

**Guía de preparación para preparar los exámenes
de:**

Electroquímica (1540)

Fisicoquímica de Iónica y Electrónica (1401)

Elaboración y revisión:

Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía

Dr. David Turcio Ortega

Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez

Dra. Martha Aguilar Martínez

Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña

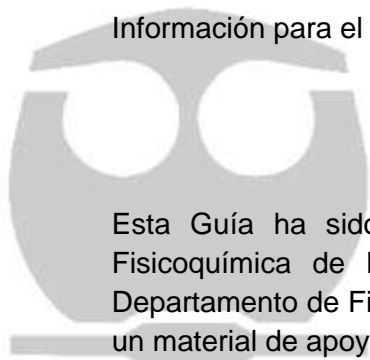
Dr. Julio Cesar Aguilar Cordero



Profesores del Departamento de Fisicoquímica

Facultad de Química, UNAM

Información para el estudiante:



Esta Guía ha sido elaborada por los profesores que imparten las asignaturas de Fisicoquímica de Iónica y Electrónica (1401) y Electroquímica (1540) adscritos al Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Química, UNAM, y esta destinado a ser un material de apoyo en la preparación del examen extraordinario de dichas materias.

Comenzando por la Unidad 2, se muestra en recuadros al inicio de cada Unidad el contenido temático, así como la liga a los videos asociados a cada tema. A continuación, se da una breve explicación sobre los conceptos que conforman los diferentes subtemas y finalmente se presenta una sección de Preguntas y de Ejercicios con los que se pretende reforzar el material presentado en cada Unidad.

También se incluye una última sección con el nombre: Casos de Estudio, en los que se presentan ejercicios que evalúan varios elementos en forma simultánea y que son representativos de situaciones en el laboratorio y en la práctica de los temas que abarca esta Guía.

Los autores.



UNIDAD 2. PROPIEDADES DE CONDUCTIVIDAD DE ELECTRODOS Y DE ELECTROLITOS (TRANSPORTE DE IONES EN DISOLUCIONES).

2.1 Revisión de conceptos de electricidad básica (unidades; ley de Ohm; resistencia y resistividad; conductores, semiconductores y aislantes; la resistencia en los aparatos de medición; resistencia, intensidad de corriente y diferencia de potencial en serie y en paralelo; amplificadores operacionales).

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|----------|--|---|
| Tema 2-1 | Revisión de conceptos de electricidad básica | https://drive.google.com/file/d/1DnsqurrnQoTCGDTq-cuG_INF6ynso0sv/view?usp=drive_link |

Revisión de conceptos de electricidad básica.

Los símbolos y unidades para estas cantidades eléctricas que se utilizarán se resumen en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1. Nombres, símbolos y unidades para cantidades eléctricas

| Nombre | Símbolo | Unidad SI | Abreviación para unidad (SI) |
|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| Corriente | I | Ampere | A |
| Densidad de corriente | j | Ampere / metro cuadrado | A / m^2 |
| Potencial eléctrico | ϕ | Volt | V |
| Diferencia de potencial eléctrico | $\Delta\phi$ | Volt | V |
| Campo eléctrico | E | Volt / metro | V / m |
| Resistencia | $R = \Delta\phi / I$ | Ohm = Volt / Ampere | $W = V / A$ |
| Conductancia | $G = R^{-1}$ | Siemens = Ohm^{-1} | $S = \Omega^{-1}$ |
| Resistividad | $\rho = RA / l$ | Ohm metro | Ωm |
| Conductividad | $\sigma = \rho^{-1}$ | Siemens / metro | S / m |
| Conductividad molar | $\Lambda = \sigma / \hat{c}$ | Siemens metro cuadrado / mol | $S m^2 / mol$ |
| Constante de Faraday | $F = 96487$ | Coulomb / mol | C / mol |
| Velocidad | v | metro / segundo | m / s |
| Movilidad | $u = v / E$ | (metro / segundo) / (Volt / metro) | $m^2 / s V$ |
| Movilidad (generalizada) | \bar{u} | metro / (segundo Newton) | $m / s N$ |
| Densidad de flujo magnético | B | Tesla = Volt segundo / metro cuadrado | $T = V s / m^2$ |

Corriente eléctrica

Es la cantidad de carga eléctrica que pasa por cualquier punto de un conductor por unidad de tiempo. Su símbolo es I y la unidad de corriente es el amperio (A).

Densidad de corriente eléctrica

Es la corriente que pasa a través de un área unitaria perpendicular a la dirección de la corriente. Su símbolo es j y la unidad de densidad de corriente es el amperio sobre unidad de área (A/m^2 o A/cm^2).

Según la ley general de transporte, la densidad de corriente en la dirección x es proporcional al gradiente del potencial,

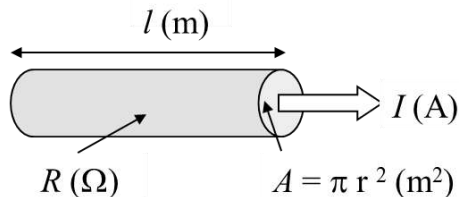


Figura 2-1. Densidad de corriente en la dirección x

$$j = -\sigma \frac{\delta\varphi}{\delta x} \quad (2-1)$$

Donde σ es la conductividad de la sustancia. Sustituyendo el campo eléctrico por la expresión:

$$E = -\frac{\delta\varphi}{\delta x} \quad (2-2)$$

$$j = \sigma E \quad (2-3)$$

Ambas ecuaciones son expresiones de la *ley de Ohm*.

La ley de Ohm podemos expresarla también como,

$$I = \frac{\sigma A \Delta\varphi}{l} \quad (2-4)$$

donde l es la longitud de un conductor, A es el área de la sección transversal, $\Delta\varphi$ es la diferencia de potencial eléctrico a través de los extremos del conductor.

Si definimos la *conductancia* como $G = \sigma (A / l)$, entonces:

$$I = G \Delta\varphi \quad (2-5)$$

Si la *resistencia* R del conductor está definida por:

$$R = 1/G = l / (\sigma A) = (\rho l) / A \quad (2-6)$$

donde la *resistividad* es $\rho = 1 / \sigma$

la ley de Ohm es:

$$\Delta\varphi = I R \quad (2-7)$$

Observamos que alargando el conductor se aumenta su resistencia, en tanto que engrosándolo se disminuye.



2.2. Migración, difusión y convección. La corriente iónica; conceptos y determinación experimental de conductividad en electrolitos, Ley de Kohlraush, electrolito soporte.

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|-----------|--|--|
| Tema 2-2a | Transporte de Masa. Corriente Iónica Determinación de Λ_{∞} Número de Transporte | https://drive.google.com/file/d/1IVjyvOfI9OK8S2W9LL_8OArZHemUyqGN/view?usp=drive_link https://drive.google.com/file/d/1_svOkRqd8ZvH38fkWui6tY9aNBDyjjvJ/view?usp=drive_link |

Transporte de Masa

Los procesos de transporte de masa, por los cuales el sustrato es llevado a la superficie del electrodo desde el seno de la solución son:

- Migración
- Difusión
- Convección

Dependiendo de las condiciones experimentales cualquiera de ellos o todos pueden estar operando en un experimento.

a) Migración

Para que una corriente fluya en un experimento electroquímico, debe existir una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo.

Los iones, puesto que son partículas cargadas, se moverán en el campo eléctrico asociado con este gradiente de potencial.

Los iones positivos se moverán hacia el cátodo en tanto que los iones negativos se moverán hacia el ánodo.

Este movimiento de iones en el campo eléctrico entre el ánodo y el cátodo se llama migración.

b) Difusión

Siempre que un gradiente de concentración existe en una solución, también existe una fuerza directriz para la difusión del soluto en regiones de alta concentración a regiones de más baja concentración.

En cualquier experimento en el cual el potencial del electrodo es tal que la velocidad de transferencia de electrones es muy alta, la región cercana al electrodo será disminuida de la especie electroactiva, estableciendo un gradiente de concentración y así la especie estará constantemente llegando a la superficie del electrodo por difusión.

c) Convección

Involucra movimiento de una sustancia por agitación de la solución, que puede ser causada por gradientes de densidad (debidos a gradientes de concentración o temperatura) u otras perturbaciones mecánicas.

La convección es un modo considerablemente más efectivo de transferencia de masa que la difusión.

Corriente Iónica

Ecuación general de transporte

Considere el siguiente esquema:

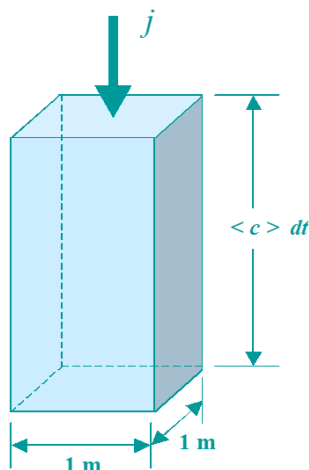


Figura 2-2. La cantidad transportada por unidad de área en una unidad de tiempo

La Figura 2-2 muestra la cantidad transportada por unidad de área en una unidad de tiempo,

$$j = N'q \quad (2-8)$$

donde j es el flujo por m^2 y por segundo, N' es el número de portadores o moléculas por m^2 y por segundo, y q es la magnitud física poseída por cada portador.

¿Cuántas moléculas atraviesan la base de $1 m^2$ por unidad de tiempo?

Si, $\langle c \rangle$ es la velocidad promedio de las moléculas en m/s, y \tilde{N} el número de moléculas / m^3 , el número de moléculas que atraviesa $1 m^2$ es:

$$N' = \tilde{N} \langle c \rangle \quad (2-9)$$

La expresión para el flujo resultante es:

$$j = \tilde{N} \langle c \rangle q \quad (2-10)$$

Conductividad en soluciones de electrolitos, movilidad y ley de Kohlrausch

Considerar un electrolito con la formula:



que se encuentra completamente disociado en v_+ iones positivos y v_- iones negativos,



Por la ley fundamental de transporte, la densidad de corriente es:

$$j = \tilde{N}_+ v_+ v_+ e + \tilde{N}_- v_- v_- e \quad (2-12)$$

Donde: \tilde{N}_+ y \tilde{N}_- son el número de iones positivos y negativos por m^3 , v_+ y v_- sus velocidades en $m s^{-1}$ y sus cargas $z_+ e$ y $z_- e$, respectivamente. Si hay c moles del compuesto por m^3 , además:

$$\tilde{N}_+ = v_+ c N_A$$

y

$$\tilde{N}_- = v_- c N_A$$

Por lo que $F = N_A e$, donde N_A es el número de Avogadro. La expresión j se convierte en:

$$j = v_+ c N_A v_{+z_+} e + v_- c N_A v_{-z_-} e = v_+ c F v_{+z_+} + v_- c F v_{-z_-}$$
$$j = c F (v_+ v_{+z_+} + v_- v_{-z_-}) \quad (2-13)$$

Definiendo la movilidad como:

$$v = u E \quad (2-14)$$

Entonces:

$$j = c F (v_+ u_{+z_+} + v_- u_{-z_-}) E \quad (2-15)$$

Comparando con la ley de Ohm:

$$j = \sigma E$$

Tenemos que para la conductividad:

$$\sigma = c F (v_+ u_{+z_+} + v_- u_{-z_-}) \quad (2-16)$$

Así, se define la *conductividad molar* del electrolito por:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c} \quad (2-17)$$

La Λ es la conductividad que tendría la solución si hubiera un mol de sustancia en un m^3 de solución. Sustituyendo la ecuación (2-17) en la (2-16), se obtiene

$$\Lambda = v_+ (u_+ F z_+) + v_- (u_- F z_-) \quad (2-18)$$

de donde se define la conductividad molar de los iones por:

$$\lambda_+ = (u_+ F z_+) \quad (2-19)$$

$$\lambda_- = (u_- F z_-) \quad (2-20)$$

Para escribir:

$$\Lambda = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad (2-21)$$

Esta es la *ley de Kohlrausch*. Esta ley es correcta solo para soluciones diluidas: por lo tanto, si Λ^∞ es la conductividad molar a dilución infinita, la ecuación anterior se escribe como:

$$\Lambda^\infty = v_+ \lambda_+^\infty + v_- \lambda_-^\infty \quad (2-22)$$

En una mezcla de varios electrolitos, la ecuación (2-16) se escribe en forma general:

$$\sigma = \sum_i c_i \lambda_i \quad (2-23)$$

Para una solución salina, la conductividad está dada por:

$$\sigma = c_H + \lambda_{H^+} + c_{OH^-} \lambda_{OH^-} + c_{sal} (v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-) \quad (2-24)$$

$$\sigma = \sigma_{agua} + c_{sal} (v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-) \quad (2-25)$$

En términos de conductividad molar de la sal, se puede escribir:

$$\Lambda_{sal} = \frac{\sigma - \sigma_{agua}}{c_{sal}} = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad (2-26)$$

La conductividad molar es función de la concentración del electrolito y en soluciones de electrolitos fuertes, puede expresarse según Kohlrausch:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - b\sqrt{c} \quad (2-27)$$

donde Λ^∞ y b son constantes. La ecuación (2-27) se puede representar en una gráfica como el valor Λ en función de \sqrt{c} . La línea puede extrapolarse hasta $c = 0$ para obtener el valor de Λ^∞ .



Conductividad en electrolitos fuertes y débiles.

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|-----------|---|---|
| Tema 2-2B | Conductividad en electrolitos fuertes y débiles | https://drive.google.com/file/d/1GoKChMTA8JlcPkTeKnev6qJsEWruOj/view?usp=drive_link |

Electrolitos Fuertes y Débiles.

La Figura 2-3 ilustra el comportamiento de un electrolito fuerte (KCl) y de un electrolito débil (ácido acético). En esta figura se observa que los electrolitos débiles no presentan un comportamiento lineal; su disociación se incrementa con el aumento en su dilución.

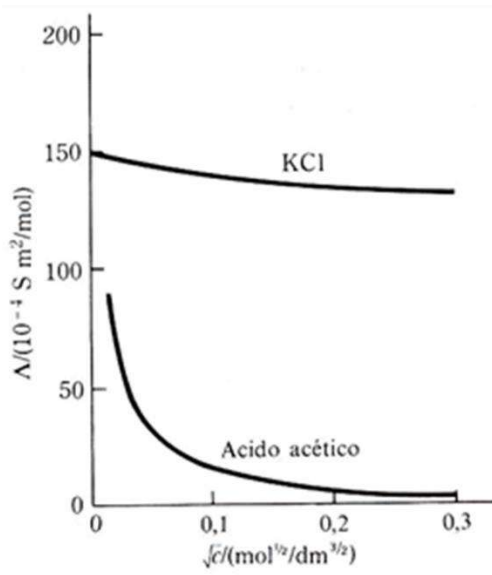


Figura 2-3. Conductividad molar de electrolitos fuertes y débiles

Arrhenius sugirió que el grado de disociación α de un electrolito estaba relacionado con la conductividad molar por:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} \tag{2-28}$$

donde $\alpha = 1$ si el electrolito está totalmente disociado y $\alpha = 0$ si no está disociado. Para determinar Λ para electrolitos débiles, consideremos la disociación del ácido acético:



Entonces:

$$c_{H^+} = c_{Ac^-} = \alpha c$$

$$c_{HAc} = (1 - \alpha)c$$

la constante de equilibrio se escribe:

$$K = \frac{[c_{H^+}][c_{Ac^-}]}{[c_{HAc}]} = \frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \quad (2-30)$$

Sustituyendo la ecuación (2-28):

$$K = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^\infty (\Lambda^\infty - \Lambda)} \quad (2-31)$$

Esta expresión es conocida como la ley de dilución de Ostwald. Para electrolitos débiles muy concentrados donde $\alpha \ll 1$, la ecuación (2-31) toma la forma de: $K = \alpha^2 c$

Reordenando la ecuación (2-31), se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\infty} - \frac{\Lambda c}{K(\Lambda^\infty)^2} \quad (2-32)$$

Al graficar $1/\Lambda$ en función de $c\Lambda$, se obtiene una línea recta con una ordenada al origen $1/\Lambda^\infty$ y una pendiente igual a $1/[K(\Lambda^\infty)^2]$.

A partir de los valores de la pendiente y la ordenada al origen, se obtienen los valores individuales de K y Λ^∞ .

En este método sólo se requiere los datos de conductividad del electrolito débil.



Determinación experimental de la conductividad

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|----------|--|---|
| Tema 2-1 | Revisión de conceptos de electricidad básica | https://drive.google.com/file/d/1DnsqurnQoTCGDTq-cuG_INF6ynso0sv/view?usp=drive_link |

La conductividad de una solución electrolítica se mide con una *celda simple de conductividad* (Figura 2-4) colocada sobre un *punte de Wheatstone*. En la figura 2-5 se muestra el circuito del puente de Wheatstone, donde el punto A, B, C y D corresponden a la celda de conductividad, al oscilador, al capacitor variable y al detector. R_1 , R_2 y R_3 corresponden a las resistencias.

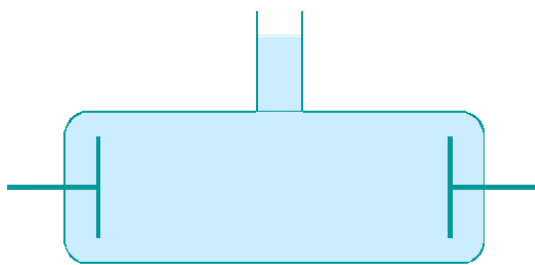


Figura 2-4. Celda simple de conductividad

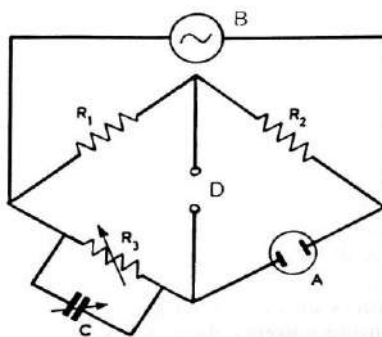


Figura 2-5. Puente de Wheatstone



El puente de Wheatstone nos permite medir la resistencia, R , de una porción de la solución entre dos electrodos de superficie, A , y separación fija, l , entre ellos. Estos electrodos son de platino cubiertos con un depósito de platino finamente dividido (negro de platino) para eliminar dos efectos de la electrólisis:

- Al aplicar una corriente directa a través de los electrodos, esta causa la electrólisis y polariza los electrodos (cambio en la concentración de los iones presentes en el electrolito).
- La dificultad de medir el área de los electrodos y la distancia entre ellos.

Para resolver el primer problema, se aplica una corriente alterna que no permite la acumulación de productos de la electrólisis (no cambia la concentración de los iones presentes en el electrolito) al cambiar continuamente la polaridad de los electrodos. Esto es, en la mitad de un ciclo se acumulan productos por la electrólisis, y en la otra mitad se revierte el proceso regresando a las condiciones de inicio. La frecuencia o número de ciclos por segundo de la corriente alterna en esta celda es normalmente de 1000 Hz.

El segundo problema se resuelve determinando *la constante de la celda*, K_c con una solución de conductividad conocida:

$$R = \left(\frac{1}{\sigma}\right)\left(\frac{l}{A}\right) = \left(\frac{1}{\sigma}\right)K_c \quad (2-33)$$

La constante $K_c = l/A$ depende de la forma geométrica de la celda y se puede medir para dicha celda utilizando una solución estándar de conductividad conocida como lo son las soluciones de KCl. La tabla 2-2 muestra algunos valores de conductividad para KCl a distintas concentraciones.

Tabla 2-2. Conductividades de disoluciones de KCl

| g KCl/ kg disolución | Concentración [mol/L] 0° C | σ (Sm) 0° C | σ (Sm) 18° C | σ (Sm) 25° C |
|----------------------|----------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 71.135 | 1 | 6.517 | 9.783 | 11.134 |
| 7.419 | 0.1 | 0.7137 | 1.117 | 1.2856 |
| 0.745 | 0.001 | 0.0774 | 0.122 | 0.1409 |

Si R_s es la resistencia de una celda que contiene una solución de conductividad conocida κ_s , entonces:

$$K_c = \frac{l}{A} = \sigma_s R_s \quad (2-34)$$

Igualando con la expresión que relaciona I y R

$$\sigma = \sigma_s \left(\frac{R_s}{R}\right) \quad (2-35)$$

Como se muestra en la Tabla 2-2, la conductividad es función de la temperatura. Por lo tanto, al realizar una determinación experimental debemos controlar la temperatura. Además, hay que utilizar agua de alta pureza para evitar trazas de otros metales que nos puedan dar resultados falsos.

2.3 Leyes de Faraday

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|-----------|--|---|
| Tema 2-2C | Aplicaciones relevantes de la conductividad Leyes de Faraday | https://drive.google.com/file/d/1E44kS9d1NyW7XKjf_S47DhNA84uCKt-J/view?usp=drive_link |

El paso de una corriente eléctrica por una solución iónica es un fenómeno más complejo que el paso de una corriente por un metal. Así,

- En el metal, los electrones transportan toda la corriente.
- En la solución iónica, la corriente es transportada por el movimiento de los iones positivos y negativos.
- En consecuencia, el paso de la corriente en la solución iónica va acompañado de transporte de materia.

Los iones positivos y negativos no transportan igual cantidad de corriente y producen un gradiente de concentración en la solución.

La transferencia de la carga eléctrica a través de la interfase solución – electrodo va acompañada de una reacción química en cada electrodo, llamada: “Electrólisis”

En 1834, Faraday descubrió dos reglas simples y fundamentales del comportamiento durante la electrólisis,

Primera ley de Faraday

La cantidad de reacción química que tiene lugar en cualquier electrodo es proporcional a la cantidad Q de electricidad que ha pasado. Q es el producto de la corriente y el tiempo, $Q = I t$.

Segunda ley de Faraday

El paso de una cantidad fija de electricidad produce cantidades de dos sustancias diferentes en proporción a su peso químico equivalente.

Si se pasa una cantidad de electricidad Q , entonces el número de moles de A_i producidos o consumidos es,

$$n_i = \frac{Q}{\nu_i F} = \frac{I t}{\nu_i F} \quad (2-36)$$

Si m_i es la masa de la sustancia A_i producida o consumida y M_i es el peso molecular, entonces,

$$m_i = \frac{M_i \cdot Q}{\nu_i \cdot F} = \frac{M_i \cdot I \cdot t}{\nu_i \cdot F} \quad (2-37)$$

donde ν_i es el número de equivalentes involucrados en la reacción. La ecuación 30 expresa las dos leyes de Faraday.

Preguntas

1. Definir *corriente eléctrica*.
2. Definir *conductividad eléctrica*.
3. ¿Cuáles son las contribuciones del transporte de masa?
4. ¿Cuál es la diferencia entre conductancia molar y conductancia equivalente?
5. ¿Qué es un electrolito fuerte y que es un electrolito débil?
6. Explicar el significado de la ley de Kohlraush.
7. Explicar el significado de la ley de dilución de Ostwald
8. ¿Cuáles son los componentes de una celda de conductancia?
9. ¿Cuál es la utilidad del puente de Wheatstone en las mediciones de conductividad?
10. Enunciar las leyes de Faraday y comente sobre la posibilidad de obtener información de tipo cinético.

Ejercicios

11. El filamento de un foco tiene una resistencia de 580Ω por el cuál se tiene un voltaje de 120 V . ¿Cuál es el valor de la corriente en el filamento?

Solución

$$I = \frac{V}{R} = \frac{120 \text{ V}}{580 \Omega} = 0.21 \text{ A}$$



12. A 298 K una celda de conductividad que contiene cloruro de potasio 10^{-2} M presenta una resistencia de 1748.6Ω , siendo la conductividad del electrolito de $1.41 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Si ahora se introduce una a la misma celda una disolución que presenta una concentración de 10^{-3} M de nitrato de plata, la resistencia es de 18900Ω . Calcular:

- la constante de celda
- la conductividad electrolítica de la disolución de nitrato de plata
- la conductividad molar de ambas disoluciones,

Solución

a) de la expresión de conductividad:

$$\sigma = \frac{K_c}{R}$$

Para obtener la constante de celda:

$$K_c = \sigma \cdot R = 1.41 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 1748.6 \Omega = 2.46 \text{ cm}^{-1} = 246 \text{ m}^{-1}$$

b)
$$\sigma = \frac{K_c}{R} = \frac{2.46 \text{ cm}^{-1}}{18900 \Omega} = 1.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

c)
$$\Lambda(KCl) = \frac{\kappa}{c} = \frac{1.41 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}{0.01 \text{ molL}^{-1}} * \frac{10^3 \text{ cm}^3}{L} = 141 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda(\text{AgNO}_3) = \frac{\kappa}{c} = \frac{1.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}{0.001 \text{ molL}^{-1}} * \frac{10^3 \text{ cm}^3}{L} = 130 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

13. Una celda de conductividad posee dos electrodos de 1.64 cm^2 separados 12.8 cm . Al llenarla con disolución de cloruro de sodio ofrece una resistencia de 750Ω . Hallar la constante de celda y la conductividad electrolítica de la disolución.

Solución

Para obtener la constante de celda:

$$K_c = \frac{l}{s} = \frac{128 \text{ cm}}{1.64 \text{ cm}^2} = 7.8 \text{ cm}^{-1} = 0.789 \text{ m}^{-1}$$

La conductividad electrolítica es:

$$\sigma = \frac{K_c}{R} = \frac{7.8 \text{ cm}^{-1}}{750 \Omega} = 1.04 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$



14. La resistividad de una disolución 0.05 M de cloruro de potasio es 150 $\Omega \cdot \text{cm}$. Hallar la conductividad molar del cloruro de potasio a esta concentración.

Respuesta: $\Lambda(KCl) = 132 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

15. Las conductancias equivalentes a dilución infinita de NaI, NaCH_3CO_2 y $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ son 12.69 $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 9.10 $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ y 18.78 $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente y 25 °C. ¿Cuál es el valor de la conductancia equivalente a dilución infinita de yoduro de magnesio a esta temperatura?

Respuesta: $\Lambda^\circ(\text{MgI}_2) = 25.96 \text{mS} \cdot \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$

Ejercicio tomado de Atkins

16. A 25° C, la conductividad de una disolución saturada de fluoruro de magnesio MgF_2 , es igual a 0.02538 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. La conductividad del agua usada para preparar esta disolución es de 50 $\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$. Las conductividades iónicas a dilución infinita para los iones magnesio y fluoruro son 106.1 y 55.4 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. ¿Cuál es el valor del producto de solubilidad del fluoruro de magnesio?

Respuesta: $K_{ps} = 10^{-8.196}$

Ver video: https://drive.google.com/file/d/1E44kS9d1NyW7XKjf_S47DhNA84uCKt-J/view?usp=drive_link

17. En la valoración conductimétrica de 100 mL de disolución de NaOH con HCl 1 M, se obtuvieron los siguientes valores de resistencia:

| | | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| R (Ω) | 3175 | 3850 | 4900 | 7150 | 5080 | 3495 | 2733 |
| V (mL) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |

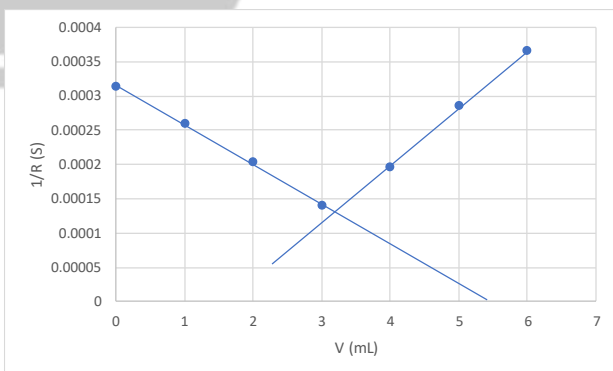
Encontrar la concentración de la disolución básica y la masa de base contenida en la disolución.

Solución

Representando los valores de (I/R) frente al volumen se obtiene el punto de equivalencia para V= 3.25 mL, como se muestra en la Tabla 1E y en la Grafica 1E

| V, mL | 1/R, S |
|-------|------------|
| 0 | 0.00031496 |
| 1 | 0.00025974 |
| 2 | 0.00020408 |
| 3 | 0.00013986 |
| 4 | 0.00019685 |
| 5 | 0.00028612 |
| 6 | 0.0003659 |

Tabla 1E. Valores de Conductancia



Grafica 1E. Obtención grafica del punto de equivalencia en la grafica 1/R vs V

Como los moles del ácido coinciden con los de base:

$$3.25 \text{ mL} * 1 \text{ M} = 100 \text{ mL} * M'$$

$$M' = 0.0325 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Si se tienen 0.00325 moles en 100 mL de disolución, entonces lo que corresponde a la masa de NaOH es:

$$0.00325 \text{ mol} * \frac{40 \text{ g}}{\text{mol}} = 0.13 \text{ g de NaOH}$$



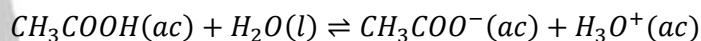
18. La conductividad molar de una disolución de ácido acético 0.002414 M a 25 ° es 32.22 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Calcular el grado de disociación del ácido acético a dicha concentración y su constante de disociación. Las conductividades molares a dilución infinita son: $\lambda^\circ (\text{H}^+) = 348.8 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\lambda^\circ (\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40.9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Solución

$$\Lambda^{\circ} = \lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ} = (349.8 + 40.9)\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1} = 390.7 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}} = \frac{32.22 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}}{390.7 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}} = 0.0825$$

De acuerdo con el siguiente equilibrio:



$$c(1 - \alpha) \qquad \qquad \qquad c\alpha \qquad \qquad \qquad c\alpha$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(1 - \alpha) = 0.02414 \text{ M} * (1 - 0.0825) = 2.21 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = [\text{CH}_3\text{COO}^{-}] = c(\alpha) = 0.02414 \text{ M} * (0.0825) = 1.99 \times 10^{-4} \text{ M}$$

De donde se obtiene la constante de disociación K_d :

$$K_d = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{CH}_3\text{COO}^{-}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(1.99 \times 10^{-4})^2}{2.21 \times 10^{-3}} = 1.79 \times 10^{-5}$$

19. Una disolución de ácido benzoico que contiene 1 g/L de dicha sustancia, presenta una resistividad de 3815 $\Omega \cdot \text{cm}$. Sabiendo que las conductividades molares a dilución infinita del benzoato de sodio, ácido clorhídrico y cloruro de sodio son: 82.4, 426.1 y 126.4 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente, calcular la constante de disociación del ácido benzoico.

Respuesta: $K_d = 6.15 \times 10^{-5}$

20. Al realizar la electrólisis de ZnCl_2 fundido haciendo pasar durante cierto tiempo una corriente de 3 A a través de una celda electrolítica, se depositan 24.5 g de Zn metálico en el cátodo.

Calcule:

- El tiempo que ha durado la electrólisis.
- El volumen de gas cloro liberado en el ánodo, medido a 25° C y 700 mmHg.

Datos:

$$F=96500 \text{ C/mol}$$

$$\text{Masa atómica Zn} = 65.4 \text{ g/mol}$$



Solución.

Ánodo (oxidación): $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

Cátodo (reducción): $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

Ecuación global: $2 \text{Cl}^- + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Zn}$

a)

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F}$$

$$t = \frac{m \cdot n \cdot F}{I \cdot M} = \frac{(24.5 \text{ g})(2)(96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})}{(3\text{A})(65.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})} \cdot \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{C}} = 24100 \text{ s}$$

b) de acuerdo a las reacciones que se presentan, se deposita el mismo número de moles de zinc y de cloro; por lo que si se han producido 0.375 mol de Zn, también se habrán liberado 0.375 mol de Cl_2 que de acuerdo a la expresión de gas ideal, ocuparán un volumen de:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{(0.375 \text{ mol})(0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{700 \text{ mmHg}} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 9.95 \text{ L de } \text{Cl}_2$$

21. Al determinar la movilidad de cierta especie iónica en disolución, el ion empleó un tiempo de 53 min para recorrer 6 cm hacia el electrodo positivo. La conductividad electrolítica de la disolución que se usó es de $3.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, la superficie de cada uno de los dos electrodos es de 2 cm^2 y la intensidad de la corriente es de 30 mA. Encontrar la movilidad del ion.

Solución

$$u = \frac{v}{E} = \frac{d}{t} * \frac{1}{E} = \frac{d}{t} * \frac{1}{\frac{V}{x}}$$

Siendo d la distancia, t el tiempo, V la diferencia de potencial y x la distancia que recorre el ion en el campo eléctrico. El campo eléctrico también puede obtenerse de acuerdo con la siguiente relación:

$$\frac{V}{x} = \frac{I}{A \cdot \sigma}$$

En donde I es la corriente, A es el área del electrodo y σ es la conductividad.

Entonces:

$$\frac{V}{x} = \frac{0.03 \text{ A}}{2\text{cm}^2 \cdot (3.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1})} \cdot \frac{V}{\text{A} \cdot \Omega} = 4.83 \frac{V}{\text{cm}}$$

Por lo tanto:

$$u = \frac{d}{t} * \frac{1}{\frac{V}{x}} = \frac{6 \text{ cm}}{53 \text{ min}} * \frac{1}{4.83 \frac{V}{\text{cm}}} * \frac{\text{min}}{60 \text{ s}} * \frac{\text{m}^2}{10^4 \text{ cm}^2} = 3.9 \times 10^{-8} \text{ V}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

22. Para una corriente de 1.0 A en un alambre metálico con área de sección transversal igual a 0.02 cm², ¿cuántos electrones pasan a través de una sección transversal en 1 segundo?

Respuesta: 6.2×10^{-18}

23. Calcular la resistencia a 20° C de un alambre de cobre con longitud de 250 cm y área de sección transversal de 0.04 cm² dado que la resistividad del cobre a 20° C es 1.67×10^{-6} ohm-cm

Respuesta: 0.0104 ohm

24. Calcular la corriente en un resistor de 100 ohm cuando la diferencia de potencial en sus extremos es 25 V.

Respuesta: 0.25 A

25. En un experimento de electrólisis una corriente de 0.1 A fluye a través de una solución de conductividad igual a $0.01 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y área de sección transversal de 10 cm². Obtener la intensidad del campo eléctrico en la solución.

Respuesta: 1 V/cm

En las preguntas 26 a 30 responder si es falso o verdadero

26. La conductancia molar para un electrolito fuerte en agua disminuye cuando aumenta la concentración del electrolito.

Respuesta: verdadero

27. A bajas concentraciones la conductividad para un electrolito fuerte en agua aumenta cuando aumenta la concentración del electrolito.

Respuesta: verdadero



28. La conductividad para un electrolito fuerte en agua siempre aumenta cuando se incrementa la concentración del electrolito.

Respuesta: Falso

29. Para el ácido débil HX, $\Lambda^o = \lambda_+^o + \lambda_-^o + \dots$

Respuesta: Falso

30. Para el NaCl, $\Lambda^o = \lambda_+^o + \lambda_-^o$

Respuesta: Verdadero



Referencias

1. Castellan, G. W. (2000). Fisicoquímica - 2 edición. Addison Wesley Longman.
2. Pletcher, D., & Consultancy, E. (1991). A first course in electrode processes. Electrochemical Consultancy.
3. Posadas, D. (1980). Introducción a la Electroquímica.
4. Costa, J. M. (1981). Fundamentos de Electrónica -1 edición. Alhambra.
5. Greenbowe, A. (2016). Gelder Chemistry Education Instructional Resources.
6. Dabke, R. B., Gebeyehu, Z., & Padelford, J. (2012). Determining the transference number of $H^+(aq)$ by a modified moving boundary method: A directed study for the undergraduate physical chemistry laboratory. *Journal of Chemical Education*, 89(12), 1600–1603. <https://doi.org/10.1021/ed200786a>
7. Trabajos del curso 2019-2 de la Dra. Aurora Ramos, elaborados por Red de Ideas y Dream Team
8. Levine, I. (2014). Principios de Fisicoquímica, 6a Edición. Mc Graw Hill Education



UNIDAD 3. TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

3.1. Celdas espontáneas y no espontáneas. (Galvánicas y electrolíticas). Producción de energía eléctrica y producción de energía química.

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|----------|--|---|
| Tema 3-1 | Celdas espontáneas y no espontáneas. Celdas Galvánicas Celdas Electrolíticas | https://drive.google.com/file/d/1VHYp2DouknPCzfB3AvGjt5_nQ_mJjGai/view?usp=drive_link |

Celdas Espontáneas y no espontáneas

Desde el punto de vista termodinámico una celda electroquímica es un sistema que opera a temperatura y presión constante.

Constituida por un recipiente, un electrolito, dos electrodos los cuáles se conectan a mediante un conductor electrónico externo observándose una diferencia de potencial.

Hay dos tipos de celdas electroquímicas, las primeras se llaman celdas voltaicas ó celdas galvánicas y las segundas son las celdas electrolíticas.

Si la cantidad máxima de energía que es posible obtener de la reacción química en la celda es W_{\max} , entonces:

$$W_{\max} = W_{el} \quad (3-1)$$

donde W_{el} es el trabajo eléctrico.

La cantidad máxima de energía se relaciona con la diferencia de potencial mediante la expresión:

$$W_{\max} = -nFE_{\text{celda}} \quad (3-2)$$

En la expresión (3-2) E_{celda} es una medida del voltaje máximo que puede alcanzar la celda, mientras que el signo negativo indica que el sistema hace el trabajo eléctrico sobre los alrededores.

Como el cambio de energía libre ΔG representa la cantidad máxima de trabajo útil que es posible obtener de una reacción:

$$\Delta G = W_{\max} \quad (3-3)$$

Por lo tanto:

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}} \quad (3-4)$$

Para un proceso espontáneo ΔG debe ser negativo, así que E_{celda} debe ser positivo.

Si el proceso no es espontáneo entonces ΔG es positivo y E_{celda} es negativo.



Celdas Galvánicas

Una celda galvánica es un arreglo consistente en dos electrodos unidos externamente, sumergidos en un electrolito capaz de llevar a cabo una reacción química para producir una corriente eléctrica.

Por definición en cualquier celda el ánodo es el electrodo donde ocurre la oxidación y el cátodo es el electrodo en el cual la reducción sucede.

Las celdas galvánicas pueden ser reversibles ó irreversibles.

Nomenclatura de Celda

La celda electroquímica se representa en un diagrama de celda de la siguiente manera:

- Los electrodos metálicos se colocan en los extremos del diagrama.
- Las sustancias insolubles y/o gases se colocan en posiciones interiores adyacentes a los metales.
- Las especies solubles se colocan en la región media del diagrama.
- Una frontera de fase se indica con una línea vertical.
- Una línea vertical discontinua indica la unión entre dos fases líquidas.
- Dos líneas verticales continuas indican la unión entre dos fases líquidas miscibles donde se ha eliminado el potencial de unión.
- Se separan con comas las diferentes especies solubles en la misma fase.



Ejemplo de Celda Galvánica: celda de Zn-cobre

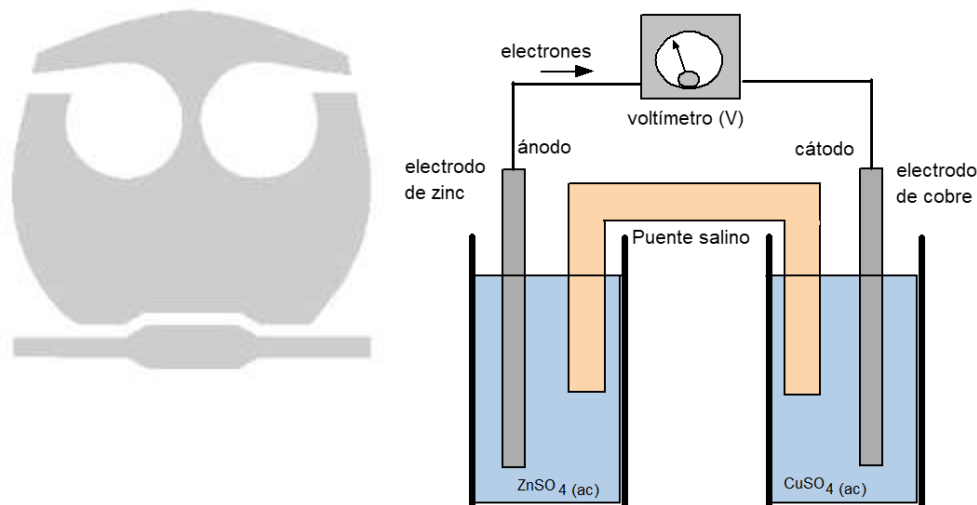


Figura 3-1. Diagrama de la celda Zn - Cu

Cuando se conecta:

El voltaje inicial es de 1.1 V.

El electrodo de Cu aumenta de peso y la concentración de Cu^{2+} disminuye.

El electrodo de Zn disminuye de peso y la concentración de Zn^{2+} aumenta.

Podemos deducir que:

La semirreacción catódica es la reducción de los iones Cu(II) .

La semirreacción anódica es la oxidación a iones Zn(II) .

En las celdas galvánicas los electrones fluyen espontáneamente del electrodo negativo (ánodo) al electrodo positivo (cátodo).



Observaciones:

Reacción en el ánodo: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Reacción en el cátodo: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Reacción global de la celda: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Para $a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.35$

La representación mediante la nomenclatura de celda es:

$\text{Pt}_I | \text{Zn} (s) | \text{Zn}^{2+} (a_{\text{Zn}^{2+}} = 0.35) || \text{Cu}^{2+} (a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.35) | \text{Cu} (s) | \text{Pt}_{II}$

Celdas Electrolíticas

En estas celdas ocurre una reacción redox no espontánea, por la imposición de una energía eléctrica a partir de una fuente de corriente directa tal como un generador o una batería.

Una celda electrolítica usa energía eléctrica provista externamente a la celda para que ocurra una reacción química.

El proceso de llevar a cabo una reacción redox no espontánea por medio de energía eléctrica se llama electrólisis.



Ejemplo de Celda Electrolítica: electrólisis del cloruro de sodio fundido (Celda de Downs).

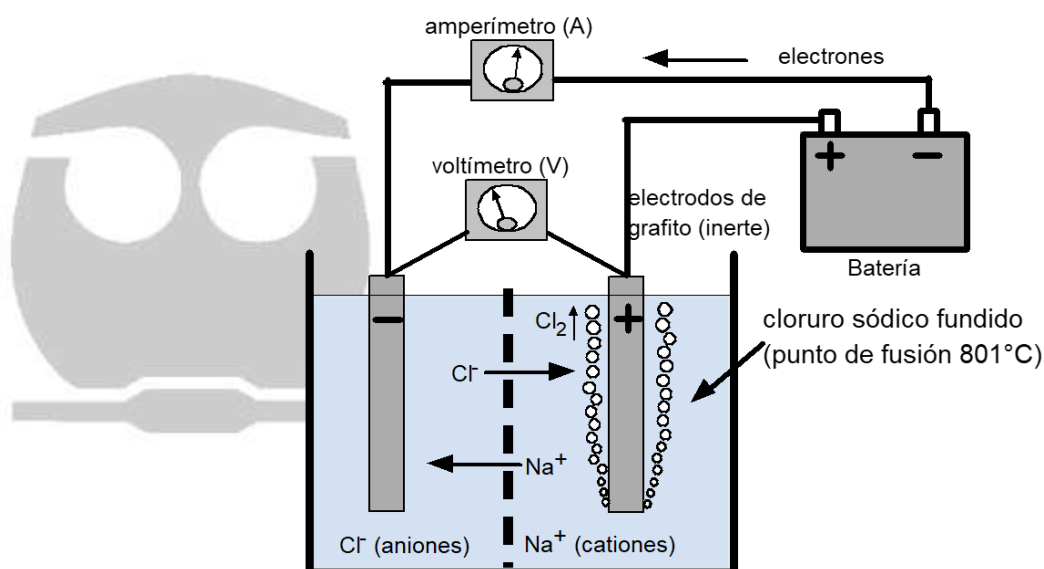


Figura 3-2. Diagrama de la celda Downs

Cuando fluye la corriente:

En un electrodo se libera un gas verde pálido, el Cl₂.

En el otro electrodo aparece sodio metálico, plateado y fundido, que flota sobre el cloruro de sodio. Punto de fusión del Na: 97.8 °C.

Inconvenientes:

Proceso muy caro por el costo de su construcción, por la electricidad gastada y por el calor necesario para fundir el NaCl metálico.

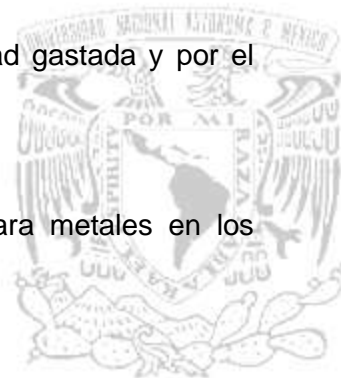
Observaciones:

La obtención por electrólisis de compuestos fundidos se realiza para metales en los grupos IA y IIA (excepto el bario) y de aluminio.

Reacción en ánodo: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

Reacción en el cátodo: $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na}$

Reacción global de la celda: $2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$



3.2. Potencial electroquímico. Potencial químico y potencial eléctrico en las funciones U y G. Definición de potencial electroquímico para la reacción de transferencia de carga. Concepto de actividad iónica y su relación con la concentración. Ley límite de Debye Hückel.

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|-----------|---|---|
| Tema 3-2A | Conceptos Básicos Termodinámica de los sistemas con reacción química o electroquímica | https://drive.google.com/file/d/1VGXuFxx_3qCFTgKDIHJvrlbsf9-pdomb/view?usp=drive_link |

Conceptos Básicos de Termodinámica

La primera ley de la termodinámica permite contabilizar los cambios de energía mecánica W y térmica q de un sistema cerrado con la ayuda de la función interna U , energía interna, que representa el estado energético del sistema.

La energía U es una función de estado, lo que significa que para pasar de un estado inicial A , a un estado final B , la suma de las cantidades W y q es siempre la misma sin importar cual sea la transformación.

Para una transformación infinitesimal,

$$dU = dq - dW \quad (3-5)$$

La segunda ley de la termodinámica postula la existencia de la función de estado entropía S , que aparece como la extensión de la energía calorífica asociada a la variable intensiva T , la temperatura termodinámica.

La expresión de la segunda ley es:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (3-6)$$

donde dq_{rev} corresponde a la variación infinitesimal del calor intercambiado reversiblemente por el sistema con el exterior. En funcionamiento irreversible, la relación anterior se observa en la expresión siguiente:

$$dS = \frac{dq}{T} + \frac{dq_{irrev}}{T} \quad (3-7)$$

donde el término dq/T representa la variación de entropía resultado del intercambio de calor dq con el exterior y dq_{irrev}/T la entropía creada por la irreversibilidad.

Para una transformación reversible, $dq = T dS$, involucrando sólo fuerzas de presión, se obtiene la relación clásica:

$$dU = dq - dW = TdS - PdV \quad (3-8)$$

Otras funciones de estado, de igual importancia, se obtienen de la misma forma:

$$\text{Entalpía:} \quad H = U + PV \quad (3-9)$$

$$\text{Energía libre de Helmholtz:} \quad A = U - TS \quad (3-10)$$

$$\text{Energía libre de Gibbs} \quad G = H - TS \quad (3-11)$$

Para un sistema cerrado, cada función es derivada y sustituida en la expresión (3-8), para obtener las siguientes expresiones simples:

$$dH = TdS + VdP \quad (3-12)$$

$$dA = -VdP - SdT \quad (3-13)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (3-14)$$

Derivando parcialmente estas ecuaciones, podemos deducir varias relaciones. Debido a la importancia de G en la termodinámica electroquímica, podemos obtener de la ecuación (3-14) con respecto a la T y a presión P constante:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = -S \quad (3-15)$$

$$\left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_V = V \quad (3-16)$$

Derivando parcialmente, la ecuación (8) con respecto a la T y a P constante:

$$\left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P = T \left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_P \quad (3-17)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior la definición de capacidad calorífica, C_p , a P constante, $C_p = (\delta H / \delta T)_P$ se obtiene:

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (3-18)$$

Derivando otra vez la ecuación (3-15) con respecto a la T y a P constante, llegamos a la siguiente expresión:

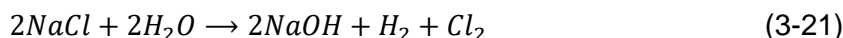
$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta T^2}\right)_P = -\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_P = -\frac{C_p}{T} \quad (3-19)$$

Termodinámica de los sistemas con reacción química

Consideremos la reacción electroquímica:



donde v_i representa el coeficiente estequiométrico de la reacción y A_i la fórmula química de la especie i . Por ejemplo, para la electrólisis Cloro – sosa, la reacción global es:



que resulta de la reacción anódica:



y la reacción catódica:



los números estequiométricos de la reacción son:

$$v_{NaCl} = 2, v_{H_2O} = 2, v_{NaOH} = 2, v_{H_2} = 1, v_{Cl_2} = 1$$

El cambio en el número de moles n de cada especie se escribe:

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_4}{v_4} = \dots = d\xi \quad (3-24)$$

donde $d\xi$ representa el avance de la reacción.

La expresión anterior se puede escribir,

$$d\xi = \frac{dn_1}{v_1} = \frac{dQ}{nF} \quad (3-25)$$

donde dQ designa la cantidad de carga eléctrica asociada a la variación de dn_i moles de la especie i , n electrones intercambiados y $F = Ne$ es la constante de Faraday. La energía interna es una función de estado del sistema y su variación dU debe tomar en cuenta además de S y V , la variación en el número de moles dn_i .

Derivando la energía interna U de la ecuación (3-8) con respecto a S , V y n_i constantes, llegamos a:

$$\left(\frac{\delta U}{\delta S}\right)_{V, n_i} = T \quad (3-26)$$

Derivando la energía interna U de la ecuación (3-8) con respecto a V , a S y n_i constantes, llegamos a:

$$\left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_{S, n_i} = -P \quad (3-27)$$

Sustituyendo ambas expresiones en la ecuación (3-8) y considerando el cambio en la energía interna U con respecto a los moles n_i de la especie i , escribimos:

$$dU = \left(\frac{\delta U}{\delta S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\delta U}{\delta n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i \quad (3-28)$$

Las derivadas parciales del tipo $(\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_{j \neq i}}$ se llaman potencial químico μ_i de la especie i . La expresión (3-28) la reescribimos como,

$$dU = \left(\frac{\delta U}{\delta S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3-29)$$

Y tomando en cuenta la definición del avance de la reacción:

$$dU = TdS - PdV + d\zeta \sum_i \nu_i \mu_i \quad (3-30)$$

Potencial Eléctrico

El potencial eléctrico es el trabajo realizado para traer una unidad de carga positiva desde el infinito (donde el potencial eléctrico es cero), hasta un punto en el espacio. Si φ es el potencial eléctrico en ese punto y W es el trabajo para traer una carga Q desde el infinito al punto, entonces:

$$\varphi = \frac{W}{Q} \quad (3-31)$$

Si φ_1 y φ_2 son los potenciales eléctricos en dos puntos en el espacio y W_1 y W_2 son las cantidades de trabajo para traer la carga Q a estos puntos, tendremos $W_1 + W_{12} = W_2$, donde W_{12} es el trabajo para llevar Q del punto 1 al 2. Despejando nos queda $W_{12} = W_2 - W_1$. Sustituyendo en la ecuación (3-31),

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{W_{12}}{Q} \quad (3-32)$$

La diferencia de potencial $\varphi_2 - \varphi_1$ corresponde al trabajo necesario para llevar la carga positiva del punto 1 al 2. Aplicando para la transferencia de una carga infinitesimal,

$$W_{12} = -dW_{el} = \Delta\varphi dQ \quad (3-33)$$

donde $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ expresa la diferencia de potencial eléctrico y dW_{el} el trabajo producido.

Potencial Químico de especies cargadas

La tendencia de escape de una partícula cargada, de un ion o un electrón depende del potencial eléctrico aplicado en la fase. Si imprimimos a una placa metálica un alto potencial eléctrico negativo, aumentará la tendencia de escape de las partículas negativas. Pensemos en dos esferas del mismo metal como se muestra en la Figura 3-3:

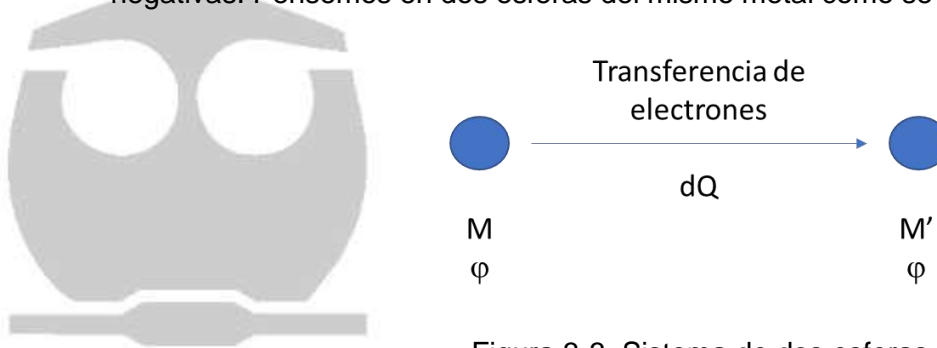


Figura 3-3. Sistema de dos esferas

A partir de la ecuación (3-33), el trabajo producido será:

$$-dW_{el} = (\varphi' - \varphi)dQ \quad (3-34)$$

Si la transferencia se hace de manera reversible, el trabajo producido es igual a la disminución de la energía libre de Gibbs del sistema expresado como $dW_{el} = -dG$, de modo que:

$$dG = (\varphi' - \varphi)dQ \quad (3-35)$$

En función del potencial químico de los electrones, $\tilde{\mu}_{e^-}$, si se transfieren dn moles de electrones, tenemos:

$$dG = \tilde{\mu}'_{e^-}dn - \tilde{\mu}_{e^-}dn \quad (3-36)$$

Sustituyendo en la ecuación (3-35) la carga $dQ = -F dn$, igualado con la ecuación (3-36) y dividiendo entre dn , obtenemos:

$$\tilde{\mu}'_{e^-} - \tilde{\mu}_{e^-} = F(\varphi' - \varphi) \quad (3-37)$$

Y reordenando:

$$\tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}'_{e^-} + F\varphi' - F\varphi \quad (3-38)$$

Sea $\tilde{\mu}_{e^-}$ el potencial químico de los electrones en M cuando $\varphi = 0$, entonces $\tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}'_{e^-} + F\varphi'$. Restando a la ecuación (3-38),

$$\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - F\varphi \quad (3-39)$$

Esta expresión relaciona la tendencia de escape de los electrones, $\tilde{\mu}_{e^-}$, en una fase y el potencial eléctrico de la fase, φ . Entonces $\tilde{\mu}_{e^-}$ es una función lineal de φ y la ecuación establece que si φ es negativo, $\tilde{\mu}_{e^-}$ es mayor que cuando φ es positivo.

Mediante un argumento análogo, para cualquier tipo de especie cargada, la ecuación (3-39) se escribe,

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i - z_i F \varphi \quad (3-40)$$

Donde z_i es la carga de la especie.

- El primer término μ_i , es la contribución química a la tendencia de escape y es producto del medio químico en el que se encuentra y es la misma en dos fases de igual composición química, ya que es función de la T, P y composición.
- El segundo término, $z_i F \varphi$, es la contribución eléctrica a la tendencia de escape y depende de la condición eléctrica de la fase expresada por el valor de φ .

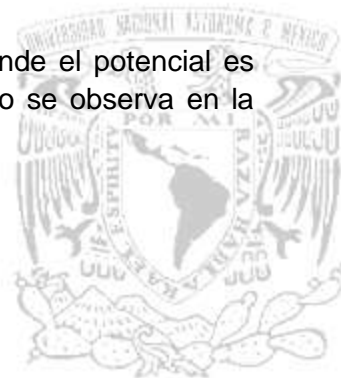
Así, de la expresión (10-A): $\tilde{\mu}_i = \mu_i - z_i F \varphi$

$\tilde{\mu}_i$ es el potencial electroquímico

μ_i es el potencial químico

$z_i F \varphi$ es un potencial electrostático

Considere el caso de traer una partícula cargada desde el punto donde el potencial es cero hasta el punto situado en el seno de una Fase I cargada, como se observa en la Figura 3-4:



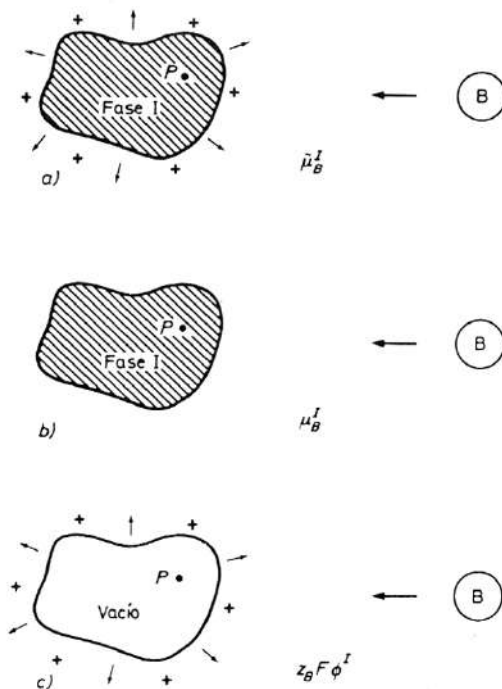


Figura 3-4. Potencial electroquímico de una partícula cargada en una fase cargada con dipolos en la superficie

La expresión del potencial electroquímico es:

$$\tilde{\mu}_B^I = \mu_B^I - z_B F \phi^I \quad (3-41)$$

El potencial electroquímico ($\tilde{\mu}_B^I$) es el trabajo necesario para traer una partícula cargada desde el punto donde el potencial es cero hasta el punto situado en el seno de una fase cargada y provista de dipolos en su superficie (Figura 2a), su valor depende de la fase material y de la partícula.

El potencial químico (μ_B^I) es el trabajo químico (de corto alcance) necesario para traer la partícula B desde el infinito hasta el punto P de la fase I, desprovista de carga y de dipolos (Figura 2b). Este potencial se debe a la interacción química entre la partícula y el material de la fase.

El potencial electrostático ($z_B F \phi^I$), que corresponde al trabajo necesario para traer la partícula B al punto situado en el interior vacío de la envoltura con la misma carga y los dipolos que la fase real (Figura 2c). Este trabajo viene dado por el producto de la carga zF y el potencial interior de la fase I.

Concepto de actividad iónica y su relación con la concentración

El potencial químico de una *solución ideal* esta dado por:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln[A] \quad (3-42)$$

$\mu_A^0 =$ potencial químico estándar del gas A

Para una *solución no ideal*:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A \quad (3-43)$$

Donde a_A es la concentración “efectiva” de A en la solución ó actividad de A.

Su relación con la concentración es:

$$a_A = \gamma_A[A] \quad (3-44)$$

Donde γ_A es el coeficiente de actividad de A, y

$\gamma_A = 1$ Solución ideal

$\gamma_A < 1$ Solución no ideal

Teoría de Debye – Hückel

Un ion determinado tiene próximos más contra iones que iones de su mismo tipo. Esta neblina esférica de carga opuesta que rodea un ion se conoce como su atmósfera iónica



Figura 3-5 Atmósfera iónica.

La desviación de la idealidad depende de una cantidad conocida como **fuerza iónica I** de una solución; se define como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (3-45)$$

Donde la suma es sobre todos los iones i en solución, c_i es la concentración molar y z_i es la carga.

Ejemplo: Calcular la I para una solución (a) 0.1 M de MgCl_2 ; y (b) 0.1 M de NaCl

Solución:

(a) 0.1 M de MgCl_2

$$I = \frac{1}{2} [(0.1)(+2)^2 + (0.2)(-1)^2] = 0.3 \text{ M}$$

Observación: La I es más grande que la concentración

(b) 0.1 M de NaCl

$$I = \frac{1}{2} [(0.1)(+1)^2 + (0.1)(-1)^2] = 0.1 \text{ M}$$

Observación: La I es igual que la concentración

La ecuación básica de la teoría de Debye – Hückel para el coeficiente de actividad γ_i , es:

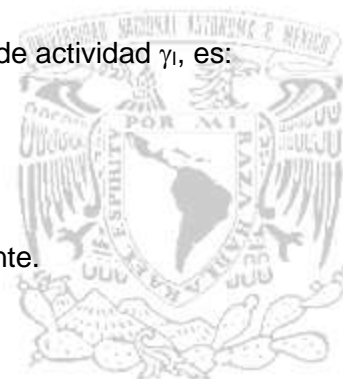
$$\log_{10} \gamma_i = -Bz_i^2 \sqrt{I}$$

Donde B es un parámetro dependiente de la temperatura y del disolvente.

Por ejemplo, para el agua a 25°C, su $B = 0.51 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{1/2}$. Así,

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.51 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (3-46)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_- \gamma_+)^{1/2}$$



Donde γ_{\pm} , es el coeficiente de actividad media

La ecuación (3-46) es conocida como la Ley límite de Debye-Huckel y se aplica a *concentraciones y fuerzas iónicas bajas* ya que a concentraciones y fuerzas iónicas más altas presenta *desviaciones*:



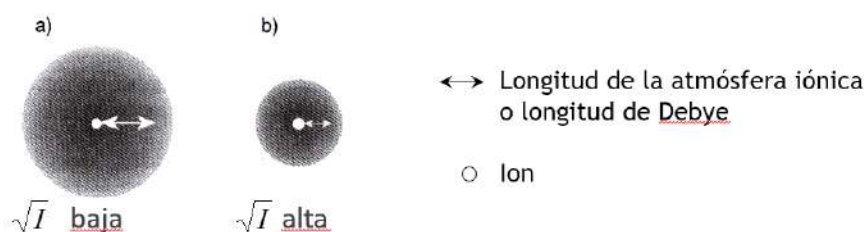
| Valores experimentales de γ_A en agua a 25°C | | |
|---|-------|-------------------|
| [A], M | KCl | CaCl ₂ |
| 0.001 | 0.966 | 0.888 |
| 0.01 | 0.902 | 0.732 |
| 0.1 | 0.770 | 0.524 |
| 1.0 | 0.607 | 0.725 |

Tabla 3-1. Valores experimentales del coeficiente de actividad del cloruro de potasio y del cloruro de calcio.

Ley límite de Debye – Hückel

La ley límite predice que la desviación de la idealidad se incrementa con \sqrt{I}

A mayor \sqrt{I} disminuye la longitud de la atmósfera iónica:



Por lo tanto, a mayor concentración menor es la longitud de Debye.

Por ejemplo:

Para 10^{-3} M de MX la longitud de Debye es 100 amstrongs

Para 10^{-1} M de MX la longitud de Debye es 10 amstrongs





Desviaciones de la ley límite de Debye – Hückel

Para concentraciones y fuerzas iónicas altas, la siguiente expresión predice bien los resultados:

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = -\frac{z_+|z_-|B\sqrt{I}}{1+aB'z\sqrt{I}} \quad (3-47)$$

Donde **a** es la distancia máxima a la que pueden acercarse los iones, y **B'** es una nueva constante.

A fuerzas iónicas más altas, es necesario tomar en cuenta la orientación de moléculas de disolvente debido a la atmósfera iónica

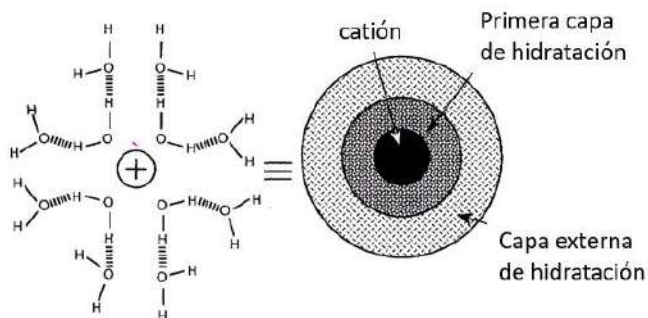


Figura 3-6 Interacción ion hidratado-disolvente

Así, la expresión de Robinson and Stokes predice mejor el efecto de la interacción ion hidratado – disolvente,

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = -\frac{B^z|z_-|\sqrt{I}}{1+aB'\sqrt{I}} + CI \quad (3-48)$$

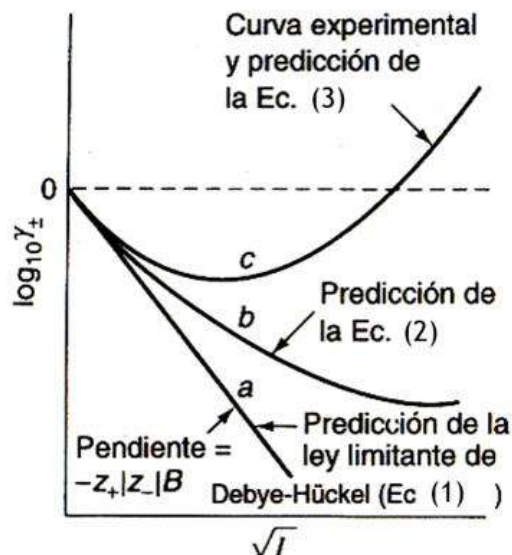


Figura 3-7. Variación del coeficiente de actividad iónico medio con la raíz cuadrada de la fuerza iónica.

3.3 Potenciales estándar de reducción. Electrodo normal de hidrógeno, Potenciales de celda. Diagramas y convenciones.
3.5 Electrodo. Clasificación y descripción.

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|-----------|---|---|
| Tema 3-3a | Potencial de equilibrio Electrodos de Referencia Tipos de electrodos de referencia Serie Electromotriz | https://drive.google.com/file/d/1VpU5EOYvBt0IXsqxEJN2jBFhmkeyMX4P/view?usp=drive_link |



Potencial de Equilibrio

DOBLE CAPA ELECTROQUIMICA (Campo eléctrico)

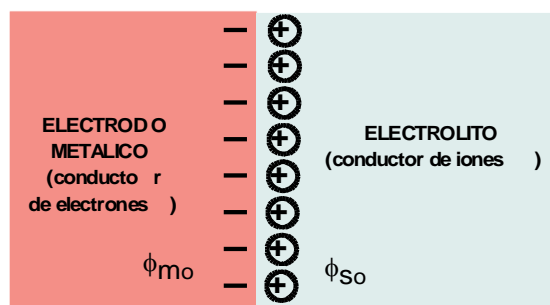


Figura 3-8 representaciones esquemáticas de la doble capa electroquímica.

ϕ_{m0} - potencial de la fase sólida

ϕ_{s0} - potencial de la fase solución

Potencial de Equilibrio :

$$E^{\circ} = \phi_{m0} - \phi_{s0}$$

(Potencial de Nernst o Potencial absoluto)

Potencial de Electrodo de referencia :

$$E = E^{\circ} - E_{REF}$$

(Potencial relativo)

Electrodos de Referencia

Electrodo normal de hidrógeno (ENH)

Constituido de una lámina de platino que permite el intercambio de electrones entre los iones H^+ de una solución 1 M de ácido clorhídrico de $pH = 0$ y el hidrógeno absorbido bajo una presión de 1 atm.

El potencial del ENH es por convención igual a cero a toda temperatura.



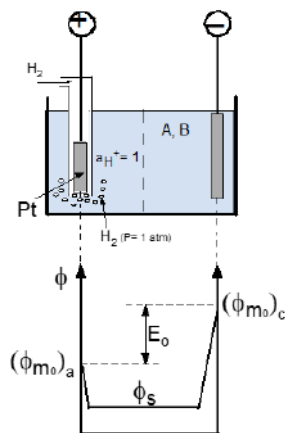


Figura 3-9. Representación esquemática del electrodo normal de hidrógeno.

Tipos de electrodos de referencia

Electrodos de primer género:

a) Inatacables - Conocidos como “Electrodos Redox”

Constituidos de un metal inerte (Pt, Au) en contacto con un sistema oxido-reductor. El metal del electrodo sirve de intercambiador de electrones.

Ejemplos:

- Sistema oxido reductor en solución: ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$)

- Sistema oxido reductor en fase liquido - gas:

H_2 absorbido sobre Pt en HCl

Cl_2 absorbido sobre grafito en NaCl

b) Atacables

Ejemplo: Sistema metal en solución: ($\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+}$) Electrodo de cobre en solución de sulfato de cobre.

Electrodos de segundo género :

Electrodos atacables, constituidos de un metal recubierto de una sal poco soluble del metal en una solución conteniendo el anión de la sal. Electrodos estables y bien reproducibles muy utilizados como *electrodos de referencia*.

Ejemplo: Electrodo de Calomel en solución saturada de KCl (ECS).



Electrodos de tercer género:

Electrodos atacables, utilizados para determinar la actividad en solución de un ion cuyo metal es incompatible con el disolvente.

Ejemplo: $\text{Zn} / \text{ZnC}_2\text{O}_4 / \text{CaC}_2\text{O}_4 / \text{Ca}^{2+}$

Serie electromotriz o de actividad de los elementos

Los potenciales de otros electrodos normales frente al ENH establecen una serie de potenciales normales de electrodo. La serie que resulta de los electrodos de metales o no metales en contacto con sus iones se denomina *serie electromotriz o de actividad de los elementos*.

Convención:

Los E° se tabulan como semirreacciones de reducción e indican la tendencia de los electrodos a comportarse como cátodos frente al ENH.

Los E° positivos, se comportan como cátodos frente al ENH.

Los E° negativos, se comportan como ánodos frente al ENH.



Tabla 3-2. Potenciales normales en disolución acuosa a serie electromotriz.

| Elemento | Reacción de electrodos | Potencial normal de reducción E° (V) |
|-----------------|--|---|
| Li | $Li^{+} + e^{-} \leftrightarrow Li$ | -3.045 |
| K | $K^{+} + e^{-} \leftrightarrow K$ | -2.925 |
| Ca | $Ca^{2+} + 2 e^{-} \leftrightarrow Ca$ | -2.87 |
| Na | $Na^{+} + e^{-} \leftrightarrow Na$ | -2.714 |
| Mg | $Mg^{2+} + 2 e^{-} \leftrightarrow Mg$ | -2.37 |
| Al | $Al^{3+} + 3 e^{-} \leftrightarrow Al$ | -1.66 |
| Zn | $Zn^{2+} + 2 e^{-} \leftrightarrow Zn$ | -0.7628 |
| Cr | $Cr^{3+} + 3 e^{-} \leftrightarrow Cr$ | -0.74 |
| Fe | $Fe^{2+} + 2 e^{-} \leftrightarrow Fe$ | -0.44 |
| Cd | $Cd^{2+} + 2 e^{-} \leftrightarrow Cd$ | -0.403 |
| Ni | $Ni^{2+} + 2 e^{-} \leftrightarrow Ni$ | -0.25 |
| Sn | $Sn^{2+} + 2 e^{-} \leftrightarrow Sn$ | -0.14 |
| Pb | $Pb^{2+} + 2 e^{-} \leftrightarrow Pb$ | -0.126 |
| H ₂ | $2H^{+} + 2 e^{-} \leftrightarrow H_2$ | 0.000 |
| Cu | $Cu^{2+} + 2 e^{-} \leftrightarrow Cu$ | +0.337 |
| I ₂ | $I_2 + 2 e^{-} \leftrightarrow 2I^{-}$ | +0.535 |
| Hg | $Hg^{2+} + 2 e^{-} \leftrightarrow Hg$ | +0.789 |
| Ag | $Ag^{+} + e^{-} \leftrightarrow Ag$ | +0.7994 |
| Br ₂ | $Br_2 + 2 e^{-} \leftrightarrow 2Br^{-}$ | +1.08 |
| Cl ₂ | $Cl_2 + 2 e^{-} \leftrightarrow 2Cl^{-}$ | +1.36 |
| Au | $Au^{3+} + 3 e^{-} \leftrightarrow Au$ | +1.5 |
| F ₂ | $F_2 + 2 e^{-} \leftrightarrow 2F^{-}$ | +2.87 |



Tabla 3-3. Potenciales normales de electrodo de algunas semiceldas.

| Reacción electroquímica (reducción) | Potencial normal, E° (V) |
|--|-----------------------------------|
| $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \leftrightarrow Zn + 4OH^-$ | -1.22 |
| $Fe(OH)_2 + 2e^- \leftrightarrow Fe + 2OH^-$ | -0.877 |
| $2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$ | -0.8277 |
| $PbSO_4 + 2e^- \leftrightarrow Pb + SO_4^{2-}$ | -0.356 |
| $NO_3^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow NO_2^- + 2OH^-$ | +0.01 |
| $Sn^{4+} + 2e^- \leftrightarrow Sn^{2+}$ | +0.15 |
| $AgCl + e^- \leftrightarrow Ag + Cl^-$ | +0.222 |
| $Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$ | +0.27 |
| $O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$ | +0.4 |
| $NiO_2 + 2H_2O + 2e^- \leftrightarrow Ni(OH)_2 + 2OH^-$ | +0.49 |
| $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$ | +0.771 |
| $ClO^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + 2OH^-$ | +0.89 |
| $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$ | +0.96 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | +1.33 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ | +1.51 |
| $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ | +1.685 |

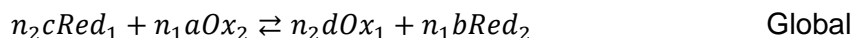


3.4 Equilibrio electroquímico. Ecuación de Nernst. (Funciones termodinámicas y el potencial, relación con la temperatura, constante de equilibrio, coeficiente de actividad, celdas de concentración, etc.). ~~Mediciones electroquímicas para la confirmación experimental de la 3ª ley de la termodinámica~~

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|------|---|---|
| 3.4 | Ecuación de Nernst y Equilibrio Químico | https://drive.google.com/file/d/1aTilYWJcBIgLV39ydEde8KxdwHt9OqQU/view?usp=drive_link |

Considerar la reacción en dos medias celdas y la reacción global,



La ecuación de Nernst se escribe en forma de reducción tanto para la reacción catódica como para la reacción anódica:

$$E_{Ox_1/Red_1} = E^{\circ}_{Ox_1/Red_1} + \frac{0.059}{n_1} \log \frac{[Ox_1]^d}{[Red_1]^c}$$

$$E_{Ox_2/Red_2} = E^{\circ}_{Ox_2/Red_2} + \frac{0.059}{n_2} \log \frac{[Ox_2]^a}{[Red_2]^b}$$

Como el valor de $E_{Ox_2/Red_2} > E_{Ox_1/Red_1}$; el voltaje de la celda E_{celda} o fem esta dado por:

$$E_{celda} = E_{Ox_2/Red_2} - E_{Ox_1/Red_1}$$

$$E_{celda} = E^{\circ}_{Ox_2/Red_2} - E^{\circ}_{Ox_1/Red_1} + \frac{0.059}{n_2} \log \frac{[Ox_2]^a}{[Red_2]^b} - \frac{0.059}{n_1} \log \frac{[Ox_1]^d}{[Red_1]^c}$$

$$E_{celda} = E^{\circ}_{celda} + \frac{0.059}{n_1 n_2} \log \frac{[Ox_2]^{n_1 a} [Red_1]^{n_2 c}}{[Red_2]^{n_1 b} [Ox_1]^{n_2 d}}$$

En el caso particular en que $n_1 = n_2 = n$, entonces:

$$E_{celda} = E^{\circ}_{celda} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox_2]^a [Red_1]^c}{[Red_2]^b [Ox_1]^d}$$

En el equilibrio:

$$K_{eq} = \frac{[Ox_1]^{n_2 d} [Red_2]^{n_1 b}}{[Ox_2]^{n_1 a} [Red_1]^{n_2 c}} = 10^{\left\{ \frac{E^\circ_{celda}}{0.059/n_1 n_2} \right\}}$$

En el caso particular en que $n_1 = n_2 = n$, entonces:

$$K_{eq} = \frac{[Ox_1]^d [Red_2]^b}{[Ox_2]^a [Red_1]^c} = 10^{\left\{ \frac{E^\circ_{celda}}{0.059/n} \right\}}$$

Los factores más importantes que influyen sobre el valor del potencial medido en medias celdas y celda total, son:

- El efecto de la concentración del ion o iones activos
- El efecto de la concentración del ion diverso
- El efecto del pH

Efecto de la concentración del ion o iones activos

- Un aumento en el valor de $[Ox]/[Red]$ produce un aumento en el valor de $E_{Ox/Red}$.
- Esta expresión nos permite determinar el valor del potencial de la media celda y celda en el caso de soluciones con un valor de concentración diferente a 1M (para líquidos) y 1 atm (para gases).

Efecto de la concentración del ion inverso

Un ion diverso es aquel ion que se encuentra en la solución, pero no interviene directamente en la reacción de oxidorreducción (participa en la conducción de la corriente eléctrica). La presencia de todo ion diverso en concentración significativa causará una disminución del valor de la actividad de los estados Ox y Red, donde cada estado representa una especie iónica. La ecuación de Nernst se escribe,

$$E_{Ox/Red} = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{0.059}{n_1} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{0.059}{n_1} \log \frac{[Ox] \gamma_{Ox}}{[Red] \gamma_{Red}}$$

$$E_{Ox/Red} = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{0.059}{n_1} \log \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{0.059}{n_1} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

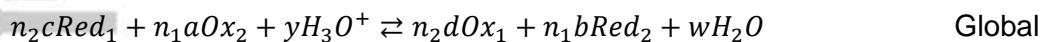
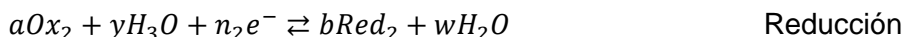
$$E_{Ox/Red} = E^\circ_{f, Ox/Red} + \frac{0.059}{n_1} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$E^{\circ}_{f, ox/Red}$ = potencial formal de reducción de la media celda, varía según la concentración del ion diverso o según la fuerza iónica de la solución.

Efecto del pH

En muchos sistemas de oxidorreducción, el $[H_3O^+]$ participa efectivamente.

Consideremos la siguiente reacción dependiente del pH,



El voltaje de celda es:

$$E_{celda} = E^{\circ}_{celda} + \frac{0.059}{n_2} \log \frac{[Ox_2]^a [H_3O^+]^y}{[Red_2]^b [H_2O]^w} - \frac{0.059}{n_1} \log \frac{[Red_1]^c}{[Ox_1]^d}$$

$$E_{celda} = E^{\circ}_{celda} + \frac{0.059}{n_1 n_2} \log \frac{[Ox_2]^{n_1 a} [H_3O^+]^{n_1 y} [Red_1]^{n_2 c}}{[Red_2]^{n_1 b} [H_2O]^{n_1 w} [Ox_1]^{n_2 d}}$$

Tomando en cuenta la definición de pH:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$E_{celda} = E^{\circ}_{celda} + \frac{0.059}{n_1 n_2} \log \frac{[Ox_2]^{n_1 a} [Red_1]^{n_2 c}}{[Red_2]^{n_1 b} [H_2O]^{n_1 w} [Ox_1]^{n_2 d}} - \frac{0.059 y}{n_2} pH$$

Si $[H_2O]=1$, entonces:

$$E_{celda} = E^{\circ}_{celda} + \frac{0.059}{n_1 n_2} \log \frac{[Ox_2]^{n_1 a} [Red_1]^{n_2 c}}{[Red_2]^{n_1 b} [Ox_1]^{n_2 d}} - \frac{0.059 y}{n_2} pH$$

Si $n_1 = n_2 = n$, la ecuación anterior se reduce a,

$$E_{celda} = E^{\circ}_{celda} + \frac{0.059}{n_1 n_2} \log \frac{[Ox_2]^a [Red_1]^c}{[Red_2]^b [Ox_1]^d} - \frac{0.059 y}{n_2} pH$$

La constante de equilibrio es:

$$K_{eq} = \frac{[Red_2]^{n_1 b} [H_2O]^{n_1 w} [Ox_1]^{n_2 d}}{[Ox_2]^{n_1 a} [H_3O^+]^{n_1 y} [Red_1]^{n_2 c}} = 10^{\left\{ \frac{E^{\circ}_{celda}}{0.059/n_1 n_2} \right\}}$$

Si $n_1 = n_2 = n$, la ecuación anterior se reduce a,

$$K_{eq} = \frac{[Red_2]^b [H_2O]^w [Ox_1]^d}{[Ox_2]^a [H_3O^+]^y [Red_1]^c} = 10^{\left\{ \frac{E^{\circ}_{celda}}{0.059/n} \right\}}$$

3.6. Corrosión. Predominio de especies en relación con el potencial (pH vs E)

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|------|--|---|
| 3.6 | Predominio de especies en relación con el potencial (E vs. pH) Químico | https://drive.google.com/file/d/1BSal002-bLGrB9iSnBGI1wDFH-kFhpKo/view?usp=drive_link |

Diagrama de Pourbaix

La termodinámica informa de las condiciones de pH y potencial en los que se forman los productos de corrosión, así como las condiciones en que estos productos se disuelven.

Los diagramas de Pourbaix tienen varias utilidades:

- Dirección espontánea de reacciones
- Estima estados de equilibrio, naturaleza de productos de corrosión
- Predice cambios ambientales evitando o reduciendo la corrosión

Se caracterizan por presentar 3 zonas:

1. Corrosión: presencia de iones metálicos debido a la destrucción del metal
2. Pasividad: desarrollo de una película de óxido o hidróxido sobre la superficie metálica
3. Inmunidad: el metal no se ve atacado por el medio donde se encuentra

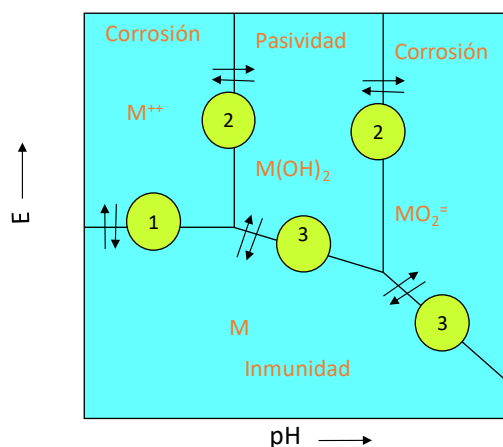
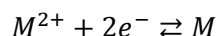


Figura 3-10. Esquema general de un Diagrama de Pourbaix

En la figura 3-10 se distinguen 3 tipos de líneas:

I. Líneas Horizontales:

- Oxidación del metal formando cationes en disolución acuosa.
- Reacciones con intercambio de electrones
- Independientes del pH
- Expresión general:



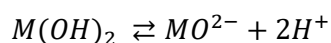
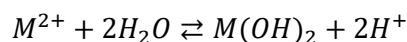
Ecuación (Nernst) correspondiente:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} * \ln[M^{2+}]$$

- Por acuerdo la separación entre corrosión y estabilidad o inmunidad se establece en: $[M^{n+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$

II. Líneas Verticales:

- Formación de un hidróxido o de un óxido metálico
- Reacciones sin intercambio de electrones
- Dependientes del pH
- Ejemplos de Expresión:

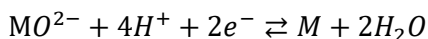
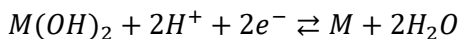


- La constante de equilibrio relaciona el pH a cualquier potencial

III. Líneas Diagonales:

- Dependen del pH y del Potencial
- Presentan diversas pendientes
- Ejemplos de Expresión:

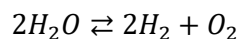




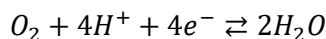
La ecuación de Nernst relaciona el pH a cualquier potencial.

Líneas suplementarias

Para un sistema metal-agua, deben situarse las líneas de descomposición del agua:



Equilibrio de descomposición del agua:



Si $T = 298.15 \text{ K}$ y $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$

$$E_{(a)} = E^\circ_{(a)} + \frac{0.059 \text{ V}}{4} \cdot \log[H^+]^4$$

$$E_{(a)} = E^\circ_{(a)} + \frac{0.059 \text{ V}}{4} \cdot (4) \cdot -pH$$

$$E_{(a)} = E^\circ_{(a)} - 0.059 \text{ V} \cdot pH$$

Obtención de $E^\circ_{(a)}$

$$\Delta G^\circ = \Sigma \Delta G^\circ_{\text{productos}} - \Sigma \Delta G^\circ_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta G^\circ = \Sigma [2\Delta G^\circ(H_2O)] - \Sigma [\Delta G^\circ(O_2) + 4\Delta G^\circ(H^+)]$$

De tablas:

$$\Delta G^\circ(H_2O) = -56.69 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ(O_2) = 0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ(H^+) = 0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = [2(-56.69 \text{ kcal/mol})] - [0 + 0]$$

Si: $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ_{(a)}$

Entonces:

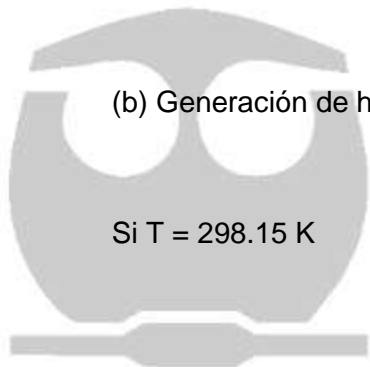
$$E^\circ_{(a)} = -\frac{\Delta G^\circ}{n \cdot F} = -\frac{2 \left(-56.69 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right)}{4 \cdot 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \frac{\text{V} \cdot \text{C}}{\text{J}} \cdot \frac{10^3 \text{ cal}}{\text{kcal}} \cdot \frac{4184 \text{ J}}{\text{cal}}$$



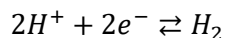
$$E^\circ_{(a)} = +1.23 \text{ V}$$

Finalmente:

$$E_{(a)} = +1.23 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$



(b) Generación de hidrógeno

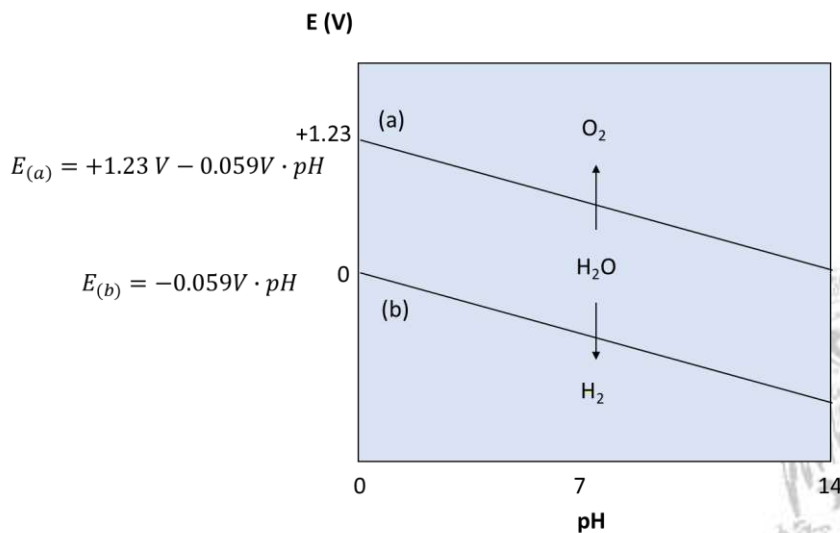


$$E_{(b)} = E^\circ_{(b)} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \log[\text{H}^+]^2$$

$$E_{(b)} = 0.0 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot (2) \cdot -\text{pH}$$

$$E_{(b)} = -0.059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

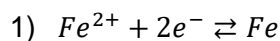
Líneas (a) y (b) en el diagrama E vs pH:



Construcción del diagrama E vs. pH a 298 K Hierro - agua

- Dependiendo de la acidez del medio, el hierro experimentará varios procesos, cuyos productos generarán a la vez nuevos equilibrios.

Para el equilibrio:



$$E_{(1)} = E_{Fe^{2+}/Fe}^{\circ} + \frac{0.059 V}{n} * \log \left[\frac{Fe^{2+}}{Fe} \right] = E^{\circ} + \frac{0.059 V}{n} * \log \left[\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe}} \right]$$

$$a_{Fe^{2+}} = \frac{[Fe^{2+}]}{1 M} = \frac{[10^{-6} M]}{1 M} = 10^{-6}$$

$a_{Fe} = 1$ (actividad de un sólido (metal) formado sólo por Fe)

$$\Delta G^{\circ} = \Sigma \Delta G^{\circ}_{\text{productos}} - \Sigma \Delta G^{\circ}_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta G^{\circ} = [\Delta G^{\circ}(Fe)] - [\Delta G^{\circ}(Fe^{2+})]$$

De tablas:

$$\Delta G^{\circ}(Fe) = 0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}(Fe^{2+}) = -20.3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ} = [(0 \text{ kcal/mol})] - [-20.3 \text{ kcal/mol}]$$

$$\Delta G^{\circ} = + 20.3 \text{ kcal/mol}$$

Si: $\Delta G^{\circ} = -n \cdot F \cdot E^{\circ}_{(Fe^{2+}/Fe)}$

Entonces:

$$E^{\circ}_{(Fe^{2+}/Fe)} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{n \cdot F} = -\frac{\left(+20.3 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right)}{2 \cdot 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \frac{\text{V} \cdot \text{C}}{\text{J}} \cdot \frac{10^3 \text{ cal}}{\text{kcal}} \cdot \frac{4.184 \text{ J}}{\text{cal}}$$

$$E^{\circ}_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0.44 \text{ V}$$

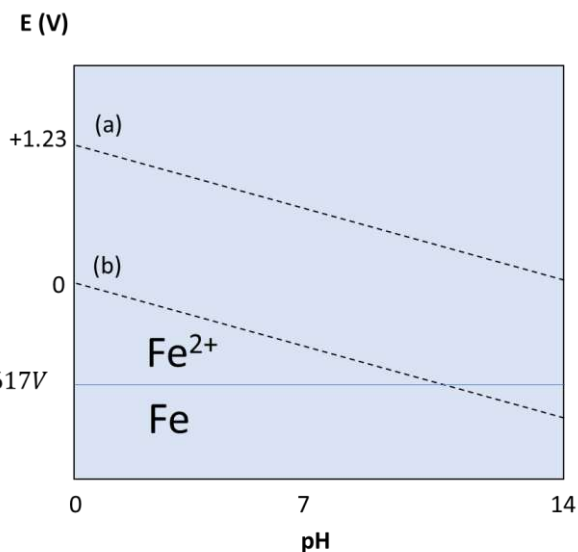
Finalmente:

$$E_{(1)} = -0.44 \text{ V} + \frac{0.059 V}{2} * \log \left[\frac{10^{-6}}{1} \right] = -0.617 \text{ V}$$

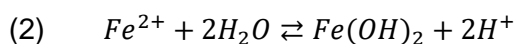




$$E_{(1)} = -0.617V$$



Para el equilibrio:



$$K = \frac{[Fe(OH)_2][H^+]^2}{[Fe^{2+}][H_2O]^2}$$

$$a_{Fe^{2+}} = \frac{[Fe^{2+}]}{1M} = \frac{[10^{-6}M]}{1M} = 10^{-6}$$

$$a_{Fe(OH)_2} = 1 \quad (\text{actividad de un sólido formado sólo por } Fe(OH)_2)$$

$$a_{H_2O} = 1 \quad (\text{actividad de un líquido formado sólo por } H_2O)$$

Entonces:

$$K = \frac{[1][H^+]^2}{[10^{-6}][1]^2}$$

Multiplicando por log en ambos lados:

$$\log K = \log \frac{[H^+]^2}{[10^{-6}]}$$

$$\log K = \log[H^+]^2 - \log 10^{-6}$$

Por definición: $pH = -\log[H^+]$

Entonces:

$$\log K = -2pH + 6$$



$$pH = -\frac{1}{2} \log K + \frac{6}{2}$$

Cálculo de K:

$$\Delta G^\circ = \Sigma \Delta G^\circ_{\text{productos}} - \Sigma \Delta G^\circ_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta G^\circ = \Sigma [\Delta G^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_2) + 2\Delta G^\circ(\text{H}^+)] - \Sigma [2\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta G^\circ(\text{Fe}^{2+})]$$

De tablas:

$$\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -56.69 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ(\text{Fe}^{2+}) = -20.3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ(\text{H}^+) = 0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_2) = -115.57 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = [(-115.57) + 0] - [2(-56.69) + (-20.3)] \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = +18.11 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} * \frac{10^3 \text{ cal}}{\text{kcal}} * \frac{4.184 \text{ J}}{\text{cal}} = 75\,772.24 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Si: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$$K = e^{-\left\{\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right\}} = e^{-\left\{\frac{75772.24 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} * 298.15 \text{K}}\right\}}$$

$$K = 5.23 \times 10^{-14}$$

$$\log K = -13.28$$

Finalmente:

$$pH = -\frac{1}{2} \log K + \frac{6}{2}$$

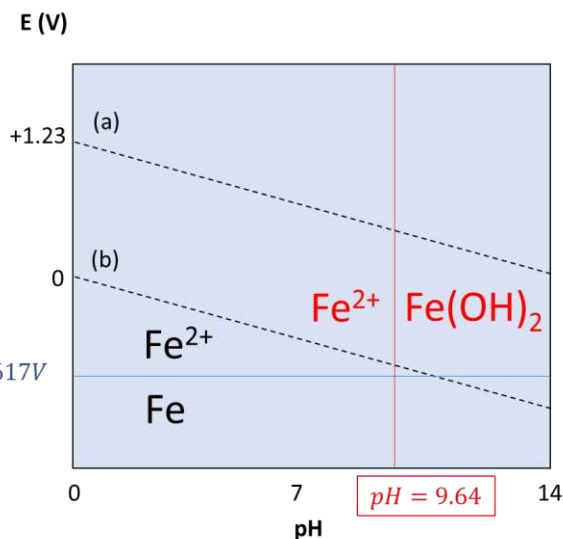
$$pH = -\frac{1}{2}(-13.28) + 3$$

$$pH = 9.64$$





$$E_{(1)} = -0.617V$$



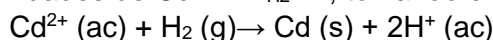
Preguntas

1. ¿Cuál es la diferencia entre una celda galvánica y una electrolítica?
2. Diga cuáles son las características de la nomenclatura de celda galvánica
3. Citar un ejemplo de celda galvánica y un ejemplo de celda electrolítica.
4. Escribir la ley límite de Debye-Huckel y diga en qué casos se puede utilizar.
5. ¿Qué es la actividad y qué es el coeficiente de actividad?
6. Escribir la ecuación de Nernst y explicar su significado.
7. ¿Cuál es la diferencia entre el electrodo de gas, electrodo de primera clase y de segunda clase?
8. ¿Cuál es la utilidad que se le da al diagrama de Pourbaix?
9. ¿Cuáles son las 3 áreas que se identifican en el diagrama de Pourbaix?
10. ¿Qué son las líneas suplementarias en el diagrama de Pourbaix?



Ejercicios

11. Para la siguiente reacción determinar si el proceso es espontáneo cuando las actividades de $Cd^{2+} = P_{H_2} = 1$; tomando en cuenta que $pH = 0$:



Solución



$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{[H^+]^2}{[Cd^{2+}][H_2]} \right) = (E^\circ_{ox} - E^\circ_{red}) + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{1^2}{1 * 1} \right)$$

$$E = E^\circ_{ox} - E^\circ_{red} = -0.40 V \therefore \text{el proceso no es espontáneo}$$

12. Calcular la fuerza iónica y el coeficiente de actividad iónico medio del $MgCl_2$ 0.01 m a 298 K (m = molal)

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} ((0.01 * 2^2) + (0.02 * -1^2)) = 0.03$$

$$\log \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}[z_+ z_-] = -(0.509)|(2 * -1)|\sqrt{0.03} = -0.1763$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0.1763} = 0.6663$$

13. El coeficiente de actividad iónico medio de una solución de H_2SO_4 0.01 m es 0.544.
¿Cuál es su actividad iónica media?

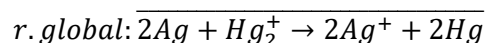
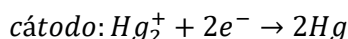
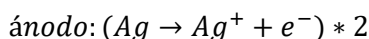
Solución

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} m (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} = 0.544(0.01)(2^2 * 1^1)^{\frac{1}{3}} = 8.6354 * 10^{-3} m$$

14. Considere la siguiente celda:



- a) Escriba las reacciones de las medias celdas.



- b) Las fem estándar de la celda a diversas temperaturas son las siguientes:

| | | | | |
|----------------|------|------|------|------|
| T / K | 291 | 298 | 303 | 311 |
| E° / mV | 43.0 | 45.4 | 47.1 | 50.1 |

Calcular los valores de $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ y $\Delta_r H^\circ$ de la reacción a 298 K.

$$\Delta G = -nFE$$

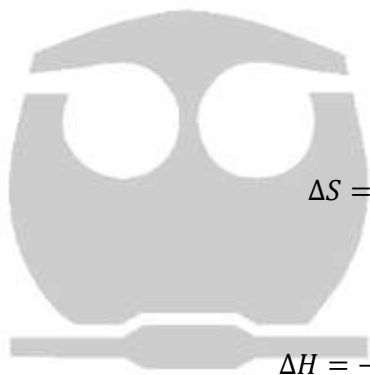
$$\Delta G = -(2) \left(96500 \frac{C}{mol} \right) \left(3.54 * 10^{-4} [298] - 0.0602 \frac{V}{K} \right) = -8741.36 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta S = - \left(-(2) \left(96500 \frac{C}{mol} \right) \left(3.54 * 10^{-4} \frac{V}{K} \right) \right) = 68.322 \frac{J}{K mol}$$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

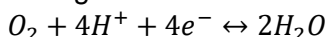
$$\Delta H = -8741.36 \frac{J}{mol} + (298 K) \left(68.322 \frac{J}{K mol} \right) = 11618.596 \frac{J}{mol}$$



15. A partir de la expresión que se muestra, realizar el desarrollo para incluir este equilibrio en el diagrama de Pourbaix del sistema Fe-agua a $T = 298.15$ K, considerando la concentración de todas las sustancias disueltas como 10^{-6} M: $Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Fe + 2H_2O$

Solución

(a) Equilibrio de descomposición del agua:



$$E_{(a)} = E^\circ_{(a)} + \frac{0.059 V}{4} \log[H^+]^4$$

$$E_{(a)} = E^\circ_{(a)} - 0.059 V * pH$$

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{prod} - \sum \Delta G^\circ_{reac}$$

$$\Delta G^\circ = \left[2 \left(-56.69 \frac{kcal}{mol} \right) \right] - [0 + 0] = -113.38 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{(a)}$$

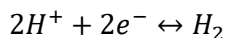
$$E^\circ_{(a)} = - \frac{\Delta G^\circ}{nF}$$

$$E^\circ_{(a)} = - \frac{-113380 \frac{cal}{mol}}{4 * 96500 \frac{C}{mol}} \left(\frac{4.184 J}{1 cal} \right) \left(\frac{VC}{J} \right) = 1.2290 V$$

$$E_{(a)} = 1.2290 V - 0.059 V * pH$$



(b) Generación de H_2 :



$$E_{(b)} = E^\circ_{(b)} + \frac{0.059 V}{2} \log[H^+]^2$$

$$E_{(b)} = 0.00 V - 0.059 V * pH$$

$$E_{(b)} = -0.059V * pH$$

Para: $Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Fe + 2H_2O$

$$E_{(1)} = E_{Fe(OH)_2/Fe}^\circ + \frac{0.059 V}{n} * \log \frac{a_{Fe(OH)_2} \cdot a_{H^+}^2}{a_{Fe} \cdot a_{H_2O}^2}$$

$a_{Fe(OH)_2} = 1$ (actividad de un sólido formado sólo por $Fe(OH)_2$)

$a_{H_2O} = 1$ (actividad de un líquido formado sólo por H_2O)

$a_{Fe} = 1$ (actividad de un sólido (metal) formado sólo por Fe)

$$\Delta G^\circ = \Sigma \Delta G^\circ_{\text{productos}} - \Sigma \Delta G^\circ_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta G^\circ = \Sigma [\Delta G^\circ(Fe) + 2\Delta G^\circ(H_2O)] - \Sigma [\Delta G^\circ(Fe(OH)_2) + 2\Delta G^\circ(H^+)]$$

De tablas*: $\Delta G^\circ(H_2O) = -56.69 \text{ kcal/mol}$

$\Delta G^\circ(Fe) = 0 \text{ kcal/mol}$

$\Delta G^\circ(Fe(OH)_2) = -115.57 \text{ kcal/mol}$

$\Delta G^\circ(H^+) = 0 \text{ kcal/mol}$

$$\Delta G^\circ = [2(-56.69 \text{ kcal/mol})] - [-115.57] = 2.19 \text{ kcal/mol}$$

Si: $\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E_{Fe(OH)_2/Fe}^\circ$

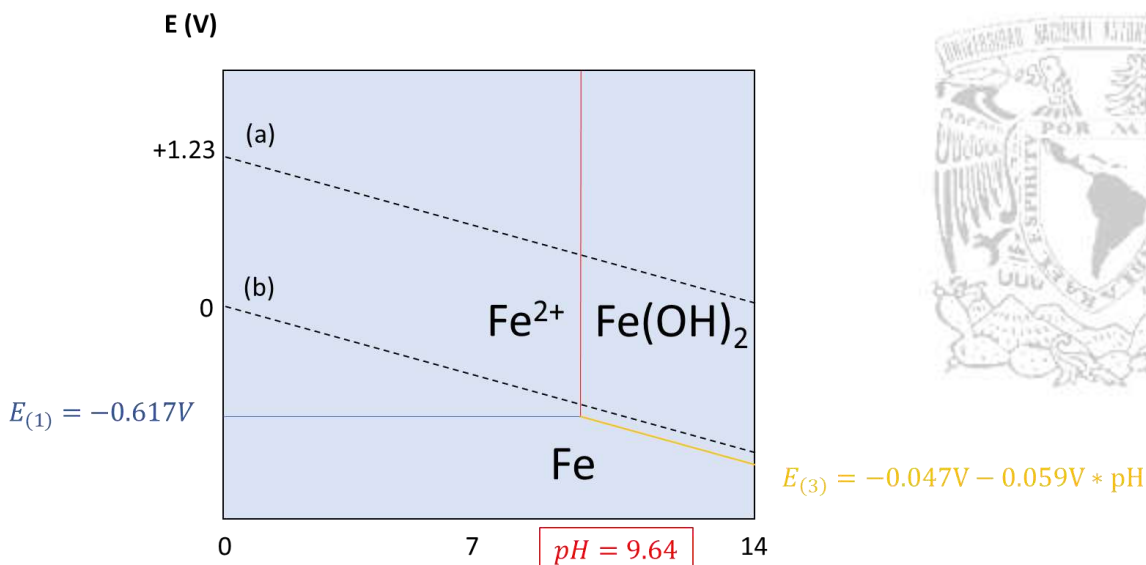
Entonces:

$$E_{Fe(OH)_2/Fe}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{n \cdot F} = -\frac{\left(+2.19 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right)}{2 \cdot 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \cdot \frac{\text{V} \cdot \text{C}}{\text{J}} \cdot \frac{10^3 \text{ cal}}{\text{kcal}} \cdot \frac{4.184 \text{ J}}{\text{cal}}$$

$$E_{Fe(OH)_2/Fe}^\circ = -0.047 V$$

Finalmente:

$$E_{(3)} = -0.047 V + \frac{0.059 V}{2} * \log[H^+]^2 = -0.047V - 0.059V * pH$$



16. Calcular el potencial de celda para el sistema:



dado que el coeficiente de actividad iónico medio del cloruro de zinc es de 0.708 a esta molaridad y temperatura.

Respuesta: 1.157 V

En las preguntas 17 a 20 responder si es falso o verdadero.

17. La fem de la celda de Daniell es igual a la diferencia de potencial en circuito abierto entre una barra de cobre que sumerge en la solución de sulfato de cobre y el zinc que sumerge en la solución de sulfato de zinc.

Respuesta: Falso

18. La fem de una celda galvánica es la diferencia de potencial en circuito abierto entre 2 fases cuyas composiciones químicas difieren de manera insignificante entre sí

Respuesta: Verdadero

19. En la reacción química espontánea de una celda galvánica los electrones fluyen del cátodo al ánodo.

Respuesta: Falso

20. Al duplicar los coeficientes en una reacción química se eleva al cuadrado el valor de la constante de equilibrio, se duplica la energía libre de Gibbs y no cambia el potencial estándar.

Respuesta: Verdadero

Referencias

1. Castellan, G. W. (2000). *Fisicoquímica - 2 edición*. Addison Wesley Longman.
2. Coeuret, F., Storck, A. (1993). *Éléments de génie électrochimique*. 2-édition. Tec & Doc.
3. Crow, D. R. (David R. (1994). *Principles and Applications of Electrochemistry* (D. R. Crow, Ed.; 4th ed.). Nelson Thornes.
4. Bockris, J. O., & Reddy, A. K. N. (2012). *Modern electrochemistry: Volume 1: An introduction to an interdisciplinary area*. Springer.
5. Bockris, J. O., Reddy, A. K. N., & Gamboa-Adelco, M. E. (2007). *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes* (2nd ed.). Kluwer Academic/Plenum.

6. Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (2nd ed.). NACE International.

UNIDAD 4. DOBLE CAPA ELECTROQUIMICA

4.1. Modelos de doble capa (Helmholtz, Stern, Gouy-Chapman, Byockris-Devanathan-Müller). La interfase electrificada (corriente no farádica o capacitiva)

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|----------------------|-----------------------|---|
| Doble Capa Eléctrica | Modelos de doble capa | https://www.youtube.com/watch?v=wKsNco4TNNM |

Teoría de la doble capa electroquímica

En la zona comprendida entre *dos fases conductoras contiguas* se originan diferencias de *potencial*. Como cada fase individual debe ser eléctricamente neutra, la interfase debe presentar una separación de cargas.

En el sistema *metal – solución*, el arreglo de las partículas cargadas y dipolos orientados es función de los iones presentes en la interfase y de los efectos de atracción o repulsión a que están sometidos.

La disposición estructural de la interfase metal – solución, denominada *doble capa electroquímica*, permite explicar el comportamiento cinético de los procesos de electrodo, pues:

“la rapidez de la reacción electródica varía con el potencial de la interfase y depende del número de especies electroactivas presentes en dicha zona”.

A continuación, se presentan los diferentes modelos que explican la distribución de los iones en la interfase metal – solución.

Estructura de la doble capa electroquímica

Modelo de la doble capa de Helmholtz (de la capa rígida):

El modelo más sencillo de *distribución de los iones en la interfase metal – solución* fue propuesto por *Helmholtz en 1879*. Su modelo supone la existencia de una doble capa de cargas,

- unas situadas del lado del metal, y
- las otras del lado de la solución.

que en conjunto se comporta como un condensador de placas paralelas. El exceso de *carga* sobre el metal está equilibrado por una cantidad equivalente de *iones* de carga opuesta en la solución, a una distancia mínima y fija del metal, y todas las cargas están uniformemente distribuidas. La figura 4-1 representa este modelo.

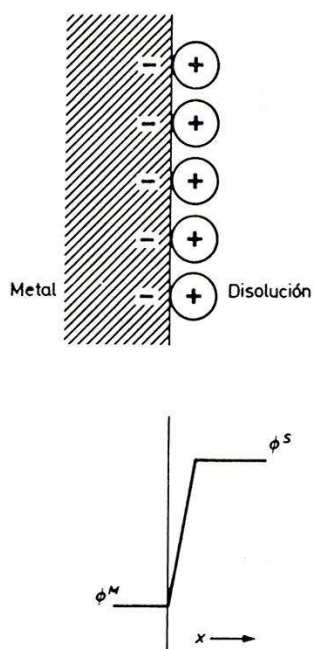


Figura 4-1. Esquema del modelo de la doble capa electroquímica de Helmholtz.

En el modelo, la capacidad de la doble capa es constante y depende sólo de la superficie y de la separación de las dos capas. De modo que, el potencial varíe linealmente con la distancia al metal y con un gradiente dado por la *densidad de carga superficial*. La figura 4-2 representa lo anterior.

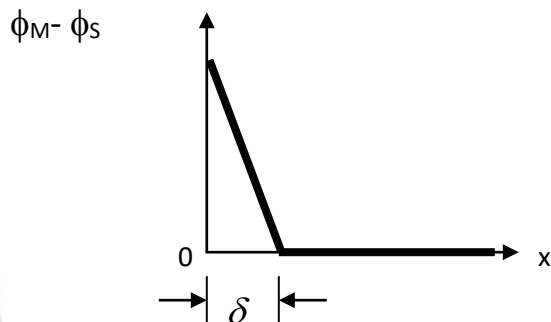


Figura 4-2. Doble capa de Helmholtz (metal con carga positiva).

Los resultados experimentales demuestran que la capacidad de la doble capa depende de la *densidad de carga superficial* y, por lo tanto, de la concentración de la solución.

En solución concentrada (concentración del ión = 1 mol L⁻¹), el modelo de Helmholtz predice bastante bien la distribución de los iones en la interfase. Sin embargo, para solución diluida no es un modelo apropiado por la gran movilidad que presentan las cargas.

Modelo de la doble capa de Gouy-Chapman (de la capa difusa):

Cabe pensar que las cargas del lado de la solución están distribuidas estadísticamente, y no de modo uniforme. Así aparece un nuevo modelo de doble capa, propuesto entre 1910 – 1913 por Gouy-Chapman y el cual se muestra en la figura 4-3.

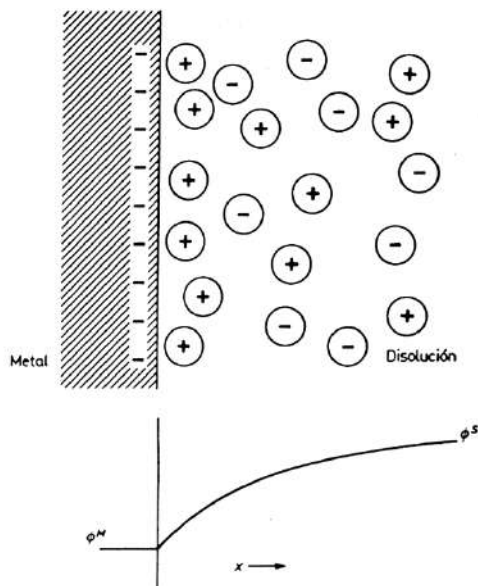


Figura 4-3. Esquema del modelo de la doble capa electroquímica de Gouy-Chapman.

La distribución de los iones es análoga a la postulada por la teoría de Debye-Hückel, en cuanto a que considera la carga del espacio de la interfase como la atmósfera iónica de la superficie del metal cargada y supone que los iones son cargas puntuales. Al considerar así a los iones, éstos pueden estar a una distancia cualquiera del metal, de modo que la distribución de carga es continua hasta la superficie del metal (ver figura 4-4).

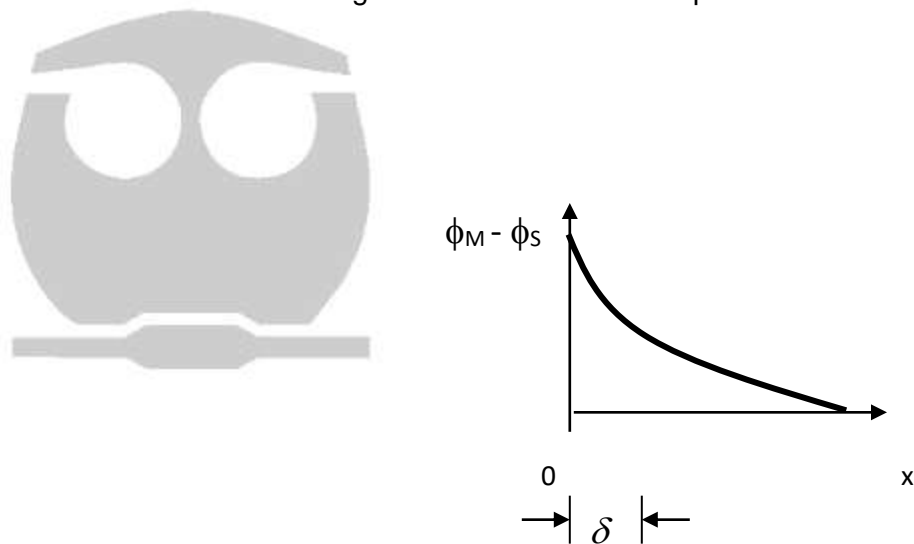


Figura 4-4. Doble capa de Gouy-Chapman (metal con carga positiva).

Esta simplificación no es correcta, como queda de manifiesto por los valores de la carga calculados mediante este modelo. Estos valores son mucho más grandes que los establecidos a partir de datos experimentales. Los cálculos teóricos de la capacidad conducen también a valores superiores a los experimentales.

Modelo de la doble capa de Stern (combinación de capa compacta y difusa):

Para resolver las dificultades mencionadas en el modelo anterior, *Stern* propuso un modelo donde combina los dos modelos anteriores. Stern supone que los iones pueden llegar hasta una determinada distancia del metal, que define como el *plano de máxima aproximación*, determinado por el radio de hidratación de los iones. De este modo, la distribución continua de carga está cortada en el plano de máxima aproximación y, en consecuencia, la doble capa queda dividida en dos regiones:

- La *capa compacta*, o *capa de Helmholtz* o *capa interna*, y
- La *capa difusa*.

La capa compacta va del metal hasta el plano de máxima aproximación, y la capa difusa se extiende desde el plano de máxima aproximación hasta el seno de la solución. La figura 4-5 muestra lo anterior.

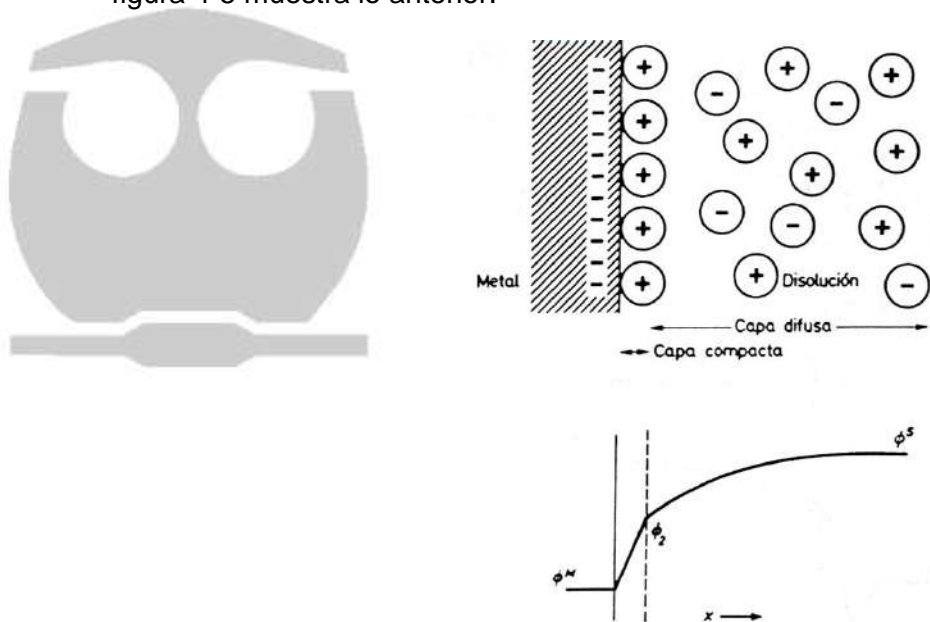


Figura 4-5. Esquema del modelo de la doble capa electroquímica de Stern.

Modelo de la doble capa de Grahame (dos planos de iones):

Para explicar el comportamiento experimental de la interfase de determinados sistemas hay que recurrir a suponer la existencia de iones adsorbidos específicamente junto al metal. Esto no lo contemplaba el modelo anterior.

Para ello, *Grahame* introduce un *plano interno de máxima aproximación* hasta el que pueden llegar los aniones adsorbidos, situado a una distancia x_1 del metal, menor que x_2 , la distancia del electrodo hasta donde pueden llegar los cationes, que define el *plano externo de máxima aproximación* (figura 4-6).

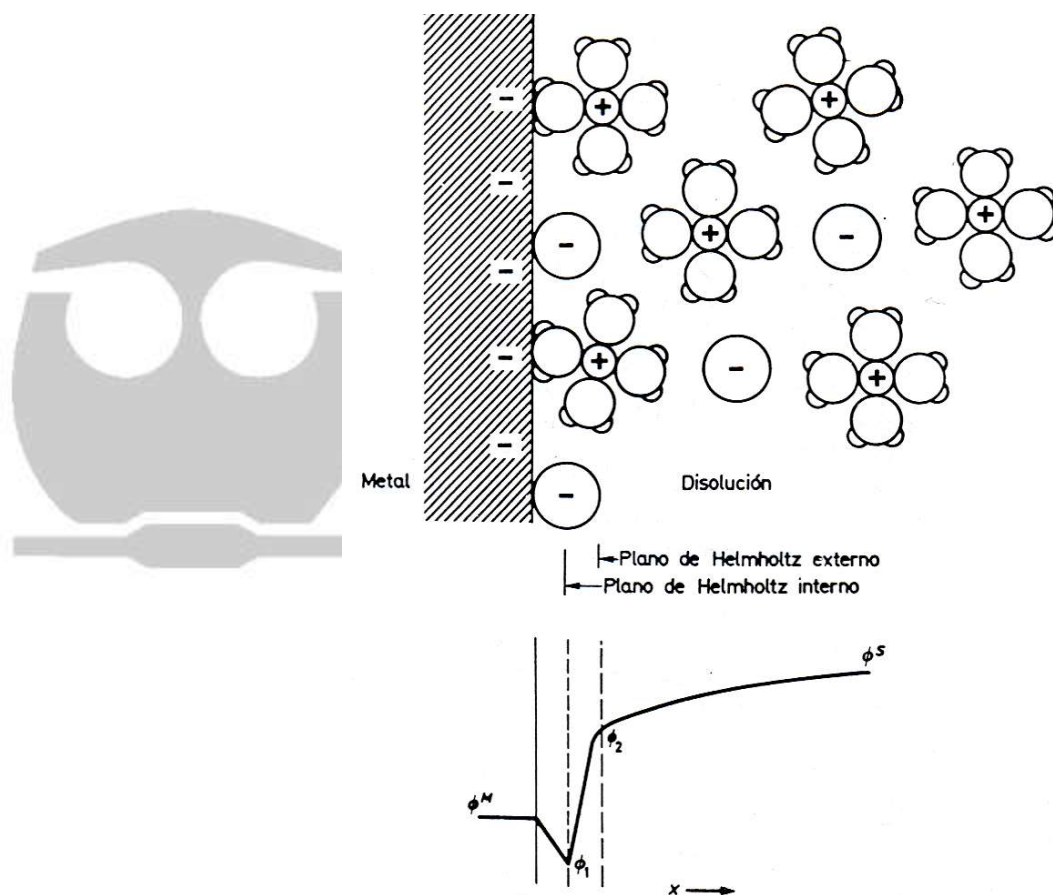


Figura 4-6. Esquema del modelo de la doble capa electroquímica de Grahame.

Estos dos planos también se denominan *plano de Helmholtz interno* y *plano de Helmholtz externo*. El plano externo separa la capa compacta de la capa difusa. La figura 4-6 representa el modelo de Grahame junto con la variación del potencial en función de la distancia al metal.

Modelo de la doble capa de Bockris-Devanathan-Muller (capa de dipolos de disolvente):

Los modelos anteriores no consideran la influencia del disolvente en el arreglo de la interfase. *Bockris, Devanathan y Muller* presentaron un nuevo modelo, en el que intervienen los iones y los dipolos del disolvente.

La *capa difusa* queda prácticamente igual que en el modelo de Grahame, pero la *capa compacta* es modificada al suponer que

- los cationes, con sus envolturas de solvatación primaria, permanecen fuera de la capa de dipolos de disolvente orientados, mientras que
- los aniones adsorbidos pueden penetrar en dicha capa de disolvente.

La figura 4-7 representa esquemáticamente el modelo. Este modelo permite explicar los fenómenos de adsorción de moléculas orgánicas en la interfase.

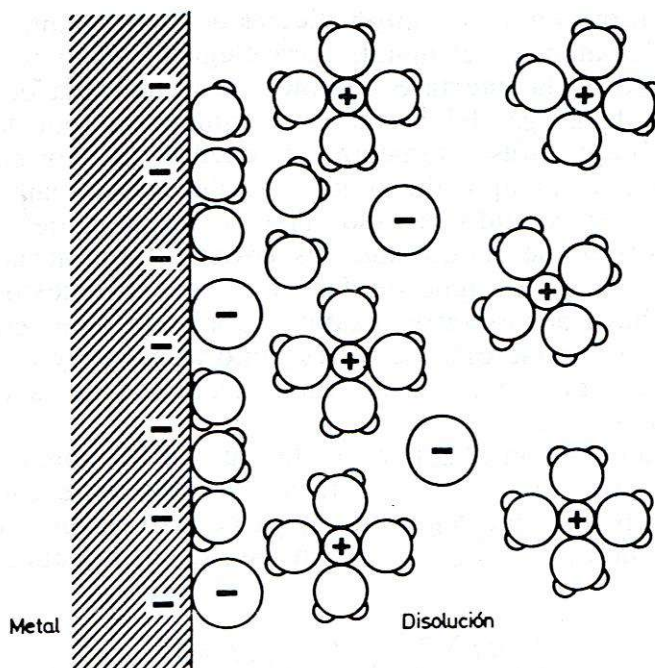


Figura 4-7. Esquema del modelo de la doble capa electroquímica de Bockris-Devanathan-Muller.



Preguntas

1. ¿A qué se le llama doble capa electroquímica?
2. ¿Cómo se puede describir el modelo de Helmholtz?
3. ¿Porque al modelo de Helmholtz también se le conoce como el modelo de condensador de Helmholtz?
4. ¿En qué consiste el modelo de capa difusa?
5. ¿Cuáles son las regiones que conforman el modelo de Stern?
6. ¿Cómo se define el plano de máxima aproximación en el modelo de Stern?
7. ¿Cómo describe Grahame el plano de máxima aproximación?
8. ¿Como se caracteriza el modelo de *Bockris, Devanathan y Muller*?

Referencias

Gileadi, E., Kirowa-Eisner, E., & Penciner, J. (1975). *Interfacial Electrochemistry, an experimental approach*. Addison Wesley Publishing Company, Inc.



UNIDAD 5. CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

5.1. Curvas de polarización. Descripción, convenciones y ejemplos experimentales.
Equipo experimental y celda de tres electrodos.

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|---|--|---|
| Investigación Electroquímica: Celdas de tres electrodos | Celda de investigación. Polarización. Mecanismo de reacción. | https://www.youtube.com/watch?v=d7KGikFVTvU |

Curvas de Polarización

En general, las curvas de polarización se obtienen determinando el potencial del electrodo de trabajo frente al electrodo de referencia en función de la corriente que fluye por la celda. Las determinaciones pueden llevarse también por un método indirecto, donde, mediante un interruptor mecánico o electrónico se abre el circuito y se efectúa la medida cuando no hay paso de corriente, en ausencia de caída óhmica de potencial.

Métodos experimentales

Los métodos electroquímicos experimentales se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la medida de la respuesta obtenida, y se diferencian por sus características operacionales. La estimación de estas características operacionales permite seleccionar el método electroquímico más conveniente para dilucidar la cinética de una determinada reacción.

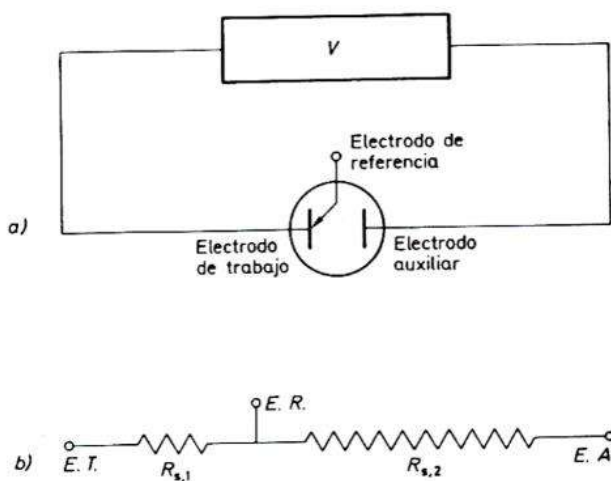
La perturbación del equilibrio de un sistema electroquímico se consigue mediante variación del potencial del electrodo, paso de corriente, variación de concentración de especie electroactiva, y cambios de presión o temperatura.

La perturbación más sencilla consiste en la aplicación de un impulso de potencial o de corriente, también es frecuente emplear variaciones lineales o sinusoidales de potencial o de corriente. Otras veces se usan perturbaciones formadas por la composición de dos o más señales sencillas.

Sistema experimental

El dispositivo experimental para obtener las curvas intensidad – potencial está constituido por un sistema electródico y un circuito exterior, incluido el aparato de medida. El sistema electródico consiste de dos electrodos dispuestos en una celda y conectados al circuito exterior de polarización.

El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama electrodo de trabajo y está acoplado a un electrodo no polarizable, denominado electrodo auxiliar, que actúa como electrodo de referencia. A altas densidades de corriente aparece una sobretensión que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia. Por esta razón y con objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar como electrodo de referencia un tercer electrodo, situado en un compartimento separado y conectado a la celda mediante un puente salino. La figura 5.1 muestra en (a) el sistema de tres electrodos, en (b) el circuito equivalente simplificado. El electrodo de referencia debe tener un potencial estable y reproducible, y durante el experimento no ha de pasar corriente a través de él para que su potencial permanezca constante. Con el paso de corriente, la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar comprende la caída de potencial debida al paso de corriente por la disolución, $I R_{s,1}$ (Figura 5.1c). Siendo DV la diferencia de potencial exterior que da lugar a una corriente I , se puede escribir,



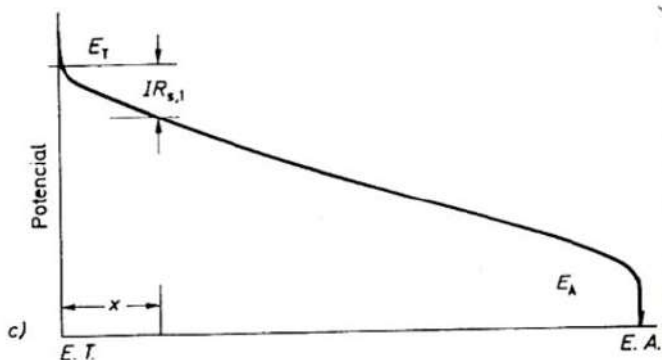


Figura 5.1. Sistema experimental: a) esquema fundamental, b) circuito equivalente, c) caída óhmica de potencial

5.2. Sobrepotencial. Definición de polarización y sobrepotencial. Definición y ejemplos de electrodos polarizables, semipolarizables y no polarizables.

5.3. Rapidez de reacción (corriente farádica y su relación con la velocidad de reacción, El electrón como reactivo, procesos de electrodo y etapa determinante de la reacción: adsorción, transferencia de carga, desorción y/o formación de nuevas fases, etc...)

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|---|--|---|
| Investigación Electroquímica: Celdas de tres electrodos | Celda de investigación. Polarización. Mecanismo de reacción. | https://www.youtube.com/watch?v=d7KGikFVTvU |
| Procesos de electrodo en la reacción electroquímica | Procesos de electrodo. | https://www.youtube.com/watch?v=IRFtEm_mglk |
| Sobrepotencial Simulación | Propiedades químicas y eléctricas en la interfase electrodo/ electrolito | https://www.youtube.com/watch?v=yLlIbM3-3q0 |

Velocidad de reacción, polarización y sobretensión

La transformación electroquímica de 1 mol de especie electroactiva requiere el paso de nF coulombs, donde n es el número de cargas intercambiadas y F es la constante de Faraday ($F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$). Así, el número de moles transformados de la especie electroactiva A , está expresado por,

$$n_a = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad (5-1)$$

donde I y t corresponden a la corriente que circula y al tiempo, mientras que z corresponde al número de cargas intercambiadas.

Además se tienen dos tipos de corriente:

Corriente faradaica - La corriente implicada en una reacción de electrodo.

Corriente no faradaica – La corriente implicada en la carga y descarga de la doble capa electroquímica.

Así, la velocidad de una reacción de electrodo se puede definir como el número de moles de la especie electroactiva A , transformados por unidad de tiempo:

$$r_a = \frac{I}{z \cdot F} \quad (5-2)$$

Puesto que las reacciones de electrodo tienen lugar en la interfase metal – solución, su velocidad depende del área o superficie de electrodo, en consecuencia, la velocidad también se puede expresar en función de la densidad de corriente j , que se refiera a la corriente por unidad de área.

Polarización – Es cuando se pasa una corriente a través de la interfase metal – solución y se desplaza al electrodo de su condición de equilibrio.

Si el electrodo mantiene su polarización, es decir, que no tiene lugar un cambio de potencial con el paso de corriente, se habla de un electrodo no-polarizable.

En cambio, se tiene un electrodo polarizable cuando un aumento del potencial aplicado no origina paso de corriente apreciable.

La polarización da una idea de la diferencia de potencial entre el potencial del electrodo E y el potencial del mismo en condiciones de equilibrio E^0 : Como medida de la polarización se define el parámetro llamado sobretensión o sobrepotencial η , y viene dado por:

$$\eta = E - E^0 \quad (5-3)$$

La sobretensión aparece como consecuencia de los fenómenos de polarización, y es debida a la baja velocidad de alguna de las etapas de la reacción de electrodo, que conduce a un retraso del proceso global. Esta etapa lenta controla la reacción de electrodo y constituye la etapa determinante de la velocidad de reacción (figura 5-2). La etapa lenta puede ser por:

Sobretensión por transferencia de carga, si el proceso total viene retrasado por la etapa de transferencia de carga.

Sobretensión de difusión, si la variación de la concentración de la especie electroactiva, junto al electrodo respecto a su valor en el seno de la solución, origina un transporte de materia que pueda constituir la etapa lenta del proceso.

Sobretensión de reacción, si existe una reacción química acoplada a la reacción electroquímica y que retrasa el proceso global, de modo que su velocidad viene controlada por la reacción química.

Sobretensión de concentración, cuando se tratan juntas la sobretensión de difusión y de reacción, pues ambas están relacionadas con la concentración en la interfase.

Sobretensión de cristalización, si en el proceso hay una etapa de formación de una nueva fase puede conducir a una sobretensión de fase.

Sobretensión de resistencia, cuando la resistencia de la solución origina, durante el paso de la corriente, una caída óhmica de potencial. Esta se presenta cuando existe una capa poco conductora entre el metal del electrodo y la solución.



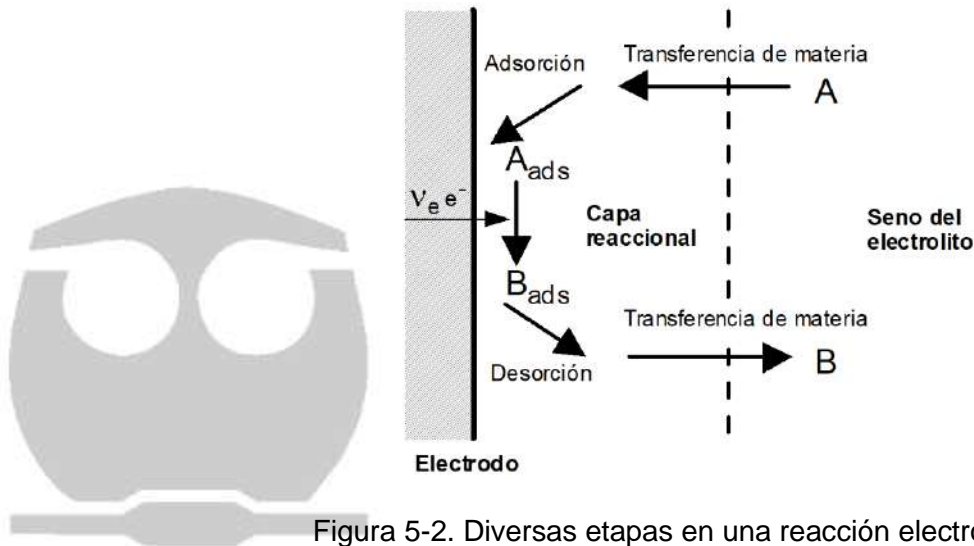


Figura 5-2. Diversas etapas en una reacción electroquímica

Rapidez de transferencia de carga

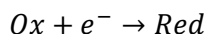
- Se expresa como:

$$r = \frac{\text{Cantidad de material producido}}{\text{Unidad de área de electrodo} \times \text{Unidad de tiempo}}$$

$$r = k \times []$$

[] = concentración molar de la especie

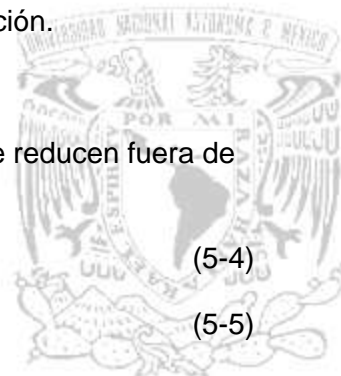
- Considere una reacción en el electrodo en el cual un ión se reduce al transportar un solo electrón como paso determinante de la rapidez de reacción.



- Si la concentración molar de las especies que se oxida y que se reducen fuera de la doble capa eléctrica son: [Ox] y [Red], entonces:

$$r_c = k_c [Ox] \quad (5-4)$$

$$r_a = k_a [Red] \quad (5-5)$$



Densidad de corriente total, j

- La densidad de corriente total (j) en el electrodo es la diferencia de las densidades de corriente que provienen de la reducción y de la oxidación.

$$j = j_a - j_c \quad (5-6)$$

j_a = densidad de corriente anódica

j_c = densidad de corriente catódica

$$j_c = F \cdot k_c \cdot [Ox]$$

$$j_a = F \cdot k_a \cdot [Red]$$

$$j = j_a - j_c = F \cdot k_a \cdot [Red] - F \cdot k_c \cdot [Ox]$$

Si: $j_a > j_c$ entonces j es anódica

Si: $j_a < j_c$ entonces j es catódica



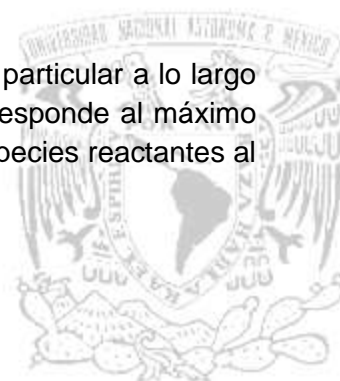
5.4. Densidad de corriente de intercambio al equilibrio. Definiciones.
5.5. Ecuación de Butler-Volmer. Introducción al modelo de complejo activado aplicado a la reacción de transferencia de carga. La constante de rapidez de reacción electroquímica. Energía de activación electroquímica. Factor de simetría.

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|----------------|--|---|
| j ₀ | Densidad de corriente de intercambio. Ecuación de Tafel. Simulaciones | https://www.youtube.com/watch?v=3HZ6z04Q6dc |
| Butler Volmer | Energía de activación Densidad de corriente Densidad de corriente de intercambio al equilibrio | https://www.youtube.com/watch?v=gL5omlrBz6w |

Teoría del estado de transición

El estado de transición en una reacción química es una configuración particular a lo largo de la coordenada de reacción que se define como el estado que corresponde al máximo de energía a lo largo de la misma. En este punto se asume que las especies reactantes al colisionar conducirán siempre a la formación de productos.



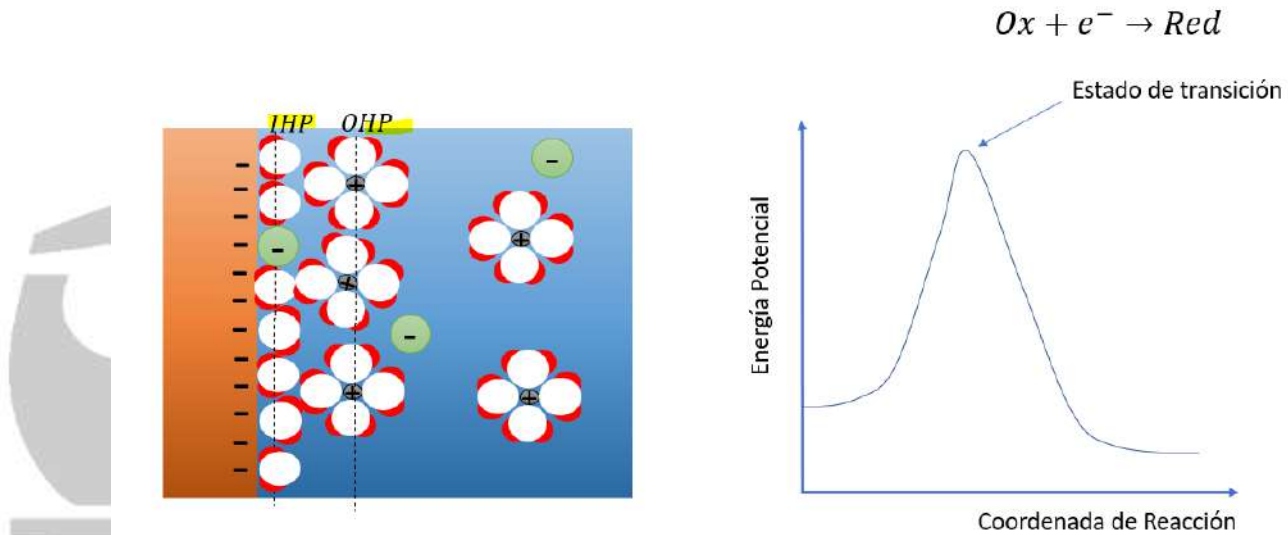


Figura 5-3. Teoría del estado de transición

Coeficiente de Transferencia, α

Su valor depende de si el estado estacionario se parece más al reactivo o al producto, tomando valores de 0 a 1

$$\alpha = \frac{\text{Distancia en la doble capa donde se presenta el complejo activado}}{\text{Distancia total de la doble capa}}$$

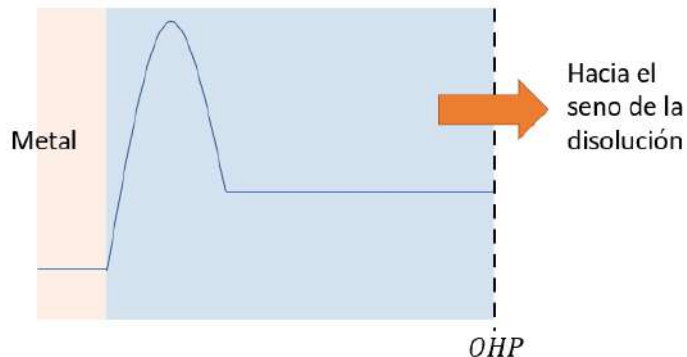


Figura 5-4. Región de la doble capa donde se sitúa el coeficiente de transferencia



Densidad de corriente de intercambio, i_0

La densidad de corriente de intercambio es una medida de las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas que ocurren en un electrodo cuando está en su potencial

reversible. Ya que la polarización por activación resulta de un estado lento en la reacción de electrodo, mientras más lenta sea una reacción de electrodo, más fácilmente se desarrollará la polarización. Una manera de obtenerse es mediante la siguiente expresión:

$$i_0 = nFBk^0 C_{Ox}^{*(1-\alpha)} C_{Red}^{*(-\alpha)} \quad (5-7)$$

Ecuación de Butler Volmer

Esta expresión permite obtener la velocidad en la que ocurre un proceso electroquímico mediante la relación $i = f(\eta)$ para el caso en el que la transferencia de electrones (etapa electroquímica) sea la única que controla la velocidad del proceso global (régimen de transferencia de carga o régimen de activación):

$$i = i_0 \{-e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta}\} \quad (5-8)$$

i_0 = densidad de corriente de intercambio,

se refiere a la densidad de corriente en el equilibrio

η = sobrepotencial

$\eta = E - E_{eq}$

α = coeficiente de transferencia

$\alpha = \frac{\text{Distancia en la doble capa donde se presenta el complejo activado}}{\text{Distancia total de la doble capa}}$



5.6. Ecuación de Tafel. Aproximación de alto campo de la ecuación de Butler-Volmer. Determinación de densidad de corriente de intercambio al equilibrio.
5.7. Relación entre los materiales de electrodo y la cinética de reacción. Se propone tomar como ejemplo la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre diferentes materiales de electrodo. Comparación de densidades de corrientes de intercambio, sobre potencial aplicado y soluciones electrolíticas utilizadas.

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|----------|--|---|
| Tema 5.6 | Introducción Rapidez de Transferencia de Carga Densidad de Corriente total Teoría del estado de transición Coeficiente de transferencia Densidad de corriente de intercambio Ecuación de Butler- Volmer Comportamiento en bajos sobrepotenciales Comportamiento en altos sobrepotenciales: Ecuación de Tafel | https://drive.google.com/file/d/190NoR3VYZL6umr0EU2htkgJIHmhKqF1H/view?usp=drive_link |
| jo | Densidad de corriente de intercambio. Ecuación de Tafel. Simulaciones | https://www.youtube.com/watch?v=3HZ6z04Q6dc |

La ecuación de Butler Volmer genera gráficos como el siguiente:

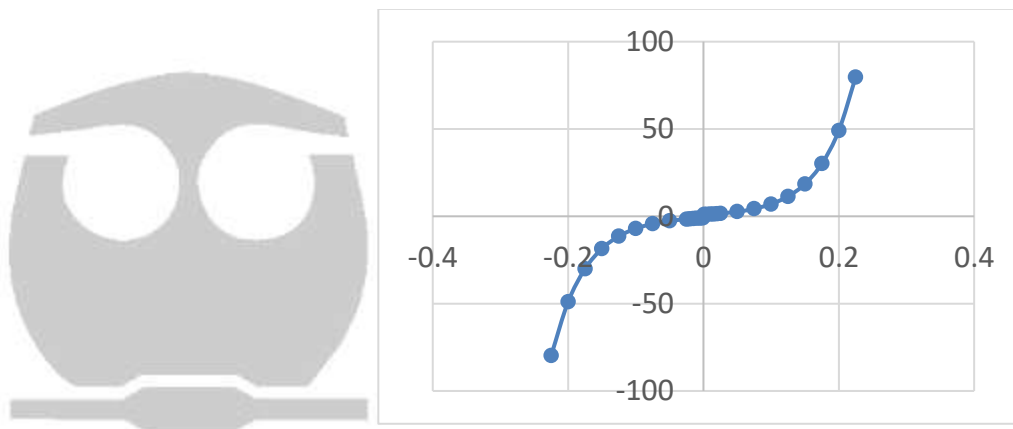


Figura 5-5. Gráfico de la ecuación de Butler Volmer a 298.15 K y $\alpha = 0.5$

Esta curva es parecida a la gráfica de una función seno hiperbólico:

- Si η tiene el mismo valor para sobrepotenciales anódico y catódico resultarán en iguales corrientes de reducción y oxidación

La función seno hiperbólico tiene dos casos límite:

1. η : numéricamente pequeño (aproximación bajo campo)
2. η : elevados sobrepotenciales (aproximación alto campo)

Caso 1: comportamiento en bajos sobrepotenciales.

$$i = i_0 \{ e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta} \}$$

$$e^x = 1 + x + \dots$$

$$i = i_0 (1 + (1-\alpha)f\eta + \dots - (1 - \alpha f\eta + \dots))$$

$$i = j_0 f\eta$$

La aproximación es válida solamente en tramo estrecho de potencial y depende del número de electrones n. Por ejemplo, para n=1 el error es menor a 1% si $|\eta| < 0.01$ V



Caso 2: Modificación de la ecuación de Butler Volmer para sobre potenciales elevados.

- Si $+\eta$ es muy elevado:

$$i = i_0 \{ e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta} \}$$

$$e^{\left(\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right)} > e^{\left(\frac{-\alpha F\eta}{RT}\right)}$$

$$i = i_0 \{e^{(1-\alpha)f\eta}\}$$

Uso de método gráfico:



- Si $-\eta$ es muy elevado

$$\ln i = \ln i_0 + (1 - \alpha)f\eta$$

$$i = i_0 \{e^{(1-\alpha)f(-\eta)} - e^{-\alpha f(-\eta)}\}$$

$$e^{\left(\frac{-\alpha F(-\eta)}{RT}\right)} > e^{\left(\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right)}$$

$$i = -i_0 \{e^{-\alpha f(-\eta)}\}$$

Uso de método gráfico:

$$\ln | -i | = \ln i_0 - \alpha f(-\eta)$$

Si $+\eta$ es muy elevado

$$\ln i = \ln i_0 + (1 - \alpha)f\eta_a$$

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$$

$$\eta_a = a + b \cdot \log i$$

Si $-\eta$ es muy elevado

$$\ln |i| = \ln i_0 - \alpha f(\eta_c)$$

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln |i|$$

$$\eta_c = a - b \cdot \log |i|$$

$$\eta = a + b \cdot \log |i|$$

Ecuación de Tafel



(5-9)

Preguntas

1. Describa la celda de 3 electrodos y las características de cada uno de ellos
2. ¿Qué es polarización?
3. ¿A qué se le llama sobrepotencial?
4. ¿Cómo se define la densidad de corriente total?
5. ¿Como se defiende la necesidad de corriente de intercambio?
6. ¿Qué información proporciona el coeficiente de transferencia?
7. ¿Diga los elementos que conforman la ecuación de Butler Volmer?
8. ¿A qué se le llama aproximación del bajo campo?
9. ¿A qué se le llama aproximación del alto campo?
10. ¿Que representa la ecuación de Tafel?

Ejercicios

11. La densidad de corriente de intercambio para el electrodo: $\text{Pt (s)} | \text{H}_2 \text{ (g)} | \text{H}^+ \text{ (ac)}$ a 298 K es de 0.79 mA/cm^2 . ¿Cuál es la corriente que pasa a través de este electrodo el cual presenta un área total de 5 cm^2 siendo el sobrepotencial de $+5.0 \text{ mV}$?

Solución.

$$f = \frac{F}{R \cdot T} = \frac{96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}^{-1}} = 0.038 \text{ mV}^{-1}$$

$$i = i_0 \cdot f \cdot \eta = (0.79 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2})(5 \text{ mV})(0.038 \text{ mV}^{-1}) = 0.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$I = i \cdot \text{área} = 0.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 5 \text{ cm}^2 = 0.75 \text{ mA}$$

12. Los resultados que se muestran corresponden a la corriente anódica en un electrodo de platino de 2 cm^2 en contacto con una disolución acuosa que contiene Fe^{3+} y Fe^{2+} . Determine el valor de la densidad de corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia para el proceso en el electrodo.

| η (mV) | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
|-------------|-----|------|------|-------|-------|
| I (mA) | 8.8 | 25.0 | 58.0 | 131.0 | 298.0 |

Solución.

Proceso anódico: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$

$n= 1$

$$i = i_0 \{ e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta} \}$$

De acuerdo a la información de la tabla:

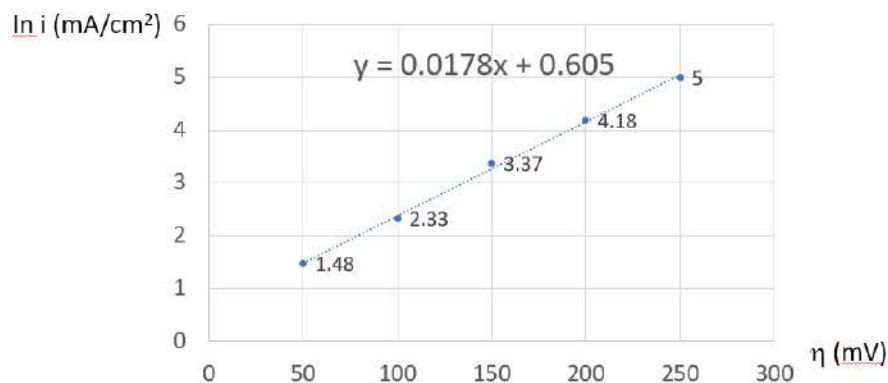
$\eta > 0.05 V$, generando una corriente 10 veces mayor en dirección anódica con respecto a la catódica, por lo que se tomará sólo el segmento anódico:

$$i = i_0 \{ e^{(1-\alpha)f\eta} \}$$

Uso de método gráfico:

$$\ln i = \ln i_0 + (1 - \alpha)f\eta$$

| η (mV) | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
|---------------------------|------|------|------|-------|-------|
| I (mA) | 8.8 | 25.0 | 58.0 | 131.0 | 298.0 |
| i (mA/cm ²) | 4.4 | 12.5 | 29.0 | 65.5 | 149.0 |
| $\ln i$ | 1.48 | 2.33 | 3.37 | 4.18 | 5.0 |



Para i_0 :

$$\ln i = \ln i_0 + (1 - \alpha)f\eta$$

$$\ln i_0 = 0.605$$

$$i_0 = e^{0.605}$$

$$i_0 = 1.83 \text{ mA/cm}^2$$


Para α :

$$(1 - \alpha)f = 0.178$$

$$(1 - \alpha) = \frac{0.178}{f}$$

$$\alpha = 1 - \frac{0.178}{0.03895}$$

$$\alpha = 0.54$$



13. En un experimento con el electrodo: Pt (s) | H₂ (g) | H⁺ (ac) en ácido sulfúrico diluido se obtuvieron las siguientes densidades de corriente a 25 °C. Obtener el coeficiente de transferencia y la densidad de corriente de intercambio para el electrodo.

| | | | | | |
|-----------------------------|------|------|------|-----|-----|
| η / mV | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
| i / (mA/cm ²) | 2.66 | 8.91 | 29.9 | 100 | 335 |

Respuesta: $i_0 = 0.78$ mA/cm²; $\alpha = 0.58$

Referencias

1. Atkins, P., & De Paula, J. (2010). Atkins' physical chemistry (9th ed.). Oxford University Press.
2. Bard, A., & Faulkner, L. R. (2011). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2nd ed.). John Wiley & Sons.
3. Bockris, J. O., Reddy, A. K. N., & Gamboa-Adelco, M. E. (2007). Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes (2nd ed.). Kluwer Academic/Plenum.



UNIDAD 6. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS. INTRODUCCIÓN A LA VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.

6.1. Mecanismos de reacción (reversible e irreversible.) Las técnicas electroquímicas de laboratorio en la investigación de propiedades fisicoquímicas (termodinámica y cinética) de las reacciones de electrodo. Descripción de la Voltamperometría cíclica y su potencialidad en la investigación de mecanismos de reacción, reversibilidad o irreversibilidad de la reacción redox.

Videos relacionados:

| Tema | Contenido | Enlace |
|--------------------------|---|---|
| Voltamperometría cíclica | Realización de la técnica de voltamperometría cíclica en el laboratorio | https://www.youtube.com/watch?v=ck4T4DYzTIA |

Control automático de potencial

El dispositivo para obtener experimentalmente la relación entre el potencial y la corriente de un sistema electroquímico consiste de una fuente de alimentación eléctrica regulable, que permite aplicar al electrodo el valor deseado de la variable controlada, y un instrumento de medida, para determinar el valor resultante de la otra variable eléctrica.

Estos dispositivos se denominan Potenciostatos y consisten de un circuito electrónico con un amplificador operacional, conectado de manera que la salida de corriente depende de la diferencia de potencial aplicada entre sus dos entradas (Figura 2a).

El potencial programado entre la terminal del electrodo de trabajo y la terminal de control (electrodo de referencia), está conectado a la entrada del amplificador operacional, cuya salida alimenta el circuito que contiene los electrodos de trabajo y auxiliar con la corriente resultante. Si en el curso de la experiencia la diferencia de potencial V entre las terminales de trabajo y de control varía respecto al valor impuesto V^* , el dispositivo ajusta electrónicamente la corriente de salida hasta que $V^* - V = 0$, y queda restituida la diferencia de potencial programada entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

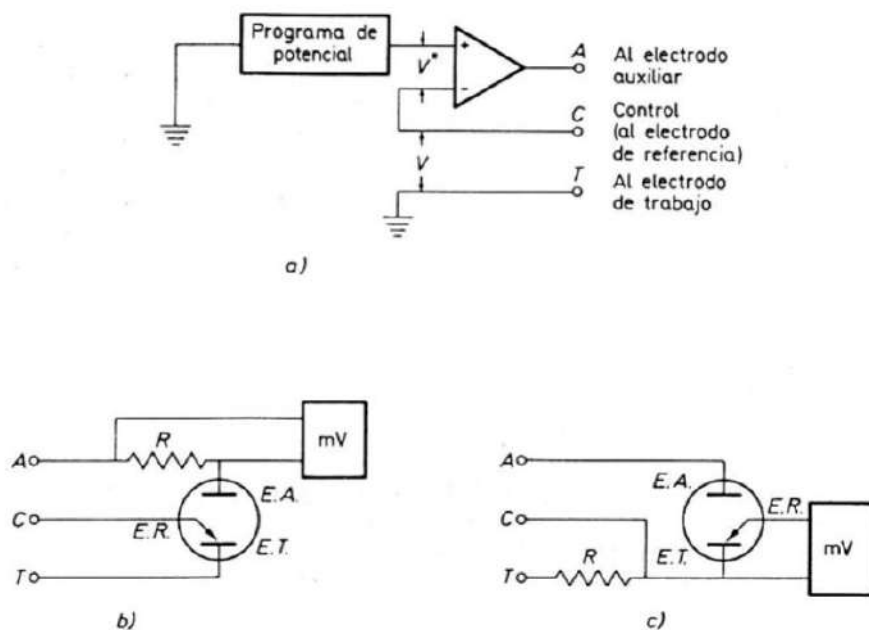


Figura 6-1 Potenciostato: a) esquema y diferencias de potencial entre las distintas terminales; b) montaje potencioestático y c) montaje galvanostático

Al conectar las terminales de la celda al potenciostato como se indica en la figura 6-1, se impone al electrodo de trabajo un potencial determinado respecto al electrodo de referencia, y se opera potencioestáticamente. La corriente que pasa por el circuito se determina por medio de la caída de potencial a través de una resistencia conocida R intercalada en el circuito. Se puede medir automáticamente la corriente en función del potencial aplicado ($I = f(h)$) y registrarse en un procesador de datos gracias a un software especializado.

Cuando interesa imponer al sistema en estudio una corriente de intensidad determinada ($h = f(I)$), se trabaja en condiciones galvanostáticas. La sencilla modificación del potenciostato para trabajar como galvanostato se muestra en la figura 2c, la cual consiste en conectar una resistencia de valor apropiado R en serie con la celda, entre las terminales de trabajo y de control. Así, al fijar una diferencia de potencial adecuada entre las terminales de esta resistencia, la corriente que circula por la celda permanece constante.

Métodos estacionarios

En los métodos estacionarios, se impone al electrodo un potencial o una corriente constante y se observa la variación con el tiempo de la corriente o del potencial respectivamente. Al cabo de un cierto tiempo, es frecuente que se alcancen valores estacionarios de corriente o de potencial. La relación entre los valores estacionarios de la

densidad de corriente y de la sobretensión se denomina curva de polarización estacionaria.

Métodos directos

Para establecer las curvas de polarización estacionarias, se pueden emplear dos métodos directos (ver figura 6-2):

- Método potencioestático – consiste en fijar el potencial del electrodo de trabajo y registrar la intensidad de corriente correspondiente en estado estacionario. La curva obtenida con una serie de valores del potencial y de la intensidad resultante se conoce como curva potencioestática.

- Método galvanostático – consiste en fijar la intensidad de corriente y se mide el potencial del electrodo de trabajo en estado estacionario con respecto a un electrodo de referencia. La curva de polarización se llama curva galvanostática.

En ambos métodos el potencial medido incluye la caída óhmica de potencial y para calcular la sobretensión hay que conocer el valor del potencial de equilibrio. Los métodos directos pueden conducir a errores cuando la superficie del electrodo de trabajo cambia durante el curso de la experiencia. El método galvanostático suele presentar dificultades si las curvas intensidad – potencial muestran corrientes límites o máximos.

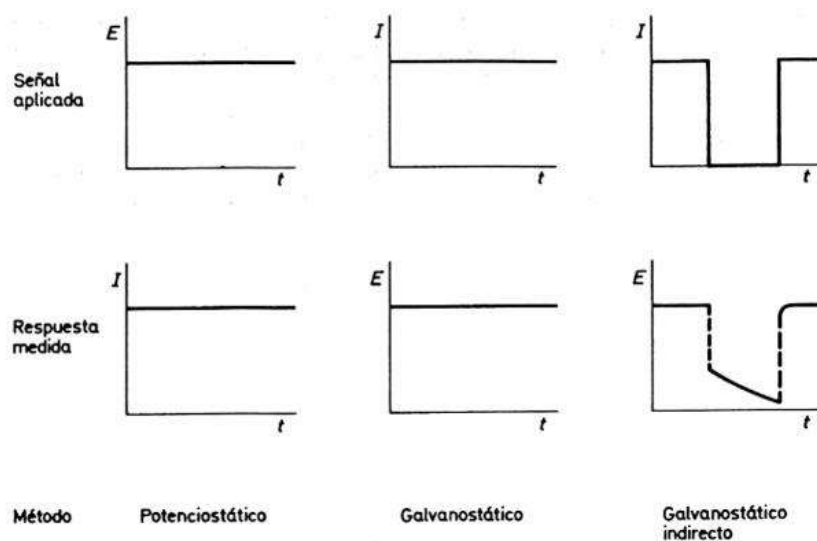


Figura 6-2. Características de los métodos estacionarios

Método indirecto

El método indirecto o de interrupción se emplea para sistemas que presentan altas caídas óhmicas de potencial, o cuando no es posible utilizar el capilar de Luggin (éste capilar elimina dicha caída de potencial en las mediciones). En este método se opera en condiciones galvanostáticas (figura 6-3). Se deja pasar la corriente hasta alcanzar el estado estacionario, entonces se abre el circuito y se mide rápidamente el potencial del electrodo, en un tiempo de 10^{-6} s, es decir, antes que el sistema se aparte del estado estacionario. La medida está exenta de caída óhmica de potencial, pues ésta desaparece casi instantáneamente, en menos de 10^{-11} s.

Métodos no estacionarios

Estos métodos permiten estudiar la cinética de un buen número de procesos de electrodo. Sin embargo, al aplicar una corriente o un potencial al electrodo, los cambios del sistema no se producen instantáneamente y las variaciones resultantes del potencial o de la corriente, respectivamente, con el tiempo conducen a una información adicional sobre la cinética del proceso de electrodo.

En general, el empleo de métodos no estacionarios es conveniente cuando la reacción de transferencia de carga tiene acoplados procesos de adsorción o reacciones químicas.

Métodos potencioestáticos

Las características de estos métodos no estacionarios se muestran en la figura 6-1.

Cronoamperometría. Es el método más sencillo. Consiste en la aplicación de un impulso de potencial al electrodo y registro de la corriente resultante en función del tiempo. A un tiempo dado, una vez cargada la doble capa electroquímica, el potencial del electrodo toma un valor determinado que permanece estable y la corriente disminuye, de acuerdo con la variación de concentración de la especie electroactiva junto al electrodo. En el caso de reacciones de electrodo rápidas, la disminución de la corriente faradaica es importante, y la intensidad varía rápidamente con el tiempo bajo la influencia de la difusión.

Cronocoulombimetría. Este método consiste en seguir la respuesta al impulso de potencial en función de la carga que pasa por el electrodo. Su aplicación a estudios cinéticos resulta muy útil cuando la reacción de transferencia de carga viene precedida por la adsorción de especies reaccionantes sobre el electrodo.

Cronoamperometría de impulso doble de potencial. Este método consiste en aplicar una señal de doble impulso de potencial al electrodo. Los productos de reacción o los intermedios formados en el primer impulso se estudian con el segundo impulso, cuya respuesta permite dilucidar si estas especies, por ejemplo, toman parte en una reacción química.

Cronoamperometría cíclica. En este método se estudian los productos de una reacción mediante la aplicación de una función de potencial rectangular, es decir con impulsos

repetitivos. Sin embargo, los datos que aporta este método no suelen compensar la complejidad matemática del procedimiento y su interpretación.

Voltamperometría. En este método se impone al electrodo una variación lineal de potencial y se determina la corriente correspondiente, lo cual permite obtener directamente la curva intensidad de corriente – potencial. Las curvas aportan una primera información acerca del proceso de electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en que se desarrolla.

Voltamperometría cíclica. En este método se aplica al electrodo una variación lineal cíclica de potencial, de modo que el potencial vuelve a su valor original. Este método tiene gran interés por sus numerosas aplicaciones y es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermedios. A medida que aumenta el potencial crece la corriente hasta que aparece un pico de corriente a un potencial característico de la reacción electroquímica que tiene lugar. Para una reacción de transferencia de carga, reversible.

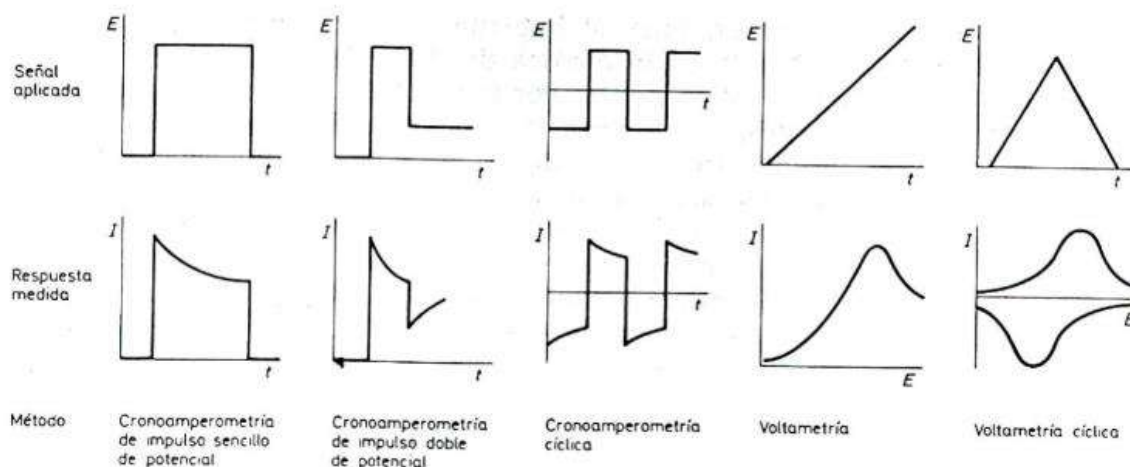


Figura 6-3. Características de los métodos no estacionarios potencioestáticos



Preguntas

1. ¿Que es un potenciostato?
2. ¿Cuál es la diferencia entre los métodos estacionarios y los no estacionarios?
3. ¿Por qué se les llama métodos indirectos?
4. ¿Cuál es la diferencia entre el método potenciostático y el galvanostático?
5. Establezca las diferencias entre los métodos potenciostáticos que e presentaron en esta sección.
6. ¿En qué se basa la técnica de voltamperometría cíclica?

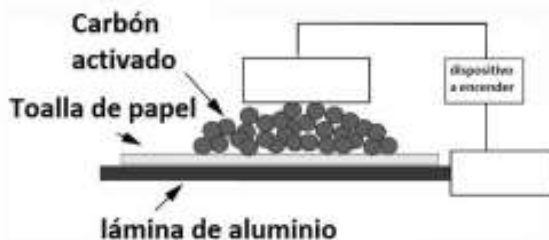
Referencias

1. Atkins, P., & De Paula, J. (2010). Atkins' physical chemistry (9th ed.). Oxford University Press.
2. Bard, A., & Faulkner, L. R. (2011). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2nd ed.). John Wiley & Sons.
3. Bockris, J. O., Reddy, A. K. N., & Gamboa-Adelco, M. E. (2007). Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes (2nd ed.). Kluwer Academic/Plenum.



Caso de Estudio 1

Una pila de Aluminio-Aire se construye a partir de una lámina de aluminio y carbón activado como electrodos, de acuerdo con la siguiente figura:



Para que la pila funcione, hay que agregar una solución salina. La información que se tiene con respecto a las reacciones que ocurren, puede revisarse a través del siguiente diagrama de Pourbaix:

La pila funciona a pH 7, y las líneas (a) y (b) del diagrama anterior representan los equilibrios del agua (con las reacciones balanceadas en medio ácido).

Responde:

- 1) ¿Cuál es la diferencia entre una pila y una celda electrolítica?
- 2) ¿Cuáles son las reacciones redox del agua?
 - i) Escribe la ecuación de Nernst para la semirreacción de reducción hasta simplificarla como una ecuación lineal en función del pH
 - ii) Escribe la ecuación de Nernst para la semirreacción de oxidación hasta simplificarla como una ecuación lineal en función del pH
- 3) ¿Cuál sería el cátodo de la pila?
 - i) ¿qué par redox? y
 - ii) ¿qué reacción le corresponde?
 - iii) ¿cuál es el potencial redox que se le asocia?
- 4) ¿Cuál sería el ánodo?
 - i) ¿qué par redox? y
 - ii) ¿qué reacción le corresponde?
 - iii) ¿cuál es el potencial redox que se le asocia?
- 5) ¿Cuál sería el potencial (el estándar y el de las condiciones experimentales) que da la celda? Incluye cálculo.
- 6) ¿Cuál sería el trabajo eléctrico? Incluye cálculo.
- 7) ¿Por qué hay que añadir sal al agua para que la pila funcione? Explica utilizando para eso algún modelo de electrolitos y conductividad iónica.
- 8) Cuando se construye una pila voltaica de varias celdas de aire de aluminio, ¿por qué es importante asegurarse de que los trozos de papel de aluminio no se toquen?
- 9) Esta pila funciona mucho mejor con carbón activado que el carbón en trozos o el grafito común. Explica por qué crees que esto sucede. Utiliza modelos de interfase (específicamente Doble Capa Eléctrica) que ayuden a entender los procesos cinéticos.

