

Tema 5. Termodinámica de Procesos Electroquímicos

1.- Iones en disolución

2.- Reacciones Redox

3.- Celdas Electroquímicas

4.- Potencial de una celda. Ecuación de Nernst

5.- Potencial de membrana

6.- Ejemplos de Procesos Electroquímicos

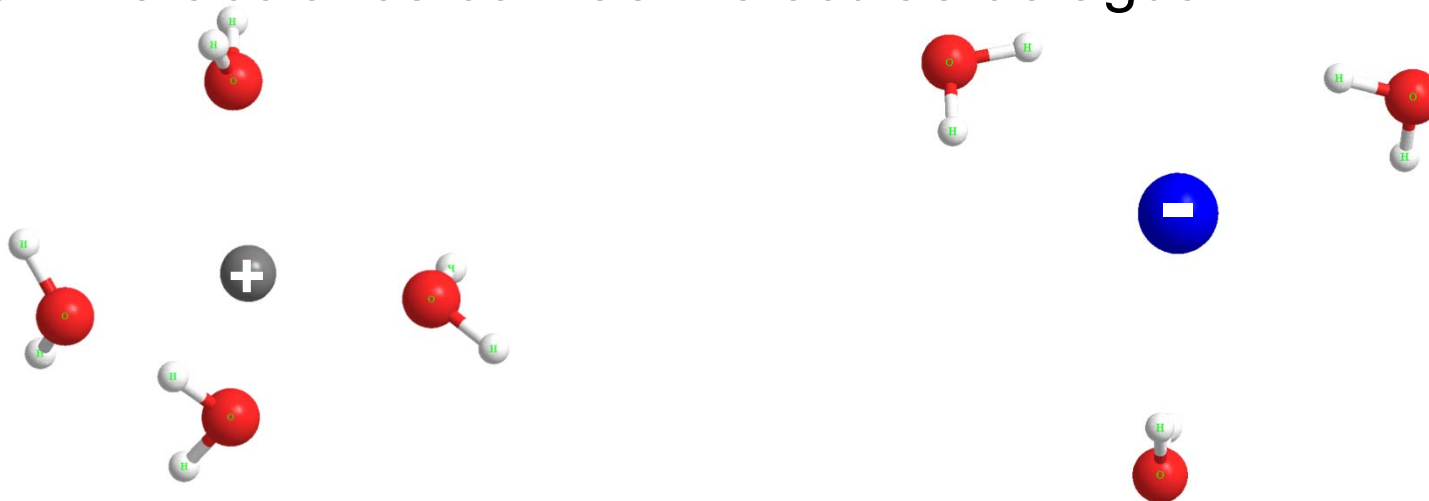
1- Iones en disolución

Un ión es una especie cargada:

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

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

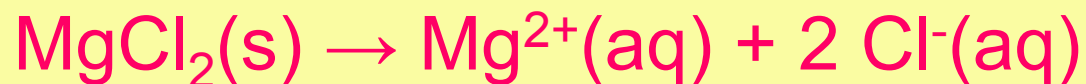
En disolución acuosa, las especies cargadas se estabilizan por interacciones con las moléculas de agua



1- Iones en disolución

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



1- Iones en disolución

En el tratamiento termodinámico de iones hay que 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 :

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

El **potencial** en el Sistema Internacional se mide en Voltios (V).
 $J = V \cdot C$

La **carga** en el Sistema Internacional se mide en Coulombios. La carga de un mol de electrones es $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ (denominada **constante de Faraday**). La carga de un mol de una especie química que haya perdido/ganado z electrones será:

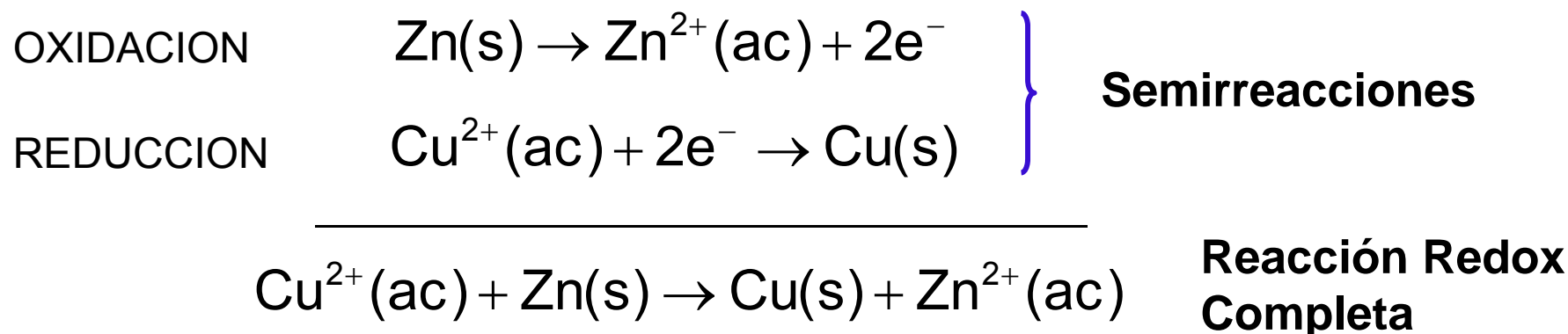
$$q = \pm zF$$

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

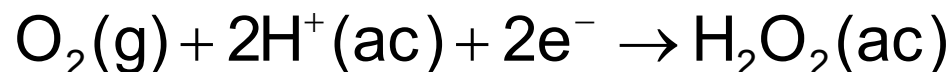
Así, para un mol de catión Potasio $\text{K}^+ \Rightarrow q = +1 \cdot F$

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**



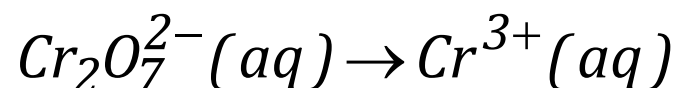
Las semirreacciones pueden ser más complejas, implicando transferencias de átomos. Por ejemplo, la reducción de oxígeno a agua oxigenada:



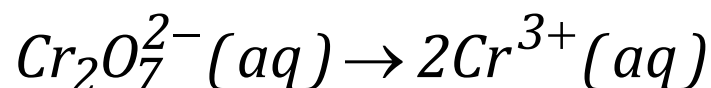
2- Reacciones redox

Ajustar la semireacción de reducción del anión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a Cromo III (Cr^{3+})

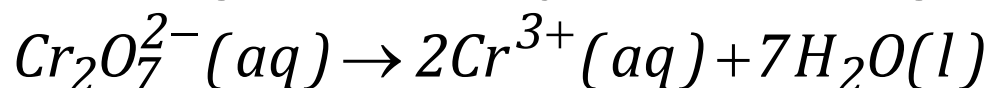
1. Para ajustar una semireacción se escribe primero la especie que se oxida o reduce y su forma oxidada o reducida



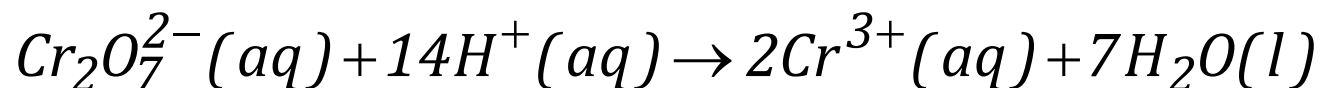
2. Se ajusta el átomo que intercambia electrones



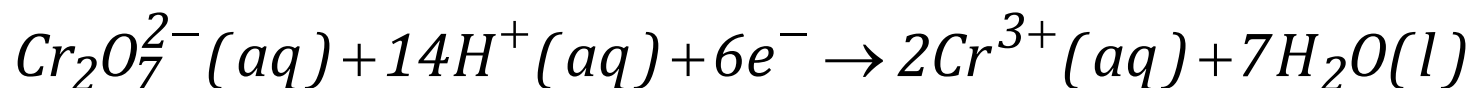
3. Se añaden aguas para ajustar los oxígenos



4. Se añaden H^+ para ajustar los hidrógenos

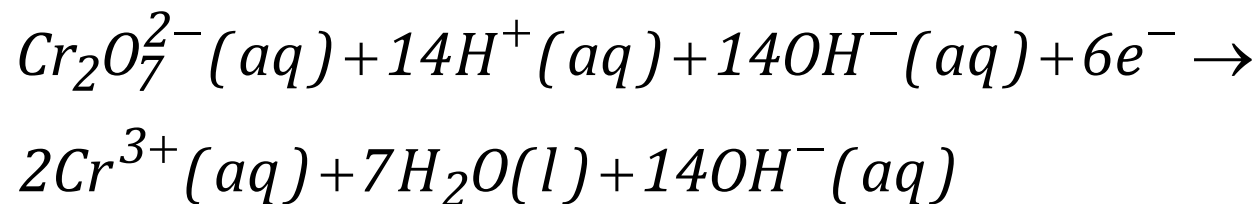


5. Se añaden electrones para ajustar la carga

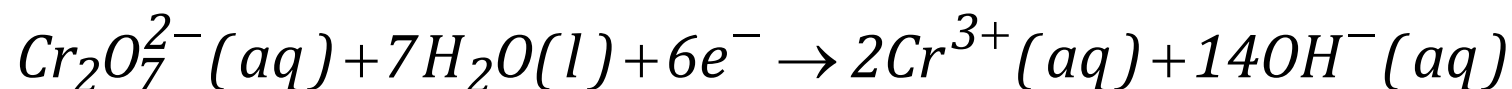
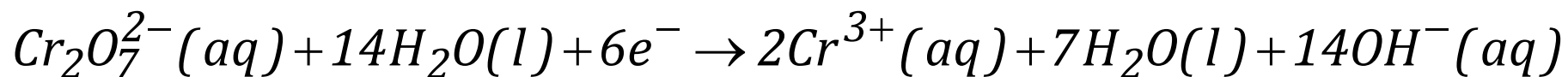


2- Reacciones redox

Si la reacción ocurre en medio básico se añaden OH^- necesarios para neutralizar los H^+



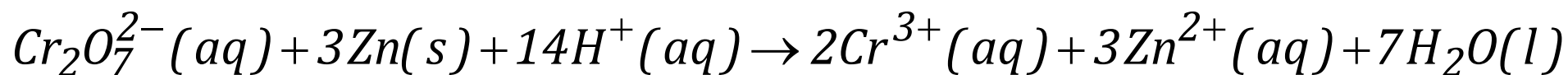
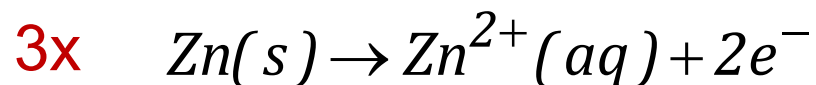
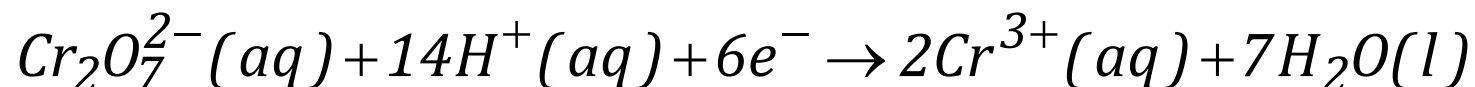
Se compensan las aguas:



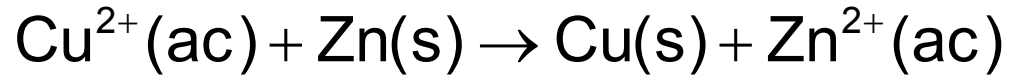
2- Reacciones redox

Ajuste de la reacción: una vez ajustadas las semireacciones se multiplican por el número necesario para que coincida el número de electrones intercambiados

Ajuste la reacción donde el dicromato se reduce a Cr^{3+} y el Zinc metálico se oxida a Zn^{2+}



3- Celdas Electroquímicas



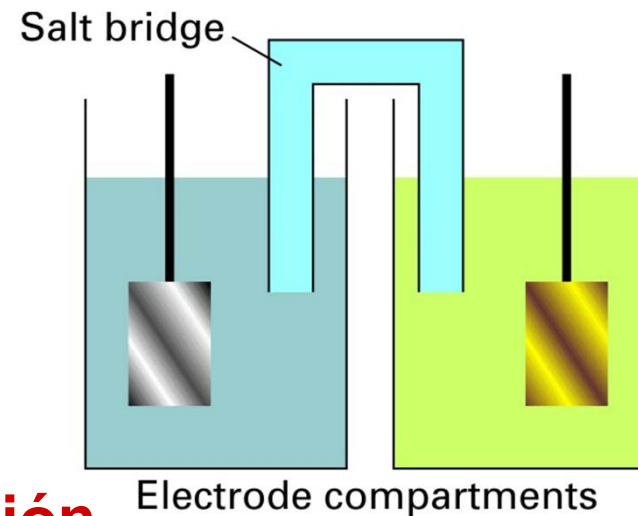
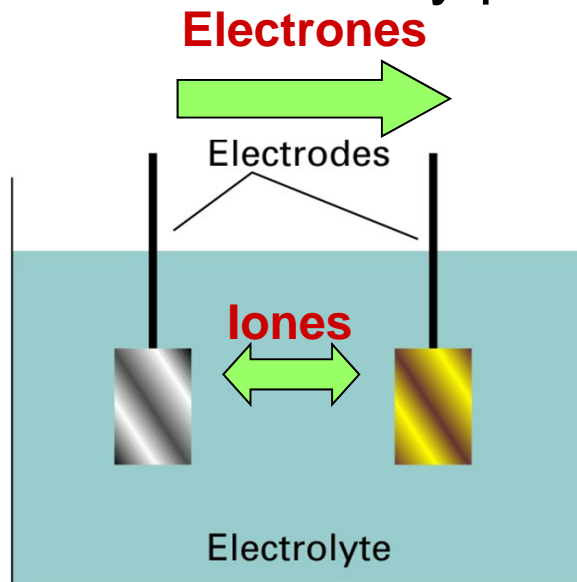
Es una reacción espontánea: si se mezcla Zinc sólido con una disolución de Cu^{2+} se obtiene Cobre sólido y una disolución de Zn^{2+}

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

3- Celdas Electroquímicas

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



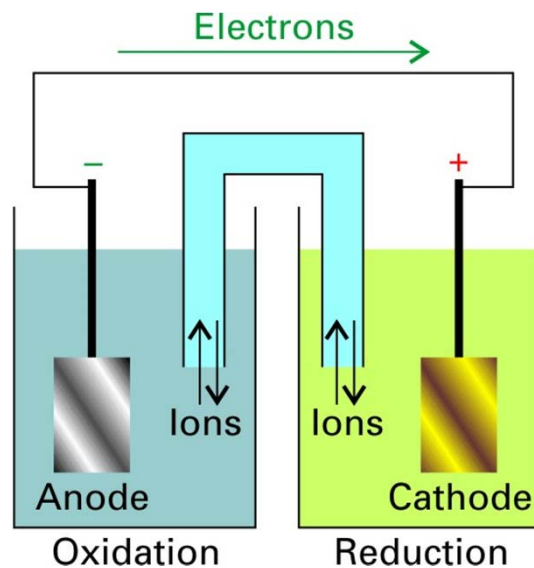
En el **ánodo** tiene lugar la **oxidación**
En el **cátodo** tiene lugar la **reducción**

3- Celdas Electroquímicas

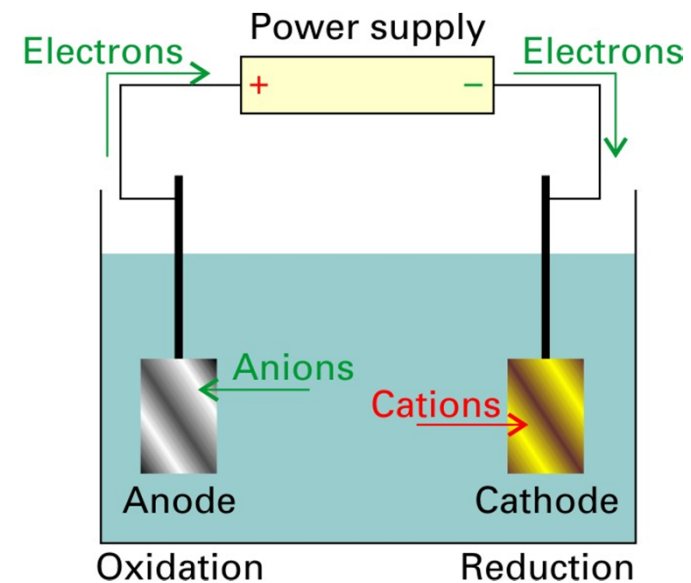
Hay dos tipos de celdas electroquímicas:

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

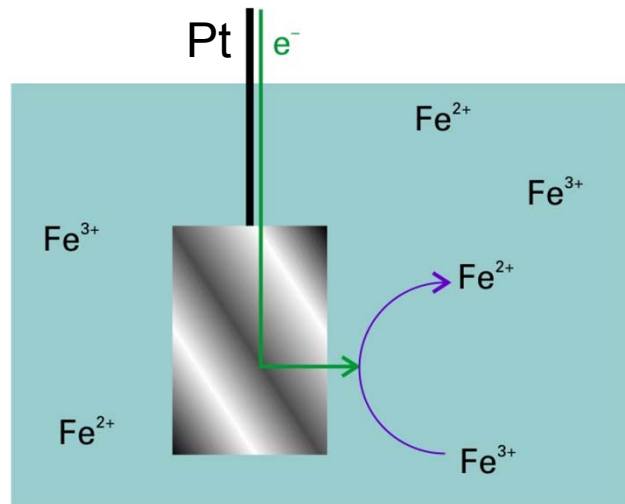
3- Celdas Electroquímicas

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 reducidas y oxidadas de la especie química.

La barra vertical denota cambio de fase



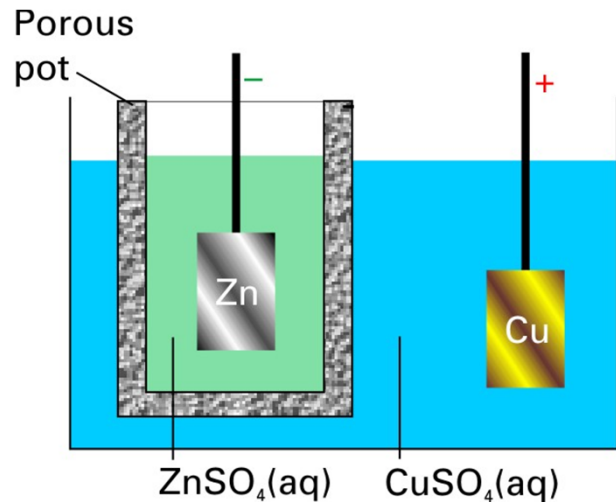
Reacción: $\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$

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

3- Celdas Electroquímicas

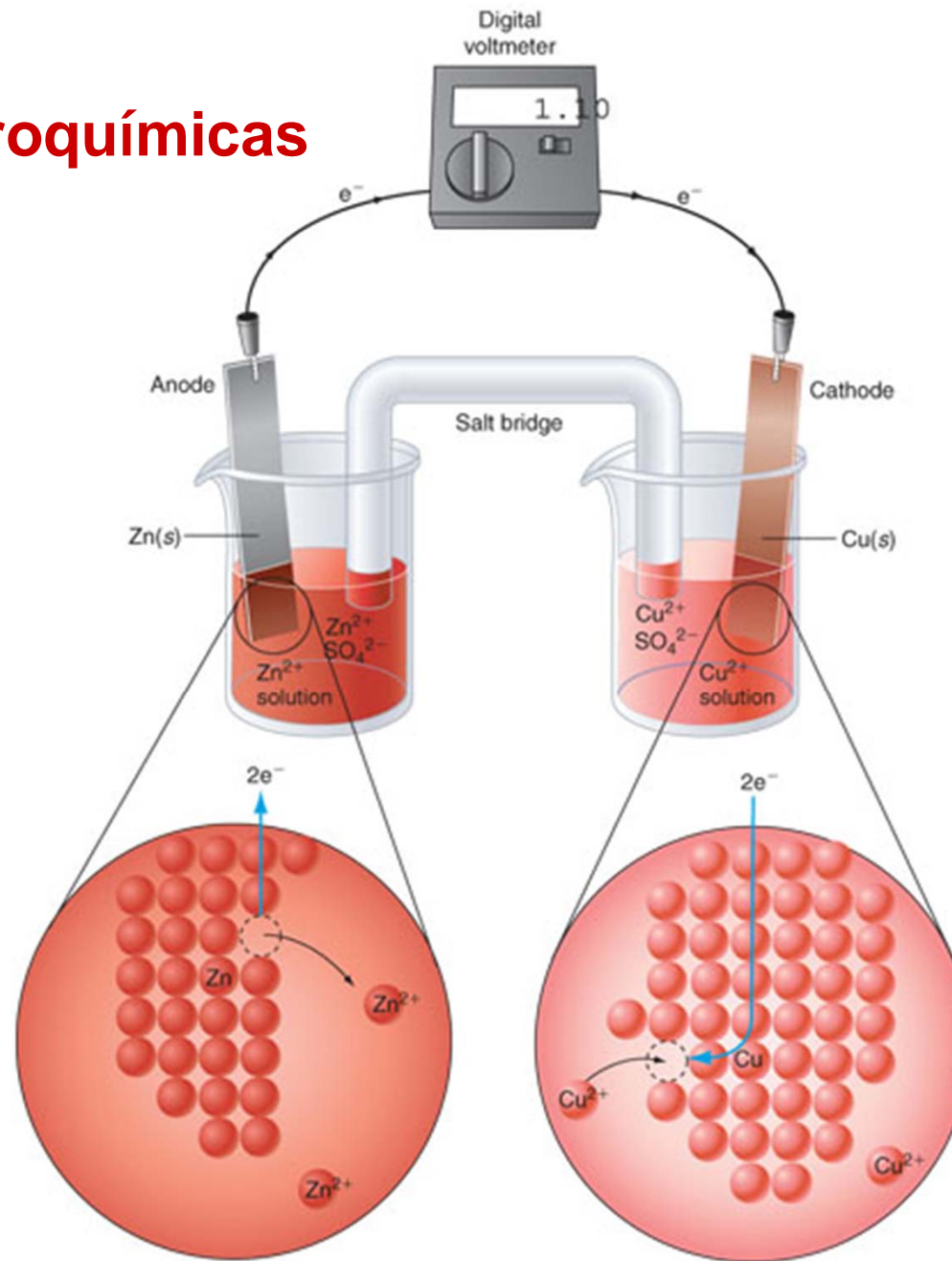
Para nombrar una celda electroquímica se nombra primero el ánodo y luego el cátodo

Ejemplo: la pila de Daniell



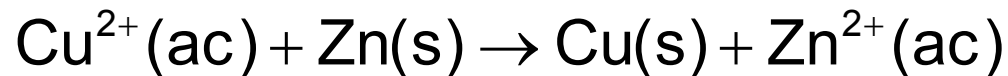
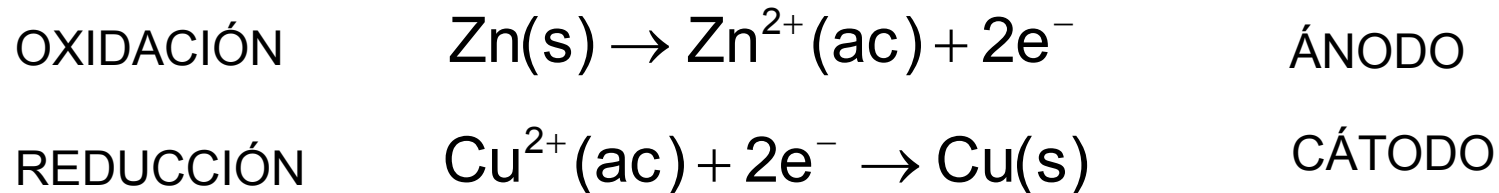
(la doble barra vertical indica una unión, puente salino, entre los dos electrolitos)

3- Celdas Electroquímicas



4- Potencial de una celda. Ecuación de Nernst

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: In the original image, red arrows and the number 1 indicate that the activities of pure solids, a_{Cu} and a_{Zn} , are equal to 1.)

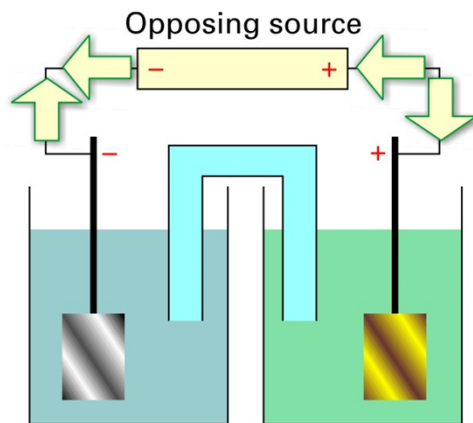
$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

4- Potencial de una celda. Ecuación de Nernst

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**



$$w = -nFE$$

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

4- Potencial de una celda. Ecuación de Nernst

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.


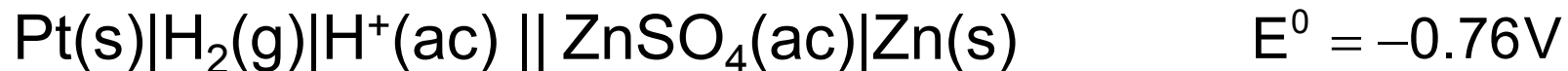
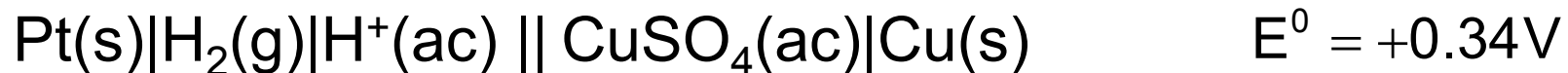
4- Potencial de una celda. Ecuación de Nernst

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

$$\Delta G_R^0 = \Delta G_{sR,1}^0 + \Delta G_{sR,2}^0$$

$$E^0 = E_{sR,1}^0 + E_{sR,2}^0$$

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

4- Potencial de una celda. Ecuación de Nernst

Los potenciales de las semirreacciones siempre se miden en el sentido de la reducción. Como en la reacción global una ocurre en el sentido de reducción y otra en el sentido de oxidación el potencial estándar será:

$$E^0 = E_{reduccion}^0 - E_{oxidacion}^0$$

Potencial estándar (reducción) de la semirreacción de reducción

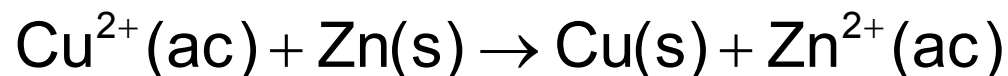
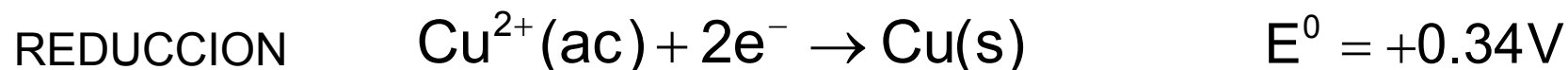
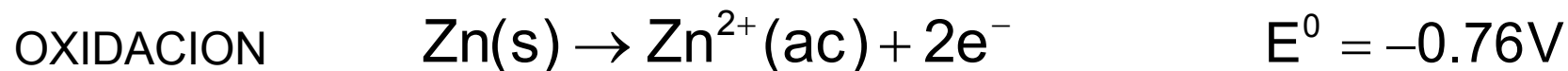
Potencial estándar (reducción) de la semirreacción de oxidación

TABLE 21.1 Some Selected Standard Electrode (Reduction) Potentials at 25 °C

Reduction Half-Reaction	E^0 , V
Acidic solution	
$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	+2.866
$O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2.075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-}(aq)$	+2.01
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.763
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+1.51
$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1.455
$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	+1.358
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	+1.33
$MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	+1.23
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.229
$2 IO_3^-(aq) + 12 H^+(aq) + 10 e^- \longrightarrow I_2(s) + 6 H_2O(l)$	+1.20
$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	+1.065
$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	+0.956
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.800
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.771
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0.695
$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	+0.535
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.340
$SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l) + SO_2(g)$	+0.17
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.154
$S(s) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0.14
$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0.125
$Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0.137
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.440
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.763
$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.676
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.356
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.713
$Ca^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2.84
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2.924
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.040
Basic solution	
$O_2(g) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow O_2^{2-}(aq) + 2 OH^-(aq)$	+1.246
$OCl^-(aq) + H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2 OH^-(aq)$	+0.890
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	+0.401
$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.828

4- Potencial de una celda. Ecuación de Nernst

Potenciales Estándar Reducción



$$E^0 = E_{\text{reduccion}}^0 - E_{\text{oxidacion}}^0 = 0.34 - (-0.76)$$

$$E^0 = 1.10\text{V}$$

Teniendo en cuenta que

$$E^0 = -\frac{\Delta G_R^0}{nF} \quad K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{RT}}$$

$E^0 > 0$ indica $\Delta G_R^0 < 0$, $K > 1$

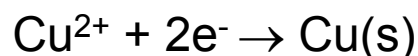
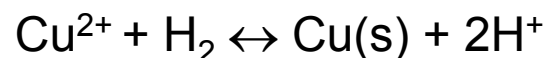
la reacción en equilibrio se desplaza a productos

$E^0 < 0$ indica $\Delta G_R^0 > 0$, $K < 1$

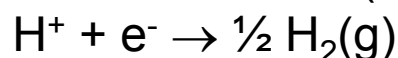
la reacción en equilibrio se desplaza a reactivos

4- Potencial de una celda. Ecuación de Nernst

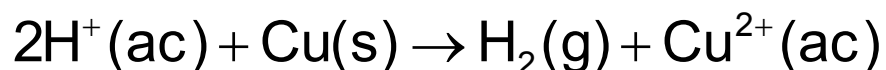
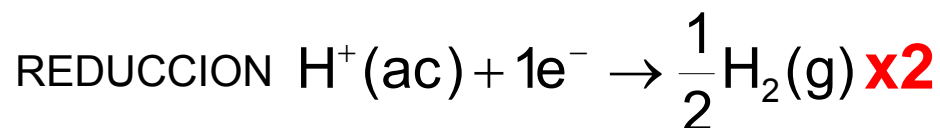
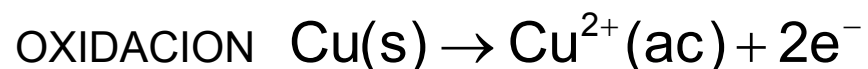
Ejemplo: Teniendo en cuenta los potenciales estándar indicar en qué sentido tendría lugar espontáneamente la siguiente reacción:



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

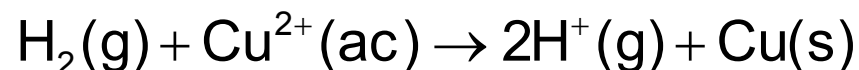
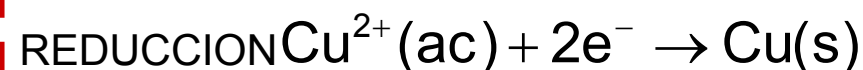
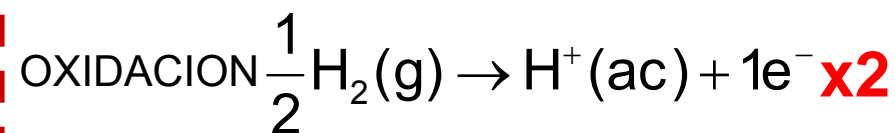


$$E^0 = 0.0 \text{ V}$$



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

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



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

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

El cobre se reduce

4- Potencial de una celda. Ecuación de Nernst

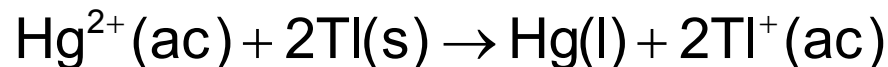
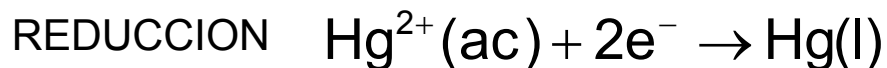
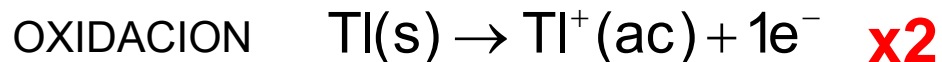
Ejemplo: a) Calcula el potencial estándar de la pila



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 Ti^+ son 0.15 y 0.93 M respectivamente

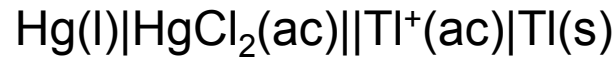


$$E^0 = E_{\text{reduccion}}^0 - E_{\text{oxidacion}}^0 = 0.86 - (-0.34)$$

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

4- Potencial de una celda. Ecuación de Nernst

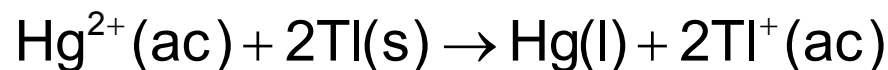
Ejemplo: a) Calcula el potencial estándar de la pila



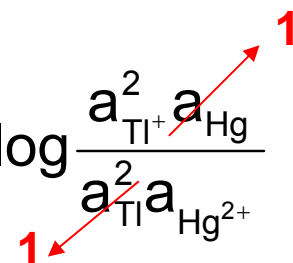
A 25°C sabiendo que los potenciales estándar de reducción de cada electrodo son:



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



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

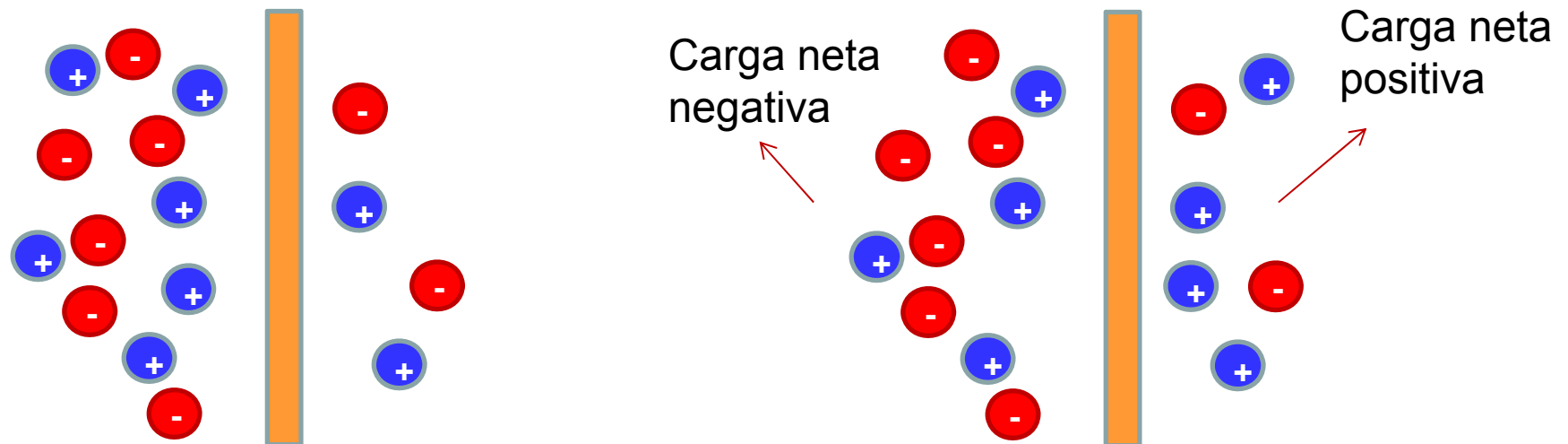
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = 1.20 - \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{Ti}^+}^2 a_{\text{Hg}}}{a_{\text{Ti}}^2 a_{\text{Hg}^{2+}}}$$


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

5- Potencial de membrana

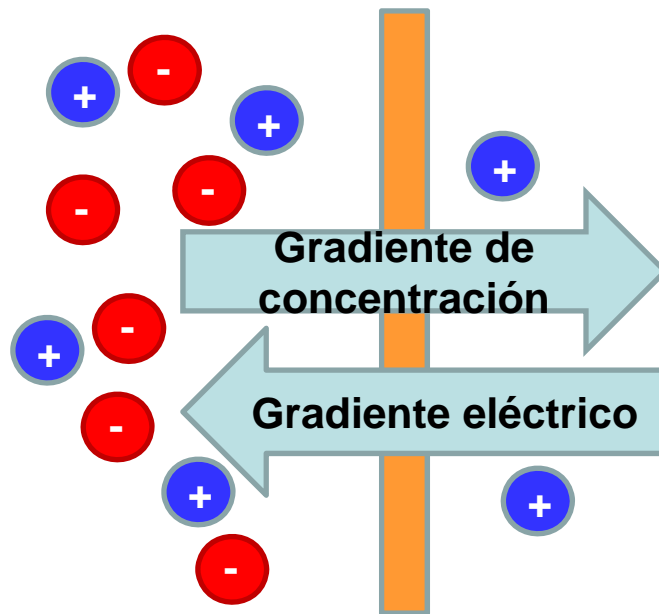
Las corrientes eléctricas biológicas, como las generadas al contraerse los músculos o en la actividad neuronal tienen su origen en las diferencias de concentración de iones entre el interior y el exterior de las células. Las membranas celulares dan origen a la aparición de una diferencia de potencial conocida como **potencial de membrana**.

Supongamos una membrana que separa dos medios con diferente concentración de electrolito (KCl) y que esta membrana es permeable sólo a los iones K^+ . Estos iones migrarán hacia la zona de menor concentración:



5- Potencial de membrana

Se alcanzará el equilibrio cuando la tendencia a migrar debida al gradiente de concentración venga compensada por el gradiente de potencial eléctrico.



La variación de energía libre asociada al transporte de un mol de iones K⁺ será la suma de un término debido al cambio de potencial químico y otro debido al trabajo eléctrico. En el equilibrio esta variación será nula.

$$\Delta G = \Delta \mu + w_{el}$$

$$\Delta G = \mu^0 + RT \ln [K^+]_{out} - \left(\mu^0 + RT \ln [K^+]_{in} \right) + zF\phi_{out} - zF\phi_{in}$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{[K^+]_{out}}{[K^+]_{in}} + zF(\phi_{out} - \phi_{in})$$

5- Potencial de membrana

En el equilibrio:

$$0 = RT \ln \frac{[K^+]_{out}}{[K^+]_{in}} + zF(\phi_{out} - \phi_{in})$$
$$\phi_{in} - \phi_{out} = \Delta\phi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[K^+]_{out}}{[K^+]_{in}}$$

Esta ecuación es idéntica a la ec. de Nerst, teniendo en cuenta que el potencial estándar es nulo al tratarse del mismo ion dentro y fuera:

$$E = \cancel{E^0}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[K^+]_{out}}{[K^+]_{in}}$$

Es decir, debido a la existencia de la membrana aparece una diferencia de potencial por diferencias de concentración. Tenemos una **pila de concentración**.

5- Potencial de membrana

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?

$$\Delta\phi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[K^+]_{out}}{[K^+]_{in}}$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

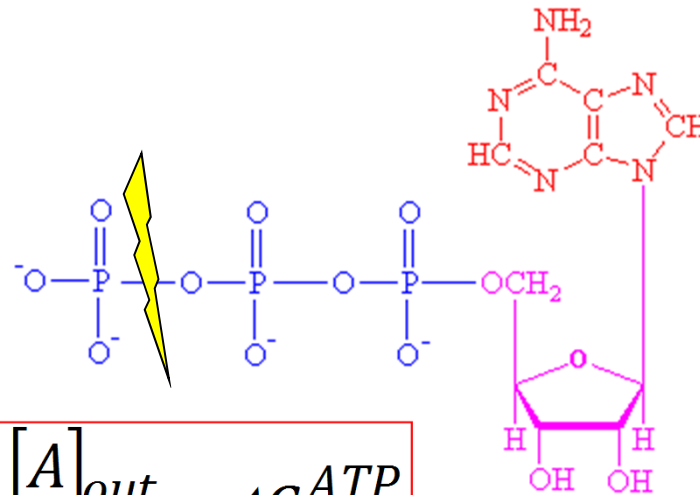
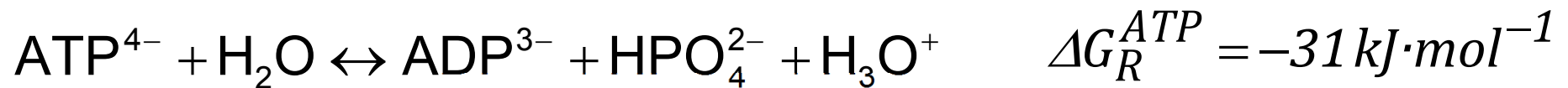
$$Z = 1$$

$$\Delta\phi = 0.0257 \cdot \ln \frac{1}{20}$$

$$\Delta\phi = -7.7 \cdot 10^{-2} \text{ V} = -77 \text{ mV}$$

5- Potencial de membrana

El caso anterior es un ejemplo de **transporte pasivo o difusión facilitada**, los conductos o canales facilitan el flujo de iones favor de gradiente. En el **transporte activo** (bombas de iones), 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



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

5- Potencial de membrana

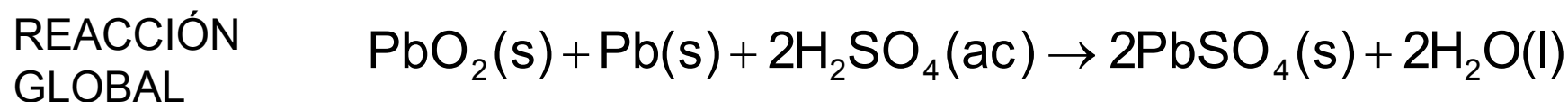
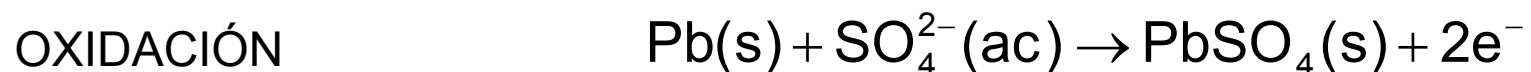
El **transporte de iones** a través de la membrana celular se produce mediante dos mecanismos:

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

→ **Bombas de iones**: Proteínas de membrana que emplean la hidrólisis del ATP para bombear iones a través de la membrana. La hidrólisis del ATP consiste en la transformación $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}$. Se trata de un **transporte activo**. Las células utilizan este mecanismo para bombear Na^+ hacia el fluido extracelular y K^+ hacia el fluido intracelular.

6- Ejemplos de Procesos Electroquímicos

Batería de Plomo



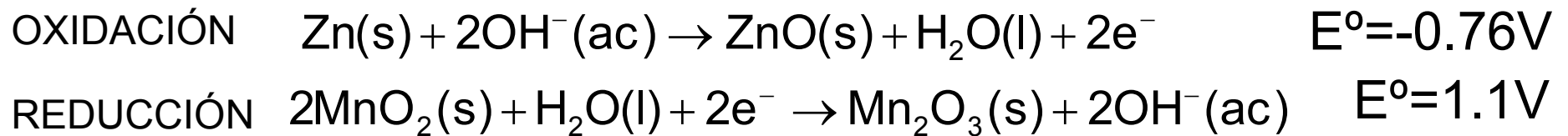
$$E^\circ = 2.04\text{V}$$



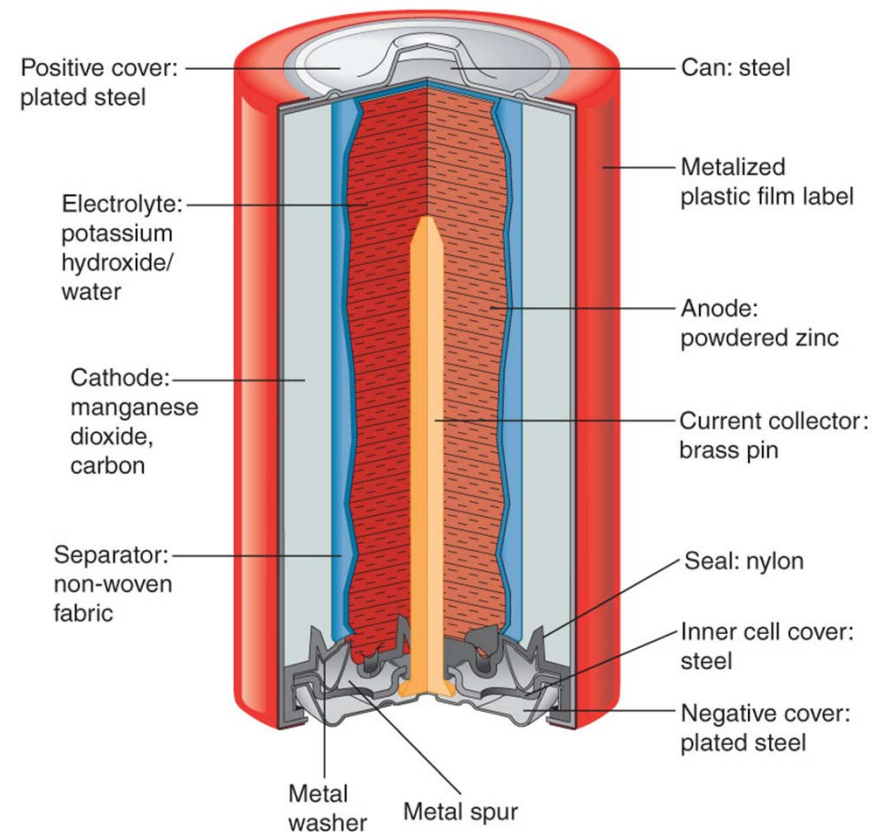
- Los electrodos constan de PbO_2 y PbSO_4 en polvo y un armazón de Pb, situados en un recinto con ácido sulfúrico concentrado
- Se requieren 6 celdas para tener un potencial de 12V
- El proceso es reversible (carga y descarga)

6- Ejemplos de Procesos Electroquímicos

Pila alcalina



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



6- Ejemplos de Procesos Electroquímicos

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 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

