



IIQ2043

FISICOQUÍMICA

Departamento de Ingeniería Química y Bioprocessos

# CLASE 24

# ELECTROQUÍMICA

Loreto Valenzuela Roediger  
[lvalenzr@ing.puc.cl](mailto:lvalenzr@ing.puc.cl)

# Clase pasada

Isoterma de reacción

Efecto de la Presión

Efecto de la temperatura

$$\Delta_r G_m = RT \ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K)_P = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2}$$

# Esta clase

Incluiremos en las relaciones de equilibrio, la presencia de iones (Electroquímica)

# Definiciones

Se denomina electroquímica a la parte de la química que estudia la conversión entre energía eléctrica y energía química

E. Eléctrica  $\leftrightarrow$  E. Química

Celda galvánica: Se produce electricidad a partir de la energía liberada por una reacción química espontánea

Celda electrolítica: Se utiliza energía eléctrica para realizar una reacción química no espontánea

# Antes de empezar con electroquímica

Soluciones Ideales:  $\mu_A(l) = \mu_A^\theta(l) + RT \ln(x_A)$

Soluciones Reales:  $\mu_A(l) = \mu_A^\theta(l) + RT \ln(a_A)$

Coeficiente de actividad  $\gamma_A$  (función de x, P y T)

$$a_A = \gamma_A \cdot x_A$$

Actividad para un no-electrolito

$$a_A = \gamma_A \cdot x_A$$

# Recordando

Todas las desviaciones de la idealidad están implícitas en el coeficiente  $\gamma_A$ :

$$\begin{aligned}\mu_A(l) &= \mu_A^\theta(l) + RT \ln(a_A) \\ &= \mu_A^\theta(l) + RT \ln(x_A \cdot \gamma_A) \\ &= \mu_A^\theta(l) + RT \ln(x_A) + RT \ln(\gamma_A)\end{aligned}$$

$$\mu_A(l) = \mu_A^{id} + \boxed{RT \ln(\gamma_A)}$$



(desviación de la idealidad)

# Interacciones moleculares

Fuerzas de van der Waals

Fuerzas electrostáticas entre moléculas cargadas (iones)

Fuerzas de inducción (dipolos inducidos)

Fuerzas de dispersión entre moléculas no polares

Fuerzas específicas (enlaces de H)

# Coeficientes de actividad iónica medio

para  $M^+X^-$ , el coeficiente de actividad iónica MEDIO se define como:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{0,5} \quad a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

En general, para un electrolito  $M^pX^{-q}$ :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{\frac{1}{s}} \quad s = p + q$$

$$G_m = p\mu^+ + q\mu^- = sRT \ln \gamma_{\pm}$$

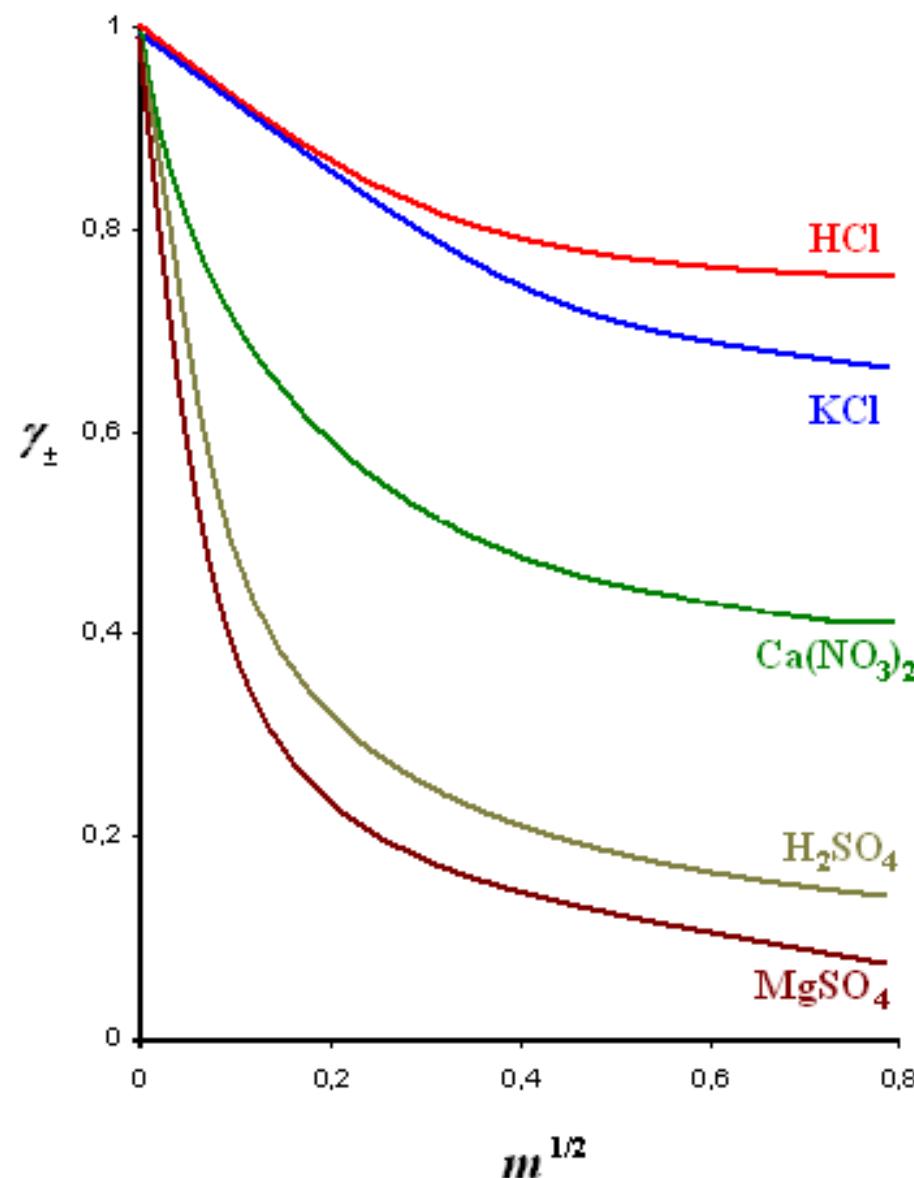
$$\mu_i = \mu_i^{\text{sin carga}} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad \text{con } i = \text{especie ionica}$$

**¿ Cómo determinamos  $\gamma_{\pm}$  ?**

# Coeficientes de actividad iónica media ( $\gamma_{\pm}$ ) para algunos electrólitos en función de m

| m   | 0,001 | 0,005 | 0,01  | 0,05  | 0,1   | 0,5   | 1,0   |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| HCl   | 0,966 | 0,928 | 0,904 | 0,830 | 0,796 | 0,758 | 0,809 |
| NaOH  | ----- | ----- | ----- | 0,82  | ----- | 0,69  | 0,68  |
| KOH   | ----- | 0,92  | 0,90  | 0,82  | 0,80  | 0,73  | 0,76  |
| KCl   | 0,965 | 0,927 | 0,901 | 0,815 | 0,769 | 0,651 | 0,606 |
| NaBr  | 0,966 | 0,934 | 0,914 | 0,844 | 0,800 | 0,695 | 0,686 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | 0,830 | 0,639 | 0,544 | 0,340 | 0,265 | 0,154 | 0,130 |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | 0,89  | 0,78  | 0,71  | 0,52  | 0,43  | ----- | ----- |
| Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | 0,88  | 0,77  | 0,71  | 0,54  | 0,48  | 0,38  | 0,35  |
| CuSO <sub>4</sub>                               | 0,74  | 0,53  | 0,41  | 0,21  | 0,16  | 0,068 | 0,047 |
| MgSO <sub>4</sub>                               | ----- | ----- | 0,40  | 0,22  | 0,18  | 0,088 | 0,064 |
| La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>               | ----- | ----- | 0,57  | 0,39  | 0,33  | ----- | ----- |
| Ln <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | ----- | ----- | 0,142 | 0,054 | 0,035 | ----- | ----- |

# Coeficientes de actividad iónica media ( $\gamma_{\pm}$ ) en función de $m^{1/2}$



# Algunas definiciones de electrostática

Fuerza electrostática:

$$F = \left( \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left( \frac{1}{r^2} \right)$$

Trabajo Eléctrico:

$$W_e = - \int_{\infty}^r F(r) dr = \left( \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left( \frac{1}{r} \right)$$

Potencial Eléctrico:

$$\phi = q_1 \cdot \phi(r)$$

$$\Delta G_{m,i} = RT \ln(\gamma_i) \rightarrow \boxed{\ln(\gamma_{\pm}) = \frac{W_e}{RT}}$$

$\Delta G$  se asocia con el trabajo eléctrico de cargar iones:  
 $(\Delta G)_{T,P} = W_{e,\max}$  (trabajo  $\neq$  expansión)

# Soluciones de Electrolitos

## Actividad de iones en solución

Existe interacción electrostática

Considerando MX ( $MX \rightarrow M^+ + X^-$ )

Potencial químico de un catión monovalente:  $\mu_+$

Potencial químico de un anión monovalente:  $\mu_-$

Potencial químico del soluto electrolito neutro:

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_+ + \mu_- = \mu_+^\theta + \mu_-^\theta + RT \ln(a_+) + RT \ln(a_-) \\ &= \mu_+^\theta + \mu_-^\theta + RT \ln(x_+) + RT \ln(x_-) + RT \ln(\gamma_+ \gamma_-)\end{aligned}$$

# Teoría de Debye – Hückel

Soluciones iónicas:  $E \sim 1/x$

Soluciones no electrolito:  $E \sim 1/x^6$

(x: distancia entre iones, E: energía de interacción de iones cargados)

En la vecindad de cada ión hay un predominio de iones con signo contrario

Si suponemos que la desviación de la idealidad se debe exclusivamente a estas interacciones de tipo electrostáticas:

$$\Delta G = G_{\text{ideal}} - G_{\text{cargado}}$$

# Teoría de Debye-Hückel: Supuestos

Se usa permisividad del seno del líquido

Se ignora tamaño de iones

Ecuación de Poisson (simetría esférica) + Ecuación de Boltzman, permiten linealización

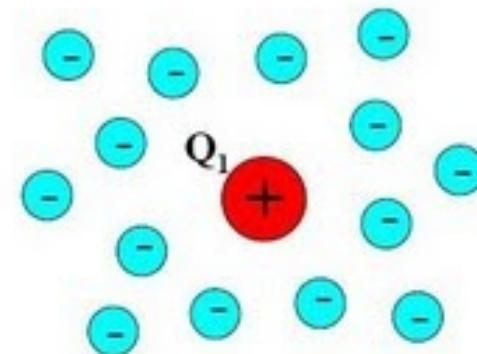
Desviación de idealidad por interacción electrostáticas

# La atmósfera iónica (efecto del solvente)

Los iones con cargas diferentes se atraen => los iones en solución se encuentran rodeados preferentemente de iones de carga contraria (contraiones) => su potencial químico se ve disminuido

Se define fuerza iónica como:

$$I = 0,5 \cdot \sum m_j Z_j^2$$



# Ley límite de Debye y Hückel

Se cumple cuando  $m \rightarrow 0$  (soluciones diluidas)

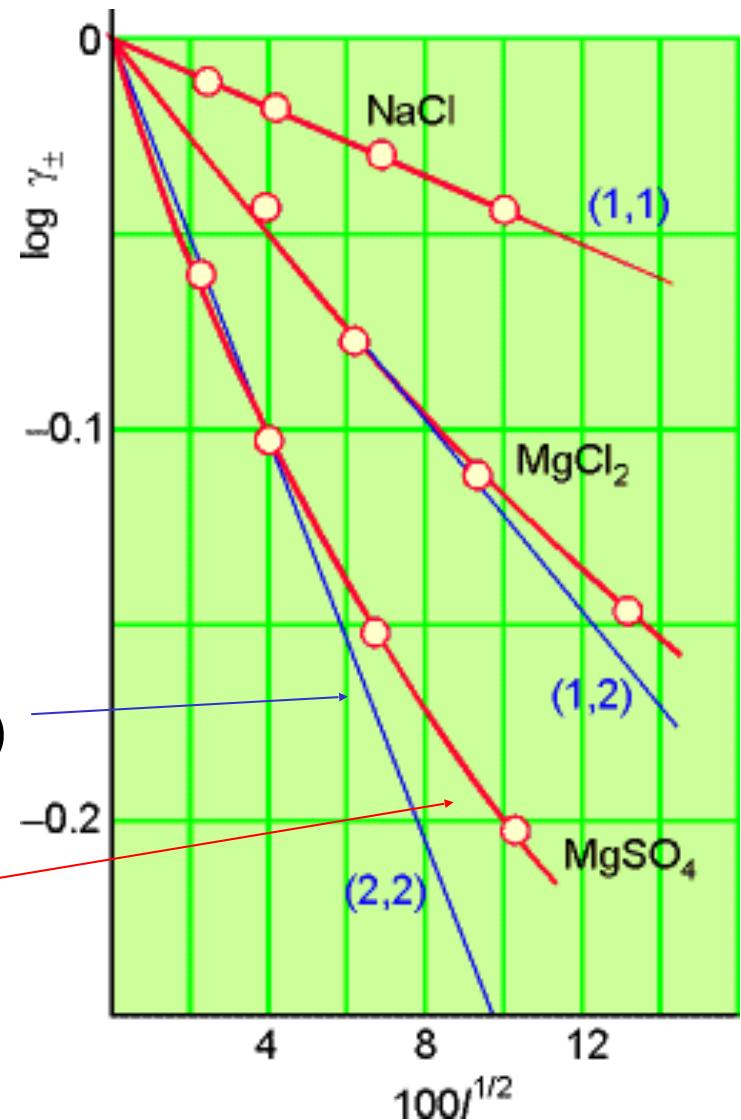
$$\log(\gamma \pm) = -A |z_+ + z_-| I^{0,5}$$

A: constante (efecto del solvente)

agua a 25°C, A = 0,509

Ley límite (teórico)

Experimental



# Ejercicio

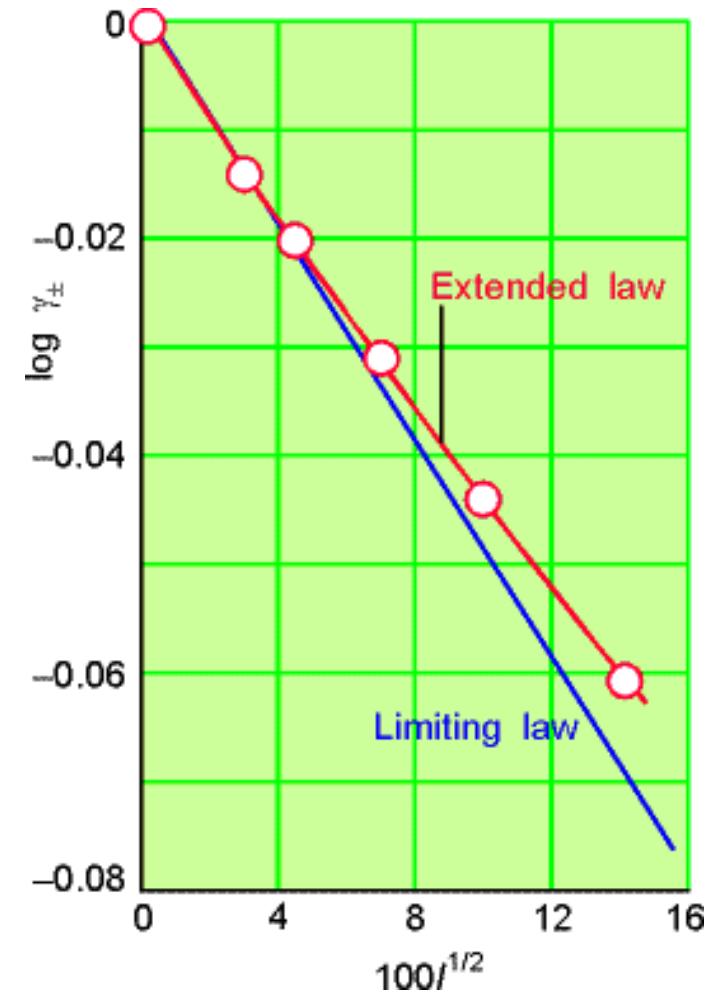
Utilizando la ley límite, calcula el valor de  $\gamma_{\pm}$  en una solución  $10^{-4}$  molal de  $\text{ZnSO}_4$  a  $25^{\circ}\text{C}$ . Considera  $A = 0,5$  (L/mol) a  $25^{\circ}\text{C}$ .

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-|I^{0,5}$$

$$I = 0,5 \cdot \sum m_j z_j^2$$

# Ley ampliada de Debye- Hückel

Toma en cuenta el tamaño de los iones, lo que provoca un aumento en el coeficiente de actividad proporcional a  $I$



$$\log(\gamma \pm) = -A |z_+ z_-| I^{0.5} + AA^* |z_+ z_-| I$$

Después de esta clase, debiéramos ser capaces de:

Definir y resolver problemas de termodinámica de equilibrio en componentes cargados

Calcular coeficientes de actividad iónica media a través de la ley de Debye-Hückel

Capítulo 7 libro de ejercicios

# Próxima clase: PILAS



<https://www.youtube.com/watch?v=KXWHqjQNj5Y>

# Otras páginas interesantes

Innovadora tecnología para el almacenamiento de energía: nano baterías de magnesio. <http://latamisrael.com/nano-baterias-de-magnesio-para-el-auto-electrico-del-futuro/> (entrega 1 Joaquin Diaz)

¿Adiós cuenta de luz? Tesla Motors crea batería para energía solar doméstica <http://www.eldefinido.cl/actualidad/mundo/4728/Adios-cuenta-de-luz-Tesla-crea-bateria-para-energia-solar-domestica/> (Entrega 1 Hermon Alfaro)

Una batería modificada convierte la energía del Sol en combustible líquido. [http://elpais.com/elpais/2015/02/09/ciencia/1423507696\\_423300.html](http://elpais.com/elpais/2015/02/09/ciencia/1423507696_423300.html) (Entrega 1 Macarena King)

Promesas de baterías de litio-azufre <http://hipertextual.com/2014/10/baterias-litio-azufre> (Entrega 1 Tomas Zepeda)