



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA FÍSICA



[Steve Jurvetson from Menlo Park, USA](#)

Flickr

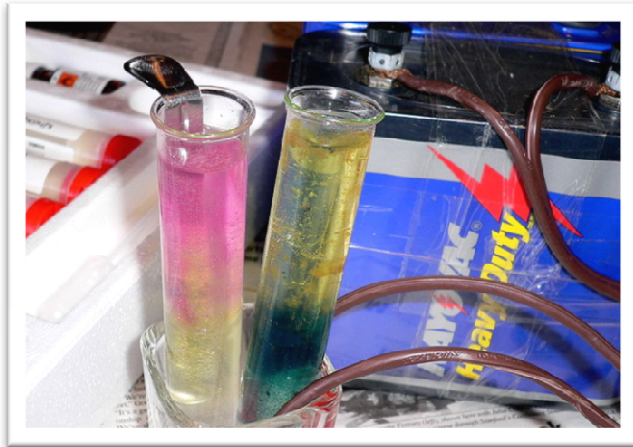
[Creative Commons Attribution 2.0 Generic](#) license.

<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electrochemistry.jpg>

TEMA 5. ELECTROQUÍMICA

Jorge Bañuelos, Luis Lain, Leyre Pérez, Maria Nieves Sánchez Rayo, Alicia Torre, Miren Itziar Urrecha

Dpto Química Física



[Steve Jurvetson from Menlo Park, USA](#)

Flickr

[Creative Commons Attribution 2.0 Generic](#) license.

<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electrochemistry.jpg>

- 1. Electrodos y células electroquímicas**
- 2. Termodinámica de los procesos electroquímicos**
- 3. Equilibrio electroquímico**
- 4. Potenciales normales de electrodo**
- 5. Aplicaciones de medidas de f.e.m.**
- 6. Tipos de células galvánicas**

1. Electrodo y células electroquímicas

Propiedades eléctricas de las disoluciones iónicas

Revisión de definiciones relativas a electricidad:

La corriente eléctrica I es la velocidad de flujo de la carga Q

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

$$[\text{ampere}] = [\text{coulomb/sec}]$$

La Fuerza Electromotriz E , Φ , también llamada voltaje o potencial eléctrico es el trabajo requerido para mover una carga a través de campo potencial eléctrico.

$$w = \mathcal{E}Q$$

$$[\text{joule}] = [\text{volt-coulomb}]$$

Diferencia de potencial $\Delta\Phi$

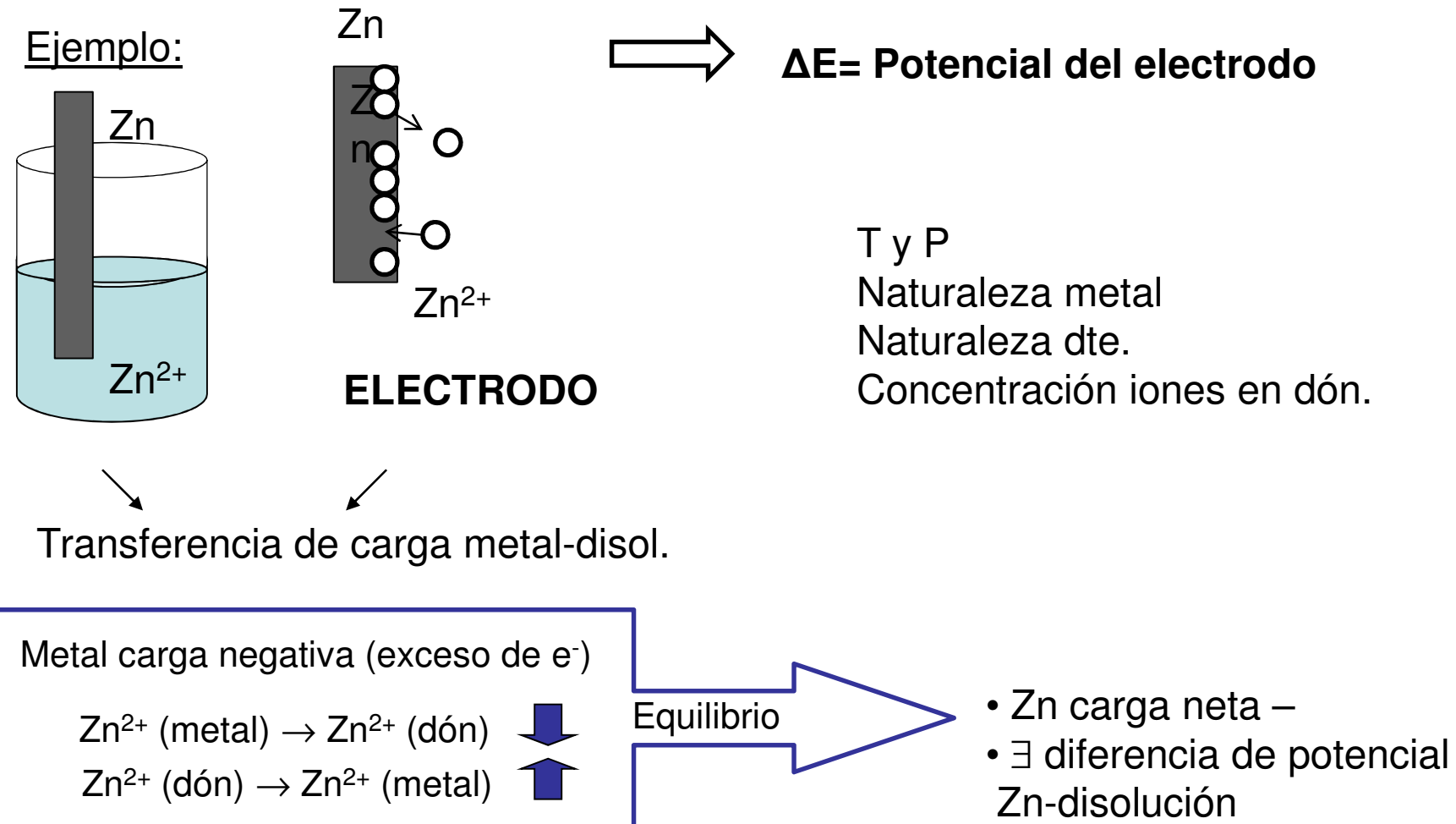
El transporte de la electricidad en:

- Un conductor metálico es a través del movimiento de electrones
Cada uno lleva una carga de $e=1,60210 \times 10^{-19}$ C
- Una disolución es a través del movimiento de iones

$$1 \text{ mol de iones supone una carga} = Z_i N_A e = Z_i F$$

$$\blacksquare F \equiv 96.500 \text{ C/mol} \quad \text{Cte. De Faraday}$$

Si se coloca un metal en una disolución de sus propios iones, se desarrolla una diferencia de potencial entre ambas fases (el metal y la disolución)



TIPOS DE ELECTRODOS REVERSIBLES

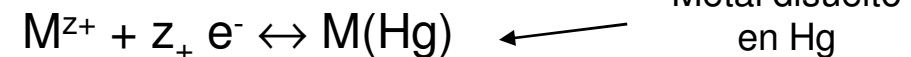
- **Electrodo metal-ión metal:** un metal M en equilibrio electroqco. con una disolución con iones M^{z+}



Ejemplos: $Cu^{2+} | Cu$, $Hg_2^{2+} | Hg$, $Pb^{2+} | Pb$, etc.

- No se pueden utilizar metales que reaccionen con el disolvente.
- En algunos casos necesaria atmósfera inerte.

- **Electrodos de amalgama:** Disolución de un metal en Hg



- El Hg no participa en la reacción.

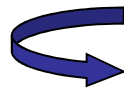
- **Electrodos redox:** En cada electrodo una reacción redox entre dos especies presentes en la misma disolución.

- Metal \rightarrow Suministrar ó aceptar e^-

Ejemplo: hilo Pt sumergido en dón. Fe^{2+} y Fe^{3+} . $\rightarrow Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}$

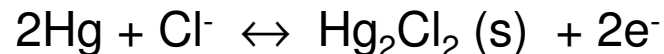
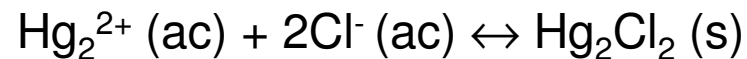
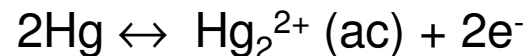
- **Electrodos metal-sal insoluble:** Un metal M en contacto con una de sus sales muy poco soluble $M_{v+}N_{v-}$ y con una disolución saturada de la sal $M_{v+}N_{v-}$ que contiene además una sal soluble con el anión X^{z-}

Ejemplo: electrodo plata-cloruro de plata. $Ag \mid AgCl(s) \mid Cl^-(ac)$



- Metal Ag
- AgCl sólido
- Dón. con iones Cl^- (KCl ó HCl) y saturada con AgCl

Electrodo de calomelanos: $Hg \mid Hg_2Cl_2(s) \mid KCl(ac)$



- **Electrodos de gas:** Un gas en equilibrio con iones en disolución.

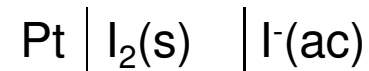
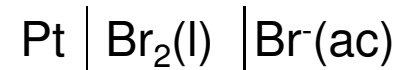
Ejemplo: electrodo de hidrógeno $Pt \mid H_2(g) \mid H^+(ac)$



El H_2 se hace burbujear sobre el Pt sumergido en una dón. ácida

- **Electrodos de no metal no gas:** Disolución saturada del metal disuelto

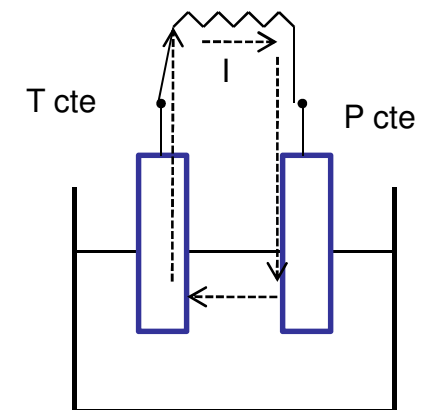
Ejemplos: electrodos de bromo y yodo.



- **Electrodos de membrana**

Si se conectan dos de estos electrodos puede resultar una **célula electroquímica**:

Dispositivo que **transforma la energía química en eléctrica**



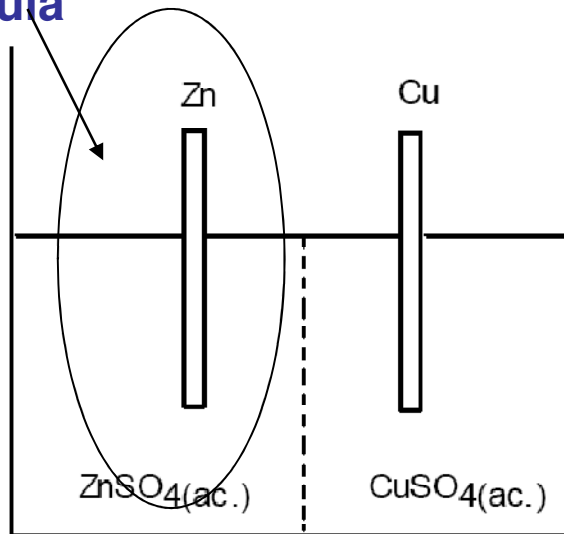
CÉLULA ELECTROQUIMICA

2 semicélulas

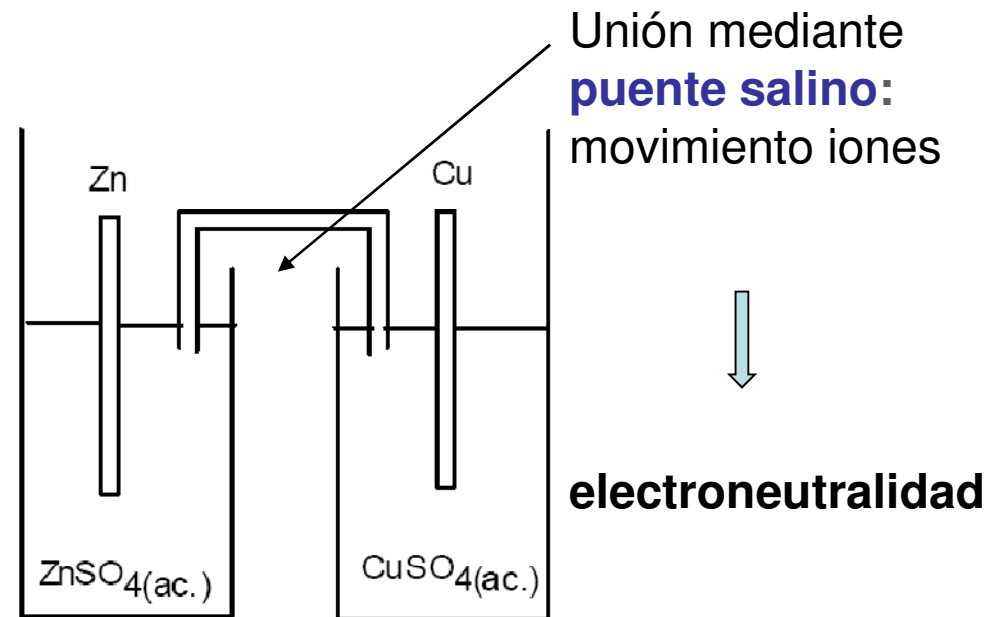
Conductores metálicos: **ELECTRODOS**

Conductor iónico: **ELECTROLITO** : disolución de una sal (baterías de coche)
sal fundida
sólido iónico (pilas LiI marcapasos)

semicélula



Electrolito compartido

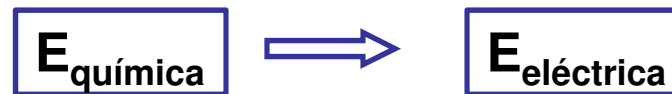


Electrolito no compartido

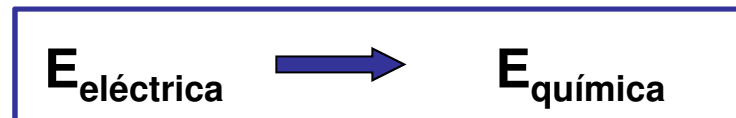
electroneutralidad

CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS

- a) **PILAS GALVÁNICAS:** Se produce energía eléctrica como consecuencia de una reacción química .



- b) **CÉLULAS ELECTROLÍTICAS:** Gracias a una fuente externa de energía eléctrica se produce una reacción química.

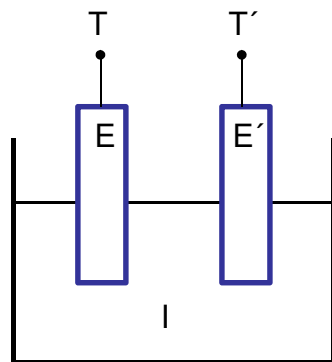


Células galvánicas



Sistemas electroquímicos multifásicos, en los que las diferencias de potencial en las interfases originan una diferencia neta de potencial entre los terminales.

El tipo de **diferencia de potencial que puede medirse fácilmente** es la diferencia de potencial **entre dos fases que tengan la misma composición química**. La unión de los cables del voltímetro con estas fases crea diferencias de potencial entre los cables y las fases, pero estas diferencias de potencial son de igual magnitud y se anulan **si los cables están hechos del mismo metal**.



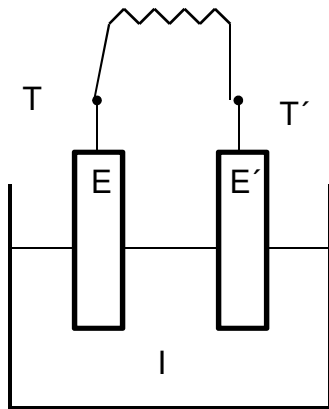
Componentes de una célula galvánica

T, T' \equiv terminales
 E, E' \equiv electrodos
 I \equiv conductor iónico

Medir ε : ?

Podemos pensar que el método más sencillo es mediante un Voltímetro

$$\Delta\Phi = I R$$



T, T' \equiv terminales
 E, E' \equiv electrodos
 I \equiv conductor iónico

Al cerrar el circuito con el voltímetro circularía una corriente I, y contra la que existirían ahora dos resistencias:

La del voltímetro, R_v

La de la célula, R_c

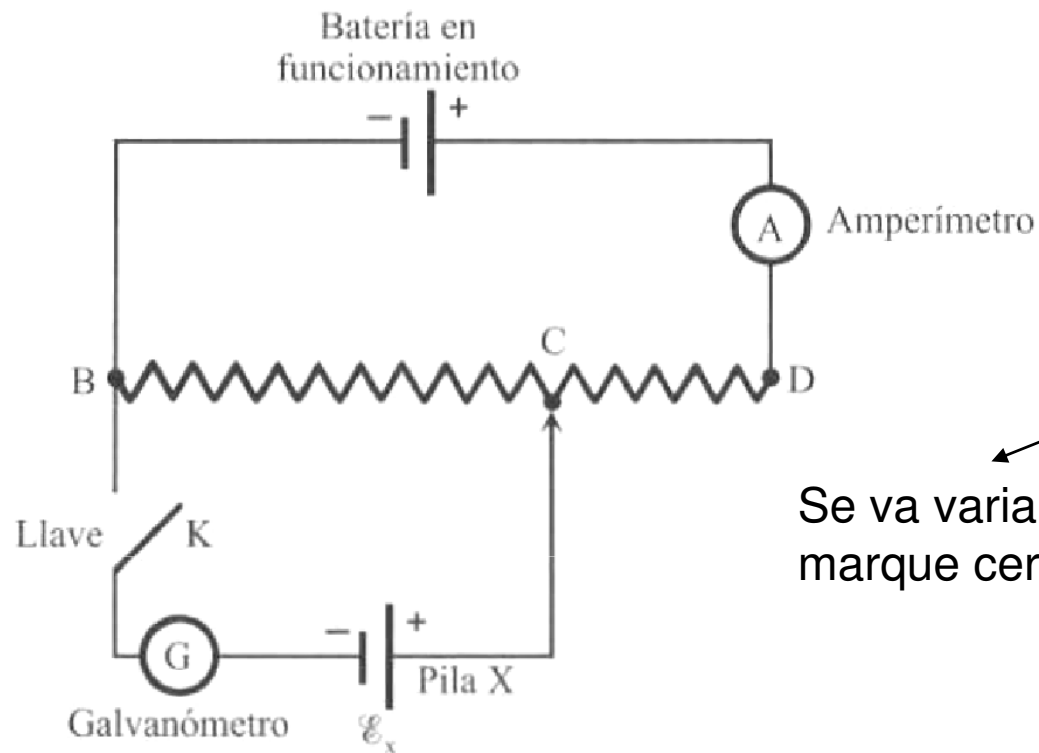
Sólo si $R_v \gg R_c$ podemos usar el voltímetro para medir la $\Delta\Phi$ de la pila

Idealmente si R_v es infinito, o lo que es lo mismo, I es nula se puede emplear para determinar nula se puede emplear para determinar la ε de la pila experimentalmente la ε de la pila experimentalmente

Potenciómetro: Voltímetro electrónico de I despreciable (VOLTÍMETRO DIGITAL)

Medir ε : ?

Sí se puede mediante un potenciómetro



X: Pila cuyo potencial a medir

BD: Resistencia variable

Se va variando hasta que el galvanómetro marque cero

En esas condiciones la diferencia de potencial a través de CXB y la existente entre los terminales de la célula, son iguales. Esta última por definición es la f.e.m. de la célula.

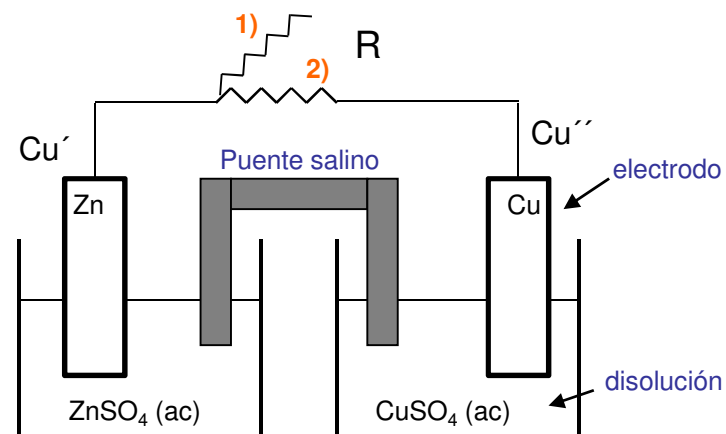
La fuerza electromotriz (fem) de una fuente de fem se define como la diferencia de potencial entre sus terminales cuando la resistencia R del circuito conectado a los terminales tiende a infinito (y por tanto la corriente tiende a cero). *La fem es, pues, la diferencia de potencial entre los terminales con el circuito abierto.*

a) PILAS GALVÁNICAS:

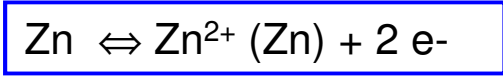
PILA DANIELL

Célula electroquímica que consta de dos sistemas de electrodo (2 semiceldas) separadas por un puente salino, que evita que las soluciones se mezclen, pero permite el flujo de iones entre los dos compartimentos.

- Cada semi celda
- Un metal (cinc o cobre) → electrodo
 - Disolución de sal muy soluble del metal (ZnSO_4 o CuSO_4)
 - Electrodo conectado al exterior por dos alambres de Pt



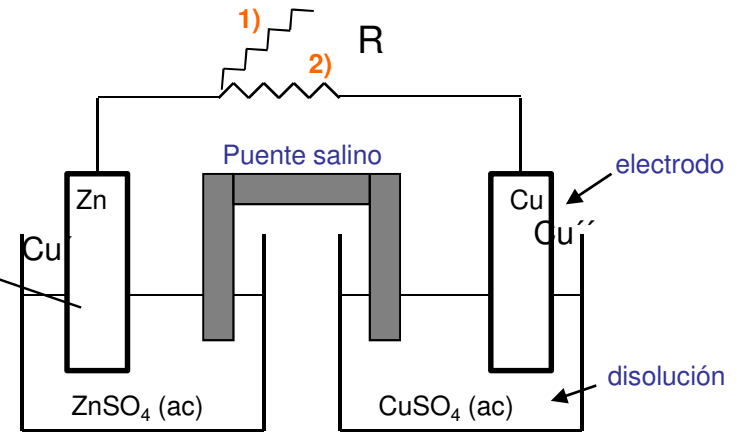
Zn metal se oxida



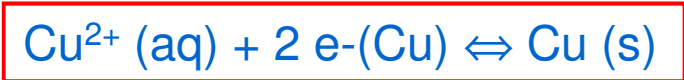
Surge una $\Phi_{\text{ZnSO}_4} - \Phi_{\text{Zn}}$

El metal de Zn se carga negativamente (e- en exceso)

La disolución de ZnSO_4 se carga positivamente (iones Zn^{2+} en exceso)



Cu metal se reduce



Surge una $\Phi_{\text{CuSO}_4} - \Phi_{\text{Cu}}$

El metal Cu se carga positivamente (e- defecto)

La disolución de CuSO_4 se carga negativamente (Cu^{2+} defecto, exceso de SO_4^{2-})

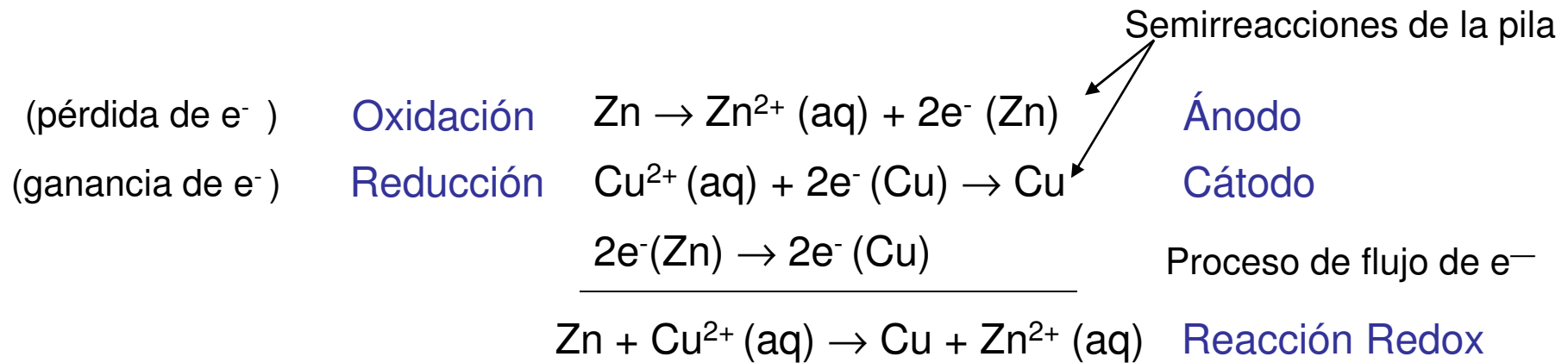
Anodo: Oxidación

- Hacia él se dirigen los aniones

Cátodoa: Reducción

- Hacia él se dirigen los cationes

Electroneutralidad : puente salino



Ánodo ≡ electrodo en el que ocurre la oxidación

ELECTRODO NEGATIVO

Cátodo ≡ electrodo en el que ocurre la reducción

ELECTRODO POSITIVO

Pila Daniell



Oxidación y reducción en sitio diferentes



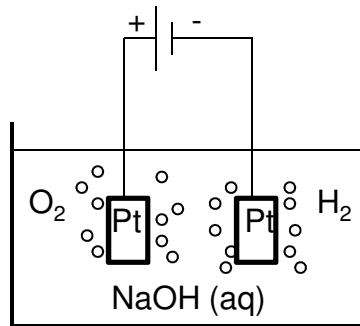
Flujo de e⁻

E. Química se transforma en eléctrica



b) CÉLULA ELECTROLITICAS

Energía eléctrica de una fuente externa



Célula electrolítica

Célula electrolítica

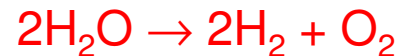
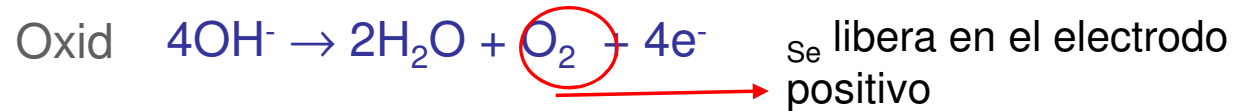
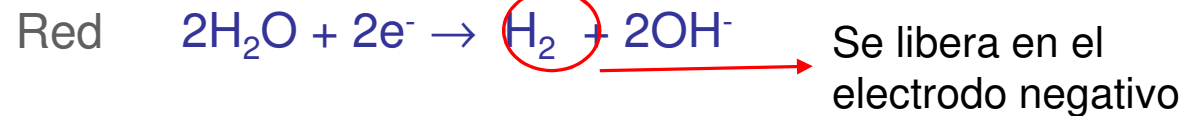


Célula galvánica

Energía química

2 electrodos de Pt en una disolución de NaOH conectados a una fuente de fem

La fuente genera los e⁻



Reacción total

Energía eléctrica de una fuente externa



Reacción no espontánea

- Pila galvánica
- Pila electrolítica

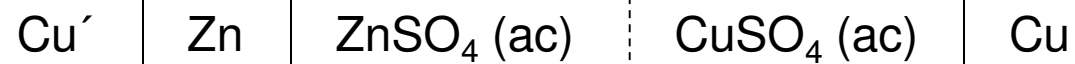
} = definición

- cátodo ≡ electrodo negativo
- Ánodo ≡ electrodo positivo

DIAGRAMA DE LAS CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS

- Convenio {
- Separación de fases |
 - Frontera entre dos líquidos miscibles !
 - Puente salino ||
 - Dos especies presentes en la = fase: separadas por coma

Ejemplo:



- Normalmente se omite el terminal Cu'
- Puede completarse el diagrama indicando molalidades de ZnSO₄ y CuSO₄

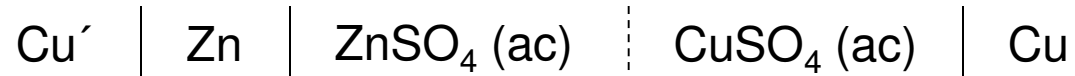
Convenios de IUPAC para f.e.m.

A) La reacción de la pila se define de manera que la oxidación se lleva a cabo en la izquierda. del diagrama y la reducción en el electrodo de la dcha.

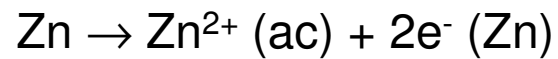
B)

$$\varepsilon = \Phi_D - \Phi_I$$

Φ_D y $\Phi_I \equiv$ potenciales de los terminales a dcha e izda del diagrama en circuito abierto.



Convenio



Electrodo izquierdo (oxidación)



Electrodo derecho (reducción)

$$\varepsilon > 0$$



La reacción ocurre espontáneamente al conectar a R

En el caso de m_{ZnSO_4} y $m_{\text{CuSO}_4} \approx 1 \text{ mol/kg}$ $\Rightarrow \varepsilon \approx 1,1 \text{ V}$

Para el caso de la pila $\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 (\text{ac}) \parallel \text{ZnSO}_4 (\text{ac}) \mid \text{Zn} \mid \text{Cu}'$

Según el convenio B) la fem de la pila tendría signo negativo, ya que $\Phi_D - \Phi_I = \Phi(\text{Cu}) > \Phi(\text{Cu}')$.

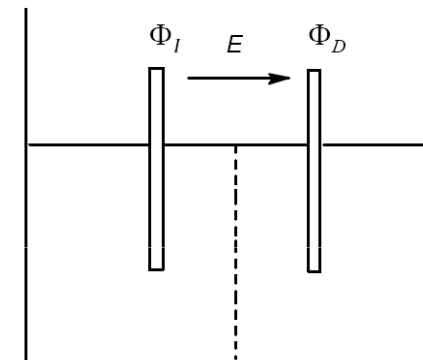
(ε) CÁLCULO**Predecir el sentido de la reacción****Convenios de IUPAC-en****Oxidación corresponde a la parte izquierda del diagrama y la reducción a la derecha**

$$\varepsilon = \Phi (\text{dcha}) - \Phi (\text{izq})$$

$$\varepsilon = \Phi (\text{red}) - \Phi (\text{oxid})$$

$$\varepsilon = \Phi (\text{cátodo}) - \Phi (\text{ánodo})$$

$$E = \Phi_D - \Phi_I$$



f.e.m. ⊕



La reacción de la pila correspondiente al diagrama de pila ocurre espontáneamente, si la pila se conecta a una resistencia.

f.e.m. ⊖



La reacción espontánea es la contraria a la del diagrama.

La f.e.m. de las pilas galvánicas se puede medir con precisión mediante un potenciómetro.

2. Termodinámica de los procesos electroquímicos

TERMODINÁMICA DE PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

Existencia de $\Delta\Phi$ entre fases



Cambio en prop. termodcas. del sistema



la energía interna de las especies cargadas dependerá de los potenciales eléctricos de las fases en las que se encuentren



Termodinámica de los procesos electroquímicos

1) Se supone un **sistema hipotético sin transferencia de carga** en la interfase.

Todas fases (α, β, \dots) potencial eléctrico nulo $\Rightarrow \Phi^\alpha = \Phi^\beta = \dots = 0$

Se añaden dn_j moles de j a la fase α



Variación de la energía interna del sistema

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \mu_j^\alpha dn_j^\alpha$$

para $\Phi^\alpha = 0$

$$\text{donde } \mu_j^\alpha = \mu_j^\alpha(T, P, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots)$$

2) Ahora **sistema real con transferencia de carga y $\Phi^\alpha \neq 0, \Phi^\beta \neq 0, \dots$**

Se añaden dn_j moles de j a la fase α :

La energía potencial eléctrica de una carga Q en un lugar donde el potencial eléctrico es igual a Φ , será ΦQ . Si dQ_j es la carga asociada a los dn_j moles añadidos,

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \underbrace{\Phi^\alpha dQ_j^\alpha}_{\text{Energía potencial eléctrica}}$$

Energía potencial eléctrica

$$\text{Como } Q_j \equiv Z_j F n_j \Rightarrow dQ_j^\alpha = Z_j F dn_j^\alpha$$

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \Phi^\alpha Z_j F dn_j^\alpha$$

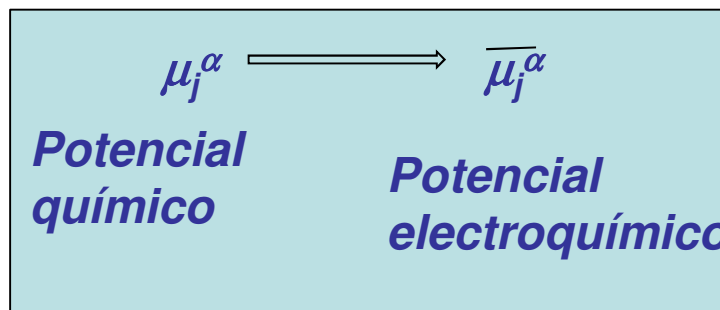
Si se adicionan cantidades infinitesimales de otras especies,

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum_j (\mu_j^\alpha + \Phi^\alpha Z_j F) dn_j^\alpha$$



$$\tilde{\mu}_j^\alpha = \mu_j^\alpha + \Phi^\alpha Z_j F$$

**Potencial
electroquímico**



Si no hay carga $\tilde{\mu}_j^\alpha = \mu_j^\alpha$

Si $Z > 0$ cuanto mayor sea el potencial eléctrico, mayor es el potencial electroquímico
menor la estabilidad \implies mayor la tendencia a escapar de esa fase, a cambiar



En todas las ecuaciones termodinámicas de los sistemas electroquímicos

$$\tilde{\mu}_j \leftarrow \mu_j$$

Por ejemplo:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \tilde{\mu}_i dn_i$$



$$\tilde{\mu}_j^\alpha = \tilde{\mu}_j^\beta$$

Condición de equilibrio
entre dos fases en
contacto.

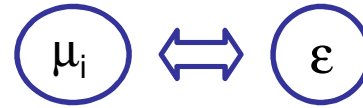
Condición de equil. de reacción
en un sistema electroqco.
cerrado

$$\sum_j \nu_j \tilde{\mu}_j = 0$$

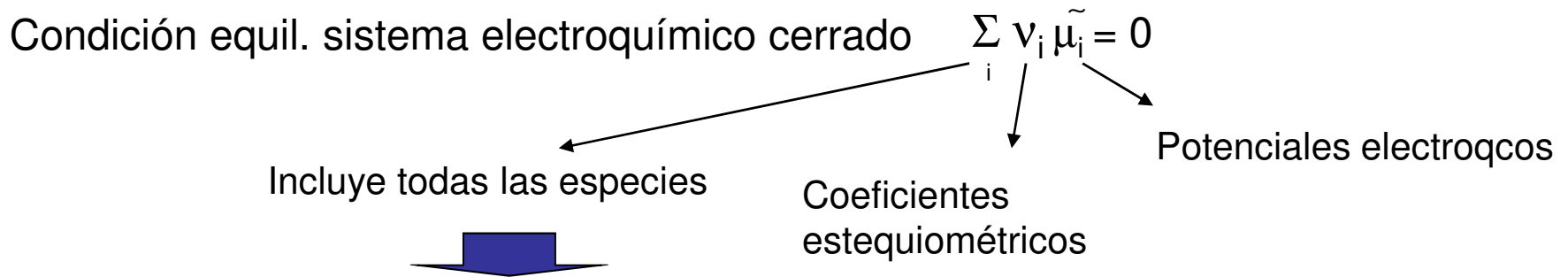
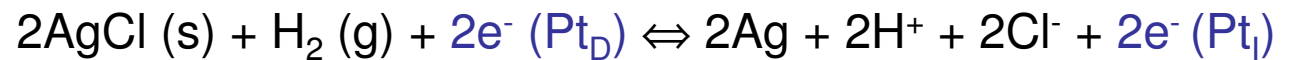
$\nu_j \equiv$ coeficientes estequiométricos de reacción

La sustancia j fluye de regiones con alto potencial electroquímico a regiones de bajo potencial electroquímico.

3. Equilibrio electroquímico



- Pila galvánica reversible
- Se juntan sus fases en circuito abierto
 - dos semireacciones hasta equilibrio electroquímico
 - la reacción está en equilibrio



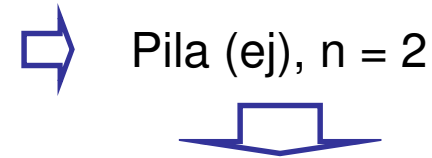
Descompongamos el sumatorio, en el sumatorio de los electrones más el sumatorio de las demás especies

$$0 = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_{e^-} \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) + \sum'_i \nu_i \tilde{\mu}_i$$




$$\sum_{e^-} \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = -2 \mu[e^-(\text{Pt}_D)] + 2 \mu[e^-(\text{Pt}_I)]$$

$$\sum'_i \nu_i \tilde{\mu}_i = -2 \tilde{\mu}(\text{AgCl}) - \tilde{\mu}(\text{H}_2) + 2 \tilde{\mu}(\text{H}^+) + 2 \tilde{\mu}(\text{Cl}^-) + 2 \tilde{\mu}(\text{Ag})$$

$T_D, T_I \equiv$ terminales derecho e izquierdo
 $n \equiv$ número de carga de la reacción de la pila



$$\sum_{e^-} v(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = -n \mu[e^-(T_D)] + n \mu[e^-(T_I)]$$

IUPAC  Oxidación en T_I  Parte dcha. Reacción electroqca.  $v(e^-(T_I)) = +n$



$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + \Phi^\alpha Z_i F$$

$$\sum_{e^-} v(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = -n \mu[e^-(T_D)] + n \mu[e^-(T_I)]$$

$$j = e^- \text{ y } z_j = -1$$

$$\sum_{e^-} v(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = n \mu[e^-(T_I)] - n \mu[e^-(T_D)] + nF(\Phi_D - \Phi_I)$$

Φ_D y $\Phi_I \equiv$ potenciales de terminales dcho. e izdo.

$\mu_i = f(T, P, \text{composición})$  Terminales: misma T, P, comp.  $\mu[e^-(T_I)] = \mu[e^-(T_D)]$

$$\sum_{e^-} v(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = nF(\Phi_D - \Phi_I) = nF\varepsilon$$



recordemos $0 = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_{e^-} \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) + \sum'_i \nu_i \mu_i \implies \boxed{\sum'_i \nu_i \mu_i = -nF\varepsilon}$

$\boxed{\tilde{\mu}_j^\alpha = \mu_j^\alpha + \Phi^\alpha Z_j F} \implies -nF\varepsilon = \sum'_i \nu_i \mu_i + F \sum'_i \nu_i z_i \Phi$

Sumatorio sólo de las especies cargadas en la disolución, por tanto como están en la misma fase todos tienen igual potencial Φ .

$-nF\varepsilon = \sum'_i \nu_i \mu_i + F \Phi_{\text{disol}} \sum'_i \nu_i z_{ic}$ Como la disolución es eléctricamente neutra $0 = \sum'_i \nu_i z_i$

$\boxed{-nF\varepsilon = \sum'_i \nu_i \mu_i}$

Relación entre la f.e.m. de la pila y el potencial químico de las especies de la reacción química

ECUACIÓN DE NERNST

Expresar el potencial qco. μ_i en función de las actividades, a_i

$\mu_i^\circ \equiv$ pot. qco. en estado normal escogido

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_i \nu_i \mu_i = -nF\varepsilon \\ \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \Delta G^\circ + RT \ln [\prod_i (a_i)^{\nu_i}] = -nF\varepsilon \end{array} \right.$$

Energía Gibbs
molar y normal

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{\nu_i}]$$

$\varepsilon^\circ \equiv$ potencial normal de la reacción

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{\nu_i}]$$

Ecuación de Nernst

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{\nu_i}]$$

Ecuación de Nernst

$Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i} \equiv$ cociente de reacción ó cociente de actividad. Incluye todas especies excepto e^-

a_i
¿en qué
escala?



Molalidades generalmente

$K^{\circ} \equiv$ cte de equilibrio qco.

$$\varepsilon^{\circ} = - \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} = \frac{RT \ln K^{\circ}}{nF}$$

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K^{\circ}}{Q}$$

Si $Q = K^{\circ}$, $\varepsilon = 0$

Si $Q < K^{\circ}$, $\varepsilon > 0$



La reacción es la que tiene lugar en la pila (oxidación en electrodo izdo.). Los productos irán \uparrow , $Q \uparrow$ y f.e.m. \downarrow , hasta que $Q = K^{\circ}$, para lo que f.e.m. = 0

POTENCIALES NORMALES DE ELECTRODO

Electrodo = sinonimo de semicélula

Sería interesante conocer los ε° de todas las células

a) Para calcular la f.e.m. de las pilas

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{v_i}]$$

b) Predecir el sentido de las reacciones

POTENCIALES NORMALES DE ELECTRODO

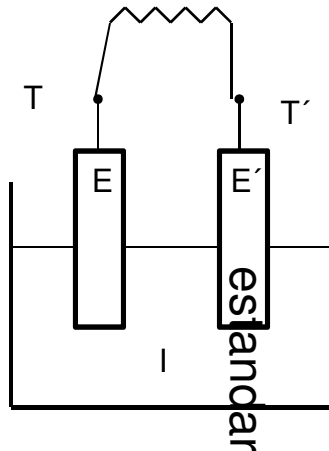
Electrodo = sinonimo de semicélula

Sería interesante conocer los ε° de todas las células

Experimentalmente medimos ε



Se necesita montar una pila con dos electrodos



Supongamos que tenemos 100 electrodos diferentes
 $100 \times 999/2$ modos diferentes de combinarlos !!

Se toma un electrodo reversible como referencia

Este electrodo se combina con los otros 99 y se mide la ε producida.

Electrodo de referencia

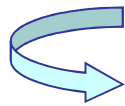
disoluciones acuosas

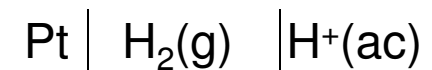
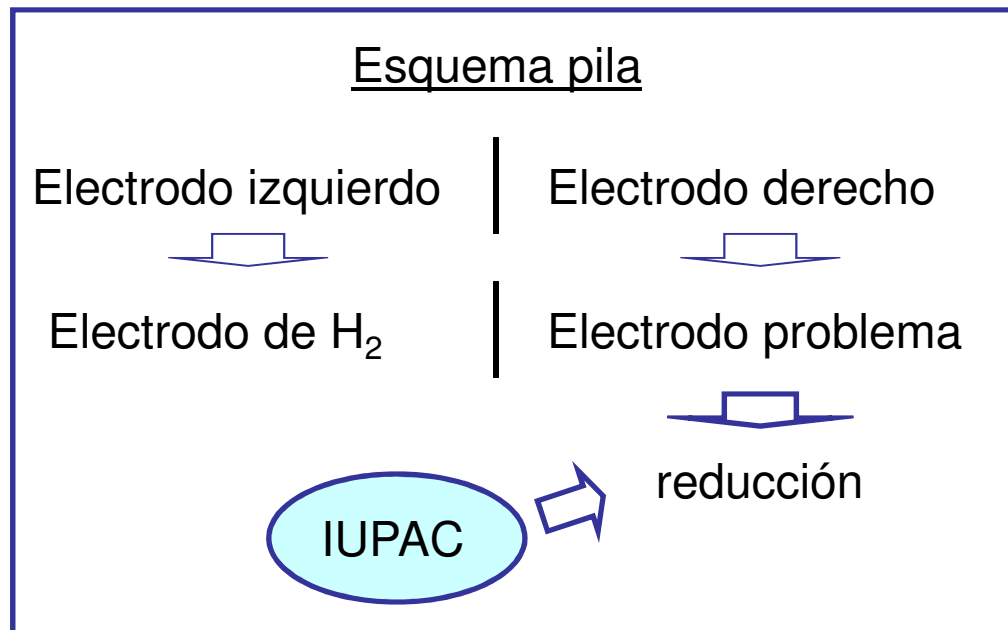


Electrodo de Hidrogeno

Por convenio:


Potencial normal de electrodo, a T y P,

 potencial normal ε° para una pila a T y P, con un electrodo de referencia a la izda del diagrama y el electrodo en cuestión a la dcha.



Potencial normal de electrodo para el electrodo i corresponde a una reacción química en la que la reducción se da en el electrodo i.

Todos los potenciales normales de electrodo son de reducción.

 ε° de cualquier pila

Una vez tabulados los ϵ°



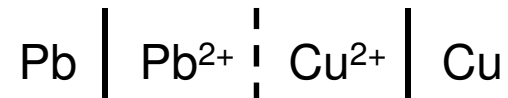
Para calcular el ϵ° de cualquier pila

$$\epsilon^\circ = \epsilon^\circ (\text{dcha}) - \epsilon^\circ (\text{izq})$$

ejemplo:

$$\text{Cu/Cu}^{2+} \quad \epsilon^\circ = 0.37\text{V}$$

$$\text{Pb/Pb}^{2+} \quad \epsilon^\circ = -0.126 \text{ V}$$

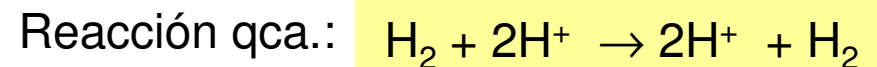
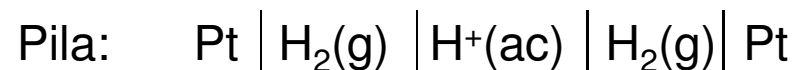


$$\epsilon^\circ = \epsilon^\circ (\text{dcha}) - \epsilon^\circ (\text{izq}) = 0.37 - (-0.126) = 0.496$$

$$\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb} \quad \epsilon^\circ = \epsilon^\circ (\text{dcha}) - \epsilon^\circ (\text{izq}) = (-0.126) - 0.37 = -0.496$$

POTENCIAL NORMAL DE ELECTRODO DE HIDRÓGENO

Potencial normal del electrodo de hidrógeno  $\epsilon^\circ = 0$



5. Aplicaciones de medidas de f.e.m.

❖ DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

A partir de medidas de f.e.m.

Como $(\partial\Delta G/\partial T)_P = -\Delta S$



$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$



$$\Delta H = -nF\epsilon + nFT \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta G^\circ = -(nF\epsilon^\circ)$$

$$\Delta S^\circ = nF \left(\frac{\partial \epsilon^\circ}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta H^\circ = -nF\epsilon^\circ + nFT \left(\frac{\partial \epsilon^\circ}{\partial T} \right)_P$$

También se puede determinar;

$$\left. \begin{aligned} T(\partial S^\circ / \partial T)_P &= C_{P,i}^\circ \\ \Delta S^\circ &= nF \left(\frac{\partial \varepsilon^\circ}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\Delta C_P^\circ = nFT \left(\frac{\partial^2 \varepsilon^\circ}{\partial T^2} \right)_P}$$

Puesto que la precisión de los datos decrece con cada diferenciación, se requieren unos valores de ε° muy precisos para hallar un valor exacto de ΔC_P° ,

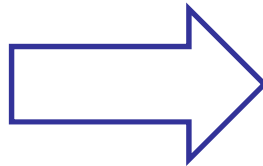
complicado

APLICACIONES DE MEDIDAS DE F.E.M.

❖ DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

A partir de medidas de f.e.m.

Estudio de ε con la T^a

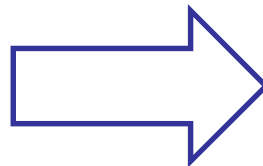


$$\Delta G = -(nF\varepsilon)$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta H = -nF\varepsilon + nFT \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P$$

Estudio de ε^o con la T^a



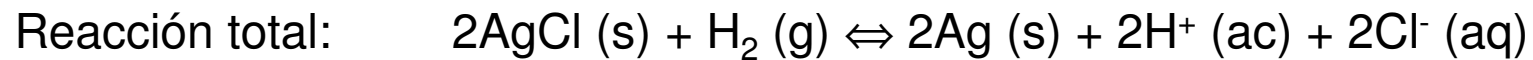
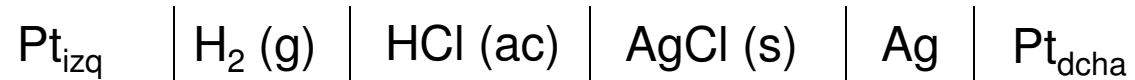
$$\Delta G^o = -(nF\varepsilon^o)$$

$$\Delta S^o = nF \left(\frac{\partial \varepsilon^o}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta H^o = -nF\varepsilon^o + nFT \left(\frac{\partial \varepsilon^o}{\partial T} \right)_P$$

Determinación de ε° por extrapolación \Rightarrow también determinación de γ_i

Ejemplo:



$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\gamma_i m)^4}{P (\text{H}_2)}$$

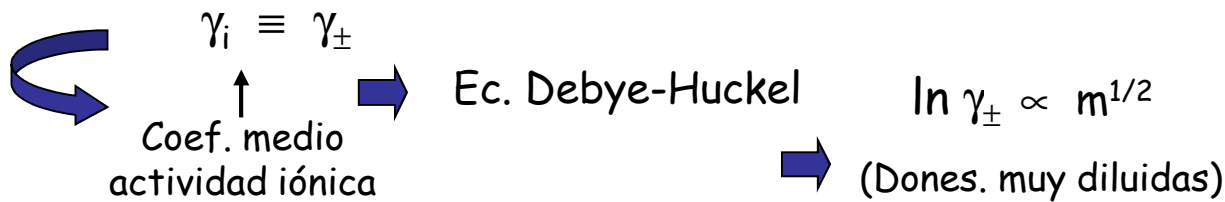
$$\varepsilon + \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{RT}{2F} \ln P (\text{H}_2) = \varepsilon^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_i$$

Todas
cantidades
conocidas

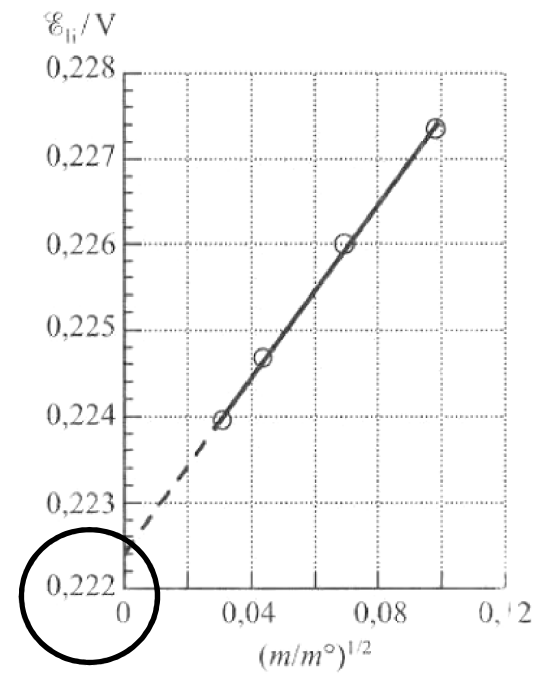
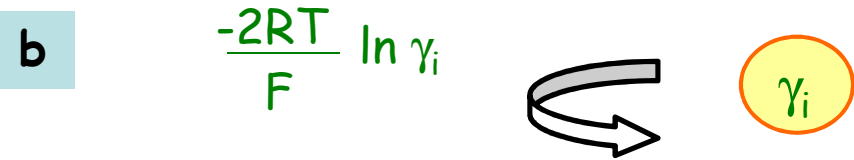
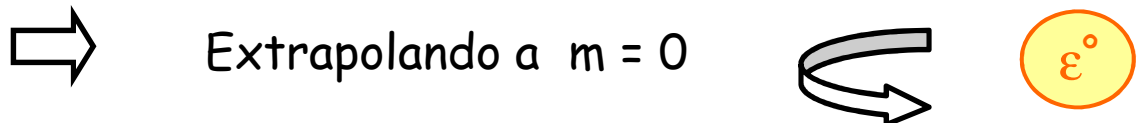
$$\underbrace{\varepsilon + \frac{2RT}{F} \ln(m/m^\circ) - \frac{RT}{2F} \ln [P(H_2)/P^\circ]}_{\text{}} = \varepsilon^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_i$$

$\gamma = a - bx$

Para molalidades bajas, la formación de pares iónicos es despreciable



a Cuando $m \rightarrow 0$, $\gamma_i \rightarrow 1$, $\ln \gamma_i \rightarrow 0$



La medida de potenciales de celda



Método más poderoso determinación
coeficientes actividad electrolitos



En un amplio intervalo de T^a



Método más poderoso determinación
propiedades termodinámicas

❖ DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO, K°

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G^\circ = -nF\varepsilon^\circ \\ \Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\ln K^\circ = nF \frac{\varepsilon^\circ}{RT}} \quad K^\circ \equiv \text{redox, solubilidad, disociación, ...}$$

❖ DETERMINACIÓN DEL PH

Ejemplo:



Pila X

Electrodo
hidrógeno

Electrodo calomelanos



Se construye una segunda pila idéntica pero con una dón. distinta S,


$$\boxed{\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S}) + \frac{\varepsilon_{\text{X}} - \varepsilon_{\text{S}}}{RTF^{-1} (\ln 10)}}$$


PILAS GALVÁNICAS IRREVERSIBLES

Pilas con unión líquida : ES IRREVERSIBLE

En la unión entre las disoluciones, los iones de cada disolución se difunden en la otra.

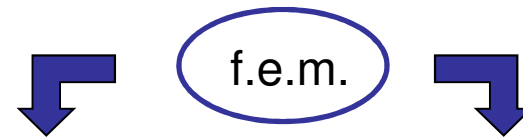
Pila daniell:

Los iones Cu^{2+} son ligeramente **más** móviles en agua que los iones Zn^{2+} 

los iones Cu^{2+} se difunden en la disolución de ZnSO_4 , más rápidamente que los iones de Zn^{2+} en la disolución de CuSO_4 

Se produce un pequeño exceso de carga positiva en la disolución de ZnSO_4 y un pequeño exceso de carga negativa en el lado del CuSO_4 .

Estas cargas en la unión de ambas disoluciones producen una diferencia de potencial $\Phi (\text{ZnSO}_4, \text{ac.}) - \Phi (\text{CuSO}_4, \text{ac.}) = \mathcal{E}_j$ que contribuye a la fem medida de la pila.



Nernst

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{\nu_i}]$$

$$\varepsilon_j$$

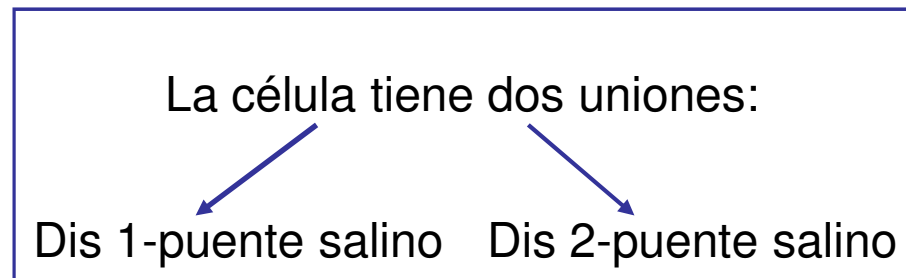
**Potencial
de unión
líquida**

$$\varepsilon = \varepsilon_j + \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{\nu_i}]$$

Una forma sencilla de minimizar ε_j

PUENTE SALINO

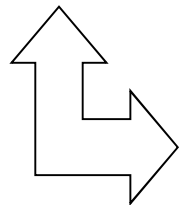
Un tubo en forma de U con una disolución concentrada de KCl



Como la disolución de KCl es concentrada (1 mol/Kg) la diferencia de potencial se determina de forma precisa

KCl ??

La movilidad de K^+ y Cl^- es muy similar y la velocidad de difusión hacia la disolución diluida también lo es



Potencial de unión líquida se reduce 1-2 mV

Además como hay dos uniones, la suma de estos potenciales opuestos es aún menor.

6. Clasificación de las células galvánicas

**Pilas químicas
y
pilas de
concentración**



|||

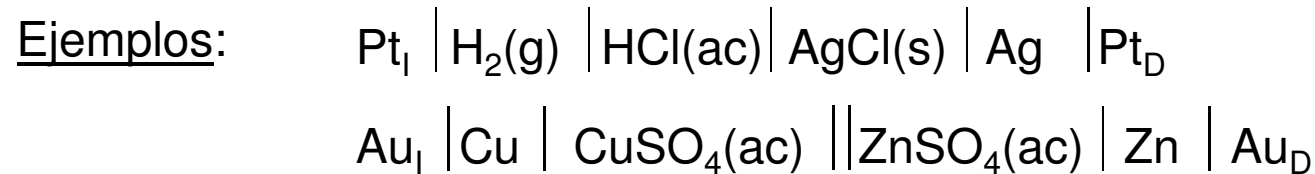
unión de dos semipilas

**Pilas con transporte
y
pilas sin transporte**

- **Pilas químicas:** si las reacciones de las semipilas son DISTINTAS.

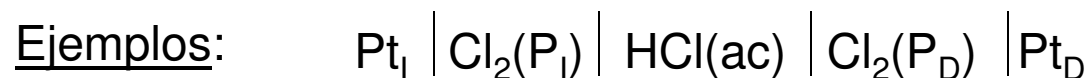


Reacción global pila = reacción qca.



- **Pilas de concentración:** si las reacciones de las semipilas son IGUALES, pero una especie B está a DISTINTA concentración en cada semipila.


$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon^\circ = \varepsilon_D^\circ - \varepsilon_I^\circ \\ \text{Reacciones semipilas} = \end{array} \right\} \longrightarrow \varepsilon^\circ = 0 \text{ pero } \varepsilon \neq 0$$



P_I y $\text{P}_D \equiv$ presiones del Cl_2 a la izda y dcha. de la pila, respectivamente

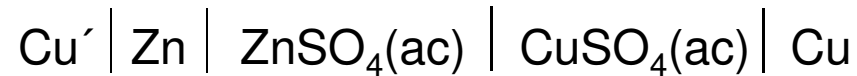
Ec. Nernst

$$\varepsilon = -(RT/2F) \ln (\text{P}_I/\text{P}_D)$$

- **Pilas con transporte:** En pilas con unión líquida  Transporte de iones a través de la unión


Ejemplos:

- Pila química con transporte



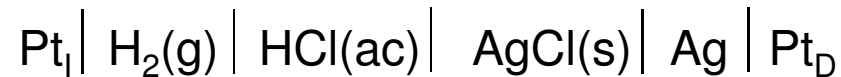
- Pila de concentración con transporte



- **Pilas sin transporte:** En pilas sin unión líquida  No hay transporte de iones

Ejemplos:

- Pila química sin transporte



- Pila de concentración sin transporte

