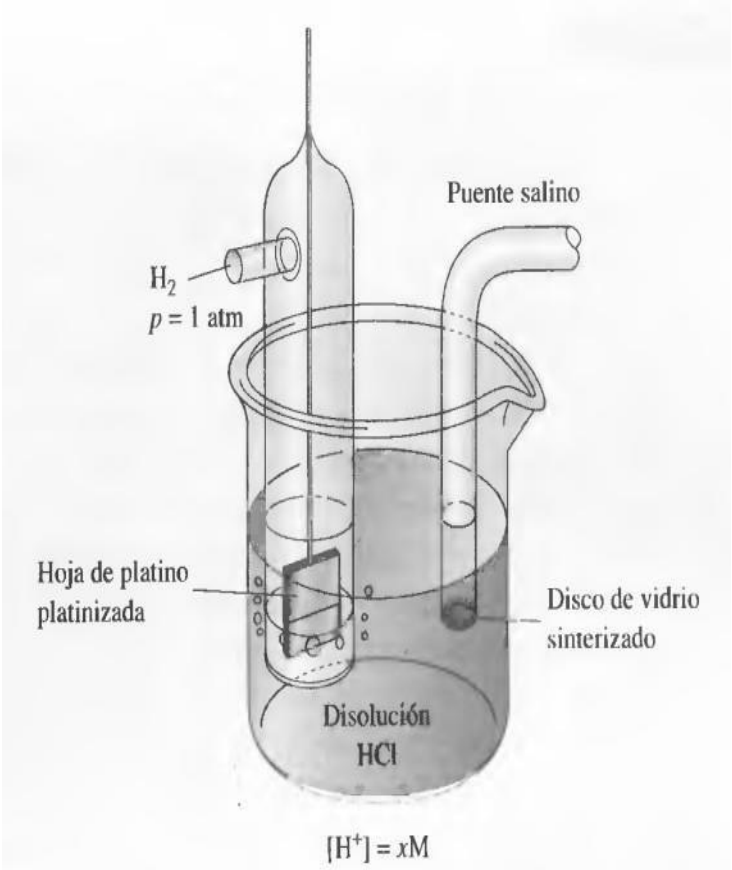
Celdas Electroquímicas 2

Potenciales estándar de las celdas

Una celda galvánica es una combinación de dos electrodos, y cada uno puede considerarse como una contribución característica al potencial global de la celda. Aunque no es posible medir la contribución de un solo electrodo, podemos definir el potencial de uno de los electrodos como cero y luego asignar valores a otros sobre esa base. El electrodo especialmente seleccionado es el electrodo de hidrógeno estándar (SHE):



Electrodo normal de hidrogeno (E.N.H.)

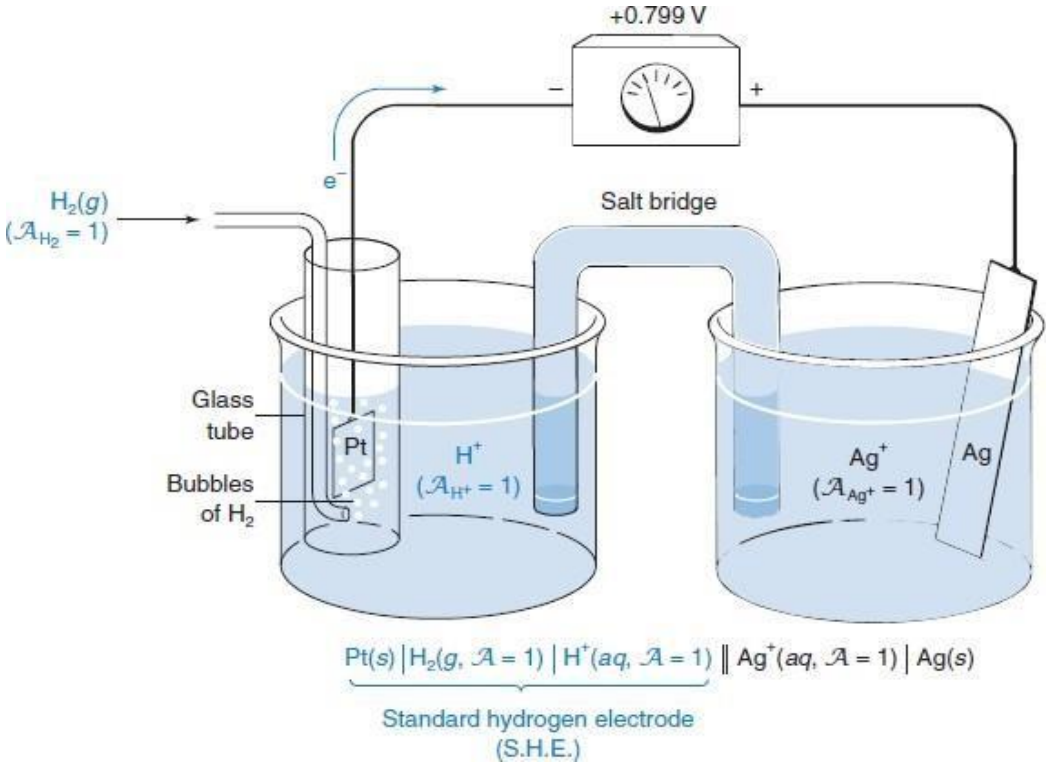
$$H^+(aq, \mathcal{A} = 1) + e^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_2(g, \mathcal{A} = 1)$$

$$Pt(s)\,|\,H_2(g)\,|\,H^+(aq) \qquad E^{\ominus} = 0$$

El valor del potencial del E.N.H. es el mismo a todas temperaturas

Potenciales estándar de las celdas

Para lograr las condiciones estándar, la actividad de los iones de hidrógeno debe ser 1 (es decir, pH = 0) y la presión (más precisamente, la fugacidad) del gas de hidrógeno debe ser de 1 bar. El potencial estándar, E⊖, de otra pareja se asigna construyendo una celda en la que es el electrodo derecho y el electrodo de hidrógeno estándar es el electrodo izquierdo.



$$Pt(s)\,|\,H_2(g)\,|\,HCl(aq)\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag(s)$$

$$\tfrac{1}{2}\,H_2(g) + AgCl(s) \rightarrow HCl(aq) + Ag(s)$$

El procedimiento para medir un potencial estándar puede ilustrarse considerando un caso específico, el electrodo de cloruro de plata. La medición se realiza en la "celda protegida":

Ecuación de Nernst

$$E = E^{\ominus}(\mathrm{AgCl/Ag, Cl^-}) - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}a_{Cl^-}}{a_{H_2}^{1/2}}$$

Reescribiendo

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

Potenciales estándar de las celdas

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

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

$b = b/b^\ominus$

where for simplicity we have replaced $b/b^\ominus$ by b. This expression rearranges to

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

Potenciales estándar de las celdas

De la ley de limitación de Debye–Hückel para un electrolito 1,1, sabemos que ln $\gamma_{\pm} \alpha -b^{1/2}$. El logaritmo natural utilizado aquí es proporcional al logaritmo común que aparece en otras ecuaciones antes vistas (porque ln x = ln 10 log x = 2.303 log x). Por lo tanto, con la constante de proporcionalidad en esta relación escrita como (F / 2RT) C, la ecuación anterior se convierte en:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln b = E^{\ominus} + Cb^{1/2}$$

La expresión de la izquierda se evalúa en un rango de molalidades, se representa gráficamente frente a $b^{1/2}$ y se extrapola a b = 0. La intersección en $b^{1/2} = 0$ es el valor de $E^{\ominus}$ para el electrodo de plata / cloruro de plata. En un trabajo preciso, el término $b^{1/2}$ se lleva a la izquierda, y un término de corrección de orden superior de la ley extendida de Debye-Hückel se usa a la derecha.

Potenciales estándar de las celdas

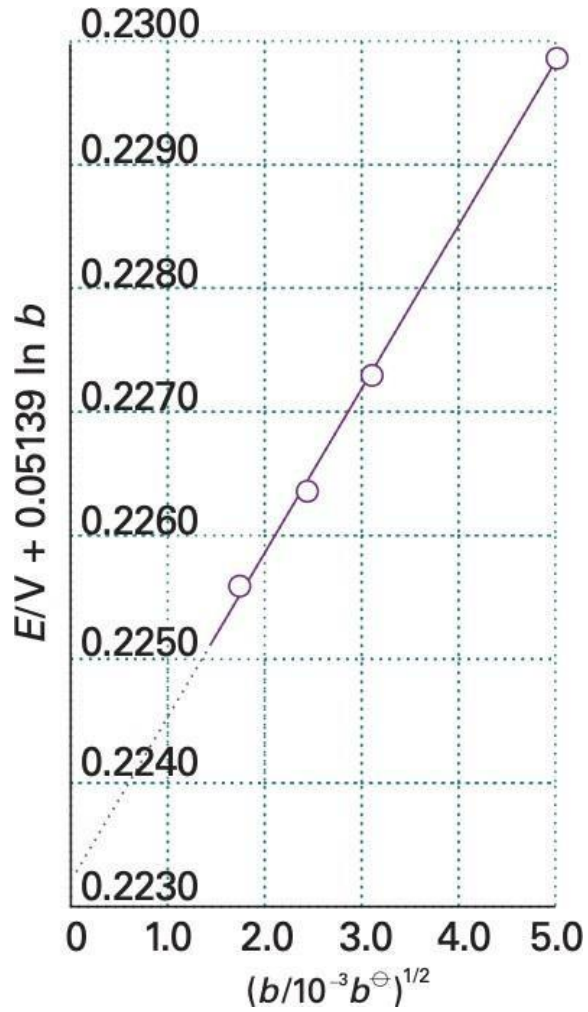
The emf of the cell Pt(s) | H_2(g, $p^\ominus$) | HCl(aq, b) | AgCl(s) | Ag(s) at 25°C has the following values:

$b/(10^{-3}\, b^\ominus)$	3.215	5.619	9.138	25.63
E/V	0.52053	0.49257	0.46860	0.41824

To determine the standard emf of the cell we draw up the following table, using $2RT/F = 0.051\,39$ V:

$b/(10^{-3}\, b^\ominus)$	3.215	5.619	9.138	25.63
$\{b/(10^{-3}\, b^\ominus)\}^{1/2}$	1.793	2.370	3.023	5.063
E/V	0.52053	0.49257	0.46860	0.41824
$E/\text{V} + 0.051\,39 \ln b$	0.2256	0.2263	0.2273	0.2299

The data are plotted in Fig. 7.16; as can be seen, they extrapolate to $E^\ominus = 0.2232$ V.



The plot and the extrapolation used for the experimental measurement of a standard cell emf. The intercept at $b^{1/2} = 0$ is $b^\ominus$

Table 14-1 Ordered redox potentials

Oxidizing agent	Reducing agent	$E°$(V)
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$		2.890
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$		2.075
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$		1.507
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$		0.799
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$		0.339
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$		0.000
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$		−0.402
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$		−2.936
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$		−3.040

Oxidizing power increases ⇑

Reducing power increases ⇓

Aplicaciones de los potenciales estándar

Las fem de celdas son una fuente conveniente de datos sobre constantes de equilibrio y las energías, entalpías y entropías de reacciones de Gibbs. En la práctica, los valores estándar de estas cantidades son los que normalmente se determinan.

La serie electroquímica

Hemos visto que para dos parejas redox, Ox_1/Red_1 y Ox_2/Red_2, y la celda

$Red_1, Ox_1 \,||\, Red_2, Ox_2$ $b^{\ominus} = E_2^{\ominus} - E_1^{\ominus}$

Con una reacción global de celda

$Red_1 + Ox_2 \rightarrow Ox_1 + Red_2$

Red_1 tiene una tendencia termodinámica a reducir Ox_2 si $E_1^{\ominus} < E_2^{\ominus}$. Más brevemente: bajo reduce alto.

Aplicaciones de los potenciales estándar

El potencial estandar es una importante constante física que suministra información cuantitativa respecto a la fuerza impulsora de la reacción de semicelda.

Las características más importantes de estas constantes son las siguientes:

1) E° es una cantidad relativa en el sentido que es potencial de una celda electroquímica, en la cual el electrodo de referencia (IZQ) es el ENH, a cuyo potencial se le asigna 0,000 V.
2) E° para una semireacción se refiere exclusivamente a una reacción de reducción (Potencial de reducción)
3) E° mide la fuerza relativa para dirigir la semireacción
4) E° es independiente del n° de moles de reactivo y producto mostrado en la semireacción ajustada

$$Fe^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow Fe^{2+} \quad E^\circ = +0{,}771\ v$$

Ajustada

$$5Fe^{3+} + 5\bar{e} \leftrightarrow 5Fe^{2+} \quad E^\circ = +0{,}771\ v$$

Ecuación de Nerst para semireacciones

Dadas las siguiente semi-celdas:

$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$ $E° = +0,771\ V$

$5Fe^{3+} + 5\bar{e} \rightarrow 5Fe^{2+}$ $E° = +0,771\ V$

De acuerdo a la ecuación de Nernst:

$$E = +0,771 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Si tomamos el segundo equilibrio:

$$E = +0,771 - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5}$$

5)E° (+) indica que la semireacción es espontánea con respecto a la semireacción del ENH, osea que el oxidante de la reacción es un oxidante mas fuerte que el ión Hidrógeno.

6) E° depende de la temperatura.

Impacto de la electroquímica en bioquímica

Conversión de energía en células biológicas.

El conjunto de las actividades de la vida depende del acoplamiento de las reacciones exergónicas y endergónicas, ya que la oxidación de los alimentos impulsa otras reacciones hacia adelante. En las células biológicas, la energía liberada por la oxidación de los alimentos se almacena en trifosfato de adenosina (ATP, 1). La esencia de la acción del ATP es su capacidad de perder su grupo fosfato terminal por hidrólisis y formar adenosina difosfato (ADP):

$$ATP(aq) + H_2O(l) \rightarrow ADP(aq) + P_i^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

donde P_i^- denota un grupo fosfato inorgánico, como $H2PO_4^-$. Los valores estándar biológico para la hidrólisis de ATP a 37 ° C (310 K, temperatura de la sangre) son $\Delta_r G^\oplus = -31\ kJmol^{-1}$, $\Delta_r H^\oplus = -20\ kJ\ mol^{-1}$, y $\Delta_r S^\oplus = +34\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

La hidrólisis es por lo tanto exergónica ($\Delta_r G^\oplus < 0$) en estas condiciones y 31 kJ mol^{-1} está disponible para impulsar otras reacciones.

Impacto de la electroquímica en bioquímica

Glicolisis

La glicólisis ocurre en el citosol, el material acuoso encapsulado por la membrana celular, y consiste en diez reacciones catalizadas por enzimas. A la temperatura de la sangre, $\Delta_r G^{\oplus} = -147$ kJ mol^{-1} para la oxidación de glucosa por NAD^+ a iones piruvato. La oxidación de una molécula de glucosa se combina con la conversión de dos moléculas de ADP en dos moléculas de ATP, por lo que la reacción neta de la glucólisis es:

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 2\,NAD^+(aq) + 2\,ADP(aq) + 2\,P_i^-(aq) + 2\,H_2O(l) \rightarrow 2\,CH_3COCO_2^-(aq) + 2\,NADH(aq) + 2\,ATP(aq) + 2\,H_3O^+(aq)$$

La reacción estándar de la energía de Gibbs es (–147) – 2 (–31) kJ mol = – 85kJmol-1. la reacción es exergónica y por lo tanto es espontanea: La oxidación de la glucosa es usada para recargár el ATP. En las células que están privadas de O_2, el ion piruvato se reduce a ión lactato $CH_3C(OH)CO_2^-$, por NADH. El ejercicio muy intenso, como las carreras de bicicletas, puede disminuir bruscamente la concentración de O_2 en las células musculares y la condición conocida como fatiga muscular resulta del aumento de las concentraciones de iones lactato.

Impacto de la electroquímica en bioquímica

Ciclo del ácido cítrico

$$2\,CH_3COCO_2^-(aq) + 8\,NAD^+(aq) + 2\,FAD(aq) + 2\,ADP(aq) + 2\,P_i(aq) + 8\,H_2O(l) \rightarrow 6\,CO_2(g) + 8\,NADH(aq) + 4\,H_3O^+(aq) + 2\,FADH_2(aq) + 2\,ATP(aq)$$

Cadena respiratoria

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 6\,CO_2(g) + 24\,H^+(aq) + 24\,e^-$$

$$6\,O_2(g) + 24\,H^+(aq) + 24\,e^- \rightarrow 12\,H_2O(l)$$

$$C_6H_{12}O_6(s) + 10\,NAD^+ + 2\,FAD + 4\,ADP + 4\,P_i^- + 2\,H_2O \rightarrow 6\,CO_2 + 10\,NADH + 2\,FADH_2 + 4\,ATP + 6\,H^+$$

La determinación de las constantes de equilibrio.

El uso principal para potenciales estándar es calcular la fem estándar de una celda formada a partir de dos electrodos. Para hacerlo, restamos el potencial estándar del electrodo izquierdo del potencial estándar del electrodo derecho:

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{right}) - E^{\ominus}(\text{left})$$

Debido a que $\Delta G^{\ominus} = -\nu F E^{\ominus}$ **, se deduce que, si el resultado** $\Delta G^{\ominus}$ **> 0, entonces, la reacción global que responde tiene K> 1.**

$$\log K_{eq} = \frac{n\,E^{\circ}_{celda}}{0{,}0592} = \frac{n\,(E^{\circ}_{Cátodo} - E^{\circ}_{Ánodo})}{0{,}0592}$$

$$K = 10^{nE^{\circ}/0.059\ 16}$$

Ejemplo

A disproportionation is a reaction in which a species is both oxidized and reduced. To study the disproportionation $2\,Cu^+(aq) \rightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(aq)$ we combine the following electrodes:

Right-hand electrode:

$Cu(s)\,|\,Cu^+(aq)$ $\qquad Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(aq)$ $\qquad E^\ominus = +0.52\ V$

Left-hand electrode:

$Pt(s)\,|\,Cu^{2+}(aq), Cu^+(aq)$ $\qquad Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(s)$ $\qquad E^\ominus = +0.16\ V$

where the standard potentials are measured at 298 K. The standard emf of the cell is therefore

$$E^\ominus = +0.52\ V - 0.16\ V = +0.36\ V$$

We can now calculate the equilibrium constant of the cell reaction. Because $\nu = 1$, from eqn 7.30

$$\ln K = \frac{0.36\ V}{0.025693\ V} = \frac{0.36}{0.025693}$$

Hence, $K = 1.2 \times 10^6$.

Electrodos selectivos de especies

- Una Celda galvánica puede ser utilizada como un detector de una especie química cuando se conocen todas las actividades de todas la demás especies, excepto de una.
- La medición de la fuerza electromotriz de celdas para obtener información química se denomina Potenciomentría.
- El equipo requerido para los métodos potenciométricos es sencillo e incluye un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo de medida de potencial.

Electrodos selectivos de especies

Electrodo de referencia:

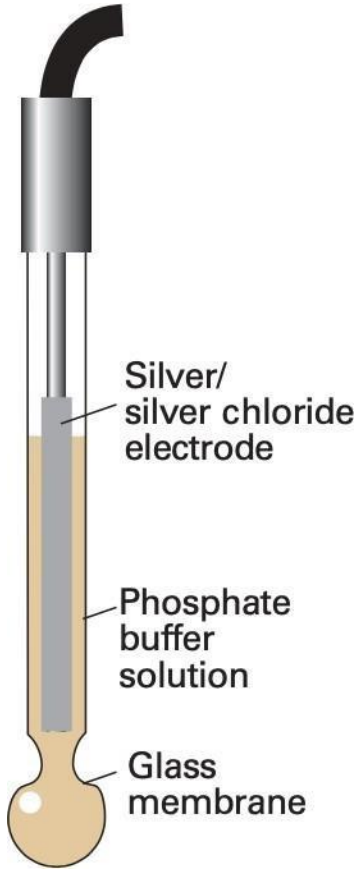
En las aplicaciones electroanalíticas, es deseable que el potencial de semi-celda de uno de los electrodos sea conocido, constante e insensible a la composición de la disolución en estudio, el electrodo que se ajusta a esta descripción es el electrodo de REFERENCIA. Este mantiene fijo su potencia (potencial de referencia)

Electrodo indicador:

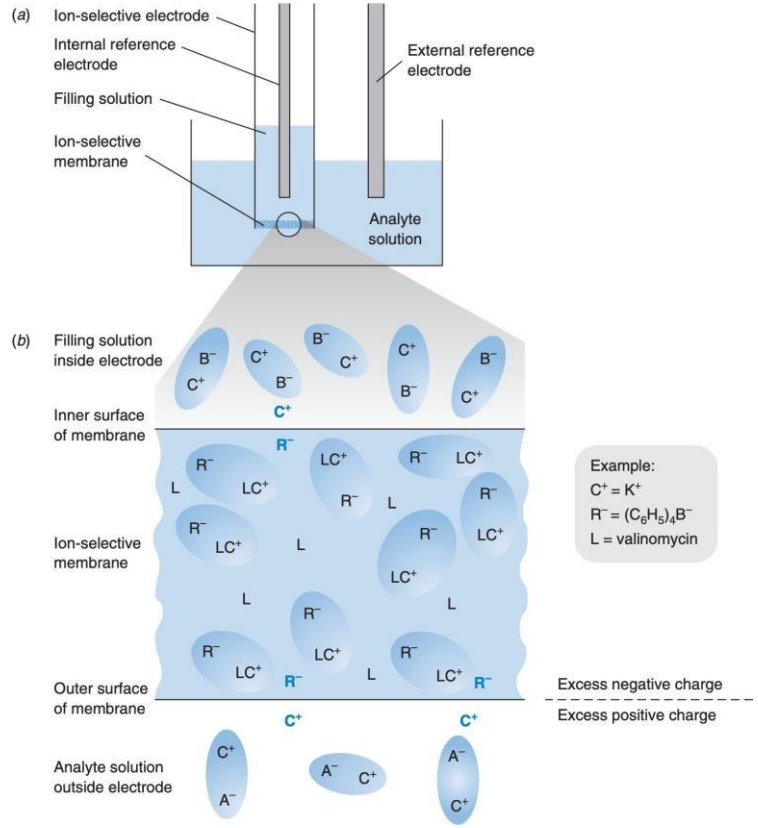
Junto al electrodo de referencia se emplea uno indicador, cuya respuesta depende de la concentración del analito. Responde a la actividad del analito.

Electrodos selectivos de especies

Un electrodo selectivo de iones (especie) es un electrodo que genera un potencial en respuesta a la presencia de una solución de iones específicos. Un ejemplo es el electrodo de vidrio se muestra eb las figuras, este electrodo es sensible a la actividad de iones de hidrógeno y tiene un potencial proporcional al pH. Se llena con un tampón fosfato que contiene iones Cl^-, y convenientemente tiene E = 0 cuando el medio externo está a pH = 7. Es necesario calibrar el electrodo de vidrio antes de usarlo con soluciones de pH conocido.



$$pH = -\log a_{H_3O^+} \quad *$$



Para encontrar la relación entre los valores estándar termodinámicos y biológicos del potencial químico de los iones de hidrógeno, debemos observar en la ecuación $\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln a$ **que:**

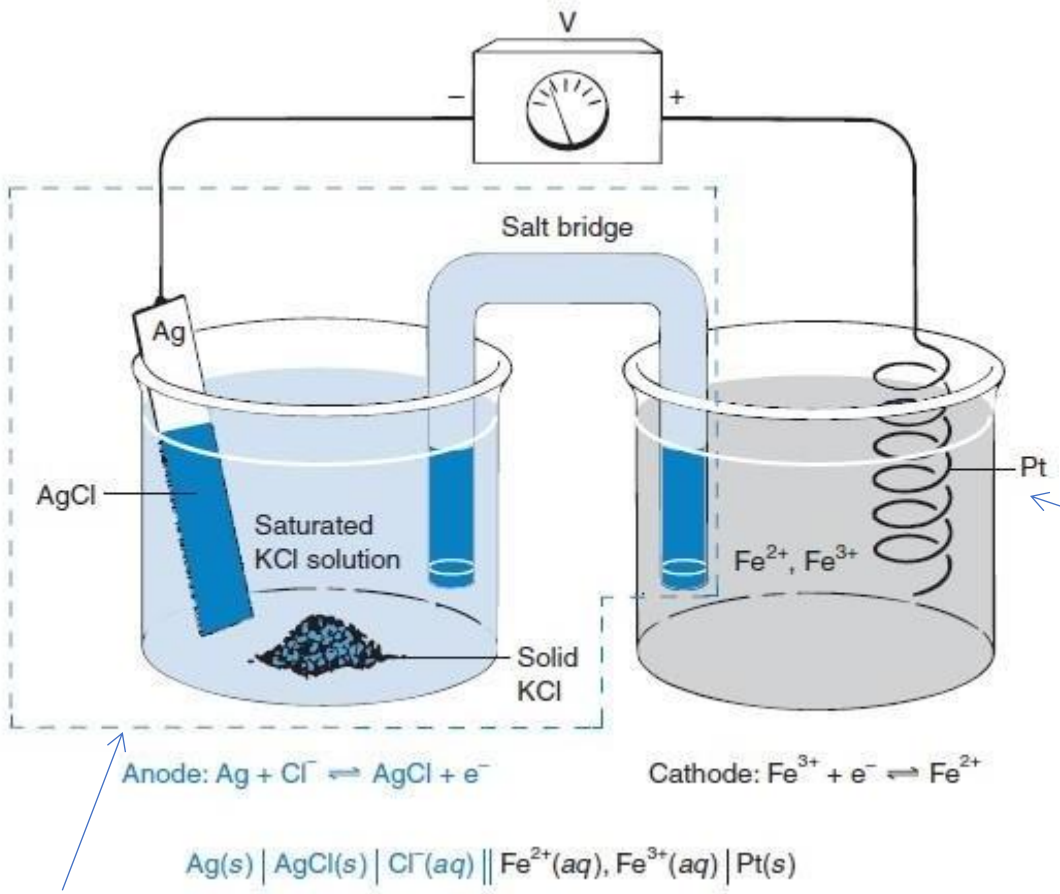
$$\mu_{H^+} = \mu^{\ominus}_{H^+} + RT \ln a_{H^+} = \mu^{\ominus}_{H^+} - (RT \ln 10) \times \mathrm{pH}$$

Dando como resultado:

$$\mu^{\oplus}_{H^+} = \mu^{\ominus}_{H^+} - 7RT \ln 10$$

A 298 K, 7RT ln 10 = 39.96 kJ mol⁻¹, por lo que los dos valores estándar difieren en aproximadamente 40 kJ mol⁻¹

Electrodos de Referencia



Solución con cantidades variables de Fe^{2+} y Fe^{3+}

Electrodo indicador

Electrodo de referencia

[Cl^-] in the left half-cell is constant, fixed by the solubility of KCl, with which the solu tion is saturated. Therefore, the cell voltage changes only when the quotient [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] changes.

Semi-reacciones para la celda galvánica

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^\circ_+ = 0.771\ V$$

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^- \qquad E^\circ_- = 0.222\ V$$

Los potenciales para cada electrodo serán:

$$E_+ = 0.771 - 0.059\ 16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)$$

$$E_- = 0.222 - 0.059\ 16 \log[Cl^-]$$

El potencial medido es la diferencia de potencial entre ambos electrodos:

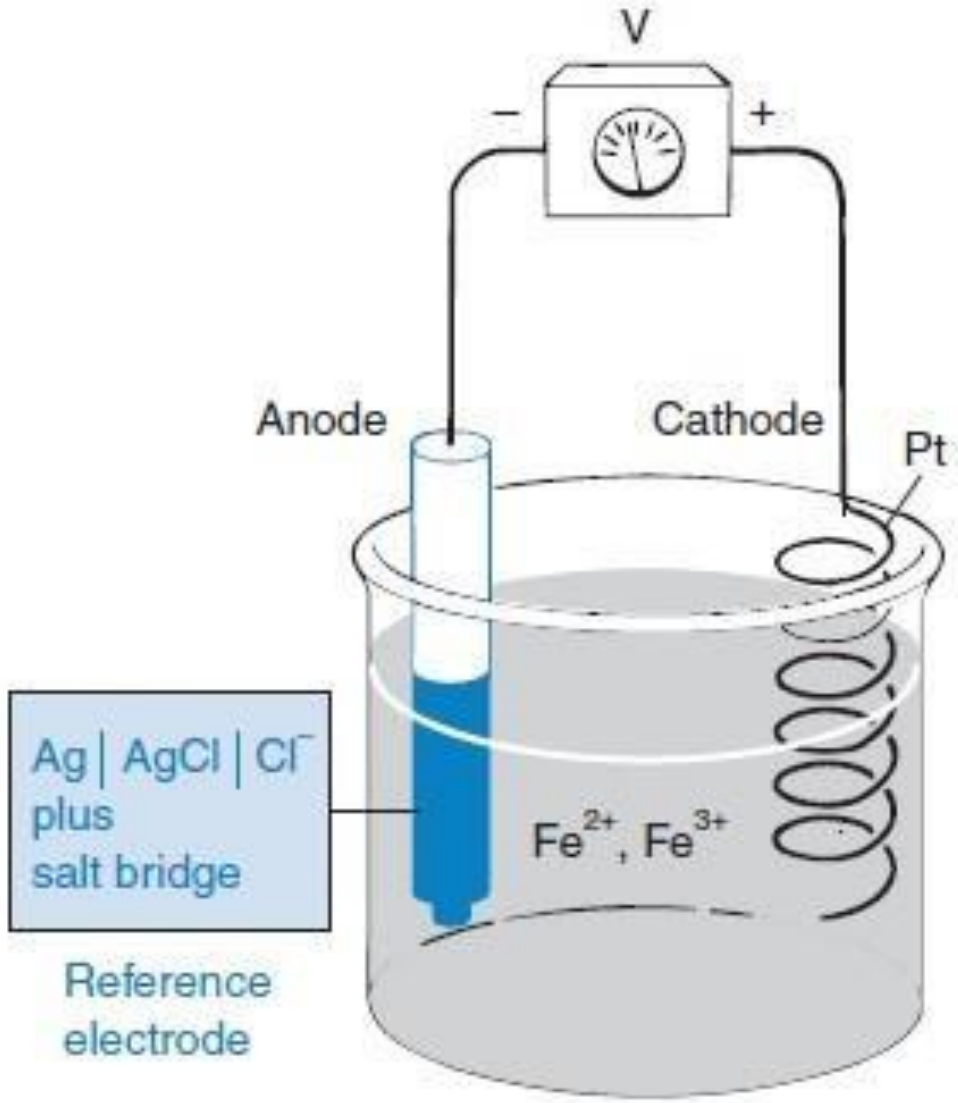
$$E_+ - E_-$$

$$E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

$$E = \left\{0.771 - 0.059\ 16 \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right)\right\} - \{0.222 - 0.059\ 16 \log[Cl^-]\}$$

Electrodo de referencia

Otra manera de representar la celda anterior



Electrodos de Referencia Usuales

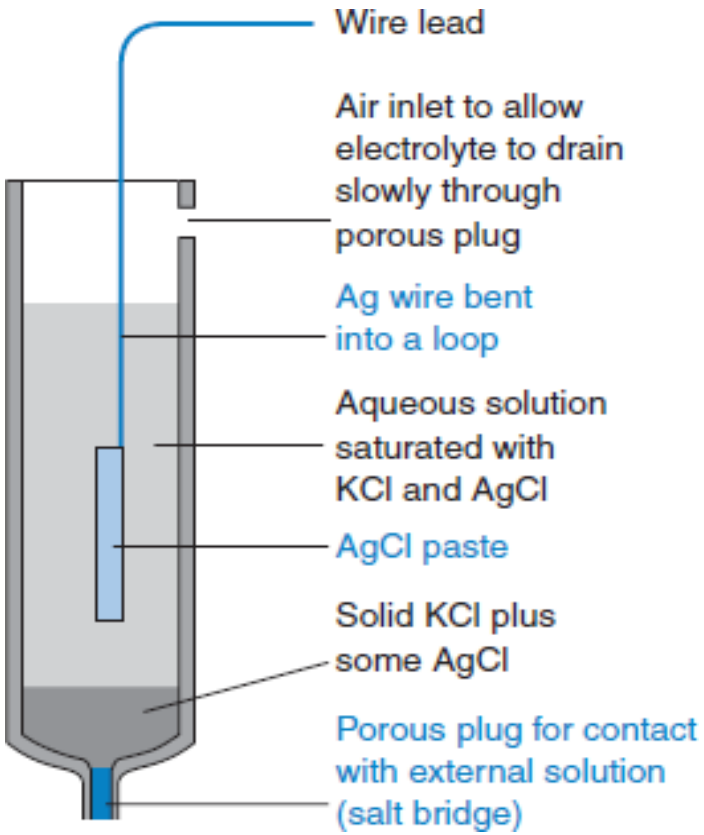
El electrodo de referencia ideal es:

1) Reversible y obedece a la ecuación de Nernst
2) Presenta un potencial constante en el tiempo
3) Retoma su potencial después de haber sido sometido a corrientes pequeñas.
4) Presenta poca histéresis con ciclo de temperatura.

Electrodo de Plata-Cloruro de Plata

Ag | AgCl electrode: $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ $E^\circ = +0.222\ V$

$E(\text{saturated KCl}) = +0.197\ V$



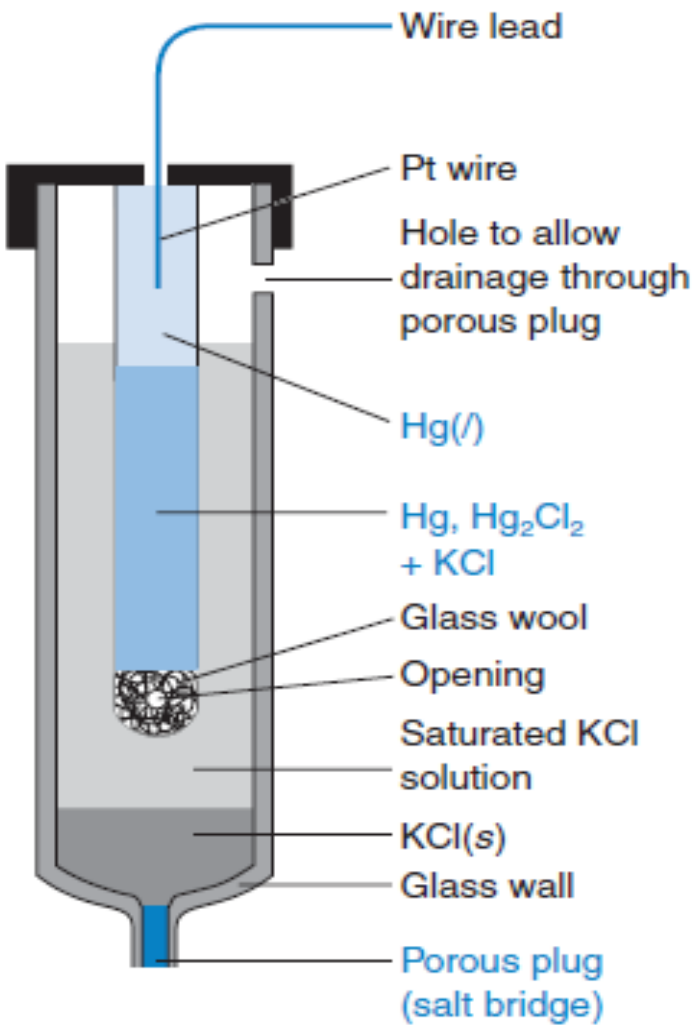
El **Electrodo de Ag/AgCl** corresponde a la siguiente semicelda:

Ag/AgCl (sat), KCl (XM)//

Electrodo de Calomel saturado

$$\tfrac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) + e^- \rightleftharpoons Hg(l) + Cl^- \qquad E^\circ = +0.268\ V$$

$$E(\text{saturated KCl}) = +0.241\ V$$



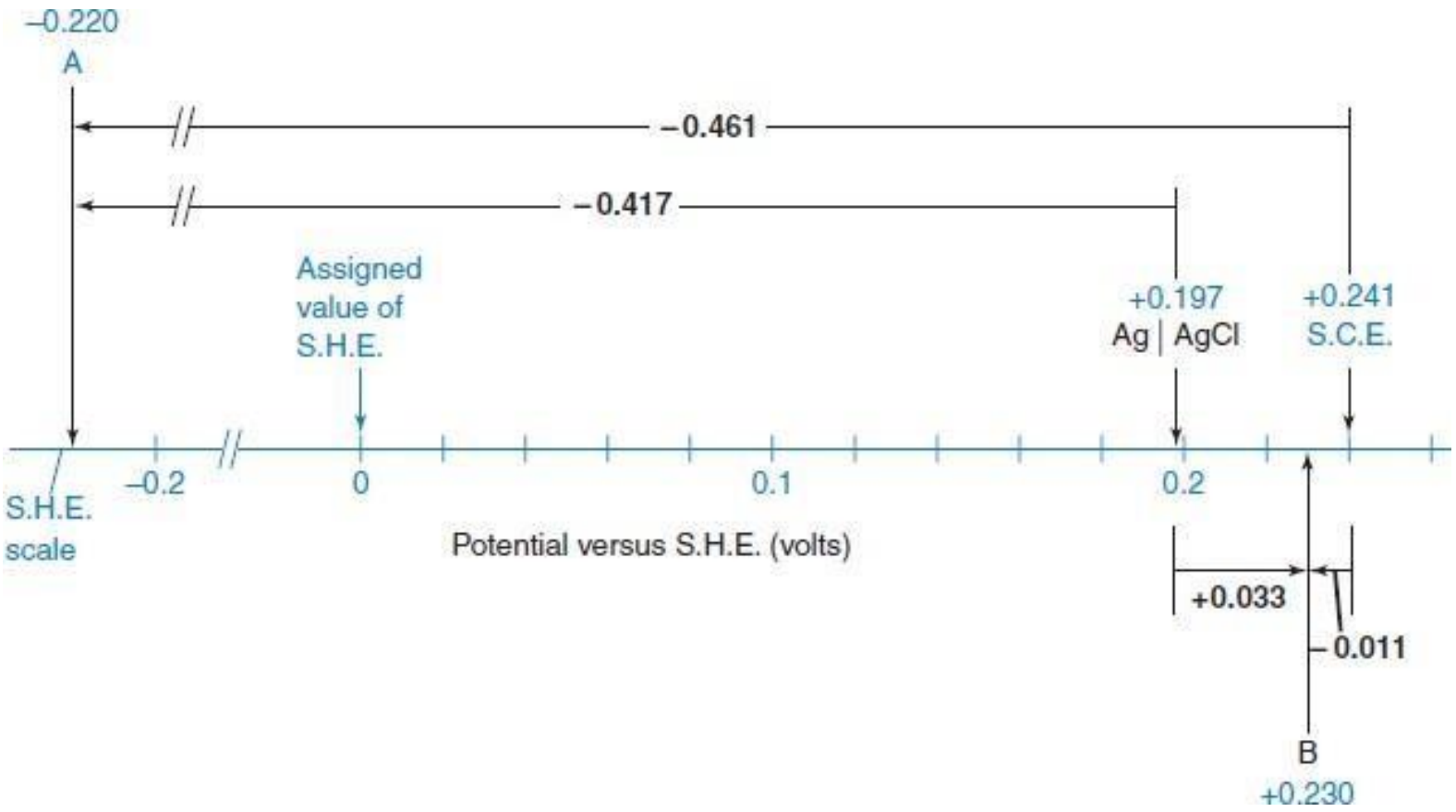
El ECS corresponde a la siguiente semicelda:

Hg/ Hg_2Cl_2 (sat) KCl (XM) //

Normalmente este electrodo se prepara con una solución saturada de KCL o con una solución de concentración 3,5 M de la misma.

El Electrodo de Ag/AgCl tienen la ventaja de que se pueden utilizar a temperaturas superiores de los 60°C, mientras que los ECS no.

Conversiones de Potenciales entre diferentes escalas de referencias

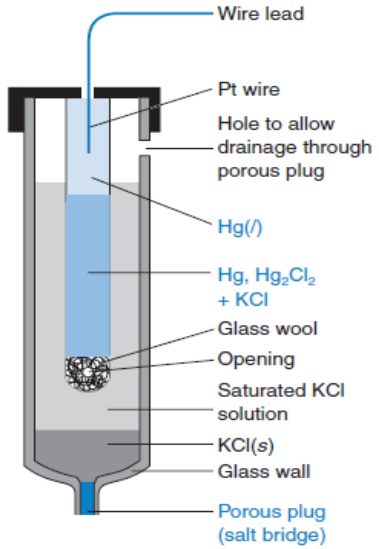


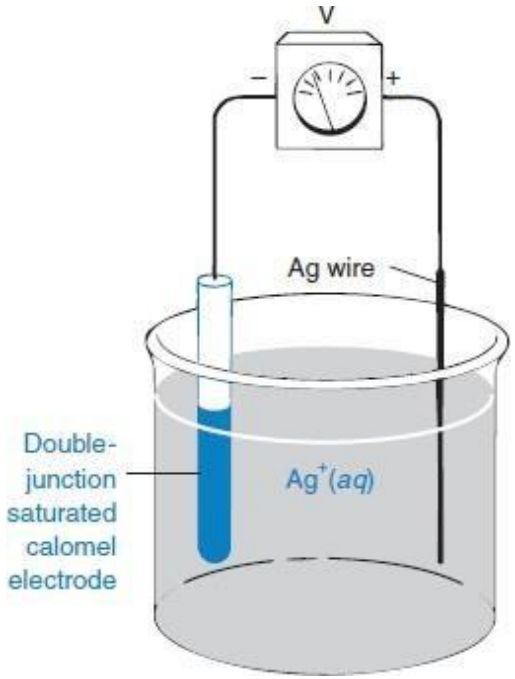
Potenciales de los electrodos de referencia

TABLA 23-1. Potenciales de los electrodos de referencia en disoluciones acuosas

Temperatura, °C	Potencial de electrodo (V), vs. SHE				
	Calomelanos[a] 0,1 M[c]	Calomelanos[b] 3,5 M[c]	Calomelanos[a] saturado[c]	Ag/ClAg 3,5 M[b,c]	Ag/ClAg saturado[b,c]
10		0,256		0,215	0,214
12	0,3362		0,2528		
15	0,3362	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,246	0,2376	0,197	0,189
38	0,3338		0,2355		
40		0,244		0,193	0,184

Utilización de electrodos





Dada la celda:

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E^\circ_+ = 0.799\ V$$

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^- \qquad E_- = 0.241\ V$$

Ecuación de Nernst para la celda será:

$$E = E_+ - E_- = \underbrace{\left\{0.799 - 0.059\ 16 \log\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right)\right\}}_{\text{Potential of Ag}\,|\,Ag^+ \text{ indicator electrode}} - \underbrace{\{0.241\}}_{\text{Potential of S.C.E. reference electrode}}$$

$$E = 0.558 + 0.059\ 16 \log[Ag^+]$$

El potencial de la celda estará dado por la concentración de Ag, por lo que es posibles utilizar esta celda para determinar la actividad de los iones plata..

Determinación de funciones termodinámica

La fem estándar de una celda está relacionada con la reacción estándar de energía de Gibbs a través de la ecuación $\Delta_r G^{\ominus} = -\nu F E^{\ominus}$. Por lo tanto, midiendo $E^{\ominus}$ podemos obtener esta importante cantidad termodinámica. Su valor puede usarse para calcular la energía de Gibbs de formación de iones.
El coeficiente de temperatura de la célula estándar fem, $dE^{\ominus}/dT$, da la entrada estándar de la reacción celular. Esta conclusión se deduce de la relación termodinámica. $(\partial G/\partial T)_p = -S$ Para dar:

$$\frac{dE^{\ominus}}{dT} = \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{\nu F}$$

La derivada está completa porque $E^{\ominus}$, como $\Delta_r G^{\ominus}$, es independiente de la presión. Por lo tanto, tenemos una técnica electroquímica para obtener entropías de reacción estándar y, a través de ellas, las entropías de iones en solución.

Finalmente, podemos combinar los resultados obtenidos hasta ahora y usarlos para obtener la entalpía de reacción estándar:

$$\Delta_r H^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus} + T\Delta_r S^{\ominus} = -\nu F\left(E^{\ominus} - T\frac{\mathrm{d}E^{\ominus}}{\mathrm{d}T}\right)$$

Esta expresión proporciona un método no calorimétrico para medir $\Delta_r H^{\ominus}$ **y, a través de la convención:** $\Delta_f H^{\ominus}(\mathrm{H}^+, \mathrm{aq}) = 0,$ **las entalpías estándar de formación de iones en solución. Por lo tanto, las mediciones eléctricas se pueden utilizar para calcular todas las propiedades termodinámicas con las que comenzó este capítulo.**