

# *Unidad Temática 10*

## **Rocas Sedimentarias II**

### **Clase 4**

### **2<sup>da</sup> parte**



Facultad de Ciencias  
Naturales y Museo

Cátedra de Geoquímica

## TEMARIO

### Electroquímica

- Tipos de Electrodos:
  - Electrodos de primera especie
  - Electrodos de segunda especie
  - Electrodos de tercera especie
- Pilas:
  - Definición
  - Tipos de pilas y expresión de sus potenciales:
    - Pilas de concentración
    - Pilas de óxido reducción:
      - a) Pila de Daniell
      - b) Dependencia del pH

## Tipos de Electrodos

### 1- Electrodos de primera especie

Constituidos por un *metal sumergido en una solución de sus iones*.

Si la solución es de  $a = 1M$  estamos frente al *electrodo normal del elemento*: **Me/Me<sup>+n</sup>**.

Expresión de la ecuación de Nerst:



$$E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0} = E^0 - \frac{R}{nF} \times T \times \ln \frac{[\text{Me}^0]}{[\text{Me}^{+n}]} \quad \text{o lo que lo mismo:}$$

$$E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0} = E^0_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Me}^{+n}]$$

En general, un electrodo de 1<sup>ra</sup> especie tiene la siguiente forma:

$$E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0} = E^0_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}^0} + \frac{RT}{n} \log [\text{Me}^{+n}]$$

Representación del electrodo:  $\text{Me}^{+n}_{(a=xM)}/\text{Me}^0$

*En un electrodo de 1<sup>ra</sup> especie el potencial depende de la concentración de iones en solución.*

Ej.: electrodo de Cu ( $\text{Cu}^{+2}_{(a=xM)}/\text{Cu}^0$ ) o electrodo de Zn ( $\text{Zn}^{+n}_{(a=xM)}/\text{Zn}^0$ )

### 2- Electrodos de segunda especie

Estos electrodos están constituidos por un *metal, en contacto con una sal insoluble de dicho metal, y a su vez todo sumergido en una solución de concentración determinada de una sal o un ácido que tiene un anión que coincide con el de la sal insoluble*.

Ejemplos:

• Esquema del Electrodo de calomel:  $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}_{(\text{sat})}/\dots\dots\dots$

$$E^0_{\text{HgCl}_2/\text{Hg}^0} = 0,26\text{v} = E^0_{\text{Calomel}}$$

El electrodo de calomel se utiliza como electrodo normal dada su estabilidad y por ser más seguro de manejar que el de Hidrógeno que contiene gas  $\text{H}_2$ .

- Esquema del Electrodo de Ag:  $\text{Ag}^\circ/\text{AgCl}, \text{HCl}/\dots\dots$   
 $E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ} = 0,2223\text{V}$



Expresión de la ecuación de Nerst:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ} = E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ} - 0,060 \log [\text{Cl}^-]$$

El potencial de un electrodo de 2<sup>da</sup> especie, en general, tiene la siguiente forma:

$$E_{\text{red}} = E^\circ_{\text{red}} - \frac{0,060}{n} \log [\text{anión}]$$

*En un electrodo de 2<sup>da</sup> especie el potencial depende de la concentración la solución.*

### 3- Electrodos de tercera especie:

Están constituidos por un *alambre de Pt* (conductor de la electricidad) *sumergido en una solución que contiene una o varias especies iónicas en distintos estados de oxidación.*

Son importantes desde el punto de vista geológico.

Ejemplos:  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$

Esquema del Electrodo de 3<sup>ra</sup> especie:  $\text{Pt}/\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}/\dots\dots$



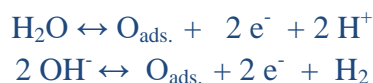
Expresión de la ecuación de Nerst:

$$E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = E^\circ_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} - \frac{0,060}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

$$E_{\text{red}} = E^\circ_{\text{red}} + \frac{0,060}{n} \log \frac{[\text{oxidado}]}{[\text{reducido}]}$$

*En un electrodo de 3<sup>ra</sup> especie el potencial depende de la relación de concentraciones de las especies oxidada y reducida.*

Se ha observado que *cantidades definidas de O atómico o de H son adsorbidas en estos electrodos formando así:*



La adsorción del O se produce por un fenómeno de oxidación, estableciéndose un potencial anódico.

Caso inverso en la adsorción del H.

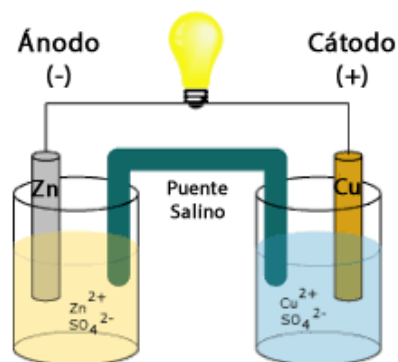
Un electrodo capaz de servir como indicador de potencial redox (3<sup>ra</sup> especie) deberá ser al mismo tiempo capaz de funcionar como electrodo de oxígeno o de hidrógeno en función de la concentración del anión.

## Pilas

Hasta el momento hemos descripto los 3 tipos de electrodos pero no se puede producir una reacción química completa empleando 1 solo de ellos (hemipilas). Como dijimos anteriormente, los procesos de oxidación y reducción son simultáneos por lo tanto *deben funcionar 2 electrodos al mismo tiempo.*

Para que haya *flujo de electricidad* debe haber 2 *hemirreacciones*, las que deben estar *físicamente separadas*.

Para *cerrar un circuito* se toman 2 *electrodos de la misma o distinta especie*, unidos por un **punte salino**, construido con un tubo de vidrio acodado que contiene 5% de agar-agar y 95% de KCl y tapones de algodón poroso en los extremos, y cuya función es *mantener electronegatividad* y (cerrar el circuito). Para el caso de la figura que está más abajo, deben *migrar 2 iones Cl<sup>-</sup> por cada ion Zn<sup>+2</sup> desde el puente salino de la disolución anódica* y, al mismo tiempo, *2 iones K<sup>+</sup> deben migrar hacia la disolución catódica* para reemplazar a cada ion Cu<sup>+2</sup> reducido. Ni el K<sup>+</sup> ni el Cl<sup>-</sup> se oxidan o reducen con preferencia al Zn<sup>0</sup> o al Cu<sup>+2</sup>.



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

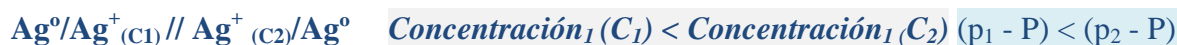
y

$$E^{\circ}_{\text{pila}} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}}$$

## Tipos de pilas y expresión de sus potenciales

### 1- Pilas de concentración:

Los dos electrodos son iguales pero difieren en su concentración



$$\left\{ \begin{array}{l} E_{\text{Ag } C_1} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - 0,060 \log C_1 \quad \text{ánodo} \\ E_{\text{Ag } C_2} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - 0,060 \log C_2 \quad \text{cátodo} \end{array} \right.$$

O sea:

$$\left. \begin{array}{l} E_{\text{cátodo}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - 0,060 \log [\text{Cl}^-]_2 \\ E_{\text{ánodo}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - 0,060 \log [\text{Cl}^-]_1 \end{array} \right\} C_2 > C_1$$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = \{ E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - 0,060 \log [\text{Cl}^-]_2 \} - \{ E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - 0,060 \log [\text{Cl}^-]_1 \}$$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0,060 \log [\text{Cl}^-]_1 - 0,060 \log [\text{Cl}^-]_2 = 0,060 \log [\text{Cl}^-]_1/[\text{Cl}^-]_2$$

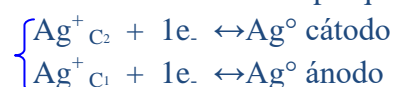
Como se expresó más arriba, *se establece el potencial de una pila restando al potencial de reducción del que se reduce, el potencial de reducción del que se oxida.*

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{Ag } C_2} - E_{\text{Ag } C_1} = \frac{0,060}{n} \log \frac{C_1}{C_2}$$

*Aclaración:* si se hubiera tratado de un electrodo de 1<sup>ra</sup> especie, por ejemplo



hubiera dado al revés porque el catión está en los reactivos en vez de en los productos:



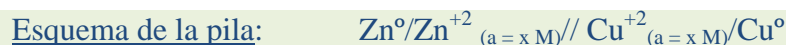
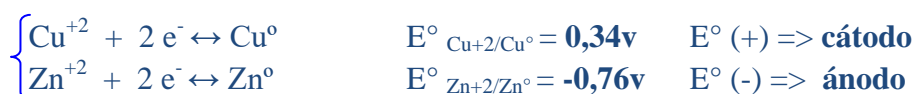
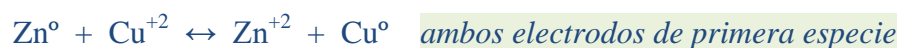
$$\left. \begin{aligned} E_{\text{cátodo}} &= E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - 0,060 \log 1/C_2 \\ E_{\text{ánodo}} &= E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - 0,060 \log 1/C_1 \end{aligned} \right\} C_2 > C_1$$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = \{E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - 0,060 \log 1/C_2\} - \{E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^{\circ}} - 0,060 \log 1/C_1\} = 0,060 \log 1/C_1 - 0,060 \log 1/C_2 \Rightarrow$$

$$E_{\text{pila}} = 0,060 \log C_2/C_1$$

## 2- Pilas de óxido reducción

### a) Ejemplo: Pila de Daniell



*Ecuación de Nerst para el ánodo:*

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^{\circ}} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^{\circ}} + \frac{0,060}{2} \log [\text{Zn}^{+2}]$$

*Ecuación de Nerst para el cátodo:*

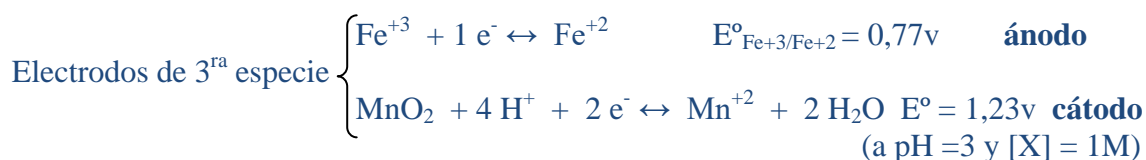
$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{\circ}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{\circ}} + \frac{0,060}{2} \log [\text{Cu}^{+2}]$$

*Ecuación de Nerst para la pila:*

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = (E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{\circ}} - E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^{\circ}}) + \frac{0,060}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Zn}^{+2}]}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}} = \mathbf{0,34 v - (-0,76v) = 1,10v}$$

### b) Ejemplo: dependencia del pH



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,060}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{+3}]^2}{[\text{Fe}^{+2}]^2}$$

$$E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0,060}{2} \log \frac{[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{H}^+]^4}$$

$$E_{\text{pila}} = E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,46\text{v} + \frac{0,060}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{Fe}^{+2}]^2}{[\text{Mn}^{+2}] [\text{Fe}^{+3}]^2}$$

$$E^a_{\text{pila}} = E^a_{\text{Mn}} - E^a_{\text{Fe}} = 1,23\text{v} - 0,77\text{v} = \mathbf{0,46\text{v}}$$

Si  $[\text{X}] = 1\text{M}$  y  $[\text{H}^+] = 10^{-3}$  (pH =3) siendo  $[\text{X}] = [\text{Fe}^{+3}] = [\text{Fe}^{+2}] = [\text{Mn}^{+2}] = 1\text{M} \Rightarrow$

$$\mathbf{Eh = 0,46\text{v} - 0,120 \text{ pH}}$$

Corresponde a la ecuación de una recta donde:

x= pH (variable independiente)

y = Eh (variable dependiente)

b = 0,46(ordendada l origen)

m = 0,12 (pendiente)

$$\text{a pH} = 3 \quad E_{\text{pila}} = 0,46\text{v} - 0,12 \times 3 = 0,10\text{v}$$

El **pequeño valor de  $E_{\text{pila}}$**  indica que la reacción tiene **poca tendencia a producirse**.

Hasta pH = 3 funciona porque pasado ese pH da  $> 0,46\text{v} \Rightarrow E (-)$ , el medio no le provee la cantidad de  $\text{H}^+$  suficientes para reaccionar con el  $\text{O}_2$  para dar  $\text{H}_2\text{O}$ .

-----\*