

Equilibrio electroquímico

Celdas y semiceldas electroquímicas

El 6 de noviembre de 1780, Luigi Galvani, un anatomista y fisiólogo boloñés (1737-1798) [Biofísica y fisiología celular, editado por Ramón Latorre, Universidad de Sevilla, 1996, p. 219], se sorprendió al ver que las ancas de una rana que diseccionaba parecían saltar cuando las tocaba con un bisturí mientras mantenía funcionando un generador electrostático similar a los diseñados por Otto von Guericke (www.youtube.com/watch?v=odce4SrcYoA, www.youtube.com/watch?v=uh-CUEfdiic). Estas observaciones lo impulsaron a llevar a cabo experimentos más controlados con el fin de hallar el porqué de este fenómeno, al que llamó “electricidad animal”. Por esa época, muchas personas realizaban experimentos con la electricidad, pero Galvani nunca pudo descubrir qué era lo que en realidad hacía saltar los músculos de las ranas que diseccionó. Sin embargo, sus experimentos consiguieron llamar la atención de otro italiano, el físico Alessandro Volta (www.youtube.com/watch?v=xG6W8A3JYFA), quien en 1800 consiguió producir descargas eléctricas usando un arreglo de varios discos de dos diferentes metales separados por piezas de cartón o de fieltro embebidos en salmuera. Volta demostró que las contracciones en los músculos de las ranas se debían a que se ponían en contacto con dos metales distintos, y era este arreglo en su pila lo que producía la electricidad (para mirar un video con un mayor grado de bioética que une el trabajo de Galvani y el de Volta, sigan la liga: www.youtube.com/watch?v=Lq7gGY285 E). La pila de Volta fue el primer dispositivo útil para obtener energía eléctrica en forma de corriente directa, y con ello la Química consiguió una herramienta que le ayudó a avanzar a pasos agigantados durante la primera mitad del siglo XIX (leer el artículo sobre Volta que se comparte en la plataforma Classroom de este curso y elaborar una reseña siguiendo las indicaciones que se dan en la plataforma mencionada).

La pila de Volta es un ejemplo de una *celda electroquímica*. Una celda electroquímica es un dispositivo que contiene dos interfases formadas por el contacto físico entre un conductor iónico y uno electrónico, llamadas electrodos, y que en funcionamiento permite el flujo de corrientes eléctricas faradaicas (provocadas por -o bien, que causan- el intercambio electrónico entre el conductor iónico y el electrónico, o viceversa). Estas corrientes eléctricas fluyen por la celda electroquímica y a través de los conductores electrónicos a los que esta está conectada debido a que los electrodos presentan una diferencia de *potenciales de electrodo* apropiada. Las celdas electroquímicas pueden ser clasificadas en:

1. Celdas galvánicas. En las celdas galvánicas, la diferencia de potenciales de electrodo es mayor que cero. En el circuito electrónico conectado a la celda, los electrones fluyen de forma espontánea del ánodo (el electrodo hacia el cual se mueven los aniones dentro del electrolito y que posee un potencial eléctrico más bajo y que es el electrodo donde los electrones entran al conductor electrónico desde alguna sustancia química presente en el conductor iónico y que se oxida), hacia el cátodo (el electrodo hacia el que se mueven los cationes, que posee un potencial eléctrico más alto, y de donde los electrones salen del conductor electrónico para ser incorporados a una sustancia química que se reduce en el electrolito). Las transformaciones químicas en los electrodos de las celdas galvánicas producen corrientes eléctricas en estas celdas.
2. Celdas electrolíticas. Las celdas electrolíticas son aquellas en las que el ánodo tiene un potencial de electrodo más alto que el del cátodo, y por lo tanto, en las que debe hacerse pasar una corriente eléctrica de forma tal que los electrones pasen ahora del cátodo hacia las sustancias que se reducen en el electrolito presente en el compartimiento catódico, y de las sustancias que se oxidan en el electrolito que está presente en el compartimiento anódico hacia el conductor electrónico en el ánodo. La corriente eléctrica produce una transformación química en una celda electrolítica.

Ya mencionamos, sin abundar en él, al *potencial de electrodo*, que es un potencial electrostático que aparece en los electrodos debido a diferentes procesos físicos, y que está relacionado con la *función trabajo* de la interfase considerada como electrodo. Pero para poder hablar del potencial de un electrodo, hay que entender antes algunos conceptos fundamentales.

Potencial de electrodo

Potencial interno

El *potencial interno* de una fase, ϕ , es el potencial electrostático que puede asignarse al interior de una fase condensada que posee una densidad de carga σ . A medida que una carga de prueba unitaria se aproxima a una fase cargada eléctricamente, desde una región en la que el potencial eléctrico es nulo, la carga que se acerca a la fase en cuestión se ve afectada por el campo eléctrico que aparece alrededor de la fase cargada. La carga de prueba está expuesta a un potencial eléctrico que es función de la distancia a la cual se encuentra de la fase cargada. Este potencial electrostático

toma un valor llamado *potencial externo*, ψ , a una distancia en la cual la partícula cargada no experimenta aún la influencia de la fuerza especular que aparece en el sistema cuando el campo eléctrico producido por la partícula cargada afecta la superficie de la fase condensada eléctricamente cargada (Figura 1), debido a que aparecen cargas eléctricas opuestas a la de la carga de prueba en el interior de la fase, en una región muy próxima a su superficie.

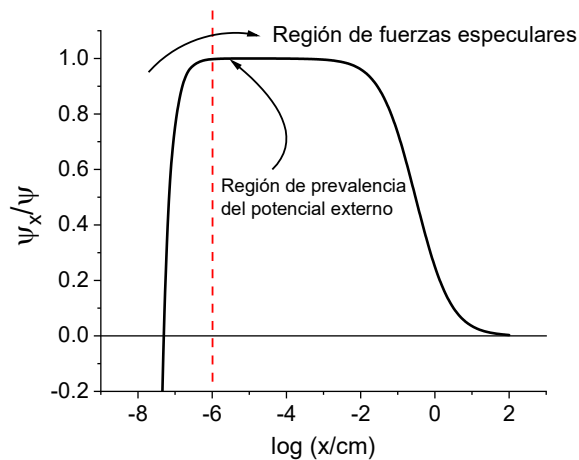


Figura 1. Evolución del potencial electrostático ψ_x en las proximidades de una esfera de un conductor metálico. x es la distancia a la superficie de la esfera, ψ es el potencial externo.

Para alcanzar el interior de la fase cargada, debe vencerse, además, otra barrera energética, impuesta ahora por la presencia de dipolos (disolvente, distribución electrones que se reparten en la superficie del material metálico, especies químicas adsorbidas en la interfase, etc.) en la interfase entre la fase cargada y el medio a través del cual se desplaza la partícula de prueba. A este nuevo potencial electrostático se le conoce como *potencial de superficie*, χ . Así, el potencial interno de la fase en la que se introdujo la carga de prueba es la suma de estos dos potenciales (Ecuación 1, Figura 2).

$$\phi = \psi + \chi$$

Ecuación 1

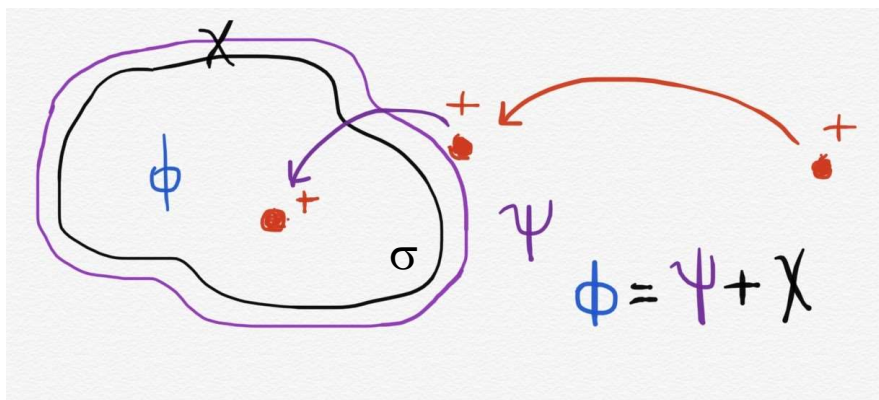


Figura 2. Representación de la introducción de una carga de prueba en una fase cargada. La densidad de carga σ en el interior de la fase ejerce un potencial electrostático ϕ , llamado potencial interno, sobre la carga de prueba. Este potencial electrostático es la suma de dos contribuciones, el potencial externo, ψ , y el potencial de superficie, χ . Ver el texto para una explicación más detallada.

El potencial de superficie se considera como dependiente de la naturaleza de las fases condensadas con las que se trabaja, mientras que el potencial externo es una función de la densidad de carga de la fase condensada. Si la densidad de carga es nula en una fase condensada, entonces el potencial interno es simplemente el potencial de superficie. Para el agua líquida, a 298.15 K, el potencial de superficie es $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.13$ V, mientras que, para cristales de metales, su valor se encuentra entre 0.1 y 5.0 V (Trasatti, S. The concept of absolute electrode potential an attempt at a calculation. *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, 52, 313-329).

Si bien es posible estimar el valor del potencial interno en una fase condensada a partir de valores termodinámicos (Trasatti, S. The "absolute" electrode potential-the end of the story. *Electrochim. Acta.* **1990**, 35, 269-271), no es posible medir el potencial interno de forma absoluta. El potencial externo puede determinarse físicamente, simplemente en forma de la diferencia de potenciales electrostáticos entre dos puntos en una misma fase gaseosa o en el vacío (V.S. Bagotsky, "Fundamentals of Electrochemistry", Willey Interscience, 2006, pp 143-144), pero el potencial de superficie, que es la diferencia de potenciales electrostáticos entre dos fases distintas, no es susceptible de ser medido directamente debido a que cualquier intento por hacerlo modifica la estructura de los dipolos en la superficie de la fase condensada, cambiando a su vez el potencial de superficie que se busca cuantificar.

Niveles de energía de partículas cargadas en fases condensadas

La energía libre por mol de una sustancia cargada presente en una fase condensada puede escribirse como la suma del potencial químico de la misma (Tarazona, M.P., Saiz, E. Understanding Chemical Potential. *J. Chem. Ed.*, **1995**, 72, 882-883) y un término debido a la contribución electrostática a la energía libre de la sustancia cargada en la mezcla, $z_i F \phi$, donde z_i es el número de carga de la sustancia i , F es la constante de Faraday (eN_A , el producto de la carga del protón por la constante de Avogadro) y ϕ es el potencial interno de la fase donde se encuentra la sustancia cargada. A esta suma se le conoce como *potencial electroquímico*, $\bar{\mu}_i$ (Ecuación 2):

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad \text{Ecuación 2}$$

Este potencial electroquímico es el trabajo hecho para transferir un mol de la sustancia i desde el nivel estándar (el nivel energético de referencia) en el infinito (donde, hipotéticamente, $\phi = 0$) hasta el interior de la fase condensada. Usando la ecuación 1, es posible escribir el potencial electroquímico como:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F (\psi + \chi) \quad \text{Ecuación 3}$$

Si se define a la suma del potencial químico más el producto $z_i F \chi$ como el *potencial real*, α_i , de la sustancia i , el potencial electroquímico queda escrito como:

$$\bar{\mu}_i = \alpha_i + z_i F \psi \quad \text{Ecuación 4}$$

En la figura 3 se muestra la relación que existe entre el potencial electroquímico, el potencial químico y el potencial real de i . Para los electrones en un sólido, el potencial real corresponde al inverso aditivo de la función trabajo:

$$\alpha_{e^-} = -\Phi \quad \text{Ecuación 5}$$

y representa la energía necesaria para introducir un mol de electrones en un sólido que lo ha emitido previamente.

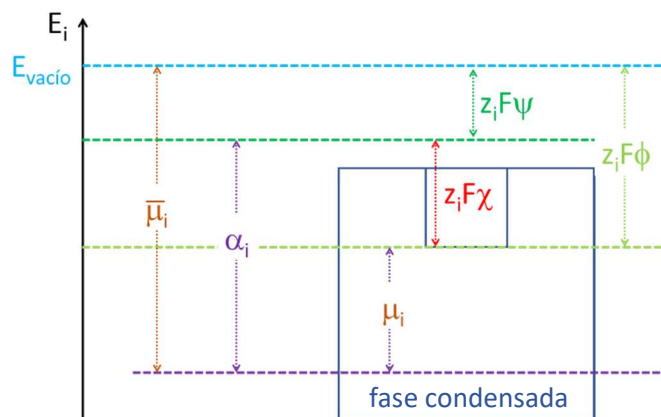


Figura 3. Esquema del nivel energético de la sustancia i en una fase condensada. E_i es la energía de Gibbs de la sustancia i ; $\bar{\mu}_i$ y μ_i son los potenciales electroquímico y químico de i , y ψ , χ y ϕ son los potenciales externo, de superficie e interno de la fase condensada.

Debe hacerse notar aquí que el potencial real es la energía de Gibbs de la sustancia i en la fase condensada, referida a la energía de un mol de la misma sustancia en estado gaseoso, a un potencial igual al potencial externo de la fase condensada. El potencial real nos da una medida de la energía de Gibbs de una sustancia en una fase condensada sin importar cual sea el potencial externo de la misma. Si este último es igual a cero (fases no cargadas), el potencial real es igual al valor del potencial electroquímico:

$$\bar{\mu}_i = \alpha_i \quad \text{Ecuación 6}$$

Niveles energéticos de los electrones en fases condensadas

La mecánica cuántica nos permite decir que los electrones en los átomos van llenando los niveles energéticos permitidos en los orbitales atómicos. Estos niveles energéticos pueden describirse usando cuatro números cuánticos: el principal, el azimutal, el magnético y el número de espín. La formación de un enlace químico entre dos átomos conduce a la formación de dos orbitales moleculares: uno de enlace, con un nivel energético más bajo que el del menor de los estados energéticos atómicos, y otro de antienlace, con un nivel energético mayor que el de cualquiera de los dos orbitales atómicos que se hibridan para formar un orbital molecular. A medida que aumenta el número de enlaces químicos formados en una molécula, el número de orbitales moleculares formados también lo hace, de forma que, para sustancias con un gran número de enlaces, la

densidad de estados energéticos y de orbitales moleculares es enorme, y los niveles energéticos forman bandas de energía relativamente anchas, a diferencia de los orbitales moleculares de niveles de energía relativamente estrechos formados cuando dos átomos se unen a través de un enlace químico. En un gran conjunto de átomos enlazados, las bandas de energía permitidas y ocupadas por los electrones corresponden a orbitales moleculares de enlace, de no enlace y de antienlace (Figura 4).

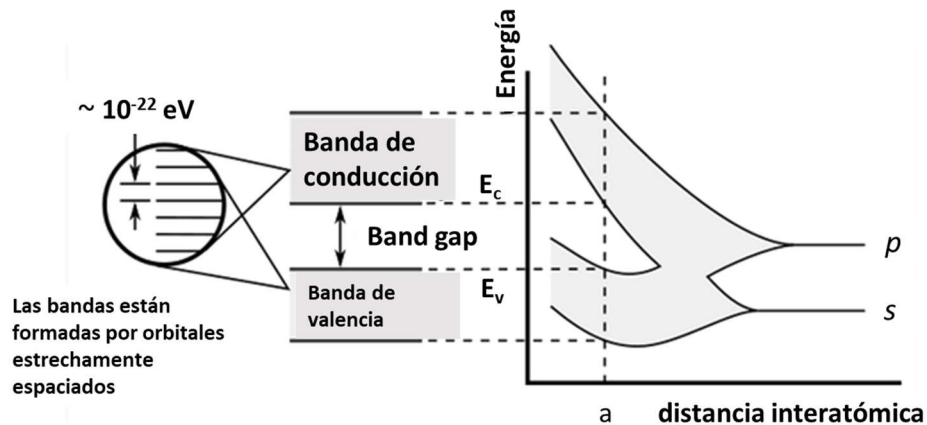


Figura 4. Formación de la estructura electrónica de bandas en un sólido cristalino (C). Cuando la separación interatómica es muy grande, los átomos no se unen entre ellos y las energías de sus orbitales son idénticas. A medida que se acercan, los átomos se unen formando N orbitales moleculares por cada orbital atómico, siendo N el número de átomos que forman el cristal. Debido a que N es un número muy grande, la separación energética entre orbitales adyacentes es muy pequeña, de modo que el conjunto de orbitales parece una banda de energía continua. La menor energía en el sistema se alcanza cuando la distancia interatómica es a , la mostrada en el diagrama, y en este caso, la diferencia de energías (E_g , band gap) entre la envolvente inferior de la banda de conducción (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) y la envolvente superior de la banda de valencia (HOMO, highest occupied molecular orbital) es tal que muy pocos electrones alcanzan la energía necesaria para saltar de esta última a la primera, por lo que el sólido es un aislante. Figura tomada y modificada de Wikipedia (https://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_band_structure).

En la figura 4 puede verse que existen distancias interatómicas en las que las bandas de conducción y de valencia no tienen separación energética. Cuando esto ocurre y si el orbital de frontera (HOMO) no se encuentra lleno, los electrones pueden moverse libremente a través del sólido, como ocurre en los metales. Cuando se tienen conjuntos de electrones de alta densidad (con un número muy grande de electrones), la distribución de energía de los electrones sigue la función de distribución de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \left\{ \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad \text{Ecuación 7}$$

donde $f(E)$ es la probabilidad de que un electrón ocupe un nivel de energía igual a E , k_B es la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura termodinámica o absoluta (en K) y E_F es la nivel energético de Fermi, o simplemente nivel de Fermi, que corresponde al nivel energético que en un conjunto de electrones tiene un 50 % de probabilidad de hallarse ocupado. Este nivel energético puede igualarse con el potencial electroquímico de los electrones en el metal:

$$\bar{\mu}_{e^-} = E_F \quad \text{Ecuación 8}$$

Sin embargo, para poder estimar el valor del potencial electroquímico, es necesario establecer cuál es el estado energético de referencia para los electrones. Puede asumirse como estado de referencia el estado ideal gaseoso de los electrones a presión estándar, a la temperatura T de trabajo, e_{STD} . Este estado de referencia tiene una energía muy cercana a la del electrón en el vacío, $e_{\text{vacío}}$, ya que $e_{\text{STD}} - e_{\text{vacío}} = 0.02 \text{ eV}$.

Nivel energético de los electrones en el electrodo estándar de hidrógeno

Ya se ha dicho aquí que no es posible medir un potencial electroquímico, pero sí se pueden determinar diferencias de potenciales electroquímicos. Para evitar tener que comparar un número enorme de parejas de potenciales electroquímicos, se utilizan dispositivos de referencia para los cuales el potencial electroquímico es perfectamente conocido. En realidad, experimentalmente se miden diferencias de *potenciales de electrodo*, empleando dispositivos llamados *celdas electroquímicas*, en los que al menos se utilizan dos interfases conductor electrónico-conductor electrolítico (o iónico), llamadas *electrodos*. La medición de diferencias de potenciales de electrodo, o simplemente de *potenciales de celda*, se realiza en muchas ocasiones procurando usar un *electrodo de referencia*. El electrodo de referencia seleccionado para emplearse en disoluciones acuosas es el electrodo estándar de hidrógeno (EEH). La reacción que ocurre en ese electrodo es:



La energía de Gibbs de esta reacción corresponde al nivel energético del electrón bajo condiciones de equilibrio químico, referido a los niveles energéticos del hidrógeno y los electrones en fase gas, a los cuales puede asignarse un valor de cero en el estado gaseoso estándar.

Para calcular la energía al equilibrio del electrón en este sistema, $e^-_{(EEH)}$, puede utilizarse el siguiente ciclo termodinámico (Figura 5):

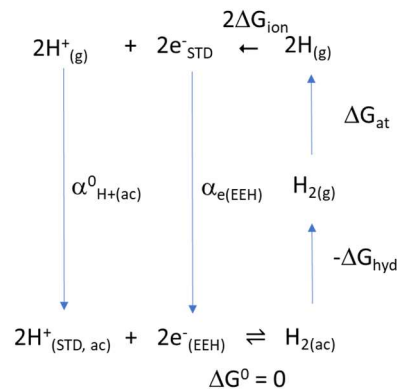


Figura 5. Ciclo termodinámico para obtener el potencial individual de electrodo.

En la tabla 1 se presentan los valores de los parámetros termodinámicos representados en la Figura 5.

Tabla 1. Valores de los parámetros termodinámicos involucrados en el cálculo del potencial real del electrón en el EEH.

Reacción	ΔG (eV)
$H_{2(ac)} \rightarrow H_{2(g)}$	$-\Delta G_{hyd} = 0.4$
$H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(g)}$	$\Delta G_{at} = 4.2$
$2H_{(g)} \rightarrow 2H^+_{(g)} + 2e^-_{STD}$	$2\Delta G_{ion} = 27.2$
$2H^+_{(g)} \rightarrow 2H^+_{(ac)}$	$2\alpha^0_{H+(ac)} = -22.8$
$2e^-_{STD} \rightarrow 2e^-_{(EEH)}$	$2\Delta G_{EEH} = 2\alpha_{e(EEH)}$
$2H^+_{(ac)} + 2e^-_{(EEH)} \rightleftharpoons H_{2(ac)}$	$\Delta G^0 = 0$

Tarea 1

Electrodo estándar de hidrógeno

La referencia fundamental de potencial de electrodo en disolución acuosa es el electrodo estándar de hidrógeno (EEH). Los valores de potencial de electrodo del resto de los electrodos (también llamados *semiceldas*) están referidos por convención al potencial de electrodo del EEH. El potencial de electrodo de una semicelda es, en realidad, la diferencia de potencial de una celda electroquímica donde el ánodo corresponde al EEH. El potencial del EEH, también por convención (https://drive.google.com/open?id=1JcQsxxhBy6ju_zGcbo5UGRLvOUiAe2_k), es igual a 0 V a cualquier temperatura en agua líquida. El EEH es distinto al electrodo normal de hidrógeno (ENH), originalmente propuesto por W. Nernst como electrodo de referencia universal. La diferencia básica entre ambos dispositivos es que el EEH es un electrodo de platino platinado sumergido en una disolución de protones de actividad unitaria, saturada de $H_{2(g)}$ a una fugacidad referida a la presión estándar (10^5 Pa), mientras que el ENH es una bandera de platino platinado sumergida en una disolución acuosa de H_2SO_4 1 M (aunque actualmente se prefiere una disolución acuosa 1 M de HCl), saturada de hidrógeno gaseoso a una presión parcial igual a 1 atm. Sin embargo, el EEH es en realidad una abstracción, y el ENH es un electrodo que produce un potencial de unión líquida muy alto, y que causa problemas de reproducibilidad de la interfase metal|disolución. En la práctica, el electrodo de hidrógeno utilizado es conocido como electrodo reversible de hidrógeno, o RHE, y una de las aplicaciones más importantes de los RHE es la determinación del potencial de electrodo de los electrodos de plata/cloruro de plata, de los que hablaremos más adelante.

Tarea 2

Potencial absoluto de electrodo

El potencial real $\alpha_{e(EEH)}$ corresponde al electrón en equilibrio rédox en la interfase metal|disolución acuosa, y representa la energía necesaria para transformar un mol de electrones en estado estándar al potencial externo de la disolución acuosa en un mol de electrones en equilibrio rédox en la reacción del electrodo estándar de hidrógeno. Representa al nivel de Fermi en el EEH. El potencial

real $\alpha_{\text{H}^+(\text{ac})}^0$ es el potencial real estándar del protón solvatado en agua, o, mejor dicho, la energía que debe usarse para transferir un mol de protones en estado gaseoso estándar al agua en forma del protón hidratado con una actividad unitaria. Con los valores de la tabla 1 se puede encontrar el valor del potencial real del electrón en el EEH:

$$\alpha_{e(\text{EEH})} = (22.8 - 27.2 - 4.2 - 0.4) / 2 \text{ eV} = -4.5 \text{ eV} \quad \text{Ecuación 10}$$

Usando este valor, es posible calcular el valor del potencial químico del electrón en equilibrio rédox en el EEH, si conocemos el valor del potencial de superficie del agua ($\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10 \text{ V}$, en Parfenyuk, V.I. Surface Potential at the Gas–Aqueous Solution Interface. *Colloid Journal*. **2002**, *64*, 588–595):

$$\mu_{e(\text{EEH})} = \alpha_{e(\text{EEH})} + e\chi_{\text{H}_2\text{O}} = -4.5 + 0.1 = -4.4 \text{ eV} \quad \text{Ecuación 11}$$

(recuerde que $V = W/q = \text{eV}/e$, donde V es el potencial electrostático, en volt; W es el trabajo requerido por unidad de carga para transportar una partícula cargada del infinito a la región cuyo potencial electrostático se evalúa; eV es la unidad de energía y e es la carga del protón).

En física, el nivel energético de los electrones en un sólido metálico (M) aislado (en el vacío, V) está representado, como ya se mencionó antes, por el inverso aditivo de la función trabajo de dicha fase, que es igual al potencial real de los electrones en el metal aislado: $-\Phi_{\text{M/V}} = \alpha_{e(\text{M/V})}$. En el caso de que el metal se sumergiese por completo en una disolución (S) para utilizarlo como electrodo, el nivel energético de los electrones es el potencial real del sistema M/S/V, $\alpha_{e(\text{M/S/V})}$. Este potencial real es la suma de los potenciales reales $\alpha_{e(\text{M/S})}$ y $\alpha_{e(\text{S/V})}$:

$$\alpha_{e(\text{M/S/V})} = \alpha_{e(\text{M/S})} + \alpha_{e(\text{S/V})} = -\Phi_{\text{M/S/V}} \quad \text{Ecuación 12}$$

El potencial real de los electrones en un electrodo es, entonces, la energía libre relacionada con la transferencia de un mol de electrones desde el estado estándar gaseoso al potencial externo de la disolución, ψ_s , hasta el interior del electrodo a través de la disolución electrolítica, tal y como se muestra en la figura 6.

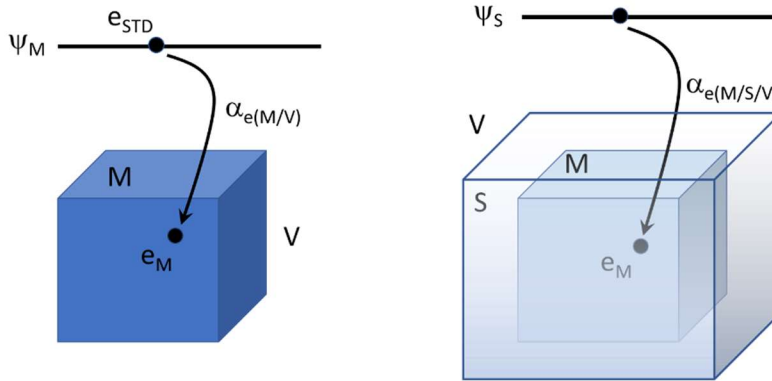


Figura 6. Niveles energéticos de los electrones en un cristal metálico aislado (M, izquierda) y en un cristal metálico inmerso en una disolución (S). ψ_M y ψ_S son los potenciales externos del metal y la disolución, respectivamente. e_{STD} es el nivel estándar de los electrones en fase gas, e_M es el nivel energético de los electrones en el metal. Figura modificada de la figura 4-10 del libro *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*, N. Sato, Elsevier Science, Amsterdam, 1998.

El potencial real del electrón en una disolución, $\alpha_{e(S/V)}$, corresponde a la energía electrostática $-e\chi_{S/V}$ (e es la carga del protón) debida a la organización superficial de los dipolos y al potencial químico de los electrones en la disolución:

$$\alpha_{e(S/V)} = \mu_{e(S)} - e\chi_{S/V} \quad \text{Ecuación 13}$$

Mientras tanto, el potencial real $\alpha_{e(M/S)}$, equivalente a la energía que se requiere invertir para transferir al electrón a través de la interfase electrodo|disolución, puede obtenerse como la suma del término electrostático $-e\Delta\phi_{M/S}$, equivalente a la energía que se necesita para que el electrón pase de una fase a la otra a través de la interfase, y la diferencia de potenciales químicos del electrón entre el metal y la disolución, $\mu_{e(M)} - \mu_{e(S)}$, de modo que:

$$\alpha_{e(M/S)} = \mu_{e(M)} - \mu_{e(S)} - e\Delta\phi_{M/S} \quad \text{Ecuación 14}$$

Consecuentemente, el potencial real $\alpha_{e(M/S/V)}$ es:

$$\alpha_{e(M/S/V)} = \mu_{e(M)} - e\Delta\phi_{M/S} - e\chi_{S/V} \quad \text{Ecuación 15}$$

Esta ecuación es válida siempre y cuando no haya un gradiente de potencial a través de la disolución electrolítica, pues si esto no es así es necesario incluir un término electrostático más en la ecuación 15. Es evidente a partir de esta última ecuación que el potencial real del electrón en un electrodo

es una función de la diferencia de potenciales internos del metal y la disolución. Esta diferencia de potenciales internos es *potencial de Galvani* de la interfase. En electroquímica, el *potencial absoluto de electrodo*, E_{abs} , es una función del potencial real del electrodo, según la ecuación 16:

$$E_{abs} = -\frac{\alpha_{e(M/S/V)}}{e} = \frac{\Phi_{M/S/V}}{e} \quad \text{Ecuación 16}$$

Es decir, el potencial absoluto de electrodo es:

$$E_{abs} = -\frac{\mu_{e(M)}}{e} + \Delta\phi_{M/S} + \chi_{S/V} \quad \text{Ecuación 17}$$

y el potencial de referencia del potencial absoluto de electrodo es el potencial externo de la disolución electrolítica en la que el electrodo está sumergido.

Un caso especialmente importante es el de un metal recubierto por una película, sumergido en una disolución electrolítica, es decir, el sistema M/F/S/V. El potencial absoluto de este electrodo es:

$$E_{abs} = -\frac{\alpha_{e(M/F/S/V)}}{e} = -\frac{\mu_{e(M)}}{e} + \Delta\phi_{M/F} + \Delta\phi_{F/S} + \chi_{S/V} \quad \text{Ecuación 18}$$

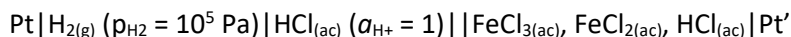
Al igual que en el caso de la ecuación 15, la ecuación 18 solo es válida en el caso en el que no existe gradiente de potencial alguno a través de la película F.

Ecuación de Nernst

El potencial de electrodo, en la práctica, se evalúa utilizando dispositivos llamados *celdas electroquímicas*, que están constituidas por dos semiceldas o electrodos unidos a través de un mismo electrolito (en *celdas sin transporte*) o de una o más uniones líquidas (en *celdas con transporte*). Para poder medir el potencial de electrodo, uno de los dos electrodos en la celda debe actuar como un electrodo de referencia, es decir, debe cumplir con los siguientes criterios de funcionamiento:

1. La semirreacción de la semicelda debe ser rápida, alcanzando el equilibrio pronto tras cualquier perturbación aplicada.
2. El electrodo de referencia debe comportarse como un electrodo no polarizable, es decir, como un electrodo cuyo potencial no varía cuando por él pasa una corriente finita.
3. La impedancia del electrodo debe ser lo más pequeña posible.
4. El potencial de electrodo debe ser invariante con el tiempo (el electrodo debe ser química y físicamente estable).
5. La composición del electrodo debe ser constante (una característica de la que depende la estabilidad del potencial de electrodo).

Como ya se mencionó antes, el potencial de electrodo es la diferencia de potenciales de celda (potencial del cátodo menos potencial del ánodo, $\Delta E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$) observado cuando el ánodo es el EEH. Para este electrodo se define que el potencial de electrodo es igual a 0 V a cualquier temperatura. Para ejemplificar cómo se obtiene termodinámicamente el potencial de electrodo, supóngase que se construye una celda en la que un EEH funge como ánodo, mientras que un electrodo de platino inmerso en una disolución suficientemente ácida de cloruros de hierro(III) y de hierro(II). Para abreviar, puede presentarse la celda, de acuerdo con la notación sugerida por la IUPAC (<https://iupac.org/wp-content/uploads/2019/05/IUPAC-GB3-2012-2ndPrinting-PDFsearchable.pdf>, p. 73), como sigue:



Las semirreacciones que deben considerarse en esta celda son las siguientes:



La reacción de celda balanceada, que se obtiene a partir de las semirreacciones anteriores, es la siguiente:



A partir de la condición de equilibrio del EEH, tenemos que:

$$2\mu_{\text{H}^+}^{-ac} + 2\mu_{\text{e}^-}^{-Pt} - \mu_{\text{H}_2}^{-H_2} = 0 \quad \text{Ecuación 22}$$

$$2\left(\mu_{\text{H}^+}^{0,ac} + RT \ln a_{\text{H}^+}^{ac} + 2F\phi^{ac} + \mu_{\text{e}^-}^{0,Pt} + RT \ln a_{\text{e}^-}^{Pt} - 2F\phi^{Pt}\right) - \mu_{\text{H}_2}^{0,H_2} - RT \ln f_{\text{H}_2} = 0$$

Ecuación 23

En esta última relación, los potenciales químicos estándar de los electrones, de los protones en la disolución y del hidrógeno puro son todos iguales a 0 J, y la actividad de los protones en la disolución y la fugacidad del hidrógeno en la fase gas, así como de los electrones en el metal son iguales a 1. Por lo tanto, despejando los términos de los potenciales internos, uno podría escribir la relación:

$$E_{EEH} = \phi^{Pt} - \phi^{ac} = \Delta_{ac}^{Pt} \phi = 0 \text{ V} \quad \text{Ecuación 24}$$

Así pues, al usar al EEH como el estándar de referencia de los potenciales de electrodo, en la celda descrita líneas arriba resulta que $\Delta E_{\text{celda}} = E_{Pt'} - E_{Pt} = E_{Pt'}$, es decir:

$$E_{Pt'} = \phi^{Pt'} - \phi^{ac} = \Delta_{ac}^{Pt'} \phi = \frac{\mu_{\text{Fe}^{3+}}^{0,ac} - \mu_{\text{Fe}^{2+}}^{0,ac}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \quad \text{Ecuación 25}$$

$$E_{Pt'} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \quad \text{Ecuación 26}$$

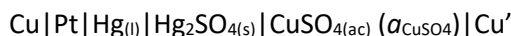
Es decir:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = \frac{\mu_{\text{Fe}^{3+}}^{0,ac} - \mu_{\text{Fe}^{2+}}^{0,ac}}{F} \quad \text{Ecuación 27}$$

Esta última ecuación implica que es posible conocer los valores de los potenciales químicos estándar de los iones Fe^{3+} o Fe^{2+} en disolución acuosa si se conoce el del otro ion.

Medición del potencial estándar de una semicelda y determinación de coeficientes de actividad

Para determinar el valor del potencial de electrodo estándar de una semicelda, se llevan a cabo determinaciones de la diferencia de potencial de una celda electroquímica bajo condiciones controladas de presión y temperatura, modificando la composición de al menos una de las semiceldas de forma controlada. Por ejemplo, usando la celda sin transferencia:



en la que las semirreacciones son las siguientes:



puede escribirse que, para la diferencia de potenciales de celda, usando logaritmos decimales y $T = 298.15 \text{ K}$:

$$\Delta E_{\text{celda}} = 0.34 + \frac{0.0592}{2} \log \{a_{\text{Cu}^{2+}}\} - \left(0.61544 - \frac{0.0592}{2} \log \{a_{\text{SO}_4^{2-}}\} \right) \quad \text{Ecuación 28}$$

de donde

$$\Delta E_{\text{celda}} = -0.27544 + \frac{0.0592}{2} \log \{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}\} \quad \text{Ecuación 29}$$

puesto que $\Delta E^0 = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}$. En esta última ecuación, el producto de las actividades de los iones cobre y sulfato es el cuadrado de la actividad iónica media del sulfato de cobre:

$$a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = a_{\text{CuSO}_4}^2 = \left(\gamma_{\text{CuSO}_4} \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m_0} \right)^2 \quad \text{Ecuación 30}$$

donde m_0 es la molalidad unidad. Sustituyendo en la ecuación 29, tenemos que:

$$\Delta E_{\text{celda}} = -0.27544 + 0.0592 \log \left\{ \gamma_{\text{CuSO}_4} \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m_0} \right\} \quad \text{Ecuación 31}$$

Si se quisiera determinar el valor de la diferencia de potenciales estándar de la celda, podrían hacerse mediciones del potencial de celda a diferentes concentraciones, buscando que estas sean tales que se pueda estimar el valor del coeficiente de actividad iónico medio, γ_{CuSO_4} , usando algún

modelo relativamente simple, como el de Debye-Hückel, que en agua y a 298.15 K permite predecir que:

$$-\log(\gamma_{CuSO_4}) = \frac{0.5085 |z_{Cu^{2+}} z_{SO_4^{2-}}| \sqrt{\frac{I}{m_0}}}{1 + 0.3281 \cdot a \cdot \sqrt{\frac{I}{m_0}}} \quad \text{Ecuación 32}$$

donde z_i es el número de carga de cada ion en la mezcla; I es la fuerza iónica, $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$, con m_i igual a la concentración de cada ion en el medio; m_0 nuevamente es la molalidad unidad y a es un parámetro ajustable, relacionado con la distancia de máxima aproximación de los iones en el medio. Cuando la fuerza iónica es baja ($I < 0.01 m$), es posible usar una aproximación a la ecuación 32, llamada ecuación o ley límite de Debye-Hückel:

$$-\log(\gamma_{CuSO_4}) = 0.5085 |z_{Cu^{2+}} z_{SO_4^{2-}}| \sqrt{\frac{I}{m_0}} \quad \text{Ecuación 33}$$

Empleando esta ecuación, que para el caso del sulfato de cobre queda escrita como:

$$-\log(\gamma_{CuSO_4}) = 4.068 \sqrt{\frac{m_{CuSO_4}}{m_0}} \quad \text{Ecuación 34}$$

la ecuación 31 puede escribirse entonces de la siguiente manera:

$$\Delta E_{celda} = -0.27544 - 0.24083 \sqrt{\frac{m_{CuSO_4}}{m_0}} + 0.0592 \log \left\{ \frac{m_{CuSO_4}}{m_0} \right\} \quad \text{Ecuación 35}$$

Entonces, si se mide la diferencia de potenciales de celda (bajo condiciones de temperatura controlada) en función del logaritmo decimal de la molalidad de las disoluciones de sulfato de cobre

y se representa la función $\Delta E_{celda} + 0.24083 \sqrt{\frac{m_{CuSO_4}}{m_0}} = \Delta E_{celda}^0 + 0.0592 \log \left\{ \frac{m_{CuSO_4}}{m_0} \right\}$, debería obtenerse

una línea recta de pendiente igual a 0.0592 V/década y una ordenada al origen igual a ΔE_{celda}^0 . En la figura 7 se muestran dos curvas que representan, una, a esta relación, y la otra, al cambio en ΔE_{celda} en función del logaritmo de la molalidad de las disoluciones empleadas. Esta última curva se aleja de la linealidad para las concentraciones más altas, mientras que prácticamente se comporta como

la primera cuando el valor del coeficiente de actividad iónico medio del sulfato de cobre se aproxima a un valor de uno.

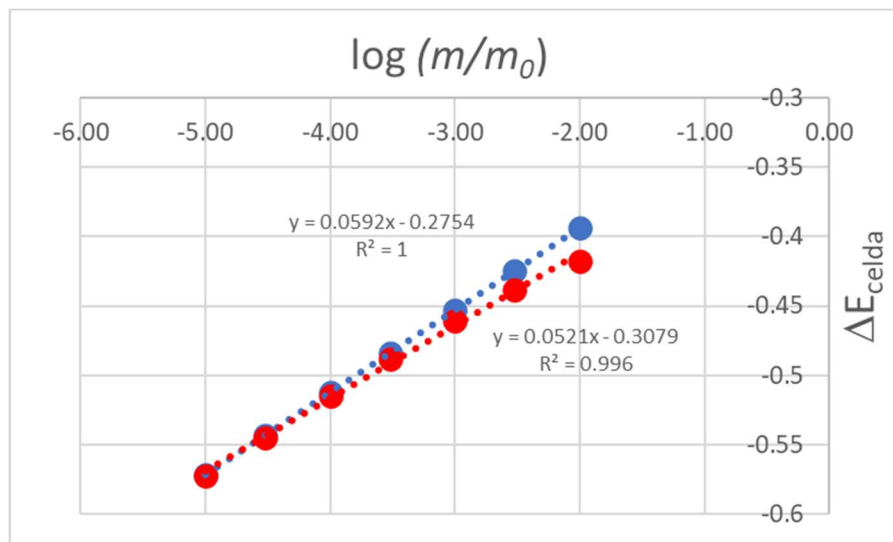


Figura 7. Diferencia de potencial de celda corregida (puntos azules) y sin corregir por el coeficiente de actividad de sulfato de cobre (puntos rojos), así como las correspondientes curvas de regresión lineal (líneas punteadas) para la celda $\text{Cu}|\text{Pt}|\text{Hg}_{(l)}|\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}|\text{CuSO}_{4(ac)}(a_{\text{CuSO}_4})|\text{Cu}'$ (298.15 K). En el gráfico se indican los ajustes de regresión lineal obtenidos en cada caso.

El análisis por regresión lineal da un valor de -0.2754 V para la diferencia de potencial estándar de la celda, mientras que la pendiente es la nernstiana, de 0.0592 V/década.

Por otro lado, si se conoce el valor de la diferencia de potencial estándar de una celda, es posible conocer valores de coeficientes de actividad para disoluciones de diferente concentración. Usando la ecuación 31 para ejemplificar esto último, tendremos que:

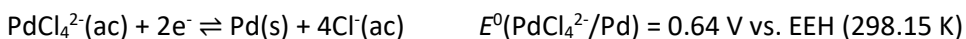
$$\log\{\gamma_{\text{CuSO}_4}\} = \frac{\Delta E_{\text{celda}} + \Delta E_{\text{celda}}^0}{0.0592} - \log\left\{\frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m_0}\right\} = \frac{\Delta E_{\text{celda}} + 0.27544}{0.0592} - \log\left\{\frac{m_{\text{CuSO}_4}}{m_0}\right\} \quad \text{Ecuación 36}$$

Así, para cada valor experimental de ΔE_{celda} , puede calcularse un valor de $\log(\gamma_{\text{CuSO}_4})$.

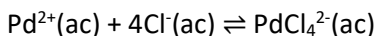
Ejercicio (Tarea Ex 3): Diseñe un modelo experimental (celda electroquímica) que permita conocer el potencial estándar de electrodo del electrodo de Ag/AgCl en agua a 298.15 K. Describa brevemente la celda, escriba las semirreacciones correspondientes y muestre las ecuaciones que permiten el cálculo del potencial estándar de electrodo para esta semicelda.

Diferencias de potencial de celda y constantes de equilibrio

Otra aplicación de las diferencias de potencial de celda es la determinación de valores de constantes de equilibrio. Conociendo valores de potencial estándar de electrodo para sistemas que involucran semirreacciones relacionadas entre sí por una reacción química, es posible encontrar el valor de la energía de Gibbs estándar de esta, o bien, si se tiene una semirreacción que es perturbada por la reacción química, es posible encontrar el valor de un nuevo potencial estándar de electrodo. Por ejemplo, si se tienen las semirreacciones



puede notarse que restando la segunda de la primera, se obtiene la reacción:



Puesto que los valores de energía de Gibbs estándar de los dos primeros procesos están dados por la relación $\Delta G^{\circ} = -2FE^{\circ}$, la energía de Gibbs de la reacción de formación del tetracloropaladato(II) en disolución acuosa a 298.15 K es:

$$\Delta G^{\circ}(\text{Pd}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{Cl}^{-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{PdCl}_4^{2-}(\text{ac})) = 2F(E^{\circ}(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}) - E^{\circ}(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}))$$

$$\Delta G^{\circ}(\text{Pd}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{Cl}^{-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{PdCl}_4^{2-}(\text{ac})) = 2F(0.64 - 0.83) = -36.664 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Y, por lo tanto, el valor de la constante de equilibrio de la reacción global de formación del tetracloropaladato(II) es igual a $10^{6.422}$, ya que $\Delta G^{\circ}(\text{Pd}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{Cl}^{-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{PdCl}_4^{2-}(\text{ac})) = -RT \ln K_{\text{eq}}^{\circ}$.

Diferencias de potencial de celda y funciones termodinámicas

Sabiendo que la energía de Gibbs de la reacción de celda guarda una estrecha relación con la diferencia de potencial de celda, es posible también relacionar a esta última con otras funciones termodinámicas ligadas con la primera. De cursos anteriores, se sabe que la relación:

$$\Delta G_r^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T\Delta S_r^{\circ} = -nF\Delta E_{\text{celda}}^{\circ} \quad \text{Ecuación 37}$$

representa el máximo trabajo que puede extraerse de un sistema bajo condiciones estándar, como la diferencia entre la entalpía estándar y sin considerar el trabajo debido a la expansión o contracción de este, a presión (p) y temperatura constantes (T). Ahora sabemos que:

$$\Delta E_{celda}^0 = -\frac{\Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0}{nF} \quad \text{Ecuación 38}$$

Si se estudia el cambio de la diferencia de potenciales estándar de la celda en función de la temperatura, tendremos que:

$$\left(\frac{\partial \Delta E_{celda}^0}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{nF} \left[\frac{\partial (\Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0)}{\partial T}\right]_p \quad \text{Ecuación 39}$$

La derivada parcial de la entalpía estándar con respecto a la temperatura a presión constante, $\left[\frac{\partial \Delta H_r^0}{\partial T}\right]_p$, puede en algunos casos considerarse como igual a 0, siempre y cuando el cambio de temperatura sea suficientemente pequeño. En cualquier otro caso, para calcular el cambio en la entropía estándar con la temperatura, podría usarse la ley de Kirchhoff (Atkins, P., de Paula, J., Atkins' Physical Chemistry, 8th edition, W.H. Freeman, 2006, p. 56) de la dependencia de la entalpía con la temperatura:

$$\Delta H^0(T_2) = \Delta H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 dT \quad \text{Ecuación 40}$$

donde la diferencia de las capacidades caloríficas molares de reacción en condiciones estándar es:

$$\Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i (C_{p,m}^0)_i \quad \text{Ecuación 41}$$

relación en la que los valores ν_i representan los números estequiométricos de la i -ésima sustancia reaccionante (positivos para los productos, y negativos para los reactivos).

Por otra parte, si puede considerarse que el cambio de la entropía estándar es constante en el intervalo de temperaturas considerado, entonces:

$$\frac{1}{nF} \left[\frac{\partial (T \Delta S_r^0)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta S_r^0}{nF} \quad \text{Ecuación 42}$$

Al igual que en el caso de la entalpía, si esto último no se cumple, entonces puede aprovecharse la expresión:

$$\Delta S_r^0(T_2) = \Delta S_r^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT \quad \text{Ecuación 43}$$

para estimar el cambio en la entropía estándar con la temperatura ((Atkins, P., de Paula, J., Atkins' Physical Chemistry, 8th edition, W.H. Freeman, 2006, p. 89-90).

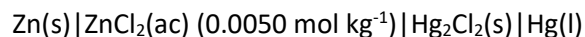
Cuando ΔH^0 y ΔS^0 con constantes en el intervalo de temperatura considerado, entonces puede escribirse:

$$\left(\frac{\partial \Delta E_{celda}^0}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta S_r^0}{nF} \quad \text{Ecuación 44}$$

De modo que

$$\Delta H_r^0 = -nF \left\{ \Delta E_{celda}^0 - T \left(\frac{\partial \Delta E_{celda}^0}{\partial T} \right)_p \right\} \quad \text{Ecuación 45}$$

Tarea Ex 4: Para la celda



La diferencia de potencial es igual a 1.2272 V, y los potenciales estándar de celda son, para el ánodo y el cátodo, respectivamente, -0.7628 y 0.2676 V vs. EEH. A) Escriba la reacción de la celda; B) escriba las ecuaciones de Nernst para al ánodo y el cátodo, así como la ecuación de la diferencia de potenciales de electrodo para esta celda; C) calcule la diferencia de potenciales estándar, D) la energía de Gibbs estándar de reacción, E) la energía de Gibbs de la reacción de celda, F) la actividad iónica media y el coeficiente de actividad iónico medio del cloruro de zinc en la celda, así como G) el coeficiente de actividad iónico medio calculado a partir de la ecuación límite de Debye-Hückel. Por último, H) si el cambio del potencial de celda con la temperatura es igual a $-4.52 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$, determine los valores de ΔH_r y ΔS_r para la reacción de celda en las condiciones experimentales.

$$E_{\text{ánodo}} = 0.61544 + \frac{0.0592}{2} \log \left\{ \frac{a_{\text{Hg}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}} \right\} = 0.61544 - \frac{0.0592}{2} \log \{ a_{\text{SO}_4^{2-}} \}$$