

Celdas electroquímicas

Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica consta de dos electrodos, o conductores metálicos, en contacto con un electrolito, un conductor iónico (que puede ser una solución, un líquido o un sólido). Un electrodo y su electrolito comprenden un compartimento de electrodo. Los dos electrodos pueden compartir el mismo compartimento.

Table 7.1 Varieties of electrode

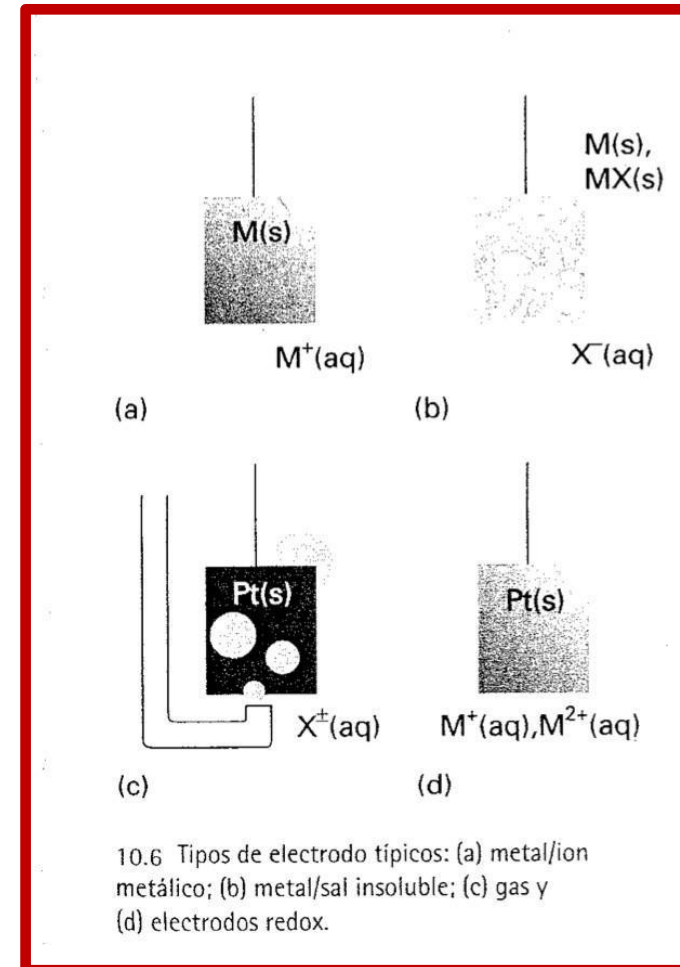
Electrode type	Designation
Metal/metal ion	$M(s) M^+(aq)$
Gas	$Pt(s) X_2(g) X^+(aq)$
	$Pt(s) X_2(g) X^-(aq)$
Metal/insoluble salt	$M(s) MX(s) X^-(aq)$
Redox	$Pt(s) M^+(aq), M^{2+}(aq)$

Tipos de electrodos

Cualquier metal inerte puede participar en la reacción transfiriendo electrones desde o hacia la reacción, es decir, solo funciona como catalizador. Ahora, si ambos compartimientos son diferentes se debe utilizar un puente salino que permita completar el circuito y así que permita el funcionamiento de la pila.

La **pila Galvánica** es una celda electroquímica que genera electricidad como resultado de una reacción espontanea que sucede en su interior.

Una **celda electrolítica** es una celda electroquímica en la que una fuente externa de corriente impulsa una reacción no espontanea



Semi-reacciones y electrodos

En los cursos introductorios de química se enseña que la oxidación es la extracción de electrones de las especies, mientras que la reducción es la adición de electrones a las especies y la reacción redox es una transferencia de electrones desde una especie a otra. La descripción general es:

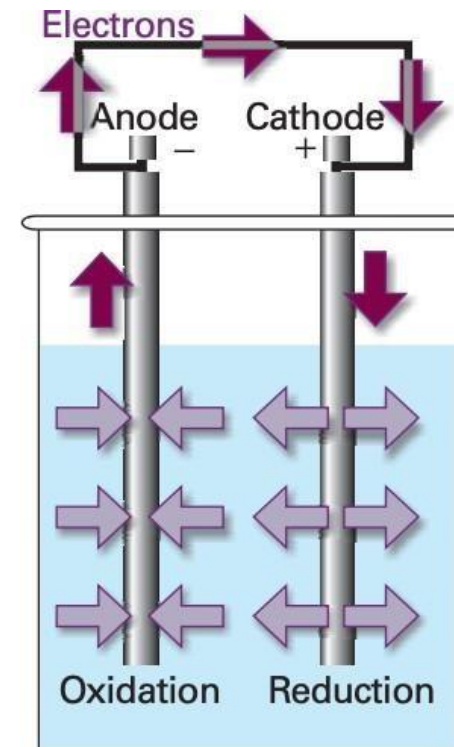
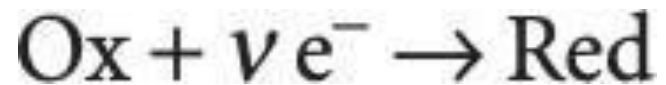
La transferencia de electrones puede estar acompañada de otros eventos, como la transferencia de átomos o iones, pero el efecto neto es la transferencia de electrones y, por lo tanto, un cambio en el número de oxidación de un elemento

Designation	Redox couple	Half-reaction
$M(s) M^+(aq)$	M^+/M	$M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$
$Pt(s) X_2(g) X^+(aq)$	X^+/X_2	$X^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} X_2(g)$
$Pt(s) X_2(g) X^-(aq)$	X_2/X^-	$\frac{1}{2} X_2(g) + e^- \rightarrow X^-(aq)$
$M(s) MX(s) X^-(aq)$	$MX/M, X^-$	$MX(s) + e^- \rightarrow M(s) + X^-(aq)$
$Pt(s) M^+(aq), M^{2+}(aq)$	M^{2+}/M^+	$M^{2+}(aq) + e^- \rightarrow M^+(aq)$

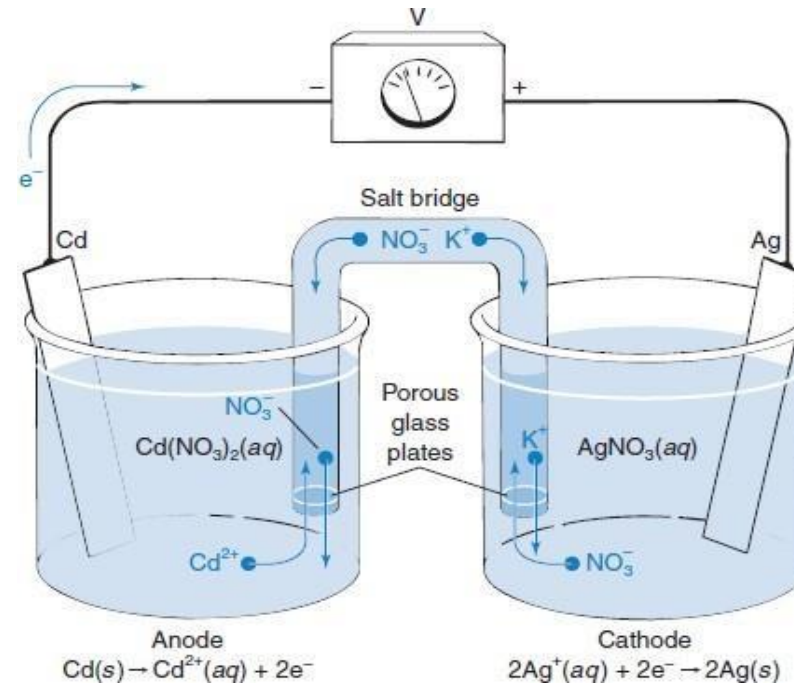
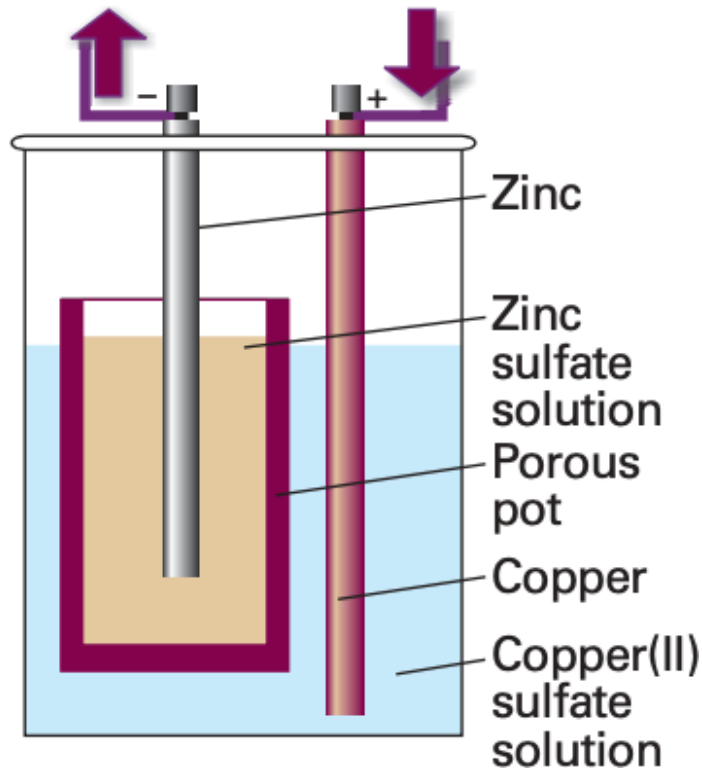
Semi-reacciones y electrodos

El agente reductor (o "reductor") es el donante de electrones; el agente oxidante (u "oxidante") es el aceptor de electrones. También debería ser familiar que cualquier reacción redox puede expresarse como la diferencia de dos semirreacciones de reducción, que son reacciones conceptuales que muestran la ganancia de electrones. Incluso las reacciones que no son reacciones redox a menudo se pueden expresar como la diferencia de dos semirreacciones de reducción. Las especies reducidas y oxidadas en una semirreacción forman una pareja redox.

En general, escribimos un par como Ox/Red y la semirreacción de reducción correspondiente como



Celdas Galvánicas/ Pila de Daniell



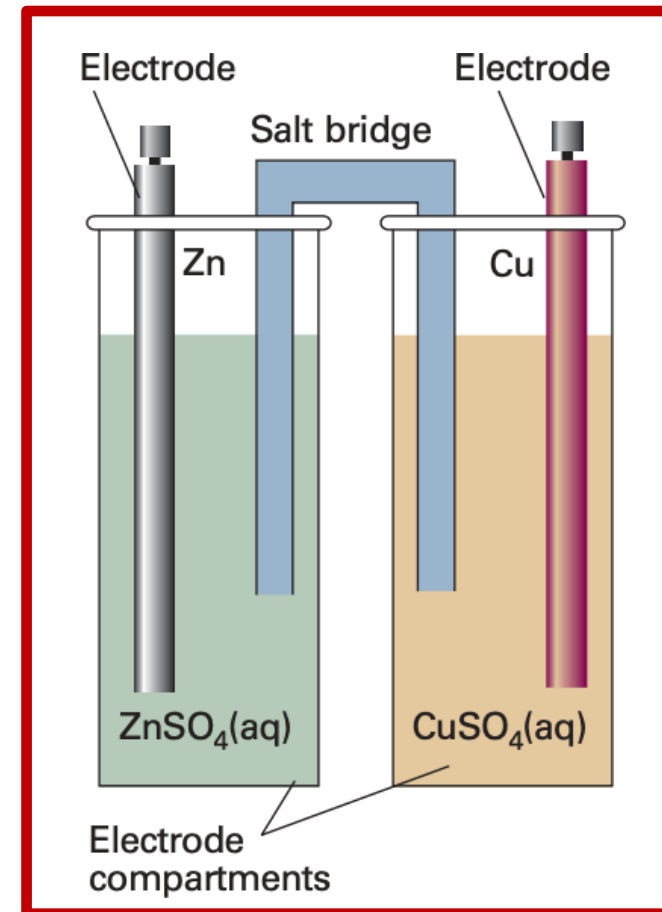
Aquí la celda se conecta de modo que los electrones puedan pasar a través de un circuito externo de baja resistencia en donde la energía potencial de la celda se transforma en eléctrica.

El Zn o Cd se oxida y el Cu o Ag se reduce, lo que genera que los electrones fluyan de izq. a der.

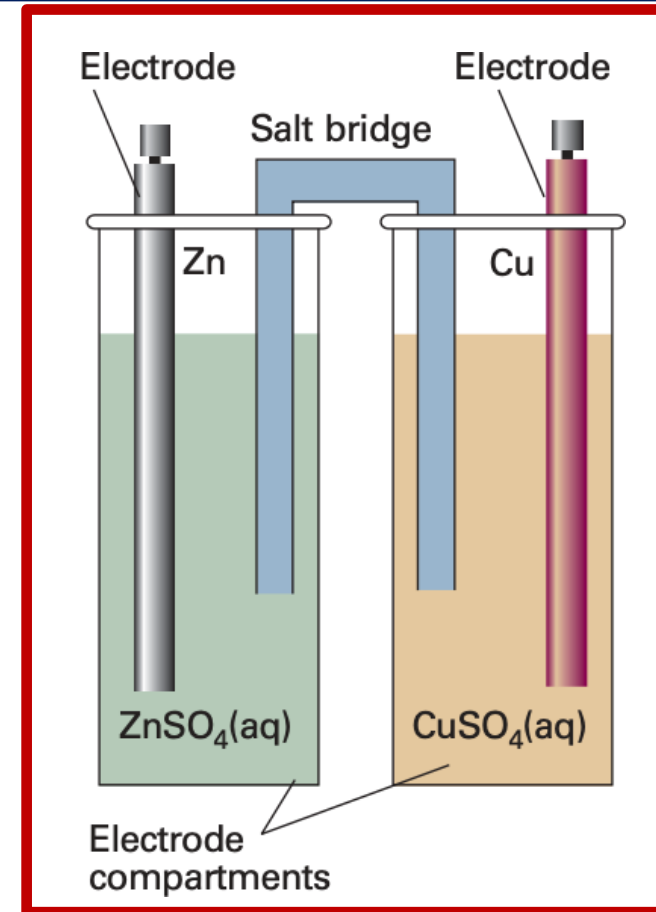
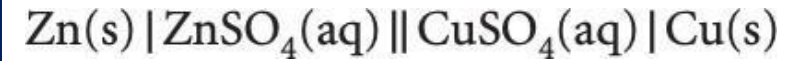
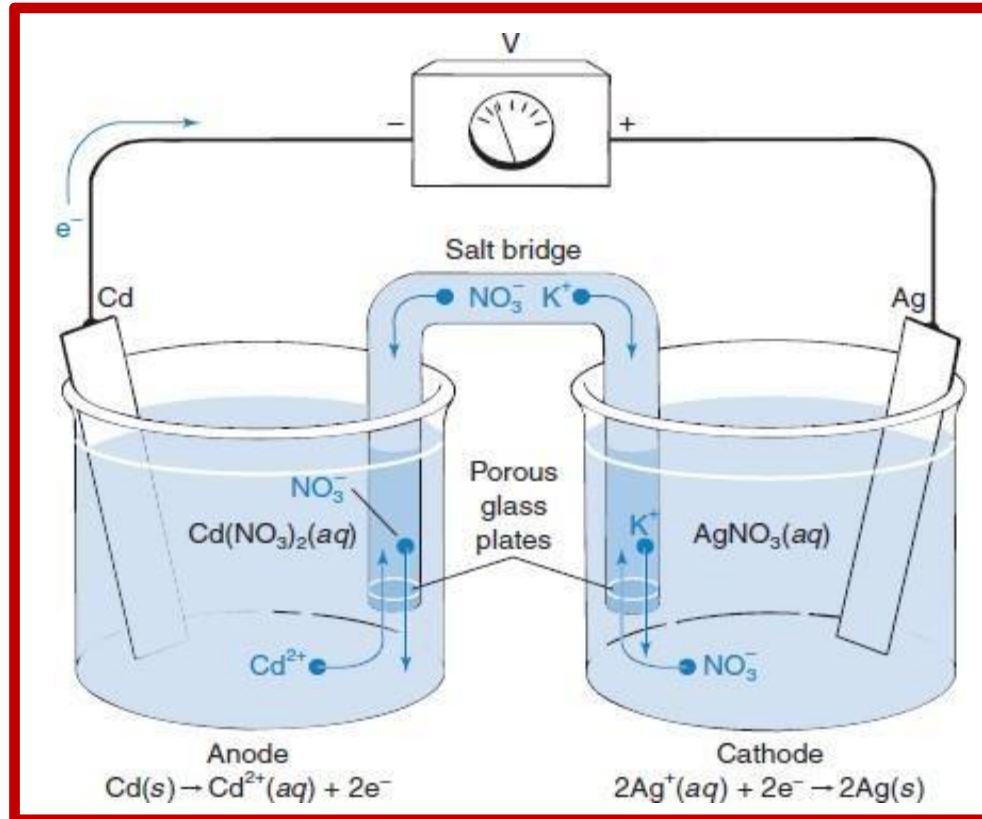
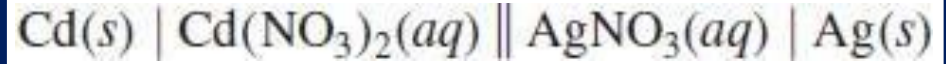
Variedades de Celdas

En una celda de concentración de electrolitos, los compartimientos de los electrodos son idénticos, excepto por las concentraciones de los electrolitos. En una celda de concentración de electrodos, los electrodos tienen concentraciones diferentes, ya sea porque son electrodos de gas que operan a diferentes presiones o porque son amalgamas (soluciones en mercurio) con diferentes concentraciones.

En las celdas de concentración se debe especificar las concentraciones (presiones) de las especies involucradas en la reacción.



Notación de barras



Potencial de unión líquida es denotado con tres puntos (:), una barra (|) simple denota cambio de fase y el puente salino por dos barras (||)

Notación de barras

Reduction: $2\text{AgCl}(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(s) + 2\text{Cl}^-(aq)$

Oxidation: $\text{Cd}(s) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^-$

Net reaction: $\text{Cd}(s) + 2\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(aq) + 2\text{Ag}(s) + 2\text{Cl}^-(aq)$

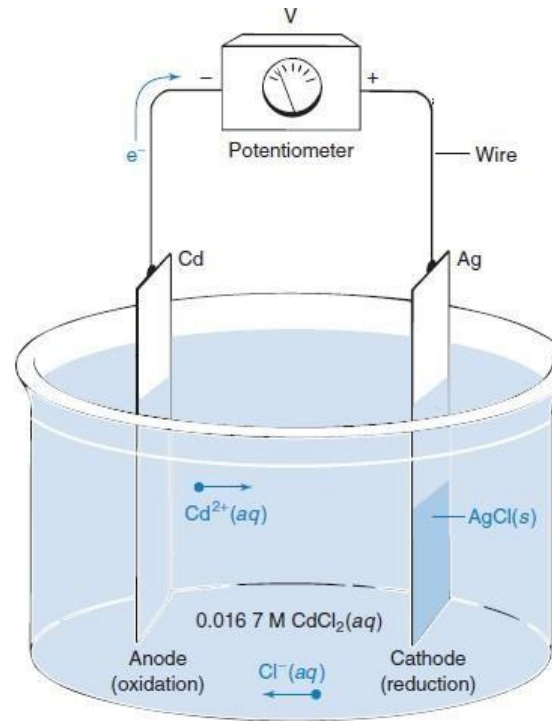
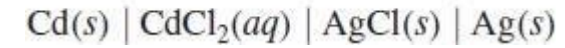
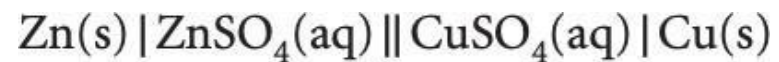
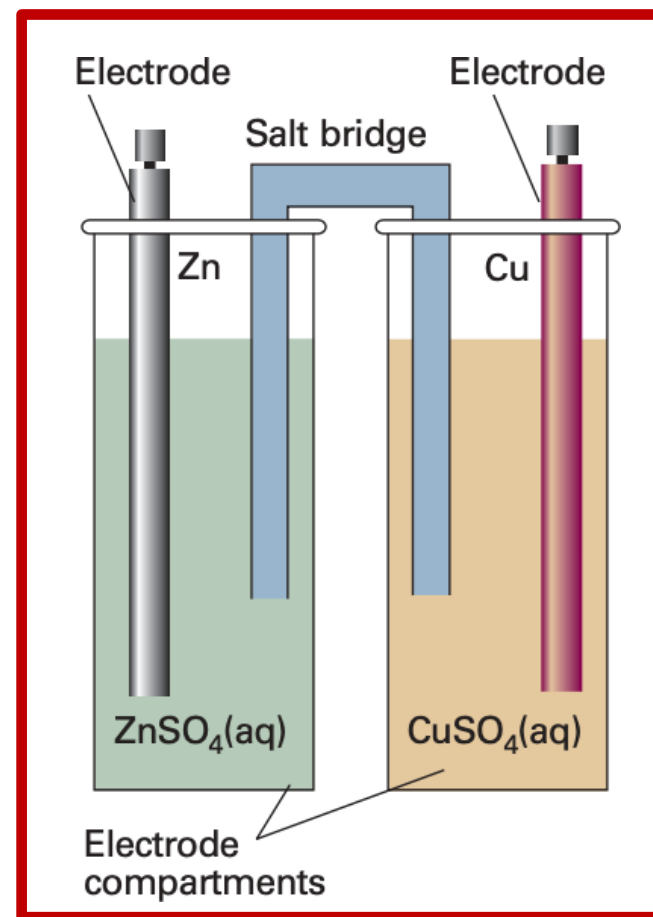
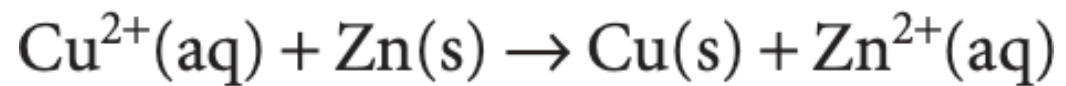


Figure 14-4 A simple galvanic cell. The potentiometer measures voltage. It has positive and negative terminals. When electrons flow into the negative terminal, as in this illustration, the voltage is positive.



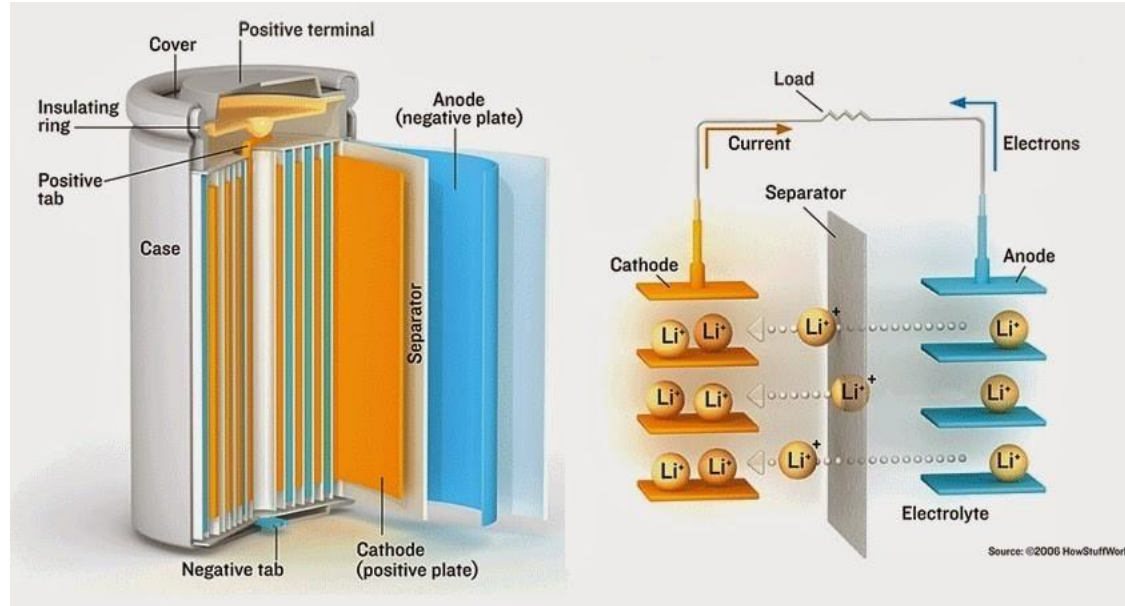
Right-hand electrode: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu(s)}$

Left-hand electrode: $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn(s)}$



Potencial de la pila

Una pila en la que la reacción general no ha alcanzado el equilibrio químico puede realizar trabajo eléctrico a medida que la reacción impulsa los electrones a través de un circuito externo.



El trabajo que puede realizar una transferencia dada de electrones depende de la diferencia de potencial entre los dos electrodos. Esta diferencia de potencial se llama potencial de celda y se mide en voltios, V ($1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1} \text{ s}$). Cuando el potencial de la celda es grande, un número determinado de electrones que viajan entre los electrodos puede realizar una gran cantidad de trabajo eléctrico.

$$w_{e,\max} = \Delta G$$

con ΔG identificado con la energía de Gibbs de la reacción global, $\Delta_r G$

Ahora, como es sabido, $\Delta_r G$ es la derivada evaluada a una composición especificada de la mezcla reaccionante. Por tanto, para medir $\Delta_r G$ debemos asegurar que la pila este trabajando reversiblemente a una composición constante especificada. Ambas condiciones se logran midiendo el potencial pila cuando está equilibrado por una fuente de potencial exactamente opuesta para que la reacción celular ocurra de manera reversible, la composición sea constante y no fluya corriente. La diferencia de potencial resultante se denomina fuerza electromotriz (fem), E , de la celda.

Así, la relación entre la energía de reacción de Gibbs y la fem de la celda es

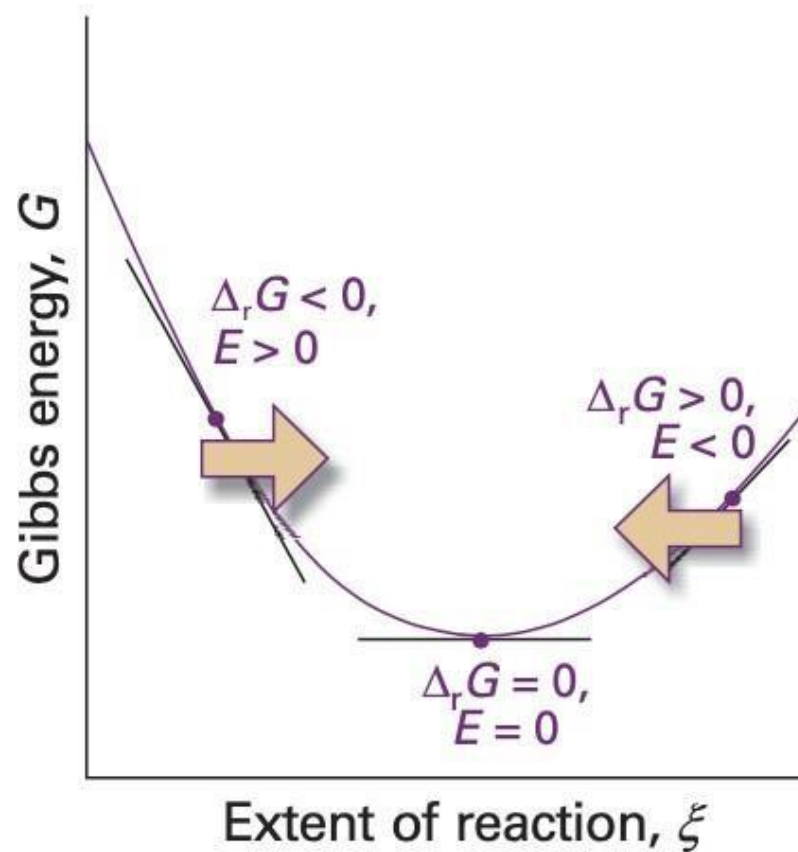
$$-vFE = \Delta_r G$$

Unión electroquímica - termodinámica

F is Faraday's constant, $F = eN_A$ y v is the stoichiometric coefficient of the electrons in the half-reactions into which the cell reaction can be divided.

Unión electroquímica - termodinámica

El trabajo realizado cuando una carga infinitesimal $-vFd\xi$ viaja desde el ánodo al cátodo es igual al producto de la carga y la diferencia de potencial E



$$dw_e = -vFE d\xi$$

$$dw_e = \Delta_r G d\xi$$

$D\xi$ = cambio infinitesimal de la reacción

Ecuación de Nernst

Relación entre el potencial y las actividades de los participantes en la relación de la pila.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

$$-vFE = \Delta_r G$$

$$E = - \frac{\Delta_r G^\ominus}{vF} - \frac{RT}{vF} \ln Q$$

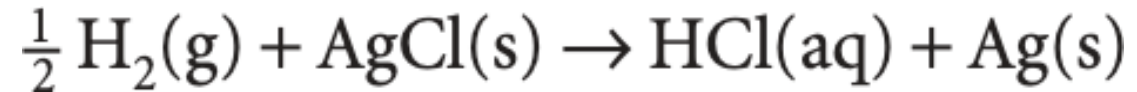
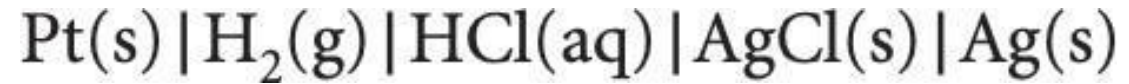
$$E^\ominus = - \frac{\Delta_r G^\ominus}{vF}$$

Potencial estandar de pila

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{vF} \ln Q$$

Ecuación de Nernst

Pilas de concentración



Ecuación de Nernst

$$E = E^\ominus(\text{AgCl/Ag, Cl}^-) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

$$a_{\text{H}_2} = 1$$

Reescribiendo

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

The activities can be expressed in terms of the molality b of HCl(aq) through $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} b/b^{\ominus}$ and $a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm} b/b^{\ominus}$, so

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln b^2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2$$

$$b = b/b^{\ominus}$$