# Equilibrio electroquímico



Sistemas electroquímicos

Tipos de electrodos

La célula galvánica

La ecuación de Nernst

Escala de potenciales estándar

Aplicaciones de las células galvánicas

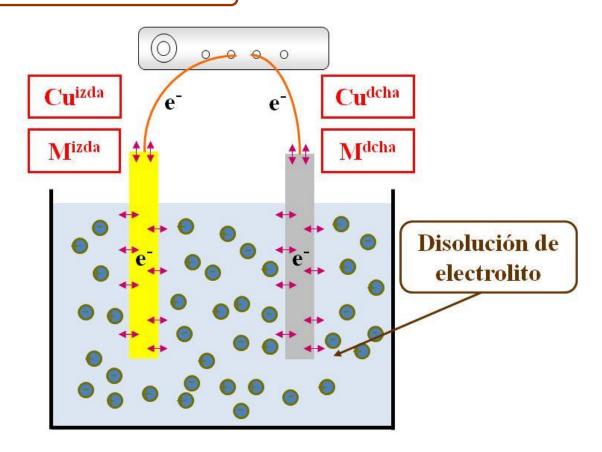
El potencial electroquímico

Apéndice

### Sistemas electroquímicos

Los sistemas electroquímicos son sistemas multifásicos, cuyas fases están ordenadas espacialmente y son capaces de conducir la corriente eléctrica. Estas fases pueden ser conductores electrónicos, conductores iónicos o semiconductores.

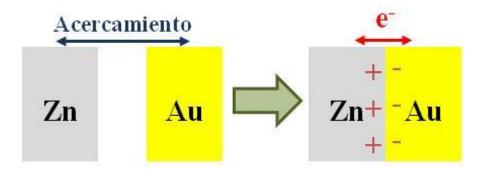
#### Un sistema electroquímico típico:



### Sistemas electroquímicos

Las dos magnitudes características de los sistemas electroquímicos ( además de las usuales P, T, etc ) son la intensidad de corriente y la d. d. p. entre los terminales de cobre.

La diferencia de energía química de los portadores de carga en las dos fases da lugar a la separación de carga y a la d. d. p.



La intensidad de corriente I es una medida de la velocidad a la que fluye la carga por el sistema, <u>en equilibrio:</u> I = 0

# Sistemas electroquímicos

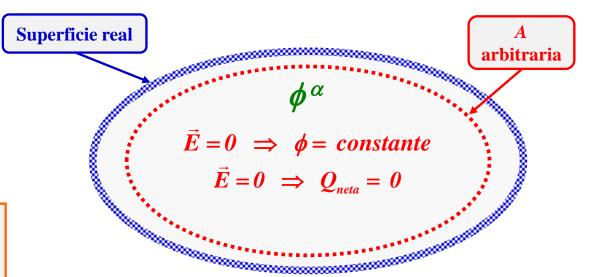
Las fases conductoras y en equilibrio tienen un único valor del potencial eléctrico, llamado potencial interno  $\phi^{\alpha}$ 

Los portadores de carga se reorganizan para anular el campo eléctrico en el interior de la fase

$$ec{E}$$
 = -  $ec{
abla}$   $\phi$ 

$$Q_{neta} = \varepsilon \varepsilon_0 \oint_A \vec{E} \cdot d\vec{A}$$

 $Q_{neta} = Q^{\alpha}$  se sitúa en la superficie de la fase



# Equilibrio electroquímico

Sistemas electroquímicos



Tipos de electrodos

La célula galvánica

La ecuación de Nernst

Escala de potenciales estándar

Aplicaciones de las células galvánicas

El potencial electroquímico

Apéndice

Entendemos por electrodo una fase metálica en contacto con una disolución de electrolito, tal que entre ambos tiene lugar un proceso de intercambio de carga en equilibrio.

**Electrodos redox** 

**Tres tipos** 

Electrodos de primera especie

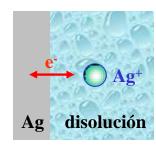
Ej. Electrodo de plata

Ej. Electrodo de plata / cloruro de plata

Ej. Electrodo de hidrógeno

Los electrodos de primera especie están formados por un metal inmerso en una disolución no saturada de una de sus sales.

Ejemplo:  $Ag(s) | AgNO_3 (ac., 0.1M)$ 

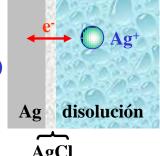


$$Ag^+(ac.) + e^-(Ag) \leftrightarrow Ag(Ag)$$



Los electrodos de segunda especie están formados por un metal inmerso en una disolución saturada de una de sus sales.

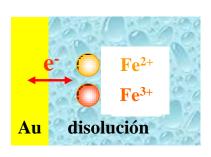
$$\textbf{Ej.:} \, \textbf{Ag(s)} \, | \, \textbf{AgCl(s)} \, | \, \textbf{NaCl (ac., 0.1M)}$$



$$\begin{cases}
Ag^{+} (ac.) + e^{-} (Ag) \leftrightarrow Ag \\
Ag^{+} (ac.) + Cl^{-} (ac.) \leftrightarrow AgCl \\
AgCl + e^{-} (Ag) \leftrightarrow Ag + Cl^{-} (ac.)
\end{cases}$$

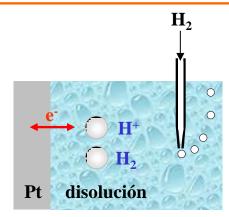
Los electrodos redox están formados por un metal inerte inmerso en una disolución que contiene las formas oxidada y reducida de un par redox.

$$\begin{aligned} \textbf{Ej.: Au(s)} &\mid \textbf{FeCl}_3 \text{ (ac., 0.01M), FeCl}_2 \\ &\quad \textbf{(ac., 0.01M), HCl (ac., 0.1M)} \end{aligned}$$



$$Fe^{3+}$$
 (ac.) +  $e^{-}$  (Au)  $\leftrightarrow$   $Fe^{2+}$  (ac.)

El electrodo de hidrógeno es un electrodo redox, en el que la forma reducida en disolución es un gas.



$$H^+$$
 (ac.) +  $e^-$  (Pt)  $\leftrightarrow \frac{1}{2}$   $H_2$  (gas)

# Equilibrio electroquímico

Sistemas electroquímicos

Tipos de electrodos



La célula galvánica

La ecuación de Nernst

Escala de potenciales estándar

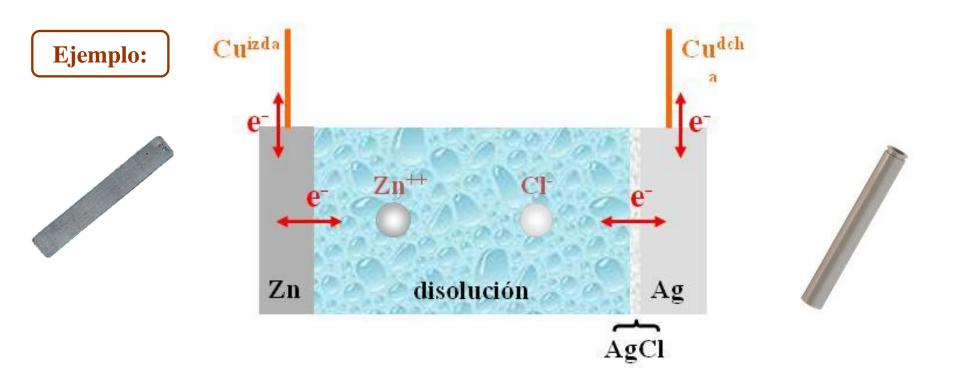
Aplicaciones de las células galvánicas

El potencial electroquímico

Apéndice

Las diferencias de potencial  $\phi^M$ -  $\phi^{dis}$  no son medibles experimentalmente, la mínima combinación medible incluye dos interfases metal/disolución y alguna unión metal/metal.

A la combinación de fases conductoras en equilibrio, y que incluye el valor de la d.d.p. a través de interfases metal/disolución en la cadena de medida, se le denomina célula o pila galvánica.

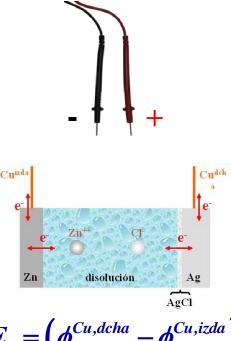


La f.e.m. de la pila (E) es la diferencia de potencial entre los dos terminales de cobre en condiciones de equilibrio, lo que implica que I=0.

Se mide con un voltímetro con gran impedancia de entrada, para asegurar que  $I \approx 0$  durante la medida.

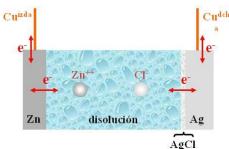


Dos posibles medidas en una misma pila



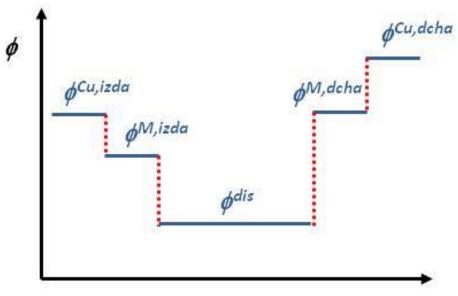
$$E_1 = \left(\phi^{Cu,dcha} - \phi^{Cu,izda}\right)$$





$$\phi^{Cu,izda}$$
  $E_2 = -E_1 = (\phi^{Cu,izda} - \phi^{Cu,dcha})$ 

Las d.d.p. aparecen en las interfases, y dan lugar a dos medidas igualmente válidas (que son valores con el mismo valor absoluto, pero distinto signo).



Distancia a lo largo de la célula

$$E_{1} = \left(\phi^{Cu,dcha} - \phi^{M,dcha}\right) + \left(\phi^{M,dcha} - \phi^{dis}\right) + \left(\phi^{dis} - \phi^{M,izda}\right) + \left(\phi^{M,izda} - \phi^{Cu,izda}\right)$$

$$E_{2} = -E_{1} = \left(\phi^{Cu,izda} - \phi^{M,izda}\right) + \left(\phi^{M,izda} - \phi^{dis}\right) + \left(\phi^{dis} - \phi^{M,dcha}\right) + \left(\phi^{M,dcha} - \phi^{Cu,dcha}\right)$$

En cada interfase hay un proceso de transferencia de carga en equilibrio.

Interfase: Ag / disolución

$$AgCl + e^{-}(Ag) \leftrightarrow Ag(Ag) + Cl^{-}(ac.)$$

Interfase: Zn / disolución

$$Zn^{++}$$
 (ac.) + 2 e<sup>-</sup> (Zn)  $\leftrightarrow$  Zn (Zn)

Interfase: Zn / Cu (izda.)

$$e^{-}(Zn) \leftrightarrow e^{-}(Cu izda.)$$

**Interfase:** Ag / Cu (dcha.)

$$e^{-}(Ag) \leftrightarrow e^{-}(Cu dcha.)$$

Para cada uno de estos procesos  $\Delta G = 0$ , y cualquier combinación lineal de estos procesos también estará en equilibrio.

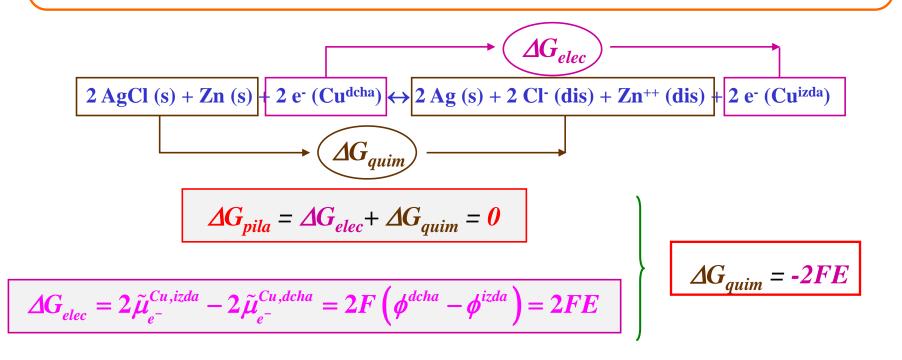
Nótese que los electrones en los dos terminales de cobre no son energéticamente equivalentes, ya que el potencial eléctrico será generalmente diferente.

Sumando y reordenando los equilibrios de intercambio de carga se obtiene:

$$2 \operatorname{AgCl}(s) + \operatorname{Zn}(s) + 2 e^{-}(\operatorname{Cu^{dcha}}) \leftrightarrow 2 \operatorname{Ag}(s) + 2 \operatorname{Cl^{-}}(\operatorname{dis}) + \operatorname{Zn^{++}}(\operatorname{dis}) + 2 e^{-}(\operatorname{Cu^{izda}})$$

Para esta combinación de procesos en equilibrio (a P y T ctes):  $\triangle G_{pila} = 0$ 

Se distinguen dos contribuciones a  $\Delta G_{pila}$ , una contribución eléctrica (asociada al paso de los electrones de un terminal de cobre a otro) y una contribución química (asociada a las transformaciones químicas que conlleva este paso de electrones).



**Ejemplo:** 

 $Cu^{izda}(s) \mid Zn(s) \mid ZnCl_2 (ac.) \mid AgCl (s) \mid Ag (s) \mid Cu^{dcha}(s)$ 

Cómo obtener la reacción de la pila.

Escribir la semirreacción del terminal positivo del voltímetro (en este caso  $\phi^{Cu,dcha}$ ) en forma de reducción:

$$AgCl(s)+e^{-}(Cu,dcha) \rightleftharpoons Ag(s)+Cl^{-}(dis)$$

Escribir la semirreacción del terminal negativo del voltímetro (en este caso  $\phi^{Cu,izda}$ ) en forma de oxidación:

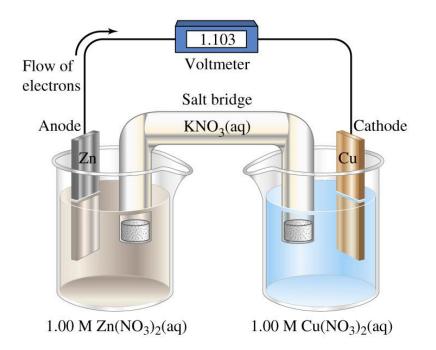
$$Zn(s)-2e^{-}(Cu,izda) \rightleftharpoons Zn^{++}(dis)$$

Sumar las dos semirreacciones con el mismo número de electrones y eliminarlos:

$$2AgCl(s)+Zn(s) \rightleftharpoons 2Ag(s)+2Cl^{-}(dis)+Zn^{++}(dis)$$

La reacción de la pila es una reacción redox convencional, pero los reactivos están separados físicamente en la pila. Para mantener los reactivos separados, en ocasiones es necesario sumergir a los electrodos en disoluciones con distinta composición, conectadas mediante un puente salino.

El puente salino contiene una disolución concentrada de un electrolito con igual movilidad del catión y del anión, una combinación de: K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



Se representa en el esquema de barras de la pila mediante dos líneas verticales: ||

Si no se produce una mezcla apreciable de disoluciones, el puente salino no modifica el potencial de la pila.

# Equilibrio electroquímico

Sistemas electroquímicos

Tipos de electrodos

La célula galvánica



La ecuación de Nernst

Escala de potenciales estándar

Aplicaciones de las células galvánicas

El potencial electroquímico

Apéndice

#### La ecuación de Nernst

Para poder analizar la f.e.m. de una pila es conveniente separar las contribuciones que dependen de la composición de los electrodos y de la disolución.

$$E_{dcha-izda} = E_{dcha-izda}^{0} + \frac{RT}{nF} ln \frac{\prod_{ox,dcha}^{|v_{i}|} \cdot \prod_{ox,dcha}^{|v_{i}|} \cdot \prod_{ed,izda}^{|v_{i}|}}{\prod_{ox,dcha}^{|v_{i}|} \cdot \prod_{ox,izda}^{|v_{i}|}} = E_{dcha-izda}^{0} + \frac{RT}{nF} ln \frac{1}{\left(Q_{quim}\right)_{dcha-izda}}$$

$$E_{dcha-izda}^{0} = \frac{-1}{nF} \left( \left(\sum_{i \neq e^{-}} v_{i} \mu_{i}^{0}\right)_{dcha} - \left(\sum_{i \neq e^{-}} v_{i} \mu_{i}^{0}\right)_{izda} \right) = -\frac{\Delta G_{dcha-izda}^{0}}{nF}$$

**Ejemplo:** 

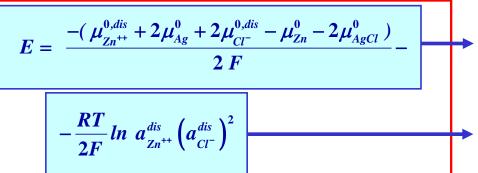
 $Cu^{izda}(s)\mid Zn(s)\mid ZnCl_{2}\;(ac.)\mid AgCl\;(s)\mid Ag\;(s)\mid Cu^{dcha}(s)$ 

$$E_{dcha-izda} = E_{dcha-izda}^{0} - \frac{RT}{2F} ln \ a_{Zn^{++}}^{dis} \left(a_{Cl^{-}}^{dis}\right)^{2}$$

# La ecuación de Nernst

En la expresión de la f.e.m. de una pila se pueden distinguir dos términos, dependiendo de que sean función (ó no) de las concentraciones en las distintas fases

# Por ejemplo:



No depende de las concentraciones, pero sí de P, T, escala de concentración, naturaleza de las fases v disolvente:  $-AG^0$ 

 $\frac{-\Delta G_{quim}^0}{2 F} = E^0$ 

Sí depende de las concentraciones, además de P, T, y naturaleza de las disoluciones, amalgamas ó aleaciones.

 $E^{\theta}$  recibe el nombre de potencial estándar de la pila. Es suma de contribuciones aditivas de las dos semireacciones de la pila, y permite comparar las tendencias a oxidarse ó reducirse de distintos pares redox.

# Equilibrio electroquímico

Sistemas electroquímicos

Tipos de electrodos

La célula galvánica

La ecuación de Nernst



Escala de potenciales estándar

Aplicaciones de las células galvánicas

El potencial electroquímico



### Escala de potenciales estándar

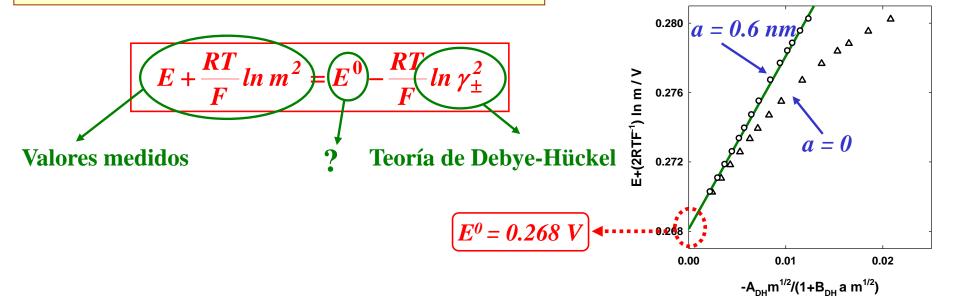
El potencial estándar se determina por extrapolación de las medidas de f.e.m. a las condiciones que corresponden al estado de referencia de los componentes

Por ejemplo, para la pila:

Ej.:  $Cu^{izda}(s) \mid Pt(s) \mid H_2(g, 1 \text{ bar}) \mid HCl(ac.) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(l) \mid Pt(s) \mid Cu^{dcha}(s)$ 

$$E = E^{0} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^{+}}^{dis} a_{Cl^{-}}^{dis} = E^{0} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m}{m^{0}}\right)^{2} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^{2}$$

que se puede reordenar de la siguiente forma:



### Escala de potenciales estándar

Los valores de  $E^0$  se tabulan para una serie de células galvánicas en las que el electrodo de la izquierda es siempre el electrodo de hidrógeno:  $Cu^{izda}$  (s) | Pt (s) |  $H_2$  (g, 1 bar) |  $H^+$  (ac) y el electrodo de la derecha incluye la semireacción de interés.

De acuerdo con la IUPAC, se supone que se realiza la medida  $\phi^{Cu,dcha}$ -  $\phi^{Cu,izda}$ 

**Ejemplo:** 

El valor tabulado de  $E^0_{Cu^{++}/Cu}$  corresponde al  $E^0$  de la pila: Cu<sup>izda</sup> (s) | Pt (s) | H<sub>2</sub> (g, 1 bar) | H<sup>+</sup> (ac) || Cu<sup>++</sup> (ac) || Cu<sup>dcha</sup> (s)

# Escala de potenciales estándar

E°, V

Electrode reaction

Li+ + e ⇌ Li	-3.01	Cd <sup>1+</sup> + 2e	-0.40	
Rb+ + e == Rb	-2.98	In³+ + 3e ⇌ In	-0.34	_
Ca+ + e == Cs	-2.92	$Tl^+ + \epsilon \rightleftharpoons Tl$	<b>0.34 ↑</b>	
$K^+ + \epsilon \rightleftharpoons K$	-2.92	Co <sup>1+</sup> + 2e ⇌ Co	0.27	
Ba*+ + 2e ≠ Ba	-2.92	$Ni^{a+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.23	
Srª+ + 2e ≠ Sr	-2.89	Sn²+ + 2e ⇒ Sn	0.14	
Ca2+ + 2e == Ca	-2.84	Pb++ + 2e ≠ Pb	-0.13	
Na+ + e ⇒ Na	-2.71	$D^+ + \epsilon \rightleftharpoons \frac{1}{2}D_1$	0.003	
$Mg^{++} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2.38	$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_4$	0.000	
Ti³+ + 2e ≠ Ti	-1.75	Cu²+ + 2e ≠ Cu	0.34	
$Be^{s+} + 2e \rightleftharpoons Be$	-1.70	$\frac{1}{2}O_{1} + H_{1}O + 2e = 2OH^{-}$	0.40	
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.66	Cu+ + e ⇌ Cu	0.52	
$V^{n+} + 2e \rightleftharpoons V$	-1.5	$Hg^{4+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0.80	
Mn¹+ + 2e ≠ Mn	-1.05	$Ag^+ + \epsilon \rightleftharpoons Ag$	0.80	
$Zn^{s+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.76	$Pd^{n+} + 2s \rightleftharpoons Pd$	0.83	
Ga*+ + 3e ≠ Ga	-0.52	Ir*+ + 3e ⇌ Ir	1.00	1

Electrode reaction

- Reductor Oxidante

Algunas entradas ilustrativas de la tabla de potenciales estándar

Cada tabla debe especificar la temperatura, el disolvente y la escala de concentración

# Equilibrio electroquímico

Sistemas electroquímicos

Tipos de electrodos

La célula galvánica

La ecuación de Nernst

Escala de potenciales estándar



Aplicaciones de las células galvánicas

El potencial electroquímico

Apéndice

# Aplicaciones de las células galvánicas

Cálculo de  $\triangle G$ ,  $\triangle H$ ,  $\triangle S$ ,  $\triangle V$  y  $\triangle C_P$  de reacciones químicas

$$\Delta G_{quim} = -n_e FE$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{quim}}{\partial T}\right)_{P,x_i} = -\Delta S_{quim} = -n_e F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P,x_i}$$

$$\Delta \boldsymbol{H}_{quim} = -\boldsymbol{n}_{e} \boldsymbol{F} \left( \boldsymbol{E} - \boldsymbol{T} \left( \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial \boldsymbol{T}} \right)_{\boldsymbol{P}, \boldsymbol{x}_{i}} \right)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{quim}}{\partial P}\right)_{T,x_i} = \Delta V_{quim} = -n_e F \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_{T,x_i}$$

$$\Delta C_{P,quim} = T \left( \frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_{P,x_i} = n_e F T \left( \frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_{P,x_i}$$

# Aplicaciones de las células galvánicas

#### Cálculo de constantes de equilibrio

$$\Delta G_{quim}^0 = -n F E^0 = -RT \ln K$$

#### Por ejemplo, el producto de solubilidad de AgCl:

Reacción de la pila I:  $AgCl(s) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow Ag(s) + Cl^-(dis) + H^+(dis)$ 

$$-n_e F E_{AgCI/Ag}^0 = -RT \ln K_{reac.I} = \Delta G_{reac.I}^0$$

Reacción de la pila II:  $Ag^{+}$  (dis) +  $\frac{1}{2}H_{2}$  (g)  $\rightarrow Ag$  (s) +  $H^{+}$  (dis)

$$-n_e F E_{Ag^+/Ag}^0 = -RT \ln K_{reac.II} = \Delta G_{reac.II}^0$$

Reacción de solubilización:  $AgCl(s) \rightarrow Ag^{+}(dis) + Cl^{-}(dis)$ 

$$\Delta G_{so\,lub.}^{0} = \Delta G_{reac.I}^{0} - \Delta G_{reac.II}^{0} = -F(E_{AgCI/Ag}^{0} - E_{Ag^{+}/Ag}^{0}) = -RT \ln K_{ps}$$

Aplicaciones de las células galvánicas

Determinación de coeficientes de actividad

Si se conoce  $E^0$ , se pueden obtener los coeficientes de actividad. Por ejemplo:

 $Cu^{izda}(s) \mid Pt(s) \mid H_2(g, 1 \text{ bar}) \mid HCl(ac.) \mid AgCl(s) \mid Ag(s) \mid Cu^{dcha}(s)$ 

$$E = E^{0} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl} - a_{H^{+}}} = \underbrace{E^{0} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{m^{2}}}_{\text{conocido}} + \underbrace{\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{m^{2}}}_{\text{result}} + \underbrace{\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{m^{2}}$$

# Equilibrio electroquímico

Sistemas electroquímicos

Tipos de electrodos

La célula galvánica

La ecuación de Nernst

Escala de potenciales estándar

Aplicaciones de las células galvánicas

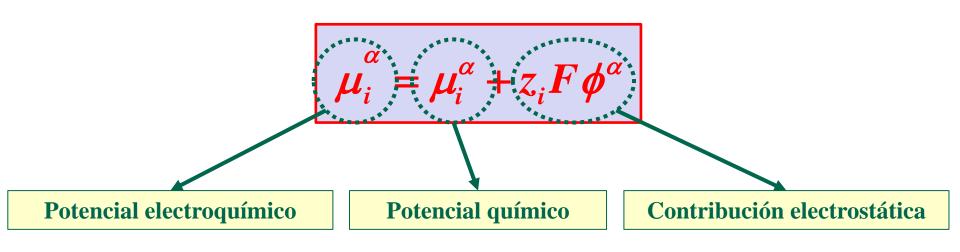


El potencial electroquímico



### El potencial electroquímico

El potencial electroquímico se define igual que hemos definido el potencial químico anteriormente, el nuevo nombre hace alusión a la separación explícita de la contribuciones química y electrostática.



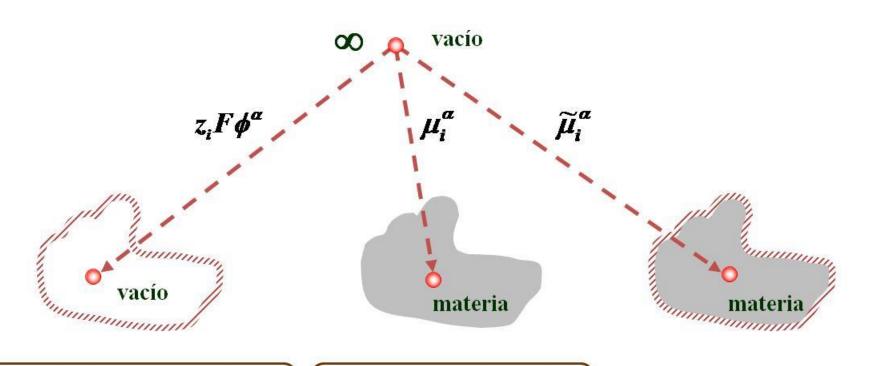
$$\mu_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}}$$

Entropía de mezcla
Interacciones
intermoleculares

Interacción con cargas y dipolos superficiales

### El potencial electroquímico

El potencial electroquímico y sus componentes se pueden visualizar como trabajos de acercamiento de la especie *i* desde un punto infinitamente alejado en el vacío.



Sólo fuentes de potencial interno: cargas y dipolos superficiales Sistema real sin las fuentes de potencial interno

Sistema real completo

### El potencial electroquímico

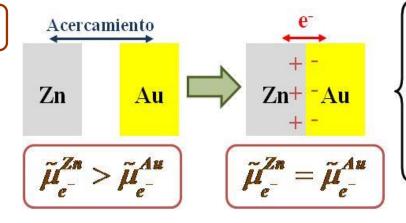
Las condiciones de evolución hacia el equilibrio y de equilibrio se reescriben de forma análoga en función del potencial electroquímico.

La especie i se mueve de una fase  $\alpha$  a otra  $\beta$  hasta que:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

Una reacción electroquímica transcurre hasta que:

$$\sum_{react+prod} v_i \ \mu_i = 0$$



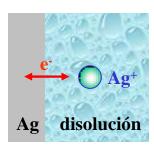
$$oldsymbol{\mu}_{e^-}^{ extsf{0,Zn}} - F oldsymbol{\phi}^{ extsf{Zn}} = oldsymbol{\mu}_{e^-}^{ extsf{0,Au}} - F oldsymbol{\phi}^{ extsf{Au}}$$

$$m{\phi}^{Zn} - m{\phi}^{Au} = rac{m{\mu}_{e^{-}}^{0,Zn} - m{\mu}_{e^{-}}^{0,Au}}{F}$$

El equilibrio de intercambio de carga se alcanza sin alterar significativamente las concentraciones en las fases

Los electrodos de primera especie están formados por un metal inmerso en una disolución no saturada de una de sus sales.

Ejemplo:  $Ag(s) | AgNO_3 (ac., 0.1M)$ 



$$Ag^+ (ac.) + e^- (Ag) \leftrightarrow Ag (Ag)$$

$$\widetilde{\mu}_{Ag^{+}}^{dis} + \widetilde{\mu}_{e^{-}}^{Ag} = \widetilde{\mu}_{Ag}^{Ag}$$

Relación entre la caída de potencial en la interfase y la composición de la disolución

Desarrollo de los potenciales electroquímicos:

$$\mu_{Ag^{+}}^{0,dis} + RT \ln a_{Ag^{+}}^{dis} + F \phi^{dis} + \mu_{e^{-}}^{0,Ag} - F \phi^{Ag} = \mu_{Ag}^{0}$$

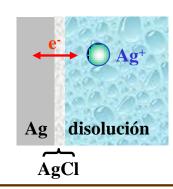




$$\phi^{Ag} - \phi^{dis} = \frac{\mu_{Ag^{+}}^{0,dis} + \mu_{e^{-}}^{0,Ag} - \mu_{Ag}^{0}}{F} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^{+}}^{dis}$$

Los electrodos de segunda especie están formados por un metal inmerso en una disolución saturada de una de sus sales.

**Ej.:** Ag(s) | AgCl(s) | NaCl (ac., 0.1M)



$$\mathbf{Ag^{+} (ac.) + e^{-} (Ag)} \leftrightarrow \mathbf{Ag}$$

$$\widetilde{\mu}_{Ag^{+}}^{dis} + \widetilde{\mu}_{e^{-}}^{Ag} = \widetilde{\mu}_{Ag}$$

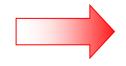
$$\mathbf{Ag^{+} (ac.) + Cl^{-} (ac.)} \leftrightarrow \mathbf{AgCl}$$

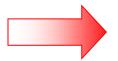
$$\widetilde{\mu}_{Ag^{+}}^{dis} + \widetilde{\mu}_{Cl^{-}}^{dis} = \widetilde{\mu}_{AgCl}$$

Un segundo equilibrio (solubilidad ó complejación) se acopla al de intercambio de carga

$$\mu_{Ag^{+}}^{0,dis} + RT \ln a_{Ag^{+}}^{dis} + F \phi^{dis} + \mu_{e^{-}}^{0,Ag} - F \phi^{Ag} = \mu_{Ag}^{0}$$

$$\mu_{Ag^{+}}^{0,dis} + RT \ln a_{Ag^{+}}^{dis} + F \phi^{dis} + \mu_{Cl^{-}}^{0,dis} + RT \ln a_{Cl^{-}}^{dis} - F \phi^{dis} = \mu_{AgCl}^{0}$$

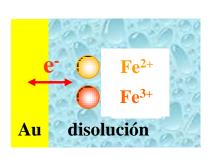




$$\phi^{Ag} - \phi^{dis} = \frac{\mu_{AgCl}^{0} + \mu_{e^{-}}^{0,Ag} - \mu_{Ag}^{0} - \mu_{Cl^{-}}^{0,dis}}{F} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^{-}}^{dis}$$

Los electrodos redox están formados por un metal inerte inmerso en una disolución que contiene las formas oxidada y reducida de un par redox.

Ej.: Au(s) | FeCl<sub>3</sub> (ac., 0.01M), FeCl<sub>2</sub> (ac., 0.01M), HCl (ac., 0.1M)



$$Fe^{3+}$$
 (ac.) +  $e^{-}$  (Au)  $\leftrightarrow$   $Fe^{2+}$  (ac.)

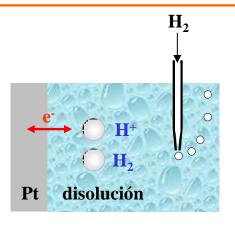
$$\mu_{Fe^{3+}}^{0,dis} + RT \ln a_{Fe^{3+}}^{dis} + 3F\phi^{dis} + \mu_{e^{-}}^{0,Au} - F\phi^{Au} = \mu_{Fe^{2+}}^{0,dis} + RT \ln a_{Fe^{2+}}^{dis} + 2F\phi^{dis}$$



$$\phi^{Au} - \phi^{dis} = \frac{\mu_{Fe^{3+}}^{0,dis} + \mu_{e^{-}}^{0,Au} - \mu_{Fe^{2+}}^{0,dis}}{F} + \frac{RT}{F} ln \frac{a_{Fe^{3+}}^{dis}}{a_{Fe^{2+}}^{dis}}$$

El electrodo de hidrógeno es un electrodo redox, en el que la forma reducida en disolución es un gas.

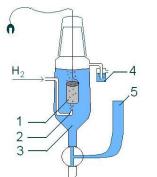
Ej.: Pt(s) | H<sub>2</sub> (g, 1atm), HClO<sub>4</sub> (ac., 1M)



$$H^+$$
 (ac.) +  $e^-$  (Pt)  $\leftrightarrow \frac{1}{2} H_2$  (gas)

$${{\mu_{H^{^+}}^{dis}} + {\mu_{e^-}^{Pt}} = } \frac{1}{2}\,{{\mu_{H_2}^{gas}}}$$

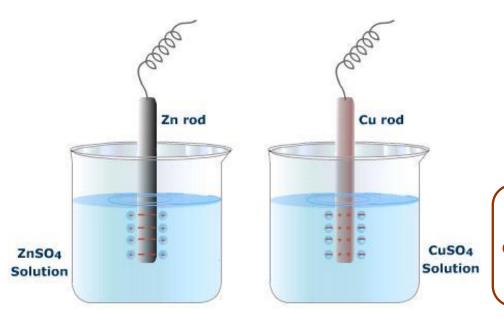
$$\mu_{H^{+}}^{0,dis} + RT \ln a_{H^{+}}^{dis} + F \phi^{dis} + \mu_{e^{-}}^{0,Pt} - F \phi^{Pt} = \frac{1}{2} (\mu_{H_{2}}^{0,gas} + RT \ln \frac{p_{H_{2}}}{p_{H_{2}}^{0}})$$



$$\phi^{Pt} - \phi^{dis} = \frac{2\mu_{H^{+}}^{0,dis} + 2\mu_{e^{-}}^{0,Pt} - \mu_{H_{2}}^{0,gas}}{2F} + \frac{RT}{2F} ln \frac{\left(a_{H^{+}}^{dis}\right)^{2}}{p_{H_{2}}^{0}}$$

Se puede demostrar que, cuando el proceso de intercambio de carga se escribe en forma de reducción, la expresión general de la d. d. p. metal/disolución es:

Forma Oxidada +  $n e^-(metal) \rightleftharpoons Forma Reducida$ 



$$\phi^{metal} - \phi^{dis} = -\frac{\sum_{i} v_{i} \mu_{i}}{nF} = -\frac{\Delta G_{reducción}}{nF}$$

Obsérvese que  $\Delta G_{reducción}$  incluye sólo la componente química (no la electrostática) de la energía libre

**Ejemplo:** 

 $Cu^{izda}(s) \mid Zn(s) \mid ZnCl_2 (ac.) \mid AgCl (s) \mid Ag (s) \mid Cu^{dcha}(s)$ 

$$E = \phi^{Cu,dcha} - \phi^{Cu,izda} = (\phi^{Cu,dcha} - \phi^{Ag}) + (\phi^{Ag} - \phi^{dis}) + (\phi^{dis} - \phi^{Zn}) + (\phi^{Zn} - \phi^{Cu,izda})$$

$$\phi^{Cu,dcha} - \phi^{Ag} = \frac{\mu_{e^{-}}^{0,Cu} - \mu_{e^{-}}^{0,Ag}}{F}$$

$$\phi^{Cu,dcha} - \phi^{Ag} = \frac{\mu_{e^{-}}^{0,Cu} - \mu_{e^{-}}^{0,Ag}}{F} \qquad \phi^{Ag} - \phi^{dis} = \frac{\mu_{AgCl}^{0} + \mu_{e^{-}}^{0,Ag} - \mu_{Ag}^{0} - \mu_{Cl^{-}}^{dis}}{F}$$

$$\phi^{dis} - \phi^{Zn} = \frac{\mu_{Zn}^{0} - \mu_{Zn^{++}}^{dis} - 2\mu_{e^{-}}^{0,Zn}}{2F} \qquad \phi^{Zn} - \phi^{Cu,izda} = \frac{\mu_{e^{-}}^{0,Zn} - \mu_{e^{-}}^{0,Cu}}{F}$$

$$\phi^{Zn} - \phi^{Cu,izda} = \frac{\mu_{e^{-}}^{0,Zn} - \mu_{e^{-}}^{0,Cu}}{F}$$

$$E = \frac{-(\mu_{Zn^{++}}^{dis} + 2\mu_{Ag}^{0} + 2\mu_{Cl^{-}}^{dis} - \mu_{Zn}^{0} - 2\mu_{AgCl}^{0})}{2 F}$$

Para relacionar la f.e.m. de la pila con la composición de la disolución agrupamos los términos de dos en dos, una interfase metal/metal y una interfase metal/disolución.

$$\phi^{Cu,dcha} - \phi^{dis} = -\frac{\mu_{e^-}^{0,Mdcha} - \mu_{e^-}^{0,Cu}}{F} - \frac{\left(\sum_{i \neq e^-} v_i \mu_i\right)_{dcha,reducción}}{nF} + \frac{\mu_{e^-}^{0,Mdcha}}{F}$$

$$\phi^{Cu,izda} - \phi^{dis} = -\frac{\mu_{e^-}^{0,Mizda} - \mu_{e^-}^{0,Cu}}{F} - \frac{\left(\sum_{i \neq e^-} v_i \mu_i\right)_{izda,reducción}}{nF} + \frac{\mu_{e^-}^{0,Mizda}}{F}$$

Podemos combinar las d.d.p.  $\phi^{Cu}$ -  $\phi^{dis}$  de dos maneras para obtener los dos posibles valores de la f.e.m.

$$E_{1} = \left(\phi^{Cu,dcha} - \phi^{Cu,izda}\right) = -\frac{\left(\sum_{i \neq e^{-}} v_{i} \mu_{i}\right)_{dcha,reducción}}{nF} + \frac{\left(\sum_{i \neq e^{-}} v_{i} \mu_{i}\right)_{izda,reducción}}{nF} = -\frac{\Delta G_{dcha-izda}}{nF}$$

$$E_{2} = \left(\phi^{Cu,izda} - \phi^{Cu,dcha}\right) = -\frac{\left(\sum_{i \neq e^{-}} v_{i} \mu_{i}\right)_{izda,reducción}}{nF} + \frac{\left(\sum_{i \neq e^{-}} v_{i} \mu_{i}\right)_{dcha,reducción}}{nF} = -\frac{\Delta G_{izda-dcha}}{nF}$$

 $\Delta G_{dcha-izda}$  y  $\Delta G_{izda-dcha}$  corresponden a la reacción de la pila, escrita en uno u otro sentido

#### La ecuación de Nernst

**Ejemplo:** 

 $Cu^{izda}(s) \mid Zn(s) \mid ZnCl_2$  (ac.)  $\mid AgCl$  (s)  $\mid Ag$  (s)  $\mid Cu^{dcha}(s)$ 

$$E_{dcha-izda} = \frac{-(\mu_{Zn^{++}}^{dis} + 2\mu_{Ag}^{0} + 2\mu_{Cl^{-}}^{dis} - \mu_{Zn}^{0} - 2\mu_{AgCl}^{0})}{2 F}$$

Extrayendo la dependencia con la composición de las fases:

$$E_{dcha-izda} = \frac{-(\mu_{Zn^{++}}^{0,dis} + 2\mu_{Ag}^{0} + 2\mu_{Cl^{-}}^{0,dis} - \mu_{Zn}^{0} - 2\mu_{AgCl}^{0})}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{++}}^{dis} \left(a_{Cl^{-}}^{dis}\right)^{2}$$

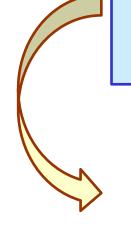
#### La ecuación de Nernst

Para poder analizar la f.e.m. de una pila es conveniente separar las contribuciones que dependen de la composición de los electrodos y de la disolución.

#### Para la medida:

$$E_{dcha-izda} = \frac{-1}{nF} \left( \left( \sum_{i \neq e^{-}} v_{i} \left( \mu_{i}^{0} + RT \ln a_{i} \right) \right)_{dcha, reducción} - \left( \sum_{i \neq e^{-}} v_{i} \left( \mu_{i}^{0} + RT \ln a_{i} \right) \right)_{izda, reducción} \right)_{izda}$$





$$E_{dcha-izda} = E_{dcha-izda}^{0} + \frac{RT}{nF} ln \frac{\prod_{\substack{a|v_i|\\ ox,dcha}} \cdot \prod_{\substack{a|v_i|\\ red,dcha}} \cdot \prod_{\substack{a|v_i|\\ red,dcha}} \cdot \prod_{\substack{a|v_i|\\ ox,izda}} \Delta G_{dcha}^{0}$$

$$E_{dcha-izda}^{0} = \frac{-1}{nF} \left( \left( \sum_{i \neq e^{-}} v_{i} \mu_{i}^{0} \right)_{dcha} - \left( \sum_{i \neq e^{-}} v_{i} \mu_{i}^{0} \right)_{izda} \right) = -\frac{\Delta G_{dcha-izda}^{0}}{nF}$$