frac{RT}{\mathscr{F}} \ln(\gamma_{\mathrm{Cl}^-} m_{\mathrm{Cl}^-} \gamma_{\mathrm{H}^+} m_{\mathrm{H}^+}) \\
&= \mathscr{E}^\circ - \frac{RT}{\mathscr{F}} \left(\ln \gamma^2_\pm + \ln m^2_{\mathrm{HCl}}\right)
\end{aligned}$$

- Despejando:

$$\ln \gamma_\pm = \frac{(\mathscr{E}^\circ - \mathscr{E})\mathscr{F}}{2RT} - \ln m^2_{\mathrm{HCl}}$$