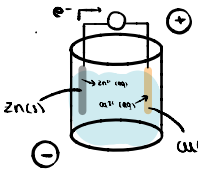
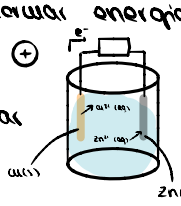
Equilibri Electroquímic

Un sistema electroquímic és un sistema heterogeni amb càrregues elèctriques en més d'una fase. És on té lloc una reacció REDOX.

Una pila és un dispositiu que permet transformar energia química en energia elèctrica.



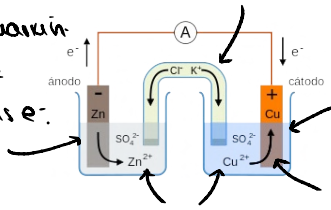
Una cel·la galvànica utilitza la transferència d'electrons per generar energia. ($E_{pila} > 0$)



Una cel·la electroquímica necessita energia perquè els electrons circulin en el sentit contrari a l'espontani ($E_{pila} < 0$)

El pont salí assegura la conductivitat i manté l'electroneutralitat de les solucions evitant que en un compartiment s'acumulin els cations i en l'altre manin els anions.

L'ànode és el pol negatiu de la pila perquè és des d'on surten els e^-. És on té lloc l'oxidació.

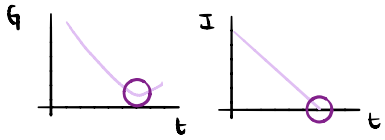


El càtode és el pol positiu de la pila i on té lloc la reducció.

Els elèctrodes són els conductors electrònics.

Les dissolucions són les conductores iòniques.

A mesura que la pila vagi funcionant, els reactius s'aniran esgotant i cada vegada ens aproparem més a l'estat d'equilibri, en què no passa corrent pel circuit ($I = 0$) i la reacció química s'atura.



A mesura que avança la reacció ΔG es va cada vegada més positiva i la intensitat més petita.

Els elèctrodes d'una pila reversible han de complir dues condicions: han d'incloure les dues formes d'un parell redox (ex: $Zn(s)$ i $Zn^{2+}(aq)$) i no poden participar en cap altre reacció mentre no passa corrent.

① Elèctrodes de primera espècie: les formes oxidada i reduïda del parell redox es troben en dues fases diferents.

↳ Metall-ió metàl·lic: $M^{m+}(aq) + m \cdot e^- \rightleftharpoons M^0(s) \rightarrow M(s) \mid M^{m+}(aq, c)$ ← (sentit oxidació)

De gas: $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) \rightarrow (Pt)\ H_2(g, p) \mid H^+(aq, c)$

Un elèctrode inert és aquell que no participa a la reacció redox però que proporciona una superfície per la transferència d'electrons.

Els metalls alcalins són tan reductors que en aigua exploten i, per utilitzar-los com elèctrodes han d'estar amalgamats (dissolts en mercuri).

② Elèctrodes de segona espècie: les dues formes del parell redox són dues fases condensades pures. Intervenen 3 fases diferents: un metall M, un compost insoluble MX i una solució X^-.

$M(s) \longrightarrow M^{m+}(aq) + m\,e^-$ $\qquad$ $M(s) + X^{x-}(aq) \rightleftharpoons MX(s)\downarrow$

↳ elèctrode de calomelans: $2Hg(l) + 2Cl^-(aq) \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s)\downarrow + 2e^-$ $\quad (Pt)\ Hg(l) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Cl^-(aq, c)$

elèctrode d'AgCl: $Ag(s) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s)\downarrow + e^-$ $\quad Ag(s) \mid AgCl(s) \mid Cl^-(aq, c)$

elèctrode de PbSO₄: $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons PbSO_4(s)\downarrow + 2e^-$ $\quad Pb(s) \mid PbSO_4(s) \mid SO_4^{2-}(aq, c)$

③ Elèctrodes redox: les formes oxidada i reduïda estan a la solució, per tant necessiten un elèctrode inert. La reacció redox és la d'un ió que canvia d'estat d'oxidació.

↳ $Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + e^-$ $\quad (Pt)\ Fe^{3+}(aq, c_1) \mid Fe^{2+}(aq, c_2)$

Com s'escriu la notació d'una pila?

Ànode ⊖ càtode → dreta ← Elèctrode escrit en el sentit de l'oxidació.

elèctrode escrit en el sentit de la reducció → esquerra

Com estan separats els 2 elèctrodes?

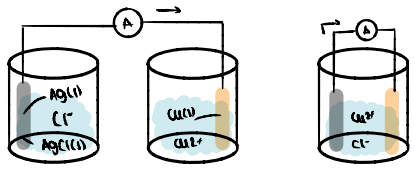
| connectats per una unió líquida. || connectats per un pont salí. , compartiment la mateixa solució.

$Ag(s) \mid AgCl(s) \mid Cl^-(aq, c_1) \parallel Cu^{2+}(aq, c_2) \mid Cu(s)$

$Ag(s) \mid AgCl(s) \mid CuCl_2(aq, c) \mid Cu(s)$

↳ la reacció té lloc en un únic compartiment amb una única solució de $CuCl_2$ ($\exists\ \gamma_\pm\ CuCl_2$). $[Cu^{2+}] = c$, $[Cl^-] = 2c$

A la primera pila hi ha dues dissolucions diferents ($\nexists\ \gamma_\pm\ CuCl_2$) $[Cu^{2+}] = c_2$, $[Cl^-] = c_1$



La força electromotriu (FEM) d'una pila és la màxima diferència de potencial entre els elèctrodes de la pila. Es mesura quan la intensitat és nul·la, que es quan ens trobem en les condicions d'equilibri electroquímic. ($(\Delta V)_{I \to 0} = E$)

$$\boxed{E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right)}$$

Equació de Nernst

$E(Q = K) = 0$!

$E > 0$ reacció espontània

$E^\circ > 0$ no és criteri d'espontaneitat.

① Si multiplicàvem una reacció $\times 2$ E no canvia

n: nº e^- transferits

F: constant de Faraday (96.500 C/mol)

$$\boxed{E^\circ_{pila} = E^\circ_{càtode} - E^\circ_{ànode}} \qquad \boxed{\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ} \qquad \boxed{K = \exp(nFE^\circ / RT)}$$

L'elèctrode $(Pt)\ H_2(g, p) \mid H^+(aq, c)$ és l'elèctrode de referència. El seu potencial de reducció és $E^\circ(H_2/H^+) = 0$. Com que no podem calcular la contribució de cada elèctrode a la fem li assignem al d'hidrogen aquest valor i calculem tots els altres fent una pila amb H_2 com a ànode i mesurant E.

↳ $E^\circ(AgCl \mid Ag) = +0.22V$ i $E^\circ(H_2 \mid H^+) = 0V$ → $AgCl$ es redueix a Ag i H^+ s'oxidarà a H_2 en condicions estàndard.

També podem calcular E per un elèctrode: $A \rightleftharpoons B + e^-$ $\quad E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{A}{B}\right)$

potencial de reducció → E°; $\rightleftharpoons$ escrit en el sentit de la reducció

↳ FEM d'una pila amb una única solució: $Ag(s) \mid AgCl(s) \mid CuCl_2(aq, c) \mid Cu(s)$

$E^\circ(AgCl/Ag) = 0.222V$ $\quad (Ag(s) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s) + e^-) \times 2$

$E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.342V$ $\quad Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ $\quad a_i(s) \simeq 1$

$$E = (0.342 - 0.222)V - \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{1}{a_{Cu^{2+}}(aq, c) \cdot a_{Cl^-}(aq, 2c)^2}\right) \qquad \ln\left(\frac{1}{\gamma_\pm^3 \cdot 4c^3}\right)$$

$$(\gamma_{Cu^{2+}} \cdot c) \cdot (\gamma_{Cl^-} \cdot 2c)^2 = \gamma_{Cu^{2+}} \cdot \gamma_{Cl^-}^2 \cdot c \cdot 4c^2 = \gamma_\pm^3_{CuCl_2} \cdot 4c^3$$

↳ FEM d'una pila amb dues solucions separades $Ag(s) \mid AgCl(s) \mid Cl^-(aq, c_1) \parallel Cu^{2+}(aq, c_2) \mid Cu(s)$

$$(\gamma_{Cu^{2+}} \cdot c_2) \cdot (\gamma_{Cl^-} \cdot c_1)^2 = \gamma_{Cu^{2+}} \cdot \gamma_{Cl^-}^2 \cdot c_1^2 \cdot c_2$$

només ho podem resoldre si coneixem γ o $\gamma \simeq 1$. ↳ $\nexists\ \gamma_\pm\ CuCl_2$ perquè no existeix l'electròlit

Una pila química té dos elèctrodes diferents i, per tant, $E^\circ_{pila} \neq 0$. Una pila de concentració té dos elèctrodes iguals i, per tant, $E^\circ_{pila} = 0$ (E depèn de c!)

↳ $Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq, c_1) \mid Cu^{2+}(aq, c_2) \mid Cu(s)$

$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq, c_1) + 2e^-$ Ànode ⊖

$Cu^{2+}(aq, c_2) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ Càtode ⊕

$$E = 0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{c_1}{c_2}\right)$$

$E \neq 0$ si $c_1 \neq c_2$, $E > 0$ si $c_2 > c_1$ = la més concentrada fa de càtode.

Aplicacions de la mesura de la FEM

① Càlcul de K° ($= e^{RT/nFE^\circ}$)

② Càlcul de $\gamma_{\pm,i}$ (més fiable que D-H perquè es basa en experiments i no en un model teòric)

③ Càlcul del pH (amb elèctrodes sensibles a l'activitat dels protons)

④ Càlcul d'ΔS°, ΔH°, ΔG° ← Nernst

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$

$$\Delta S^\circ = -\partial \Delta G^\circ / \partial T = -\partial(-nFE^\circ)/\partial T = nF\, \partial E^\circ / \partial T$$

$E^\circ(T)$ = coeficient de temperatura de la pila (V/K)

El podem aconseguir per regressió lineal