

Tema 3.

Termodinámica de Procesos Electroquímicos

1.- Iones en disolución

2.- Reacciones Redox

3.- Celdas Electroquímicas

4.- Potencial de una celda. Ecuación de Nerst

5.- Ejemplos de Procesos Electroquímicos

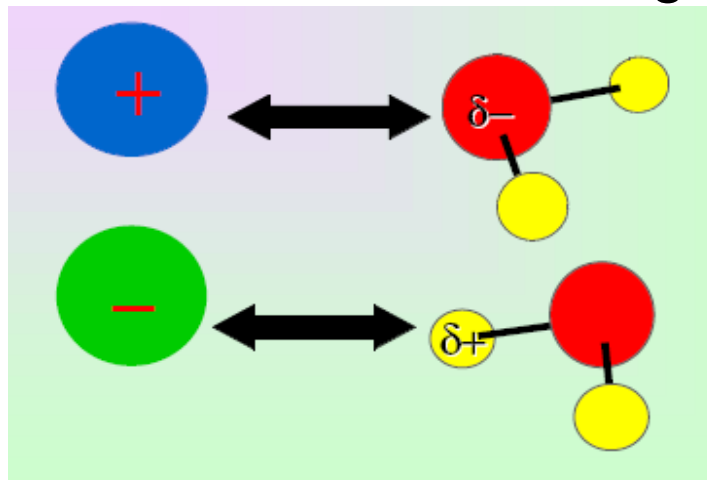
1- Iones en disolución

Un ión es una especie cargada:

→ Si una especie química **gana** electrones queda cargada **negativamente** y se denomina **anión**

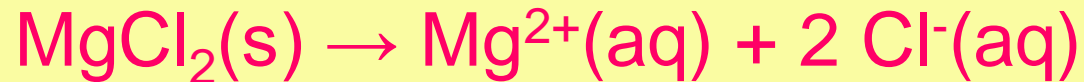
→ Si una especie química **pierde** electrones queda cargada **positivamente** y se denomina **catión**

En disolución acuosa, las especies cargadas se estabilizan por interacciones con las moléculas de agua



Un **electrolito** es una sustancia que produce iones en disolución, lo cual se pone de manifiesto por el hecho de que la disolución presenta conductividad eléctrica.

Electrolitos fuertes: completamente disociados



Electrolitos débiles: parcialmente disociados



No electrolitos: no se disocian en especies cargadas



Para escribir el potencial químico de un ión en disolución hemos de tener en cuenta el **trabajo eléctrico** asociado a transportar una carga (q) desde un punto con potencial eléctrico ϕ_1 a otro con potencial ϕ_2

$$w_{el} = q\phi_2 - q\phi_1 = q\Delta\phi$$

El **potencial** en el Sistema Internacional se mide en Voltios (V).

La **carga** en el Sistema Internacional se mide en Coulombios. La carga de un mol de electrones es 96485 C/mol (denominada **constante de Faraday**). La carga de un mol de una especie química que haya perdido/ganado z electrones será:

$$q = zF$$

Así, para un mol de anión sulfato $\text{SO}_4^{2-} \Rightarrow q = -2F$

Así, para un mol de catión Potasio $\text{K}^+ \Rightarrow q = +1F$

El **potencial químico** de un ión de carga z se escribirá entonces:

$$\mu = \mu^0 + zF\phi + RT \ln a$$

Ejemplo: ¿Cuál es la diferencia de potencial eléctrico a 25°C entre el exterior y el interior de una membrana celular en equilibrio si la concentración de iones potasio en el interior es 20 veces mayor que en el exterior?

$$\mu_{in} = \mu^0 + zF\phi_{in} + RT \ln a_{in}$$

$$\mu_{out} = \mu^0 + zF\phi_{out} + RT \ln a_{out}$$

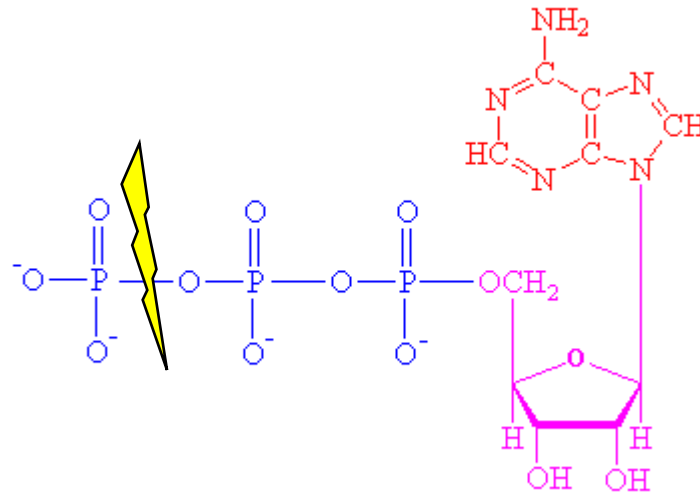
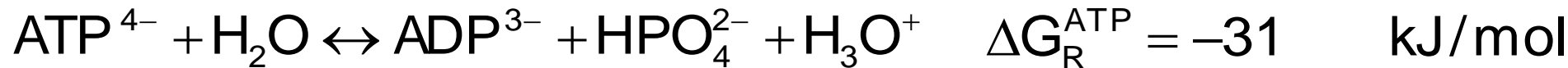
$$\Delta G_m = \mu_{in} - \mu_{out} = zF[\phi_{in} - \phi_{out}] + RT[\ln a_{in} - \ln a_{out}]$$

$$\mu_{in} - \mu_{out} = zF\Delta\phi + RT \ln \frac{[K^+]_{in}}{[K^+]_{out}} \quad \xrightarrow{\text{Equilibrio}} \quad 0 = zF\Delta\phi + RT \ln \frac{[K^+]_{in}}{[K^+]_{out}}$$

$$\Delta\phi = -7.7 \cdot 10^{-2} V \quad \longleftarrow \quad \Delta\phi = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{[K^+]_{in}}{[K^+]_{out}}$$

Disolución ideal $a \approx [K^+]$

El caso anterior es un ejemplo de **transporte pasivo**. En el **transporte activo**, se pueden mover especies a través de membranas incluso si el proceso es no espontáneo (provoca un aumento de la energía libre) acoplándolo a la reacción de hidrólisis del ATP

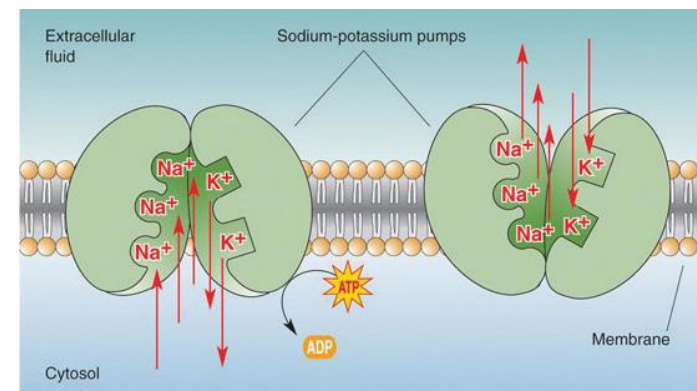
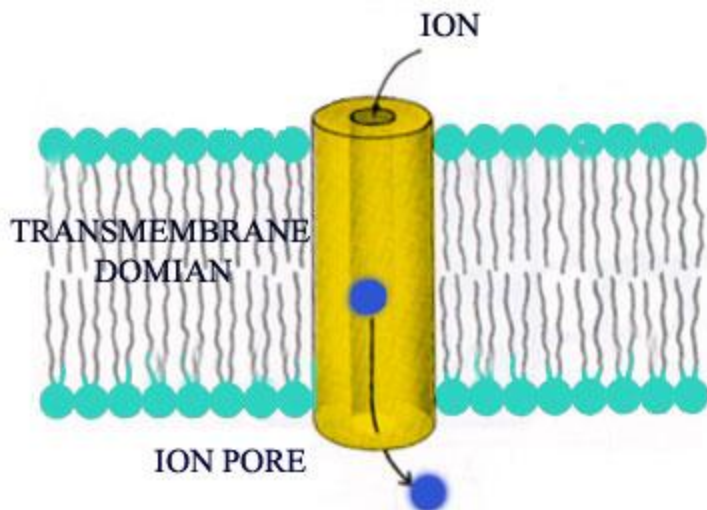


$$\Delta G_m = zF \Delta \phi + RT \ln \frac{[A]_{\text{in}}}{[A]_{\text{out}}} + \Delta G_R^{\text{ATP}}$$

El **transporte de iones** a través de la membrana celular se produce mediante dos mecanismos:

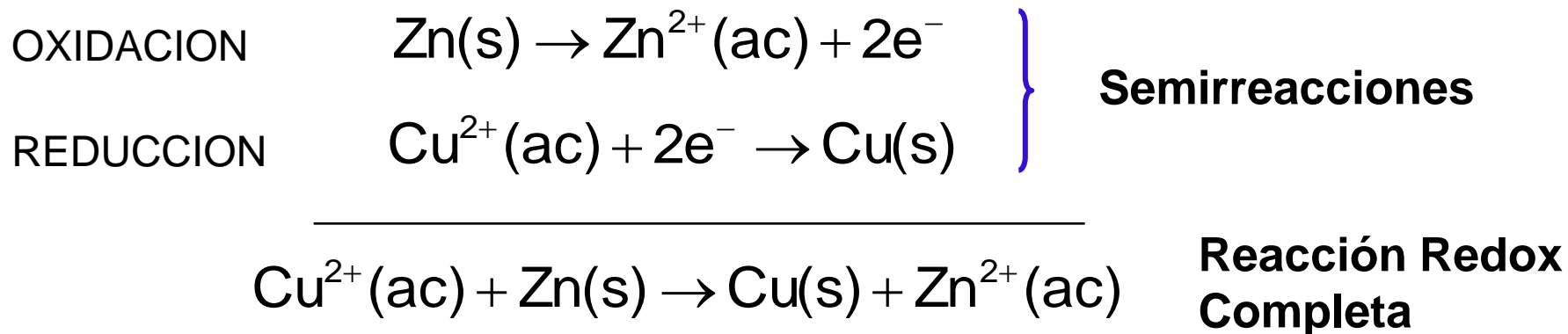
→ **Canales o poros iónicos**: Son proteínas que forman canales a través de la membrana y que permiten el paso (**transporte pasivo**) de iones.

→ **Bombas de iones**: Proteínas que permiten el paso o no de iones dependiendo de su estado de fosforilación, el cual puede cambiar mediante la transformación $ATP \rightarrow ADP$. Se trata de un **transporte activo**.

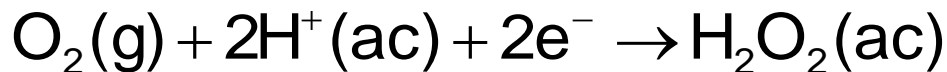


2- Reacciones redox

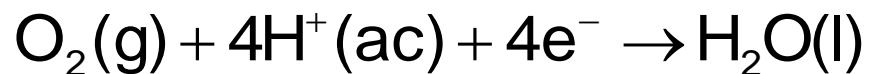
Cuando una especie química gana electrones, la reacción se denomina de **REDucción**, si pierde electrones se denomina de **OXidación**. En general, reacciones **REDOX**



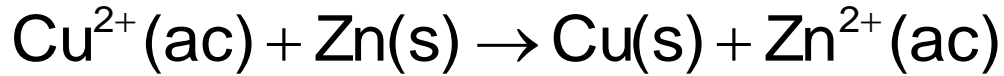
Las semirreacciones pueden ser más complejas, implicando transferencias de átomos. Por ejemplo, la reducción de oxígeno a agua oxigenada:



Ejemplo: Durante la última etapa de la fosforilización oxidativa en las mitocondrias el oxígeno se reduce a agua, acompañado por la correspondiente transferencia de protones. Escribe la semirreacción correspondiente.



3- Celdas Electroquímicas

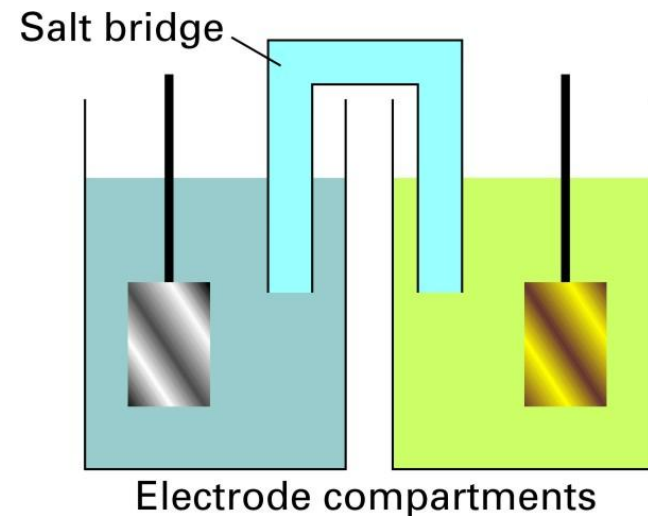
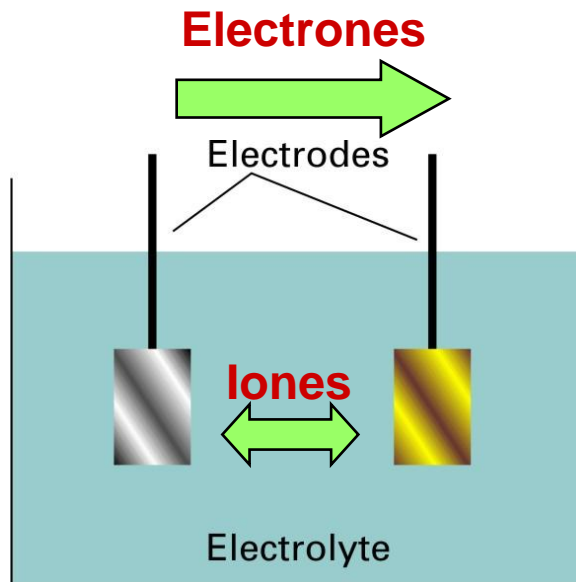


Es una reacción espontánea: si se mezcla Zinc sólido con una disolución de Cu^{2+} se obtiene Cobre sólido y una disolución de Zn^{2+}

Podemos aprovechar la transferencia de electrones si hacemos la reducción y la oxidación por separado: **celda electroquímica**

La celda electroquímica consta de dos electrodos sumergidos en una disolución de electrolito y conectados por un conductor. Por el conductor circulan electrones y por la disolución iones.

Los electrodos pueden compartir o no un mismo electrolito. En todo caso hay que asegurar el contacto para permitir la circulación de iones y por tanto el transporte de carga

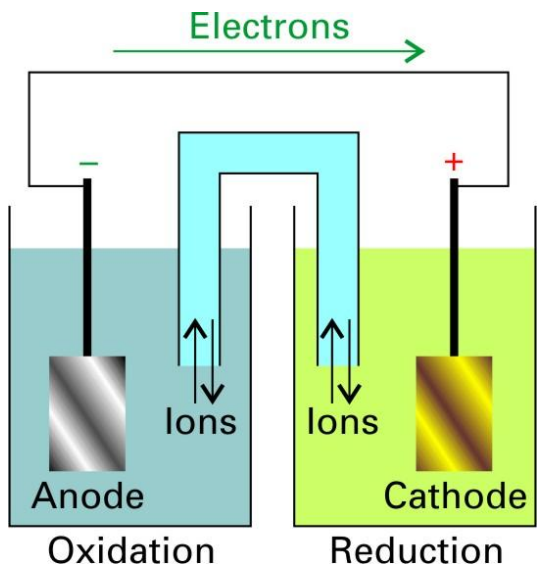


En el **ánodo** tiene lugar la **oxidación**
En el **cátodo** tiene lugar la **reducción**

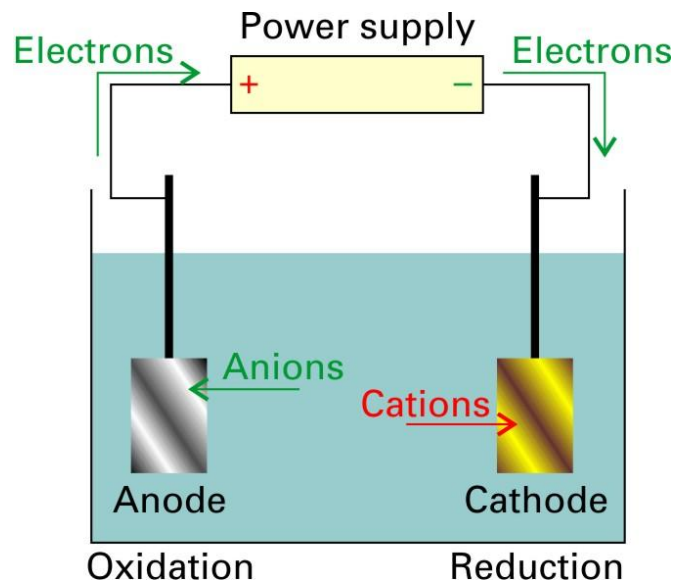
Hay dos tipos de celdas electroquímicas:

Celda galvánica: una reacción química espontánea produce electricidad (baterías, pilas, ...)

Celda electrolítica: una fuente de corriente externa provoca una reacción química (baños electrolíticos)



Celda galvánica



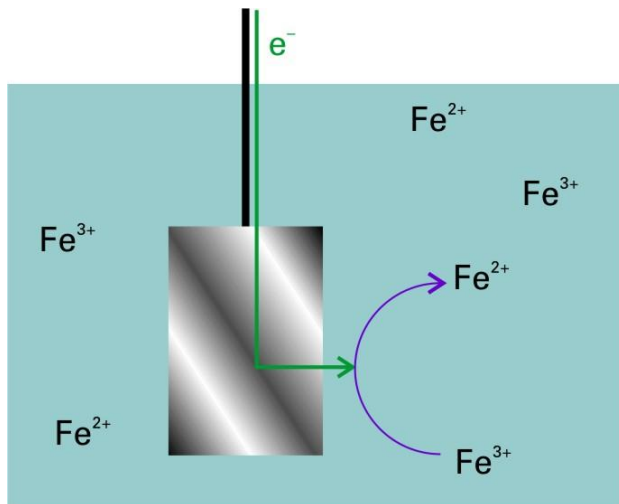
Celda electrolítica

Para nombrar un electrodo se utiliza la notación

M|Red,Ox

donde M es el metal inerte utilizado para conducir la electricidad (si lo hay) y Red, Ox las formas oxidadas y reducidas de la especie química.

La barra vertical denota cambio de fase

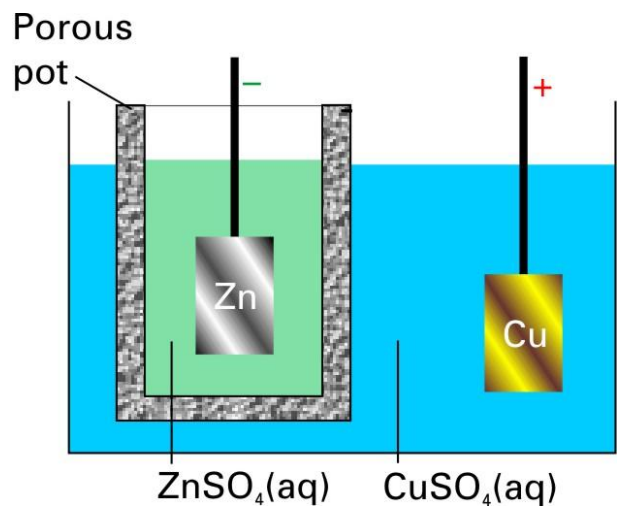


Reacción: $Fe^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(ac)$

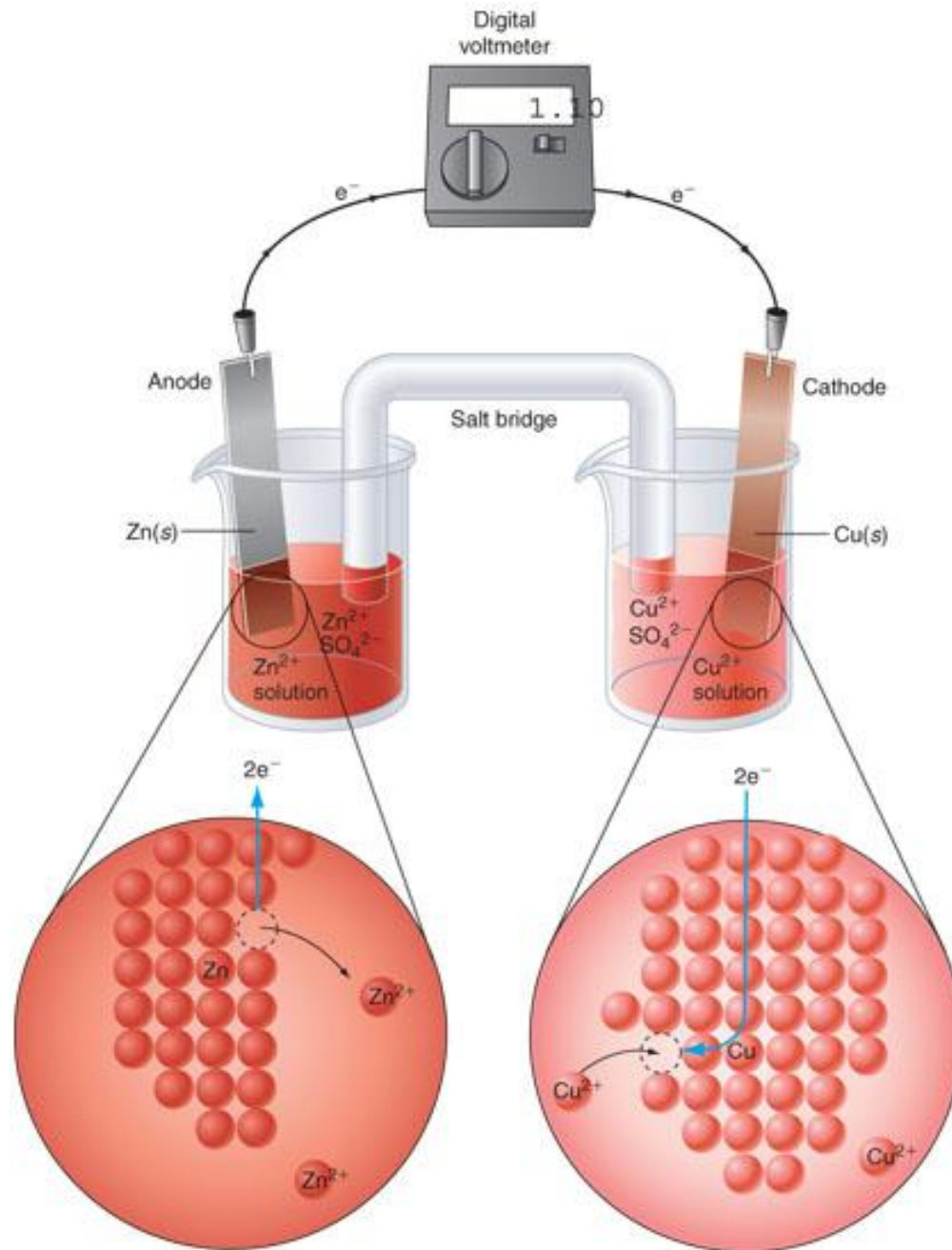
Notación: $Pt(s)|Fe^{2+}(ac),Fe^{3+}(ac)$

Para nombrar una celda electroquímica se nombra primero el ánodo y luego el cátodo

Ejemplo: la pila de Daniell

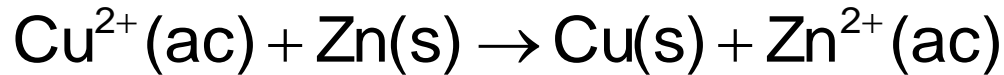
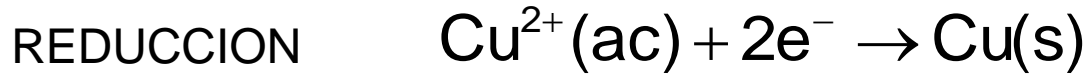
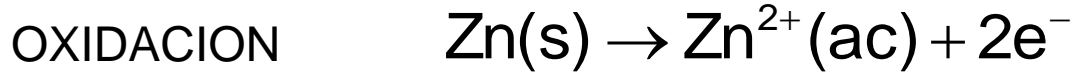


(la doble barra vertical indica una unión, puente salino, entre los dos electrolitos)



4- Potencial de una celda. Ecuación de Nerst

Ejemplo: la pila de Daniell



La variación de energía libre a P y T constantes será:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

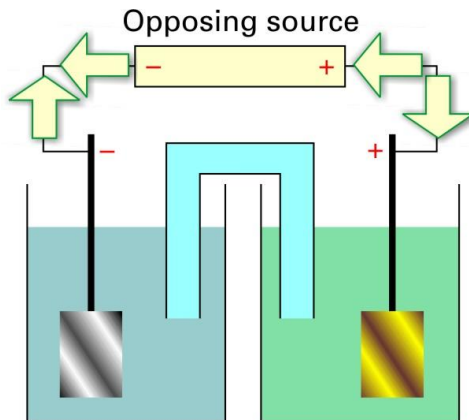
Note: Red arrows and the number 1 indicate the cancellation of the activity terms a_{Zn} and a_{Cu} in the numerator and denominator.

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Por otra parte sabemos que la variación de energía libre nos da el trabajo útil que puede realizar el sistema, en este caso **trabajo eléctrico**

El **trabajo eléctrico** es igual a la carga transportada por la diferencia de potencial. Si en la reacción se intercambian n electrones, cuando reaccione un mol la carga será $-n \cdot F$

La diferencia de potencial en una pila en reposo se denomina **fuerza electromotriz** y se simboliza por la letra **E**



$$w = -nFE$$

$$-nFE = \Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Despejando el potencial de la celda:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Donde E^0 es el potencial de la celda cuando se tienen los reactivos y productos en condiciones estándar (1M) y es igual a:

$$E^0 = -\frac{\Delta G_R^0}{nF}$$

En general, para una reacción cualquiera:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

(a $T=25^\circ\text{C}$)


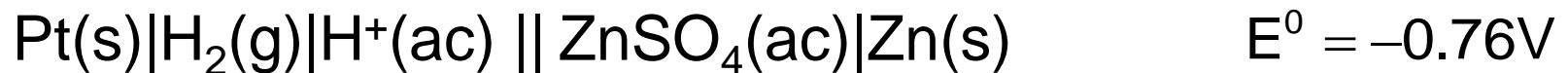
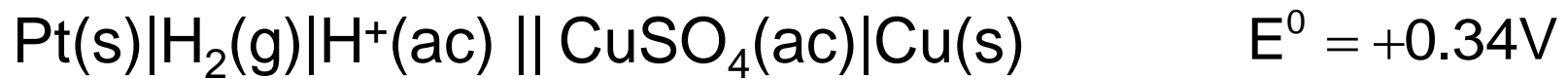
$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log Q$$

Nota: Al dividir por el número de electrones intercambiados el potencial es una magnitud intensiva. La energía libre depende del número de moles que reaccionan, el potencial no.

Teniendo en cuenta que la reacción total es la suma de dos semirreacciones (oxidación + reducción) el potencial estándar puede expresarse como:

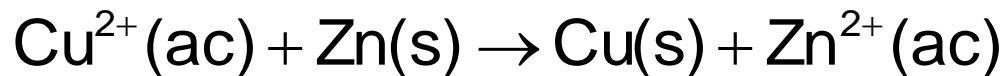
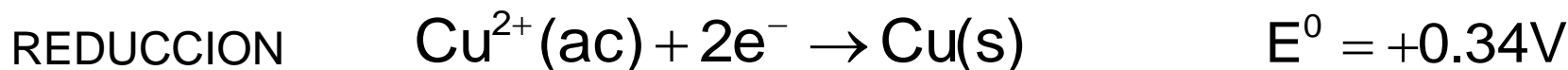
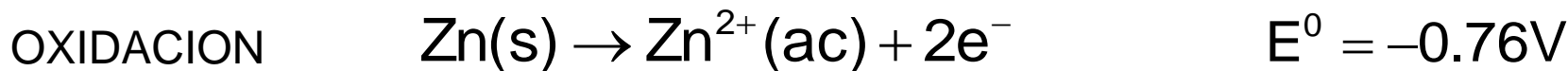
$$E^0 = E_{\text{reduccion}}^0 + E_{\text{oxidacion}}^0$$


Es decir, se puede expresar como suma de los potenciales de cada electrodo. Estos potenciales se miden tomando como referencia un electrodo de hidrógeno



Los potenciales estándar se miden siempre poniendo el electrodo como cátodo, es decir, haciendo la reducción

Potenciales Estándar Reducción



$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{reduccion}} + E^{\circ}_{\text{oxidacion}} = 0.34 - (-0.76)$  Oxidación es lo contrario a la reducción

$E^{\circ} = 1.10\text{V}$

Teniendo en cuenta que $E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}_R}{nF}$

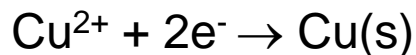
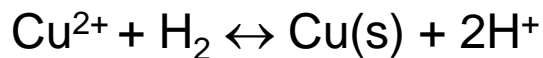
$E^{\circ} > 0$ indica $\Delta G^{\circ}_R < 0$, $K > 1$

la reacción en equilibrio se desplaza a productos

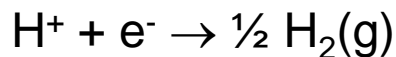
$E^{\circ} < 0$ indica $\Delta G^{\circ}_R > 0$, $K < 1$

la reacción en equilibrio se desplaza a reactivos

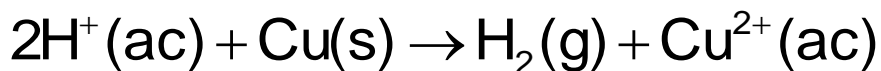
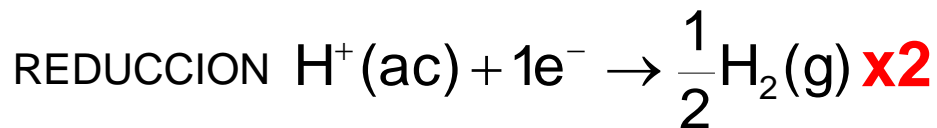
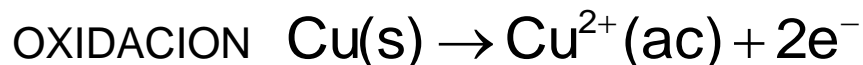
Ejemplo: Teniendo en cuenta los potenciales estándar indicar en qué sentido tendría lugar espontáneamente la siguiente reacción:



$$E^0 = 0.34 \text{ V}$$

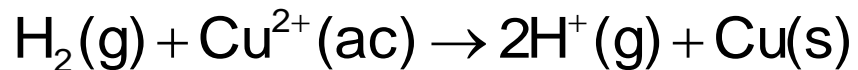
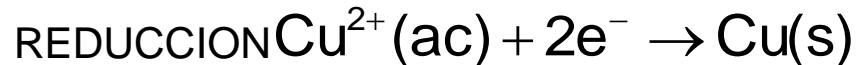
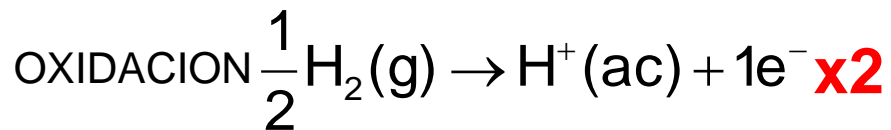


$$E^0 = 0.0 \text{ V}$$



$$E^0 = E^0_{\text{reduccion}} + E^0_{\text{oxidacion}} = 0 - (0.34)$$

$$E^0 = -0.34\text{V} \Rightarrow \Delta G^0_{\text{R}} > 0$$



$$E^0 = E^0_{\text{reduccion}} + E^0_{\text{oxidacion}} = 0.34 - (0)$$

$$E^0 = 0.34\text{V} \Rightarrow \Delta G^0_{\text{R}} < 0$$

El cobre se reduce

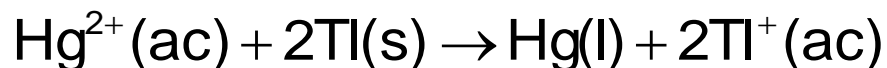
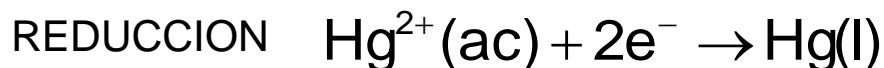
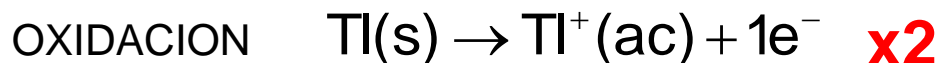
Ejemplo: a) Calcula el potencial estándar de la pila



a 25°C sabiendo que los potenciales estándar de reducción de cada electrodo son:



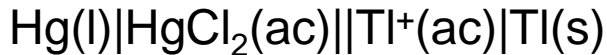
b) Calcula la fuerza electromotriz de la pila si las concentraciones de Hg^{2+} y Tl^+ son 0.15 y 0.93 M respectivamente



$$E^0 = E^0_{\text{reduccion}} + E^0_{\text{oxidacion}} = 0.86 - (-0.34)$$

$$E^0 = 1.20\text{V} \Rightarrow \Delta G^0_{\text{R}} < 0$$

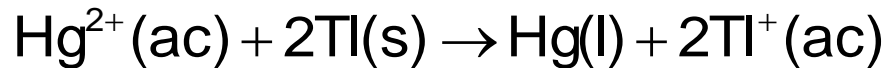
Ejemplo: a) Calcula el potencial estándar de la pila



A 25°C sabiendo que los potenciales estándar de reducción de cada electrodo son:



b) Calcula la fuerza electromotriz de la pila si las concentraciones de Hg^{2+} y Tl^+ son 0.15 y 0.93 M respectivamente



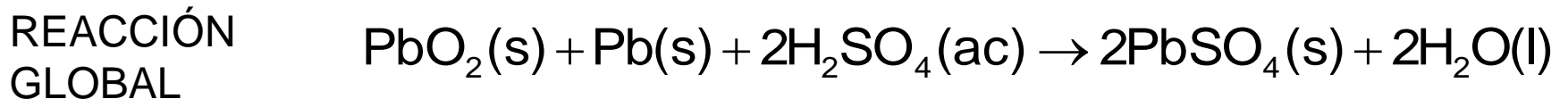
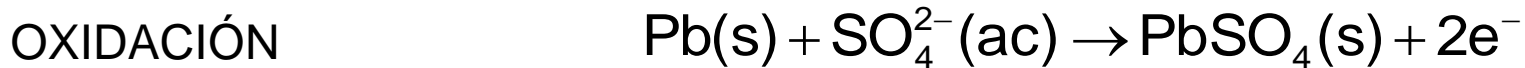
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = 1.20 - \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Tl}^+}^2 a_{\text{Hg}}}{a_{\text{Tl}}^2 a_{\text{Hg}^{2+}}}$$

$$E = 1.20 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.93^2}{0.15} = 1.18\text{V}$$

5- Ejemplos de Procesos Electroquímicos

Batería de Plomo

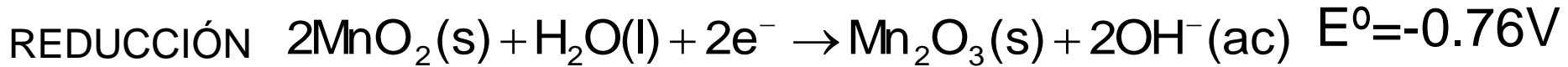


$$E^0 = 2.04\text{V}$$

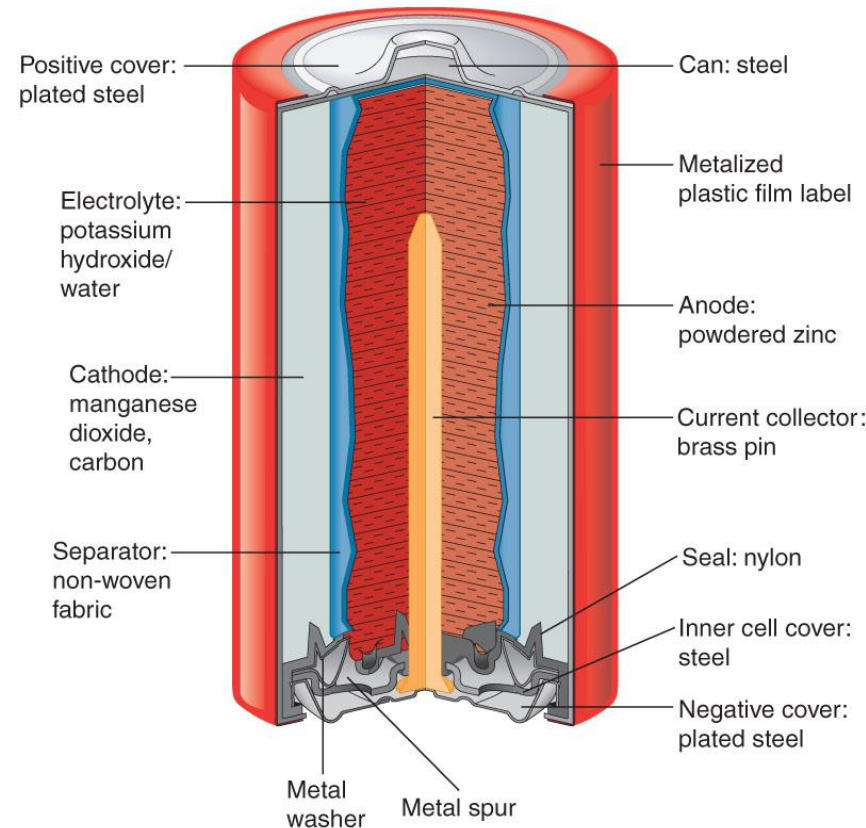


- Los electrodos constan de PbO_2 y PbSO_4 en polvo y un armazón de Pb , situados en un recinto con ácido sulfúrico concentrado
- Se requieren 6 celdas para tener un potencial de 12V
- El proceso es reversible (carga y descarga)
- La diferente densidad de los sólidos en reactivos y productos provoca estrés mecánico en los electrodos

Pila alcalina



- El ánodo es polvo de zinc
- El cátodo es MnO_2 en pasta mezclado con carbón
- El electrolito es KOH



Célula de Combustible

Son pilas alimentadas con combustible continuamente. La más común es la que funciona con H_2 y O_2 . La reacción global es $H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$

