

Equilibrio electroquímico



Sistemas electroquímicos

Tipos de electrodos

La célula galvánica

La ecuación de Nernst

Escala de potenciales estándar

Cartagena99

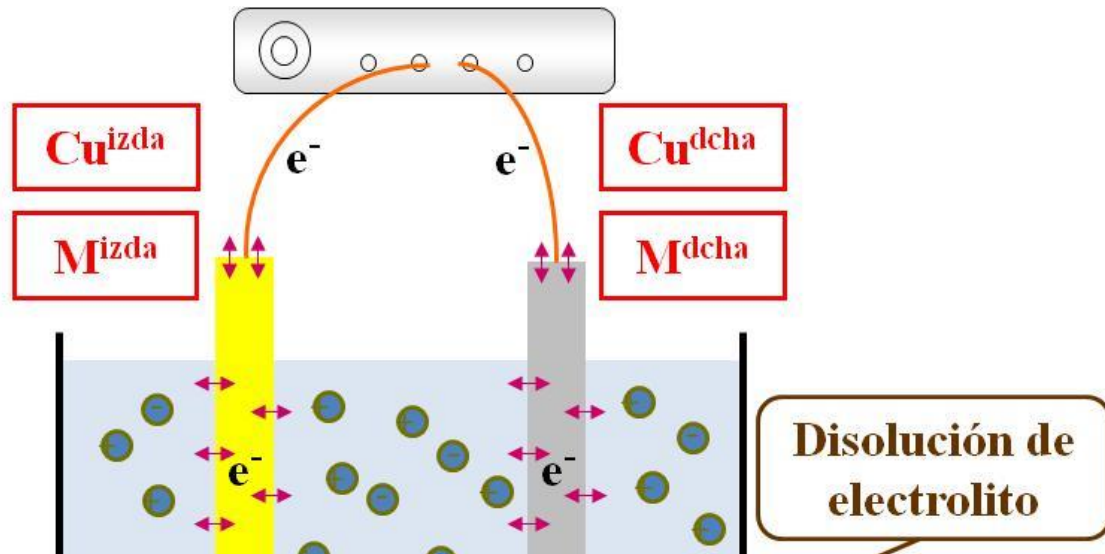
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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:



Cartagena99

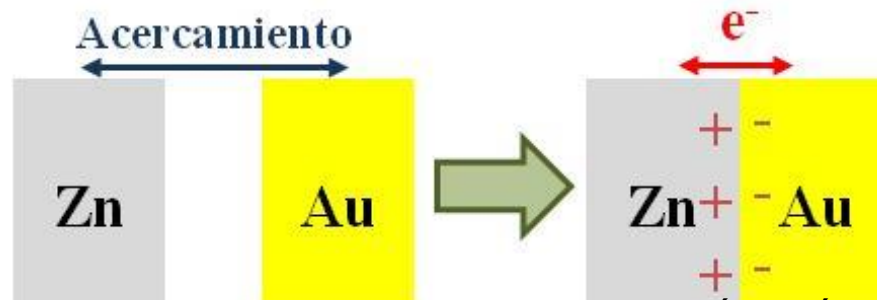
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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.



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Hay una carga por el sistema, en equilibrio: $I \equiv 0$

Sistemas electroquímicos

Las fases conductoras y en equilibrio tienen un único valor del potencial eléctrico, llamado **potencial interno** ϕ^α

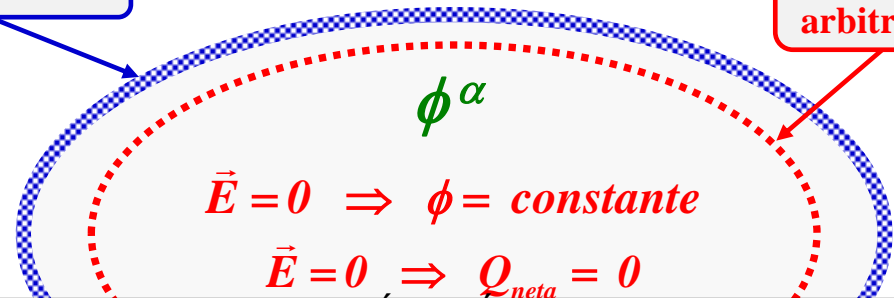
Los portadores de carga se reorganizan para anular el campo eléctrico en el interior de la fase

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \phi$$

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

Superficie real

A arbitraria



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Equilibrio electroquímico

Sistemas electroquímicos



Tipos de electrodos

La célula galvánica

La ecuación de Nernst

Escala de potenciales estándar

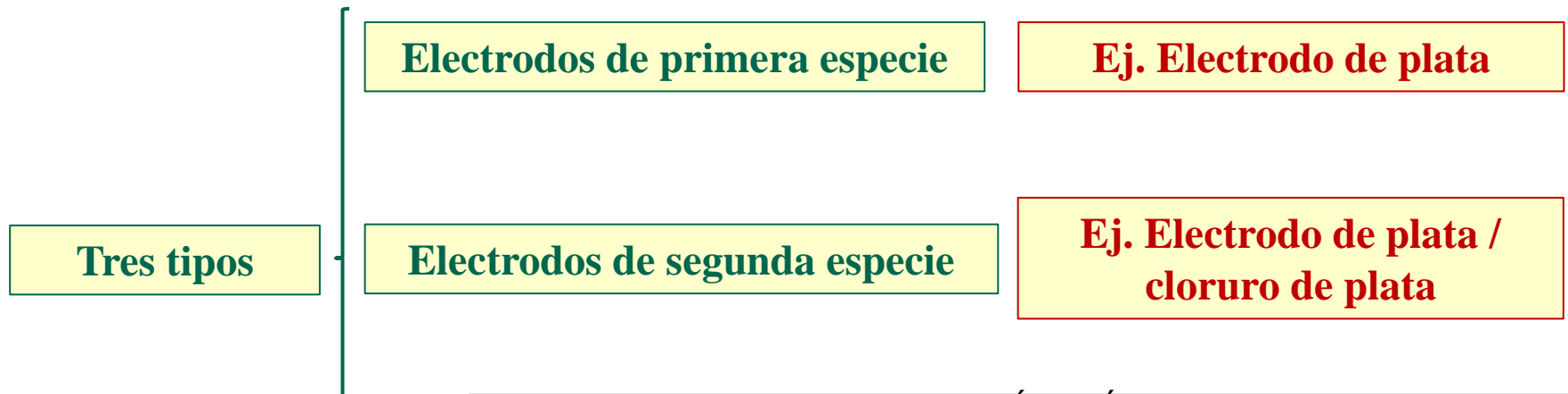
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Tipos de electrodos

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.



Cartagena99

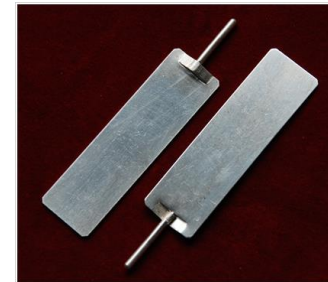
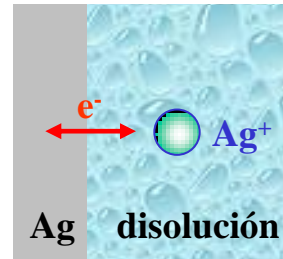
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Tipos de electrodos

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

Ejemplo: $\text{Ag(s)} \mid \text{AgNO}_3 \text{ (ac., 0.1M)}$



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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

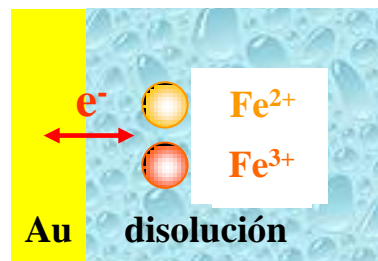
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



Tipos de electrodos

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.: $\text{Au(s)} \mid \text{FeCl}_3 \text{ (ac., 0.01M)}, \text{FeCl}_2 \text{ (ac., 0.01M)}, \text{HCl (ac., 0.1M)}$



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

H_2

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

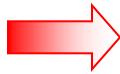
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

Equilibrio electroquímico

Sistemas electroquímicos

Tipos de electrodos



La célula galvánica

La ecuación de Nernst

Escala de potenciales estándar

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

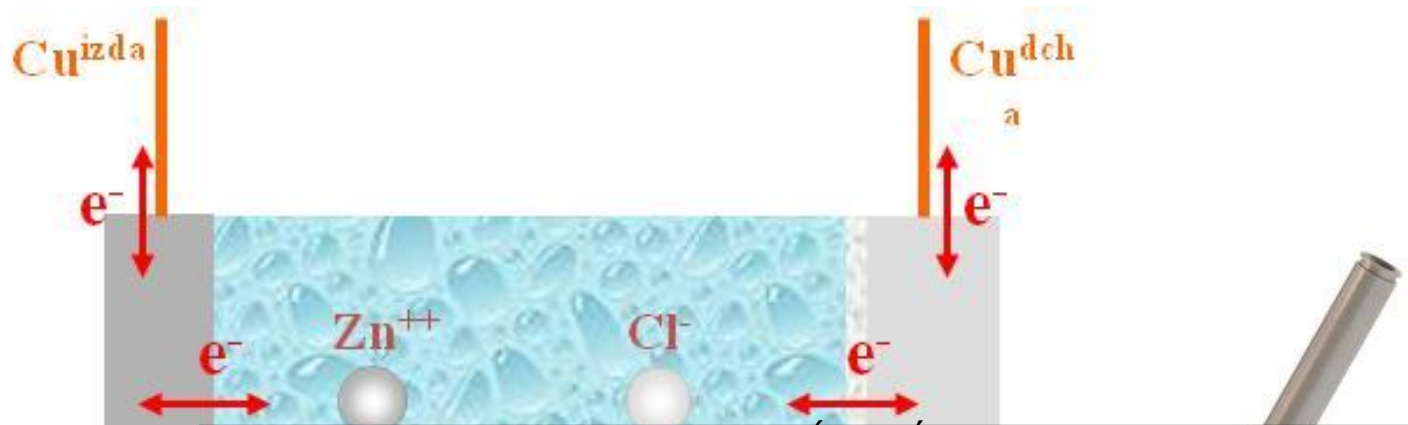
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

La célula galvánica

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.**

Ejemplo:



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

AgCl

La célula 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

Cartagena99

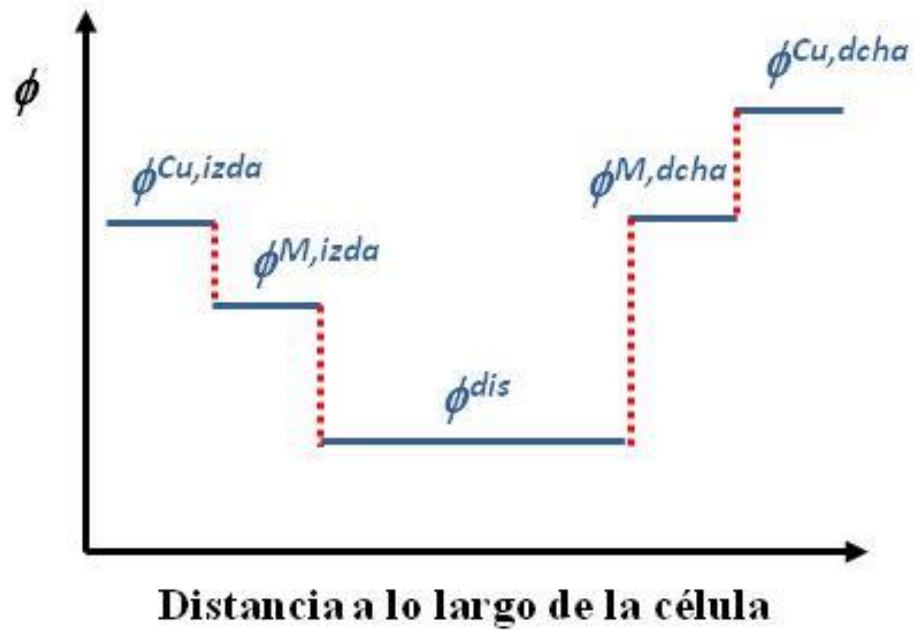


CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

La célula galvánica

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).



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

$$E_2 = -E_1 = (\phi_{Cu,izda} - \phi_{M,izda}) + (\phi_{M,izda} - \phi_{dis}) + (\phi_{dis} - \phi_{M,dcha}) + (\phi_{M,dcha} - \phi_{Cu,dcha})$$

www.cartagena99.com no se hace responsable de la información contenida en el presente documento en virtud al Artículo 17.1 de la Ley de Servicios de la Sociedad de la Información y de Comercio Electrónico, de 11 de julio de 2002. Si la información contenida en el documento es ilícita o lesiona bienes o derechos de un tercero háganoslo saber y será retirada.

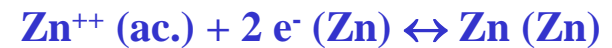
La célula galvánica

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

Interfase: Ag / disolución



Interfase: Zn / disolución



Interfase: Zn / Cu (izda.)



Interfase: Ag / Cu (dcha.)



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

equivalentes, ya que el potencial eléctrico será generalmente diferente.

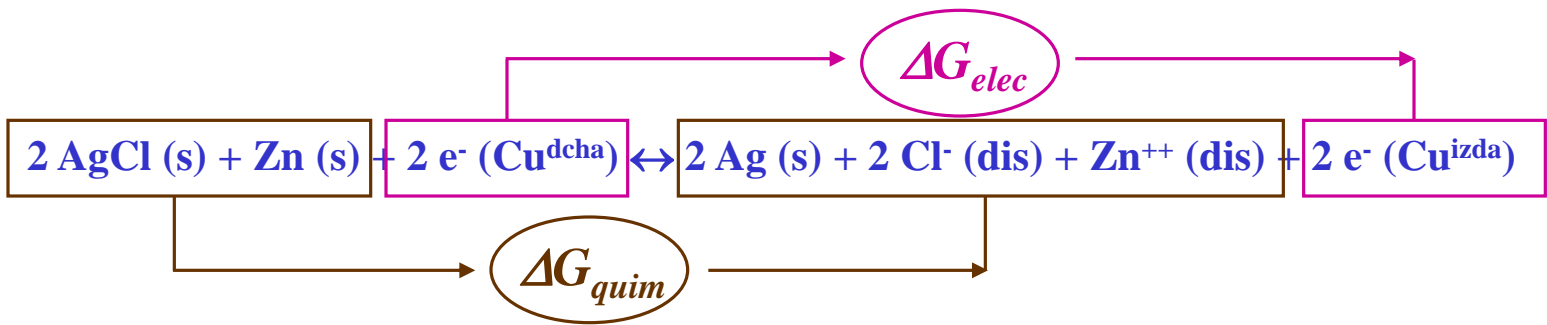
La célula galvánica

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



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

Se distinguen dos contribuciones a ΔG_{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).



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

$\Delta G_{elec} = -z\mu_{e^-} - (-z\mu_{e^-}) = zF(\phi - \psi) = zFE$

www.cartagena99.com no se hace responsable de la información contenida en el presente documento en virtud al Artículo 17.1 de la Ley de Servicios de la Sociedad de la Información y de Comercio Electrónico, de 11 de julio de 2002. Si la información contenida en el documento es ilícita o lesiona bienes o derechos de un tercero háganoslo saber y será retirada.

La célula galvánica

Ejemplo:



Cómo obtener la reacción de la pila.

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



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



Cartagena99

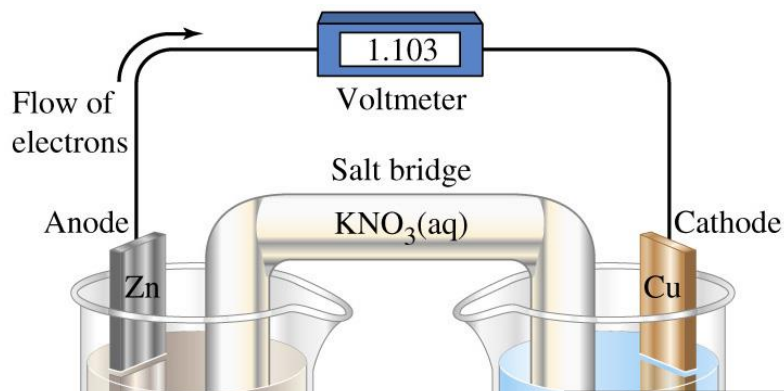
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

La célula galvánica

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 **punto salino**.

El puente salino contiene una disolución concentrada de un electrolito con igual movilidad del catión y del anión, una combinación de: K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- .



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

Si no se produce una mezcla apreciable de

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

1.00 M $Zn(NO_3)_2(aq)$

1.00 M $Cu(NO_3)_2(aq)$

Equilibrio electroquímico

Sistemas electroquímicos

Tipos de electrodos

La célula galvánica



La ecuación de Nernst

Escala de potenciales estándar

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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.**

$$E_{dcha-izda} = E_{dcha-izda}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{ox,dcha}^{|v_i|} \cdot \prod a_{red,izda}^{|v_i|}}{\prod a_{red,dcha}^{|v_i|} \cdot \prod a_{ox,izda}^{|v_i|}} = E_{dcha-izda}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{(Q_{quim})_{dcha-izda}}$$

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

Ejemplo:



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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:

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

$$-\frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{++}}^{dis} (a_{Cl^-}^{dis})^2$$

No depende de las concentraciones, pero sí de P , T , escala de concentración, naturaleza de las fases y disolvente:

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

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

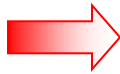
Equilibrio electroquímico

Sistemas electroquímicos

Tipos de electrodos

La célula galvánica

La ecuación de Nernst



Escala de potenciales estándar

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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:



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

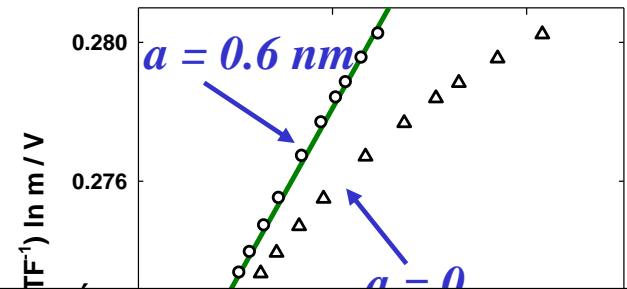
que se puede reordenar de la siguiente forma:

$$E + \frac{RT}{F} \ln m^2 = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



0.00 0.01 0.02

$$A_{\text{DH}} m^{1/2} / (1 + B_{\text{DH}} a m^{1/2})$$

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: $\text{Cu}^{\text{izda}}(\text{s}) | \text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ bar}) | \text{H}^+(\text{ac})$ y el electrodo de la derecha incluye la semireacción de interés.

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

Ejemplo:

El valor tabulado de E^0 corresponde al E^0 de la pila:

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

Escala de potenciales estándar

Electrode reaction	E°, V	Electrode reaction	E°, V	Reductor	Oxidante
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.01	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40	↑	↓
$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.98	$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$	-0.34		
$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2.92	$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.34		
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.92	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.27		
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.92	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23		
$\text{Sr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2.89	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14		
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13		
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71	$\text{D}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{D}_2$	-0.003		
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.38	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	0.000		
$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.75	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34		
$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.70	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0.40		
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.52		
$\text{V}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{V}$	-1.5	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.80		
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.05	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.80		
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76	$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.83		
$\text{Ga}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.52	$\text{Ir}^{2+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ir}$	1.00		
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23		

Algunas entradas ilustrativas de la tabla de potenciales estándar

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Equilibrio electroquímico

Sistemas electroquímicos

Tipos de electrodos

La célula galvánica

La ecuación de Nernst

Escala de potenciales estándar

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Aplicaciones de las células galvánicas

Cálculo de ΔG , ΔH , ΔS , ΔV y ΔC_P de reacciones químicas

$$\Delta G_{quim} = -n_e F E$$

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

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

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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:



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



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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Aplicaciones de las células galvánicas

Determinación de coeficientes de actividad

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



$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{m^2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{\gamma_{\pm}^2}$$

medida

conocido

?

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Equilibrio electroquímico

Sistemas electroquímicos

Tipos de electrodos

La célula galvánica

La ecuación de Nernst

Escala de potenciales estándar

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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**.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$$

Potencial electroquímico

Potencial químico

Contribución electrostática

$\alpha \left(\partial G^\alpha \right)$

Entropía de mezcla

Interacción con

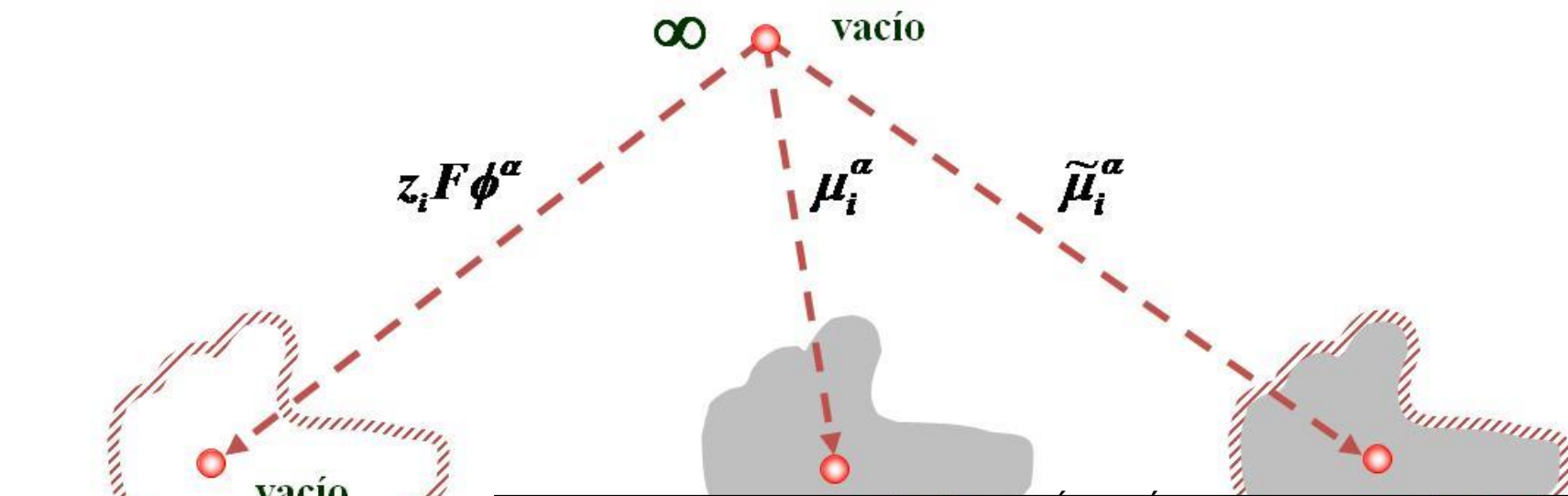
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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.



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

cargas y dipolos superficiales

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.

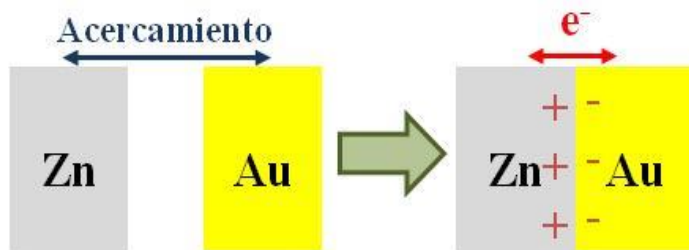
La especie i se mueve de una fase α a otra β hasta que:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Una reacción electroquímica transcurre hasta que:

$$\sum_{\text{react} + \text{prod}} \nu_i \mu_i = 0$$

Ejemplo:



$$\mu_e^{0,Zn} - F\phi^{Zn} = \mu_e^{0,Au} - F\phi^{Au}$$

$$\phi^{Zn} - \phi^{Au} = \frac{\mu_e^{0,Zn} - \mu_e^{0,Au}}{F}$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

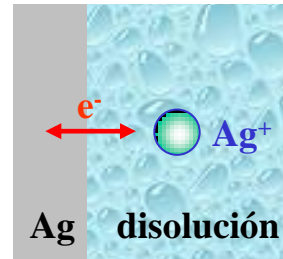
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

Tipos de electrodos

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

Ejemplo: $\text{Ag(s)} \mid \text{AgNO}_3 \text{ (ac., 0.1M)}$



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

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

Desarrollo de los potenciales electroquímicos:

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

Cartagena99

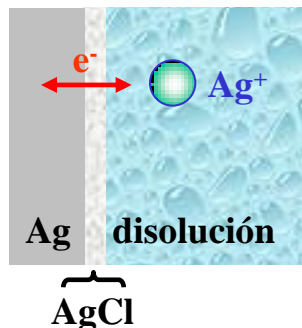
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Tipos de electrodos

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

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



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

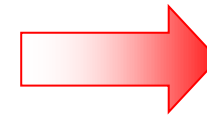


$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{dis}} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\text{dis}} = \tilde{\mu}_{\text{AgCl}}$$

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

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

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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

F

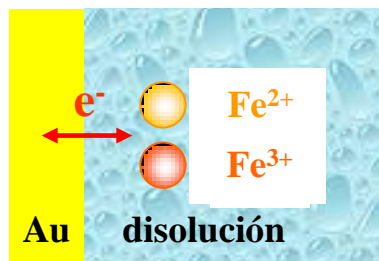
F

Cl

Tipos de electrodos

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.: $\text{Au(s)} \mid \text{FeCl}_3 \text{ (ac., 0.01M), FeCl}_2 \text{ (ac., 0.01M), HCl (ac., 0.1M)}$



$$\bar{\mu}_{\text{Fe}^{3+}}^{dis} + \bar{\mu}_{e^-}^{Au} = \bar{\mu}_{\text{Fe}^{2+}}^{dis}$$

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



Cartagena99

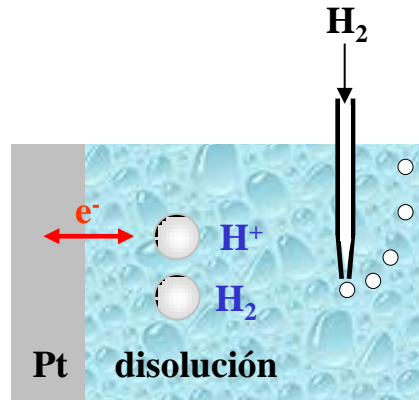
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Tipos de electrodos

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

Ej.: Pt(s) | H₂ (g, 1atm),
HClO₄ (ac., 1M)



$$\bar{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{dis}} + \bar{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{Pt}} = \frac{1}{2} \bar{\mu}_{\text{H}_2}^{\text{gas}}$$

$$\mu_{\text{H}^+}^{0,\text{dis}} + RT \ln a_{\text{H}^+}^{\text{dis}} + F \phi^{\text{dis}} + \mu_{\text{e}^-}^{0,\text{Pt}} - F \phi^{\text{Pt}} = \frac{1}{2} \left(\mu_{\text{H}_2}^{0,\text{gas}} + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^0} \right)$$

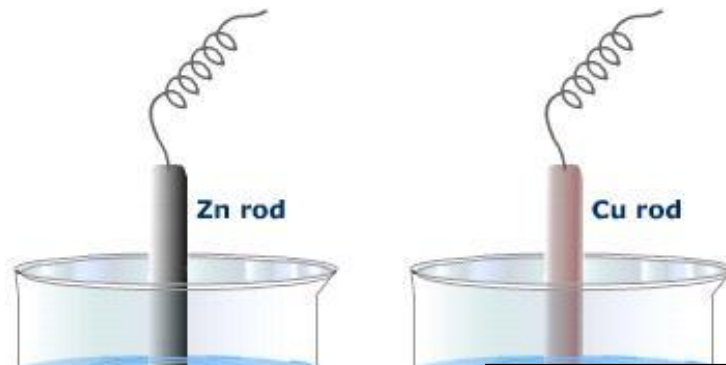


CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Tipos de electrodos

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:



$$\phi^{metal} - \phi^{dis} = -\frac{\sum_i \nu_i \mu_i}{nF} = -\frac{\Delta G_{reducción}}{nF}$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

La célula galvánica

Ejemplo:



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

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

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

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

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Z T

La célula galvánica

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.

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

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

La célula galvánica

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

$$E_1 = \left(\phi^{Cu,dcha} - \phi^{Cu,izda} \right) = - \frac{\left(\sum_{i \neq e^-} \nu_i \mu_i \right)_{dcha, reducción}}{nF} + \frac{\left(\sum_{i \neq e^-} \nu_i \mu_i \right)_{izda, reducción}}{nF} = - \frac{\Delta G_{dcha-izda}}{nF}$$

$$E_2 = \left(\phi^{Cu,izda} - \phi^{Cu,dcha} \right) = - \frac{\left(\sum_{i \neq e^-} \nu_i \mu_i \right)_{izda, reducción}}{nF} + \frac{\left(\sum_{i \neq e^-} \nu_i \mu_i \right)_{dcha, reducción}}{nF} = - \frac{\Delta G_{izda-dcha}}{nF}$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

La ecuación de Nernst

Ejemplo:



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

Extrayendo la dependencia con la composición de las fases:

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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:

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

$$E_{dcha-izda} = \frac{-1}{nF} \left(\left(\sum_{i \neq e^-} \nu_i \mu_i^0 \right)_{dcha} - \left(\sum_{i \neq e^-} \nu_i \mu_i^0 \right)_{izda} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{ox, dcha}^{|\nu_i|} \cdot \prod a_{red, izda}^{|\nu_i|}}{\prod a_{red, dcha}^{|\nu_i|} \cdot \prod a_{ox, izda}^{|\nu_i|}}$$

$$E_{dcha-izda} = E^0_{dcha-izda} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{ox, dcha}^{|\nu_i|} \cdot \prod a_{red, izda}^{|\nu_i|}}{\prod a_{red, dcha}^{|\nu_i|} \cdot \prod a_{ox, izda}^{|\nu_i|}}$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99