

Elementos de Electroquímica

María Luisa Cerón

Andrés Soto – Bubert

Julio 2004

Indice.

<u>Materia</u>	<u>Página</u>
I. Leyes de Faraday	4
I.1 Primera ley de Faraday.	4
I.2 Segunda ley de Faraday	5
I.3 Tercera ley de Faraday	6
II. Algunas consideraciones termodinámicas.	9
III. Medición de potenciales de interfase. Electrodo de referencia.	15
III.1 Potenciales de interfase.	15
III.2 Electrodo de hidrógeno.	16
III.3 Construcción de escala de potenciales a partir de potencial de hidrógeno cero o estándar.	16
III.4 Un ejemplo de cómo se mide.	17
IV. Ecuación de Nernst.	20
IV.1 Aplicaciones de la ecuación de Nernst.	21
V. Predicción del sentido en que ocurre la reacción redox.	23
VI. Notación de celdas.	25
VII. Definiciones de interés.	26
VII.1 Ánodo y cátodo.	26
VII.2 FEM.	26
VII.3 Puente salino.	26
VIII. Clasificación general de celdas electroquímicas.	27
VIII.1 Tipos de celdas.	27
VIII.2 La pila de Daniell.	29
VIII.3 Pila voltaica.	31
VIII.4 Baterías modernas	32
VIII.5 Pilas alcalinas.	33
IX. Clases de electrodos.	34
IX.1 Electrodo de gas – ión.	34

IX.2	Electrodo ión metálico – metal.	34
IX.3	Electrodo metal –sal insoluble – anión.	35
IX.4	Electrodo de plata – cloruro de plata.	35
IX.5	Electrodo de calomel.	35
IX.6	Electrodo de amalgama.	36
IX.7	Electrodos redox.	36
IX.8	Electrodos de no metal – no gaseosos	36
X.	Aplicaciones de las medidas de FEM.	37
X.1	Determinación de cantidades termodinámicas.	37
X.2	Determinación de constantes de equilibrio.	37
X.3	Determinación de coeficientes de actividad.	37
X.4	Determinación de pH.	38
XI.	Algunos fenómenos asociados.	38
XI.1	Electrólisis.	38
XI.2	Galvanización.	39
XI.3	Electro refinación de cobre.	40
XI.4	Corrosión.	40
XI.5	Bioelectricidad.	40
XII.	Algunos problemas.	40
XIII.	Referencias.	43

I. Leyes de Faraday.

I.1 Primera ley de Faraday.

La masa de un elemento depositada en una célula electrolítica es independiente de la composición química del electrolito, con la condición de que funcione siempre con la misma valencia.

Si se conectan en serie varias celdas conteniendo soluciones de sales de diferentes metales como por ejemplo CuSO_4 y AgNO_3 se puede comprobar que las cantidades depositadas son químicamente equivalentes, lo cual significa que están en la misma relación de los equivalente químicos, o sea, el cociente entre el peso atómico y la valencia del metal.

Para el caso anterior se tiene:

Pesos atómicos:

$$\begin{aligned} \text{Cu} : 63,57 & \left[\frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right] \\ \text{Ag} : 107,88 & \left[\frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right] \end{aligned}$$

valencias:

$$\begin{aligned} \text{Cu} : +2 \\ \text{Ag} : +1 \end{aligned}$$

Si se denota por “ M_1 ” al equivalente químico del Cu y “ M_2 ” al de la plata, se cumple:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{63,57/2}{107,88/1} = 0,2947$$

relación que se cumple siempre y cuando no existan fenómenos secundarios como dilución de las especies depositadas reacciones químicas posteriores.

Si se depositan elementos distintos en los electrodos de la misma célula se verifica algo similar lo cual puede enunciarse mediante la segunda ley de Faraday.

1.2 Segunda Ley de Faraday.

Las masa de diversos elementos depositados en un mismo circuito son proporcionales a sus pesos atómicos e inversamente proporcional a la valencia. Así se tiene:

Se deduce luego que las cantidades depositadas son proporcionales a los equivalentes químicos de modo que se cumple:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{P.A_1/v_1}{P.A_2/v_2}$$

donde “P.A.” es el peso atómico, “M” es el equivalente químico y “v” es la valencia.

1.3 Tercera ley de Faraday.

La masa de un elemento depositado en una celda electroquímica, depende de la cantidad total de electricidad que circule por ella y es proporcional a ésta.

Se tiene:

$$M = E \cdot q$$

donde E es una constante para cada elemento conocida como equivalente electroquímico y representa la masa del elemento depositada por unidad de electricidad y “q” es la cantidad de electricidad.

Si la corriente es de intensidad constante se tiene:

$$q = i \cdot t$$

$$M = E \cdot i \cdot t$$

donde “q” se mide en coulombs, “t” es el tiempo en segundos e “i” se mide en amperes (C/s).

Se cumple además:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{E_1 \cdot q}{E_2 \cdot q} = \frac{E_1}{E_2}$$

De este modo los equivalentes químicos son proporcionales a los equivalentes electroquímicos.

luego:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{P.A_1 / v_1}{P.A_2 / v_2}$$

finalmente:

$$\frac{E}{P.A / v} = cte.$$

Se denomina por peso equivalente a una cantidad del elemento químico que cumple con la condición de que el peso expresado en gramos sea igual a su equivalente químico. Por lo tanto, la cantidad de electricidad necesaria para depositar un peso equivalente de un elemento es:

$$M = E \cdot q$$

$$q = \frac{M}{E}$$

$$M = \frac{P.A}{v} (gr)$$

$$q = \frac{P.A / v}{E} = F$$

donde F es la conocida constante de Faraday.

luego:

$$E = \frac{1}{F} \frac{P.A}{v}$$

$$M = \frac{1}{F} \frac{P.A}{v} q$$

1.4 Algunas consideraciones de diseño de celdas.

1.4.1. Cálculo de la intensidad en un baño.

Sea “D” la densidad ampérica, o intensidad específica o sea amperes por unidad de área.

Dc y Da serán las intensidades específicas catódica y anódica respectivamente.

Si “s” es la superficie a recubrir, la intensidad queda dada por:

$$i = s \cdot Dc$$

1.4.2. Cálculo del metal depositado.

Sea “C” el peso del metal depositado, “c” la cantidad de metal fijado por un Amper en una hora y “t” el tiempo de recubrimiento de una pieza (pensar en galvanizado por ejemplo).

Se tiene:

$$C = c \cdot i \cdot t$$

lo cual vale si los electrolitos usados pertenecen a soluciones son puras. Por tanto debe corregirse por un rendimiento η de no ser así:

$$C = \eta \cdot c \cdot i \cdot t$$

1.4.3. determinación del espesor.

Sea “e” el espesor, “s” la superficie total a recubrir y “ ρ ” la densidad del metal con que se recubre. Si se supone que el recubrimiento es homogéneo y no quedan poros o impurezas adheridas al depósito se cumple:

$$e = \frac{C}{s \cdot \rho}$$

II. Algunas consideraciones termodinámicas

De la termodinámica es posible predecir si una reacción dada puede ocurrir o no, bajo un criterio de espontaneidad descrito en la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

donde:

ΔG = Energía libre de Gibbs

ΔH = Variación de Entalpía

ΔS = Variación de Entropía

T = Temperatura

Debemos recordar que por convención se acepta que ΔH positivo se refiere a reacciones endergónicas (absorben energía) y el negativo al caso exergónico (liberación de energía). Respecto al signo de ΔG , es sabido que si este es positivo, la reacción no es espontánea y en caso contrario si lo será. Para el caso en que es cero es la situación de equilibrio. Notar que ambos términos están presentes en la ec(1).

Por otro lado las reacciones que involucran electrones conocidas como reacciones redox, el trabajo eléctrico producido, W_{el} es menor o igual que la disminución en la energía libre de Gibbs de la reacción.

$$W_{el} \leq -\Delta G \quad (2)$$

el trabajo que realiza el sistema se conoce como:

$$W_{el} = \Delta E \cdot e \quad (3)$$

donde

ΔE = fem (fuerza electromotriz) de la celda

e = Carga del electrón

Entonces para un mol de electrones se tiene

$$W_{el} = \Delta E \cdot N \cdot e \quad (4)$$

N = número de avogadro

En la ecuación 4 el término $N \cdot e$ corresponde a la constante de Faraday ($F = 96487$ C), luego para cada electrón transferido se tiene

$$W_{el} = nF\Delta E \quad (5)$$

donde “n” es el número de Faradios de electricidad generados por la reacción.

Finalmente sabiendo como se relaciona la energía con el trabajo obtenemos la siguiente ecuación para la energía libre en función de electrones transferido que generan un campo eléctrico:

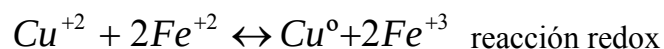
$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (6)$$

Esta relación nos indica espontaneidad, ya que con los potenciales eléctricos también se puede predecir hacia donde la reacción está ocurriendo. Ya que el signo es opuesto para el potencial ΔE , respecto a la energía libre, los criterios de espontaneidad se invierten y será espontánea la reacción si ΔE es positivo.

Para la ecuación 6 los cambios de energía libre son posibles determinarlos en forma directa en la reacción química siempre y cuando esta se realice en una celda electroquímica y para este efecto, es necesario conocer algo acerca de las reacciones redox, ya que estas son de nuestro interés para un estudio electroquímico.

Las reacciones redox (óxido – reducción o electroquímicas) son aquellas donde existen cambios en el estado de oxidación entre reactantes y productos, estos estados de oxidación se refiere a cuando se acepta que el enlace está polarizado completamente en un 100%, lo que origina especies iónicas (ej. cationes y protones).

Ej.



Esta es una típica reacción donde existe reducción y oxidación, esto lo podemos ver al analizar las semireacciones:



De los reactantes hay una especie que gana electrones entonces se reduce y por lo tanto es un agente oxidante, en cambio la especie que pierde electrones se oxida y por ello es un agente reductor.

La reducción siempre ocurre en el cátodo (Reducción catódica) y por su parte la oxidación siempre ocurre en el ánodo (Oxidación anódica), independientemente de qué se trate de una pila o de una célula electrolítica (electrólisis).

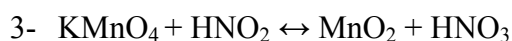
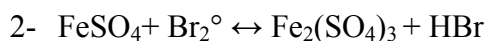
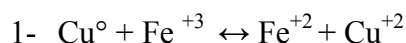
Es importante señalar que no existe oxidación sin reducción, o en otras palabras es necesario que una especie se oxide para que la otra se reduzca o viceversa.

La cantidad de electrones transferidos entre la semi reacción de oxidación y la de reducción debe ser idéntica, de lo contrario se generarían cargas lo cual no resulta lógico. Por tanto es necesario balancear las ecuaciones redox por medio de métodos llamados ion-electrón.

Los átomos que pierden electrones (cationes) quedan con carga positiva, por lo que se repelerán con el resto de los átomos que hayan sufrido la misma reacción y por su parte serán aniones aquellos que posean carga negativa.

Ejercicio 1.

Se tiene las siguientes ecuaciones redox

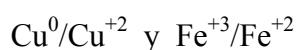


Se pide

- a) Balance de ecuaciones
- b) Identificar las especies que se oxidan y se reducen
- c) Predecir agente oxidante y reductor

Solución.

Es importante primeramente saber cuales son las especies que se reducen o se oxidan, para ello, chequeamos el estado de oxidación de los elementos tanto en los reactantes como en los productos, para la reacción 1 se tiene las siguientes especies:



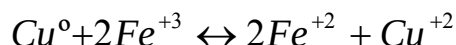
Luego establecemos las semi reacciones, balanceamos las masas y luego las cargas (el cero sobre la especie indica que se trata de un sólido):



Como la transferencia de electrones es simultánea en ambas semi reacciones es conveniente multiplicar por 2 la semi reacción de Fe, entonces nos queda



sumandos los términos, se llegan a la ecuación balanceada

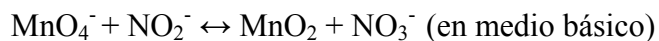


Es fácil identificar que el cobre se oxida recibiendo electrones mientras que fierro se reduce. Notar además que cobre con estado cero es una barra metálica o bien electrodo sólido, mientras que el resto de las especies participantes son iones en solución.

El ejercicio 2 queda propuesto al lector.

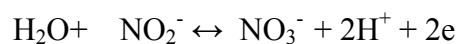
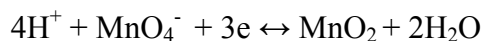
Revisemos el ejemplo 3:

La siguiente ecuación puede ser tratada por el método ion-electrón:
Se desea armar la reacción global:

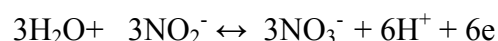
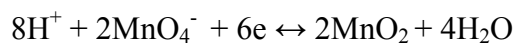
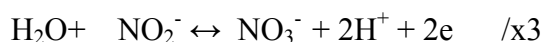
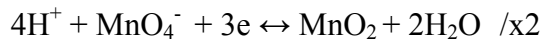


Se conocen las siguientes semi reacciones:

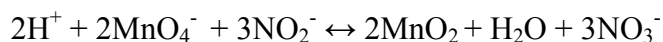
(Primeramente balanceamos como si estuviéramos en un medio ácido)



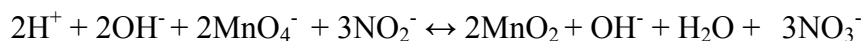
Una vez realizado el balance de masas y cargas, igualamos la cantidad de electrones transferidos:



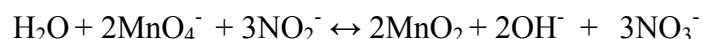
Sumamos las semireacciones



Pero nos encontramos en medio básico, por lo tanto se requiere adicionar la misma cantidad de OH^- que hay de H^+ en ambos lados de la reacción de modo de generar agua y eliminar los términos de H^+ . En el problema se entiende que H^+ corresponde a la especie hidronio, o sea H_3O^+ y por simplicidad de escritura se ha utilizado esta notación.



Finalmente se tiene



III. Medición de Potenciales de Interfase. Electrodo de Referencia.

III.1 Potenciales de Interfase.

Al introducir un electrodo en una solución homogénea, el entorno inmediato que rodea al electrodo se torna heterogéneo ya que hay efectos locales de carga. En solución muchas de las sustancias involucradas son iones y por tanto interaccionan con agua o se pueden atraer a una superficie por ejemplo, metálica. De este modo la interfase metal electrolito puede ser caracterizada por una medición de potencial. Sin embargo nacen complicaciones a la hora de hacer el montaje experimental ya que medir la interfase electrodo – seno de la solución requiere necesariamente de sumergir un segundo electrodo en dicha solución. Por tanto nace una segunda interfase de este nuevo electrodo con la solución y presentamos entonces ahora dos interacciones de interfase. Es necesario además identificar otros términos que se generan al tratar de evaluar un potencial:

$$Voltaje = Int_1 + Int_2 + Pot. contacto + C.P.$$

donde los dos primeros términos son los ya señalados y debidos a interfase electrodo-solución, el tercer término es conocido como potencial de contacto y el cuarto hace mención a la caída de potencial en la solución electrolítica.

Es posible detallar más términos, pero es alargar la discusión a un punto indeseado, tan sólo se desea mostrar con esto, que es imposible medir diferencias de potencial de interfase en forma directa sin usar una referencia.

Por tanto parece en la práctica difícil de lograr una medición satisfactoria para describir fenómenos de esta naturaleza. Una posibilidad (y es la que se usa), es tomar como parámetro diferencias de potencial. De este modo se tendría:

$$\delta Voltaje = \delta Int_1 + \delta Int_2 + \delta Pot. contacto + \delta C.P.$$

Pero el tercer término tiende a cero ya que sólo depende de la naturaleza de los metales y al evaluar la diferencia la magnitud de esta contribución no varía. Por su parte, el

último término es insignificante si el sistema posee conductividad alta. Finalmente para tener una medición de lo que buscamos (para una interfase), se debe elegir uno de los electrodos en forma muy particular, es así que este debe ser no polarizable, lo cual en la práctica se traduce que su diferencia de potencial de interfase no cambia y por tanto se tiene:

$$\delta V_{\text{taje}} = \delta Int_1$$

Lo anterior es válido ya que se asume como referencia el electrodo 2 y se asume su potencial de referencia igual a cero.

Así, es imposible medir diferencias de potencial en una interfase, pero si se puede medir cambios en la diferencia de potencial a través de una interfase.

Por tanto ahora el desafío es ubicar un electrodo no polarizable o bien que no genere interfases polarizables. La elección no es única y es posible encontrar mas de un ejemplar que satisface lo anterior como son el electrodo de hidrógeno y el de calomel.

III.2 Electrodo de hidrógeno.

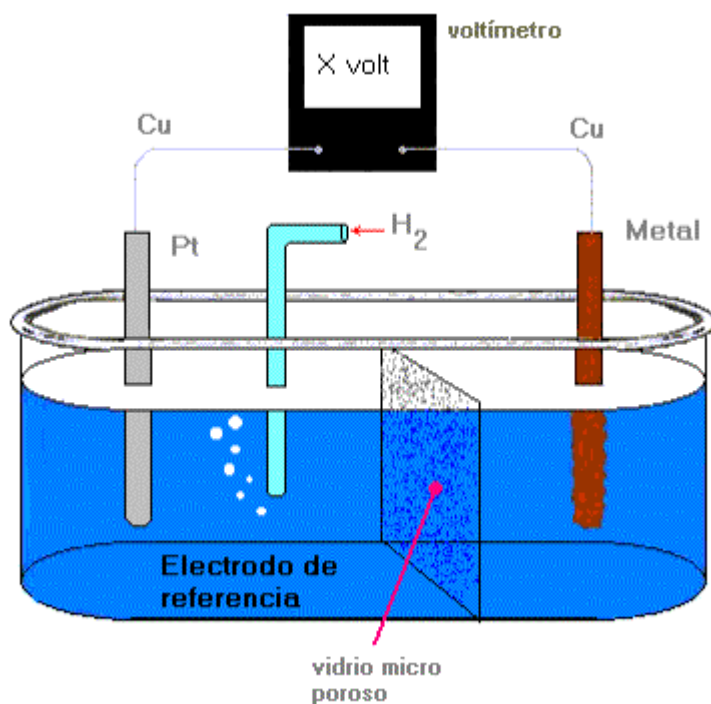
Consiste en un cable de platino sumergido en solución acuosa en la cual el ión hidrógeno posee actividad 1 y la presión parcial del gas hidrógeno molecular es 1 atm, el cual burbujea en la solución. Es conocido como electrodo estándar de hidrógeno. Su funcionamiento se basa en que cualquier cambio en el potencial de la celda no varía en absoluto la diferencia de potencial platino – solución. Por tanto es posible a partir de esto generar una tabla en la cual se tabulen valores relativos de diferencias de potencial entre esta referencia y otro electrodo cualquiera.

III.3 Construcción de escala de potenciales a partir de potencial de hidrógeno cero o estándar

Lo necesario para construir una escala de potenciales, es respetar las condiciones de operación anteriores (en cuanto a presión de 1 atmósfera, temperatura de 25°C y actividad igual a uno) y utilizar un electrodo de referencia por ejemplo el de hidrógeno. De este modo

se confronta el electrodo de hidrógeno (que hace las veces de referencia y por tanto se le asigna un valor de cero volt), con por ejemplo un metal. El montaje de la celda sería el siguiente:

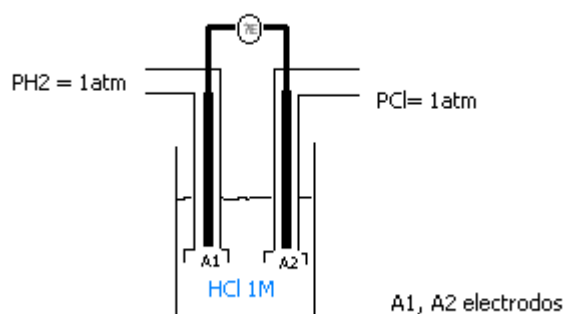
Figura 1: Electrodo de referencia de Hidrógeno.



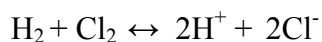
III.4 Un ejemplo de cómo se mide.

El siguiente experimento en una celda como muestra la figura 2.

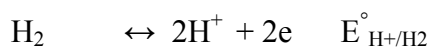
Figura 2: Celda de HCl



donde ocurre la reacción



Como en esta reacción existen pérdida y ganancia de electrones se pueden establecer las siguientes semireacciones



En la celda mostrada en la figura 1, si se conecta un voltímetro de alta impedancia se constata que existe un potencial igual a $\Delta E = 1.35 \text{ V}$, por lo tanto se puede intuir que está presente de un campo eléctrico.

Ahora si se conecta A1 con A2 y se coloca un amperímetro, se encuentra que existe una corriente de electrones que se trasfiere desde A1 $\rightarrow$ A2

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

E_2 = potencial estándar del Cl medido con respecto al hidrógeno $E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$

E_1 = potencial estándar de H_2 $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ o EHE

Reemplazando ΔE en la ec. 6 se tiene:

$$\Delta G = -nF \left(E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} \right) \quad (7)$$

Tomando como referencia el potencial de hidrógeno como cero (potencial de hidrógeno estándar), por convención, entonces la ecuación resulta

$$\Delta G^{\circ} = -2FE^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} \quad (8)$$

Donde ΔG° es la energía libre estándar del Cl_2/Cl^- a 25°C

Este procedimiento se puede generalizar para otras especies, midiéndolas con respecto al electrodo de hidrógeno estándar, para así poder construir una escala de potencial como muestra la tabla 1.

Tabla 1.

Semi-reacción	Potencial (V)
$Au^+ + e \leftrightarrow Au^0$	+1.68
$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$	+1.23
$Fe^{+3} + e \leftrightarrow Fe^{+2}$	+0.77
$Cu^{+2} + e \leftrightarrow Cu^0$	+0.34
$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0.00
$Fe^{+2} + 2e \leftrightarrow Fe^0$	-0.41
$Li^+ + e \leftrightarrow Li^0$	-3.05

Potenciales medidos con respecto al potencial estándar de hidrógeno.

Los elementos con un potencial negativo son fáciles de oxidar mientras que los elementos con un potencial positivo serán más difíciles de oxidar.

IV. Ecuación de Nernst

Sea μ_i los potenciales químicos y ν_i los coeficientes estequiométricos. Si el sistema es cerrado se tiene:

$$0 = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_e \nu(e) \mu(e) + \sum_i \nu_i(esp) \mu_i(esp)$$

donde “e” representa a los electrones y “esp” a las especies.

Es posible identificar algunos términos:

$$\sum_e \nu(e) \mu(e) = nF\Delta E$$

y así:

$$\sum_i \nu_i(esp) \mu_i(esp) = -nF\Delta E$$

logrando:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

Por otro lado se sabe de la definición de actividad que se cumple:

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

donde a_i representa la actividad.

Luego se tiene:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\prod_i (a_i)^{\nu_i} \right]$$

y usando

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

$$-nF\Delta E = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[Pr oductos]}{[Re ac tan tes]} \quad (9)$$

El potencial está definido en la ec. (8):

$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^\circ + RT \ln \frac{[Pr oductos]}{[Re ac tan tes]} \quad (10)$$

Reordenando

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Pr oductos]}{[Re ac tan tes]} \quad (11)$$

Comúnmente se utiliza esta ecuación en logaritmo base 10. Además suponiendo una temperatura es condiciones estándar igual a 25°C, se tiene la siguiente expresión:

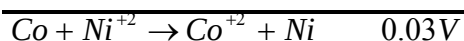
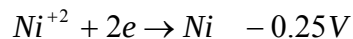
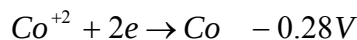
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Pr oductos]}{[Re ac tan tes]} \quad (12)$$

En el caso en que se suponga las concentraciones de los reactivos y productos igual a 1M, o el cociente entre ellos sea igual a 1, en ese caso el potencial de la reacción es el mismo que el potencial estándar de la reacción medida versus el EHE.

IV.1 Aplicaciones de la ecuación de Nernst.

Supongamos que se tiene una solución con concentración 1M de iones de Níquel unida por medio de un puente salino a otra celda que presenta iones Cobalto de concentración 10^{-2} M.

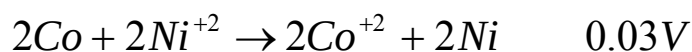
Las semi reacciones son:



aplicando la ec de Nernst queda:

$$\Delta E = 0.03 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Co^{+2}]}{[Ni^{+2}]}$$

nota: si se amplifica la reacción global al doble se tiene:



$$\Delta E = 0.03 - \frac{0.059}{4} \log \frac{[Co^{+2}]^2}{[Ni^{+2}]^2}$$

lo que al simplificarse queda:

$$\Delta E = 0.03 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Co^{+2}]}{[Ni^{+2}]}$$

así el voltaje se obtiene de:

$$\Delta E = 0.03 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.01}{1} = 0.089V$$

Por lo tanto, por efecto de diferencias en la concentración de cobalto (respecto al estándar) el voltaje prácticamente se triplica (de 0,03 a 0,089).

Otro ejemplo.

Suponga que tiene iones plata, Ag^+ , en un recipiente a concentración 1M y en otro los mismos iones pero a concentración distinta de 10^{-2} M. Se une ambos recipientes por un

punto salino y se observa como evoluciona el sistema. Se entiende que ambos frascos poseen electrodos de plata inmersos.

Como dato adicional se conoce que en una reacción espontánea la concentración de ambos frascos se tiende a igualar y por tanto aquel que posee menor concentración tenderá a disolver electrodo y la otra por el contrario reducirá su concentración depositando plata desde la solución hacia el electrodo. De este modo es fácil identificar que la oxidación se realiza en el primer caso y la reducción en el segundo.

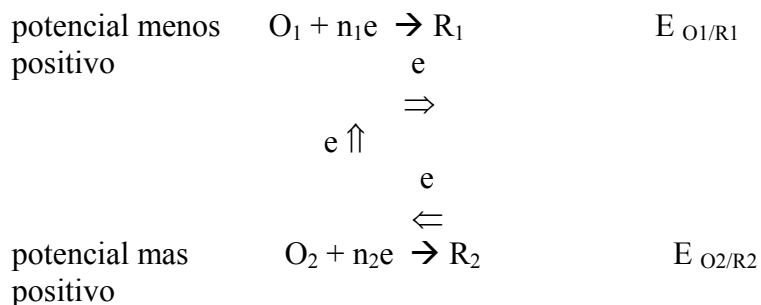
Así se tiene aplicando Nernst:

$$\Delta E = 0 - 0.059 \log \frac{0.01}{1} = 0.118V$$

V. Predicción del sentido en que ocurre la reacción redox

En una reacción de óxido-reducción es posible establecer el sentido en la cual se desplaza la reacción, para ello se comparan los potenciales de cada semi reacción a las concentraciones dadas de reactivos y productos, que se encuentra en la escala de potenciales.

Consideremos el siguiente esquema



Donde

O = especie oxidada

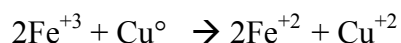
R = especie reducida

El flujo de electrones se transfiere desde un potencial menos positivo a uno mas positivo, veamos en un ejemplo con algunas especies:

Ejemplo:



La reacción global entonces es

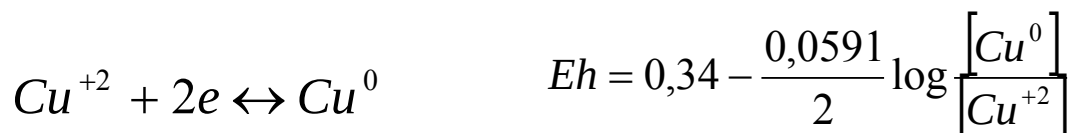


Como el sentido del flujo de electrones es desde menos potencial a un potencial mayor, se puede establecer que esta reacción ocurre de manera espontánea, debido a que los electrones que cede la reacción $\text{O}_2 + n_2e \rightarrow \text{R}_2$, $E_{\text{O}_2/\text{R}_2}$, los captará la reacción $\text{O}_1 + n_1e \rightarrow \text{R}_1$, $E_{\text{O}_1/\text{R}_1}$ o cualquier reacción que se encuentre por encima de potencial $E_{\text{O}_2/\text{R}_2}$ (es decir potencial mas positivo).

Cuando estamos en el equilibrio, existe un potencial de compromiso entre ambas semi reacciones.



$$E_h = 0,77 - \frac{0,0591}{2} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]} \right)^2$$



en el equilibrio

$$Eh = 0,77 - \frac{0,0591}{2} \log \left(\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]} \right)^2 = 0,34 - \frac{0,0591}{2} \log \frac{[Cu^0]}{[Cu^{+2}]} = E_{eq}$$

VI. Notación de celdas.

Es importante representar una celda electroquímica mediante un diagrama que muestre tanto las formas oxidadas como las formas reducidas de una reacción que ocurra en dicha celda.

Para ello se siguen los siguientes pasos:

- 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
- Cuando se escribe el diagrama completo, se describe los estados de agregación de todas las sustancias y se proporcionan las concentraciones de todos los materiales solubles.
- En un diagrama abreviado se omite el paso anterior
- La frontera de fase se indica con una línea vertical
- Para indicar la unión entre dos fases miscibles se utiliza una línea vertical discontinua.
- Dos líneas verticales discontinuas indica la unión entre dos fases líquidas miscibles donde se ha eliminado el potencial de unión.

- Se separa con comas las diferentes especies solubles en la misma fase

Se muestra un ejemplo de un diagrama de celda a continuación

Completo $\text{Pt}_1(\text{s})|\text{Zn}(\text{s})|\text{Zn}^{+2}(\text{conc}=1\text{M})::\text{Cu}^{+2}(\text{conc}=1\text{M})|\text{Cu}(\text{s})|\text{Pt}_{11}$

Abreviado $\text{Zn}(\text{s})|\text{Zn}^{+2}::\text{Cu}^{+2}|\text{Cu}(\text{s})|$

VII. Definiciones de interés.

VII.1 Ánodo y cátodo.

El electrodo en el cual ocurre la oxidación se denomina, ánodo; por su parte en el cátodo ocurre la reducción.

No existe relación entre el signo de la fuerza electromotriz (fem) en la reacción de una celda y los signos de los electrodos de la celda. El signo de la fem es un concepto termodinámico y el signo de un electrodo de una celda galvánica es un concepto electroquímico. Por lo tanto serán el ánodo y el cátodo los que indiquen los signos de los electrodos.

Para que sea factible el proceso, los dos electrodos (ánodo y cátodo) deben estar sumergidos en un electrolito, el cual es un líquido en el que se disuelve una sal que facilita el movimiento de los cationes en ella.

VII.2 FEM

Es la diferencia de potencial entre las terminales entendiendo que existe una resistencia R asociada al circuito.

VII.3 Puente salino.

Si se desea que los cationes presentes en ambas semi reacciones no se mezclen ni que los electrodos se toquen entre sí, es necesario una separación entre ambos. Una solución a esto es el uso de un puente salino, el cual, une dos frascos que contiene cada uno a un electrodo y la solución correspondiente, donde se llevarán a cabo las semi reacciones

del sistema pero sin mezclarse. El dispositivo consiste en un tubo U invertido, inicialmente hueco, el cual contiene un gel de KCl y gelatina que reduce al mínimo las fugas de la sal de Cloruro de Potasio a los dos vasos de precipitados conectados por este dispositivo. Se usan el ión Potasio y ión Cloruro ya que sus radios son similares y por tanto su movilidad es similar. El puente salino, al unir dos vasos de precipitados permite un flujo de corriente de electrones y a su vez evita la mezcla de las soluciones de ambos vasos. El flujo de corriente en las soluciones puede ser visto también como migración de iones.

Sus funciones son permitir el contacto eléctrico y la migración de los iones manteniendo el principio de electroneutralidad en el tubo “U”, impidiendo transferencia de masa entre el tubo y los vasos que une. Además el potencial de contacto líquido es prácticamente despreciable.

En el caso de la pila de Daniell por ejemplo, los iones negativos, cloruros o nitratos, del puente salino migrarán hacia el electrodo de zinc, en donde está aumentando la carga eléctrica positiva al generarse iones $Zn (+2)$. Los iones positivos o cationes del puente salino, $Na (+1)$ o $K (+1)$, migrarán hacia el electrodo de cobre, en donde desaparece la carga positiva, ya que los iones cobre $(+2)$ pasan a cobre metálico. La pila se agotará cuando los potenciales del cátodo y ánodo se igualen, cesando el flujo de electrones.

VIII. Clasificación general de celdas electroquímicas.

- (a) **celdas electrolíticas** (reacciones no espontáneas) : Ocurren reacciones en presencia de un agente externo (si se aplican voltajes eléctricos por ejemplo).
- (b) **celdas galvánicas** (reacciones espontáneas): se produce energía, la cual puede ser convertida en trabajo útil.

VIII.1 Tipos de celdas

Hemos visto hasta ahora que las reacciones ocurren si existe un compromiso entre la oxidación de una especie la cual entrega electrones y luego los electrones son captados por una especie que se reduce. Para llevar a cabo este tipo de reacciones es necesario contar con una celda electroquímica que permita llevar a cabo el proceso que se desea.

Existen diversas celdas las cuales han servido de gran utilidad ya sea almacenando energía o estragándola.

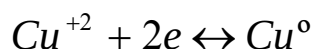
A continuación veremos brevemente algunas celdas de interés.

VIII.1.1 Celdas de Concentración.

Esta celda consiste en dos sistemas electródicos en general de la misma especie, que componen una celda la cual contiene soluciones electrolíticas de diferentes concentración, existirá una fem distinta de cero, la cual promueve una transferencia de la especie de modo de concentrarla en uno de los electrodos.

Un ejemplo de esto puede ser una celda la cual contiene dos electrodos de cobre inmersos en soluciones de CuSO_4 de similar volumen conteniendo 0.01 y 0.5 M, los cuales están separados mediante una membrana semipermeable.

Si bien el sistema es similar en ambos lados de la membrana, el gradiente de concentración entre ambos lados de la celda genera un potencial el cual se calcula mediante la ecuación de Nernst, expresada para cada lado de la celda



$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \log[\text{Cu}^{+2}] \quad \text{asumiendo idealidad.}$$

$$E(1) = E^\circ - \frac{0,0591}{2} \log[0,01]$$

$$E(2) = E^\circ - \frac{0,0591}{2} \log[0,5]$$

Como se puede apreciar $E(1) \neq E(2)$, al existir esa desigualdad se genera un campo eléctrico el cual activa la celda.

VIII.1.2 Celdas de transporte.

Una pila con una unión líquida que permite por tanto el transporte de iones a través de la unión se dice que es de transporte. Existe una pila muy conocida, la pila de Daniell, la cual cumple con lo anterior.

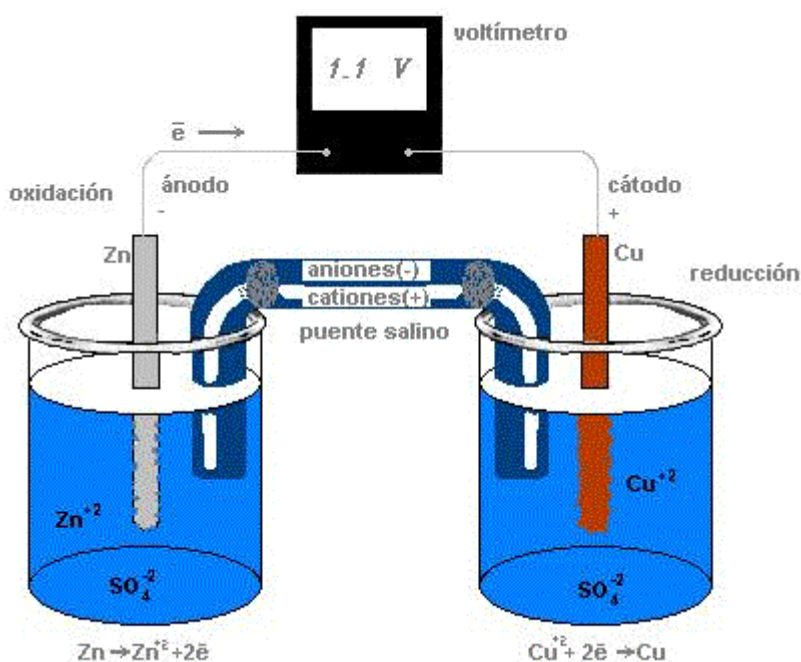
Las celdas electroquímicas se pueden clasificar de acuerdo a su aplicación para producir energía según:

- **Celdas primarias**, estas se constituyen con materiales de alta energía que reaccionan químicamente y producen energía eléctrica. La reacción de celda no es reversible y cuando los materiales se consumen, el dispositivo se desecha. Ej. Las pilas de linterna.
- **Celdas secundarias**, estas son reversibles, después de proporcionar energía, los materiales de alta energía pueden reconstruirse induciendo corriente eléctrica desde el exterior. En la dirección inversa. Cuando esto sucede el dispositivo se recarga. Ej. Pilas de níquel-cadmio utilizadas en calculadoras.
- **Celdas Combustibles**, al igual que la celda primaria utiliza materiales de alta energía para producir potencia, difiere de la celda primaria en que se diseña para que acepte una alimentación continua del combustible y los comburentes, son materiales que consideramos siempre como combustibles, como el hidrógeno, ej. Las baterías de hidrógeno que pretenden suplir el petróleo como combustible.

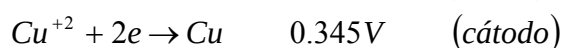
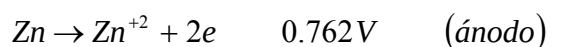
VIII.2 La pila de Daniell.

Esta pila usa un electrodo de zinc (ánodo negativo) y uno de cobre (cátodo positivo) en contacto con disoluciones de sus propios iones, esto es en soluciones a partir de sales de sulfato de zinc (Zn^{+2}) y sulfato cúprico (Cu) a concentraciones 1 M. El zinc se disuelve, a partir del electrodo, produciendo cationes zinc (Zn^{2+}) y los cationes cobre (Cu^{2+}) se depositan produciendo cobre metálico recubriendo el electrodo de este metal. Cuando ambas disoluciones se conectan mediante un puente salino (disolución de NaCl , KCl , o KNO_3) se establece una diferencia de potencial de 1,10 voltios. El sentido de la corriente depende de la dirección del flujo de electrones. Es así que en el terminal positivo se liberan electrones, mientras que en la negativa se reciben.

Figura 3: Pila de Daniell.



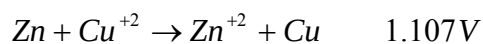
VIII.2.1 Ejemplo de pila de Daniell.



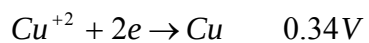
Esto se nota por medio de:



La reacción global es:

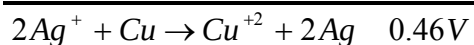
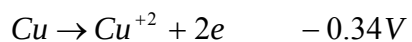
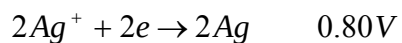


VIII.2.2 Otro caso.



Debemos igualar el número de electrones transferidos amplificando al doble la reacción de plata e invertir la ecuación del cobre de modo que exista una oxidación y una reducción. Se opera de esta forma para que el voltaje de la reacción global sea positivo y por tanto estemos frente al caso espontáneo.

Así queda:



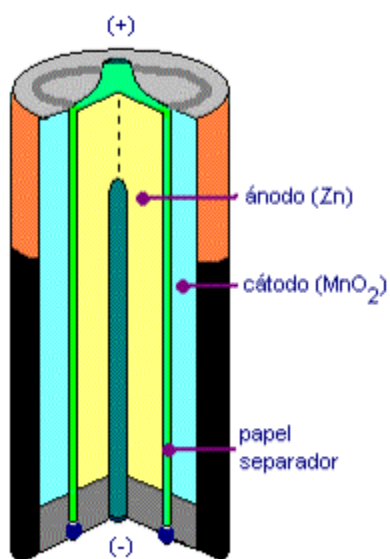
VIII.5 Pilas alcalinas.

Son de zinc (Zn) y de dióxido de manganeso (MnO_2). El zinc metálico se oxida y el manganeso desde (+4) a (+3) transformándose en MnOOH .

El electrolito que se usa es agua con KOH disuelto (en realidad K^+ y OH^-) para permitir la conductividad iónica.

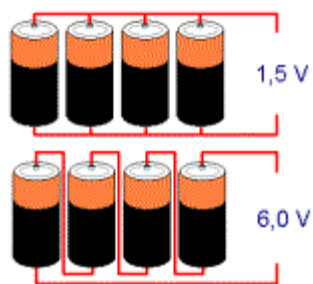
En un cilindro de acero, se coloca un cilindro hueco hecho de dióxido de manganeso prensado, cuyo diámetro externo es el adecuado para que quede en contacto con el de acero. En el interior un papel separador con igual geometría y a continuación se añade polvo de zinc metálico mezclado con un electrolito formando una pasta. El sistema está cerrado herméticamente.

Figura 5: esquema de una pila.



Las baterías en serie obtienen mayor voltaje manteniendo la corriente y en paralelo, mayor corriente manteniendo el voltaje, por ejemplo una batería de 9 volts se logra conectando 6 baterías de 1,5 volts en serie y una de 6 V, usará 4 pilas en serie.

Figura 6: Pilas en serie y paralelo.

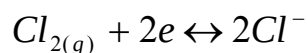


IX. Clases de electrodos.

Se describe brevemente algunas clases importantes de electrodos

IX.1 Electrodos de Gas-Ion

Esta constituido por un colector inerte de electrones inerte de electrones, como grafito o platino, en contacto con el gas y un ion insoluble, como se vio en el apunte de elementos de electroquímica, el electrodo $H_2|H^+$

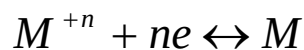


$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{2} \log \frac{a_{Cl^-}^2}{f_{Cl_2}}$$

donde f_{Cl_2} es la fugacidad del cloro molecular que en el caso ideal corresponde a la presión parcial de la molécula de cloro.

IX.2 Electrodos ión Metálico-Metal

El electrodo consiste en un pieza del metal inmersa en una solución que contiene el ion metálico. Ej. Un alambre de Cobre inmerso en una solución de $CuSO_4$.

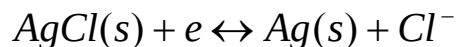
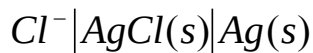


$$E = E^{\circ} - \frac{0,0591}{n} \log \left[\frac{1}{a_{M^{+n}}} \right]$$

IX.3 Electrodos Metal-sal insoluble-anión

Consiste en una barra metálica inmersa en una solución que contiene una sal insoluble sólida del metal y aniones de la sal, los mas importantes de estos son:

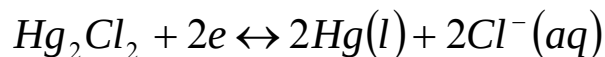
IX.4 Electrodo de plata-cloruro de plata



$$E = E^{\circ} - \frac{0,0591}{1} \log a_{Cl^{-}}$$

IX.5. Electrodo de calomel

Gran cantidad de mercurio líquido cubierto con una pasta de calomel (cloruro mercurioso) y una solución de KCl.



$$E = E^{\circ} - \frac{0,0591}{2} \log \frac{a_{Cl^{-}}^2}{1}$$

Este electrodo tiene con respecto al de hidrógeno una diferencia de 0.242, es decir al medir con este electrodo se tiene que sumar 0.242 para convertir a EHE, en cambio el electrodo de Ag es de 0.2.

IX.6. Electrodo de amalgama.

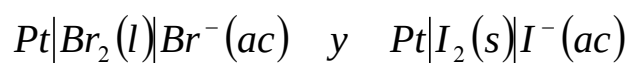
Si se disuelve un metal en Hg líquido, se tiene una amalgama. Si el electrodo es la amalgama, este se encuentra en equilibrio con los iones de la solución de modo que el mercurio no participa de la reacción y esta tarea es exclusiva del metal. Metales que se suelen usar para esto son el Ca y Na.

IX.7. Electrodos redox.

Como un electrodo conlleva a una semirreacción de óxido – reducción un electrodo redox se refiere al caso en que exclusivamente participan 2 especies presentes en la misma solución. Por ejemplo podría ser al tener un alambre metálico en una solución donde estén presentes iones de Fe^{+2} e iones Fe^{+3} .

IX.8 Electrodos de no metal – no gaseosos.

Los más conocidos son los de bromo e yodo. En estos sistemas la solución se encuentra saturada de Br_2 o de I_2 .



X. Aplicaciones de las medidas de FEM.

X.1. Determinación de cantidades termodinámicas.

Usando ΔG° y mediante la relación $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$ es posible determinar experimentalmente medidas de funciones termodinámicas para las pilas, por ejemplo:

$$\text{a) } \Delta S^\circ = nF \left(\frac{\partial \Delta E^\circ}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{b) } \Delta C_p^\circ = nFT \left(\frac{\partial^2 \Delta E^\circ}{\partial T^2} \right)_p$$

se puede usar una expresión para derivar las expresiones anteriores como sigue:

$$\Delta E^\circ = a + b(T - T_0) + c(T - T_0)^2 + \dots$$

donde T_0 es una temperatura fija dentro del rango de medidas.

X.2. Determinación de constantes de equilibrio.

Ya que se obtiene equilibrio para $\Delta E = 0$, es posible derivar una expresión para la constante de equilibrio a partir de esta expresión y de la ecuación de Nernst como sigue:

$$\ln K^\circ = \frac{nF\Delta E^\circ}{RT} \quad \text{o bien} \quad K^\circ = \exp\left(\frac{nF\Delta E^\circ}{RT}\right)$$

X.3. Determinación de coeficientes de actividad.

Ya que la fem de una pila depende de las actividades de los iones en solución, se puede diseñar sistemas para el cálculo de estos.

X.4. Determinación de pH.

Los peachímetros comerciales poseen un electrodo de vidrio y permiten determinar el pH de una solución en función de medidas de potenciales de celdas y algún pH de referencia asignado a una solución normal, conocida. Si bien los potenciales de contacto en estos electrodos no son cero, el valor obtenido es una buena aproximación de la medida de pH.

X.5. Valoraciones potenciométricas.

Si la FEM se controla en una pila galvánica, puede usarse una disolución que se desea valorar como parte de la pila de modo de realizar una valoración redox. En este apunte se aborda este tema con mayor detalle.

XI. Algunos Fenómenos asociados

XI.1. Electrólisis.

En 1807, el químico inglés Humphry Davy trabajando con baterías eléctricas mostró que las especies químicas en una celda se pueden separar en sus iones constitutivos (anión y catión) por medio de electricidad.

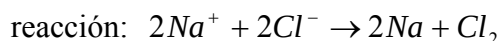
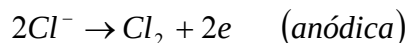
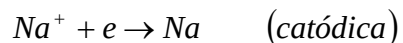
Así, la electrólisis, es la descomposición de una sustancia mediante el uso de corriente eléctrica, transformando energía eléctrica en química.

La celda puede contener electrolitos, soluciones acuosas o bien sales fundidas y los productos obtenidos de la electrólisis dependerán de esto.

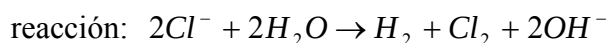
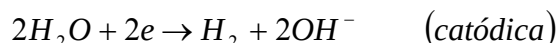
En estas celdas, al aplicar corriente eléctrica (fem externa), los iones positivos migrarán al cátodo (reducción) y los iones negativos al ánodo (oxidación).

Ejemplos de electrólisis.

1. Electrólisis del NaCl fundido.



2. Electrólisis de NaCl acuoso.



esto genera soda cáustica (NaOH) y cloro molecular gaseoso como productos

XI.2. Galvanización.

Consiste en tres etapas, la galvanostegia (recubrimiento), la galvanoplastia (formación electrolítica) y recubrimientos especiales (anodinado, metalocromía o coloreado electrolítico, etc). La galvanización se utiliza para cualquier operación electrolítica en general. La galvanostegia para recubrimientos de metal sobre metal y la galvanoplastia para recubrir objetos no metálicos con metales, previo un tratamiento de recubrimiento con un material conductor sobre la parte a metalizar.

La galvanoplastia es un proceso que usa un metal como cátodo, de modo que los iones del metal del ánodo recubren al cátodo y se convierten en una película delgada superficial. (de algunos micrómetros en general).

Algunos tratamientos son: dorado, niquelado, estañado, emplomado, cromado, plateado, cadmizado, zincado, cobrizado, con aleaciones, con cobalto, hierro, rodio, platino, paladio, indio, etc.

XI.3 Electro refinación de cobre.

Consiste en obtener cobre de alta pureza en un electrodo, a partir de otro electrodo de cobre impuro. Esto es aplicable a otros metales también como por ejemplo la plata.

XI.4 Corrosión.

Se entiende por corrosión a la descomposición de la materia por ataque químico por acción de un sistema de oxido – reducción que se genera en forma natural.

Los metales en presencia de oxígeno del aire pueden producir óxidos que es un tipo de corrosión. Por ejemplo la plata, el cobre y el aluminio sufren de este tipo de fenómeno.

XI.5 Bioelectricidad.

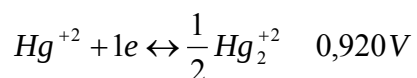
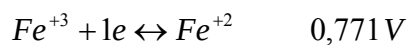
En el cuerpo humano se produce numerosas reacciones electroquímicas, pero no son significativas. Hay corrientes eléctricas en movimiento, por ejemplo en los nervios, pero con intensidades muy bajas.

Para almacenar energía eléctrica se requiere de células especializadas, llamadas electrocitos. Este es el caso de las anguilas o rayas eléctricas, las cuales pueden producir una descarga eléctrica unos 600 voltios, por un corto periodo de tiempo.

XII. Algunos Problemas.

Problema 1.

Estudie una estrategia para la determinación de las concentraciones en equilibrio, cuando se mezclan 100 ml de una solución 0,01 M de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ con 100 ml de una solución 0,02 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, a partir de los datos dados a continuación.



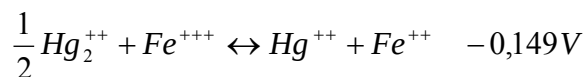
Solución.

Ya que se mezclan ambas soluciones se deben re calcular las concentraciones iniciales:

$$Fe^{+3} : \frac{0,02 \cdot 100}{200} = 1 \cdot 10^{-2} M$$

$$Hg_2^{2+} : \frac{0,01 \cdot 100}{200} = 5 \cdot 10^{-3} M$$

La reacción electroquímica que se establece en este sistema se genera a partir de las dos semi reacciones dadas en el enunciado:



Es posible calcular el valor de la constante de equilibrio conociendo esta información:

$$\log K_{eq} = 16,9 \cdot (1) \cdot (-0,149) = -2,52$$

$$K_{eq} = 3,02 \cdot 10^{-3} = \frac{[Hg^{++}][Fe^{++}]}{[Hg_2^{++}]^{1/2}[Fe^{+++}]}$$

Es necesarios establecer algunos balances para poder calcular las concentraciones:

La reacción indica que debe cumplirse que:

$$[Hg^{++}] = [Fe^{++}]$$

ya que ambos son productos cuya concentración inicial era cero y se generan en la relación 1:1.

Se completa el sistema de ecuaciones con 2 balances de masa:

$$\begin{aligned} [Fe^{++}] + [Fe^{+++}] &= 1,0 \cdot 10^{-2} M \\ [Hg^{++}] + 2[Hg_2^{++}] &= 5,0 \cdot 10^{-3} M \end{aligned}$$

Lo que resta es resolver el sistema de ecuaciones y calcular las concentraciones en el equilibrio.

Luego se obtiene:

$$\begin{aligned} [Hg_2^{++}] &= 0,00195 M \\ [Fe^{+++}] &= 0,00891 M \\ [Hg^{++}] &= [Fe^{++}] = 0,00109 M \end{aligned}$$

Ya que las soluciones negativas se desechan.

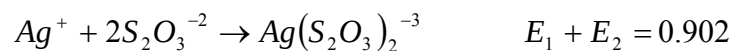
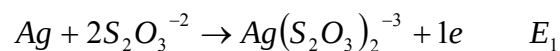
Problema 2.

Dada la celda: $- Ag | Ag(S_2O_3)_2^{-3} (0.001M), S_2O_3^{-2} (2M) || Ag^+ (0.05M) | Ag^+$

Determine la constante de equilibrio del ion complejo $Ag(S_2O_3)_2^{-3}$ si se conoce que el valor de la fuerza electromotriz asociado a la celda tiene un valor de 0,902 V.

Solución.

Deben plantearse las semi reacciones:



Usando la Ecuación de Nernst:

$$E_1 = E_1^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{10^{-3}}{4}$$

$$E_2 = E_2^0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{5 \cdot 10^{-2}}$$

Luego se despeja $E_1^0 + E_2^0$:

$$E_1 + E_2 = 0.902 = E_1^0 + E_2^0 - \frac{0.059}{1} \left(\log \left(\frac{10^{-3}}{4} \right) + \log \left(\frac{1}{5 \cdot 10^{-2}} \right) \right)$$

Luego:

$$E_1^0 + E_2^0 = 0.902 + \frac{0.059}{1} \log \left(\frac{10^{-3}}{4 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} \right) = 0.766239 V$$

Se sabe además que se cumple:

$$\log K = 16,9 \cdot 1 \cdot (E_1^0 + E_2^0) = 16,9 \cdot 0,766239 = 12,949$$

Finalmente se determina la constante de equilibrio:

$$K = 8,9 \cdot 10^{12}$$

Referencias.

1. Apuntes Procesos hidro/electrometalúgicos, Prof. Tomas Vargas, 2003
2. Apuntes Termodinámica Avanzada, Prof. Roberto Acevedo, 2003-10-27
3. Castellán Gilbert W, FISICOQUIMICA, Addison Wesley Longman de Mexico S.A, 1998.
4. Ira Levine, Fisicoquímica, Tercera edición, capítulo 14, McGraw Hill, España, 1993.
5. José Ibarz, Problemas de Química General, Segunda edición, Ed. Marín, España, 1965.
6. Luis Cifuentes, Miguel Herrera, Tomás Vargas, Gerardo Cifuentes, Pablo Amigo, electrometalurgia, U. de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y matemáticas, Depto. de Minas, Postgrado, 1996.