

Tecnología Emergentes en Energías Renovables (TEER)

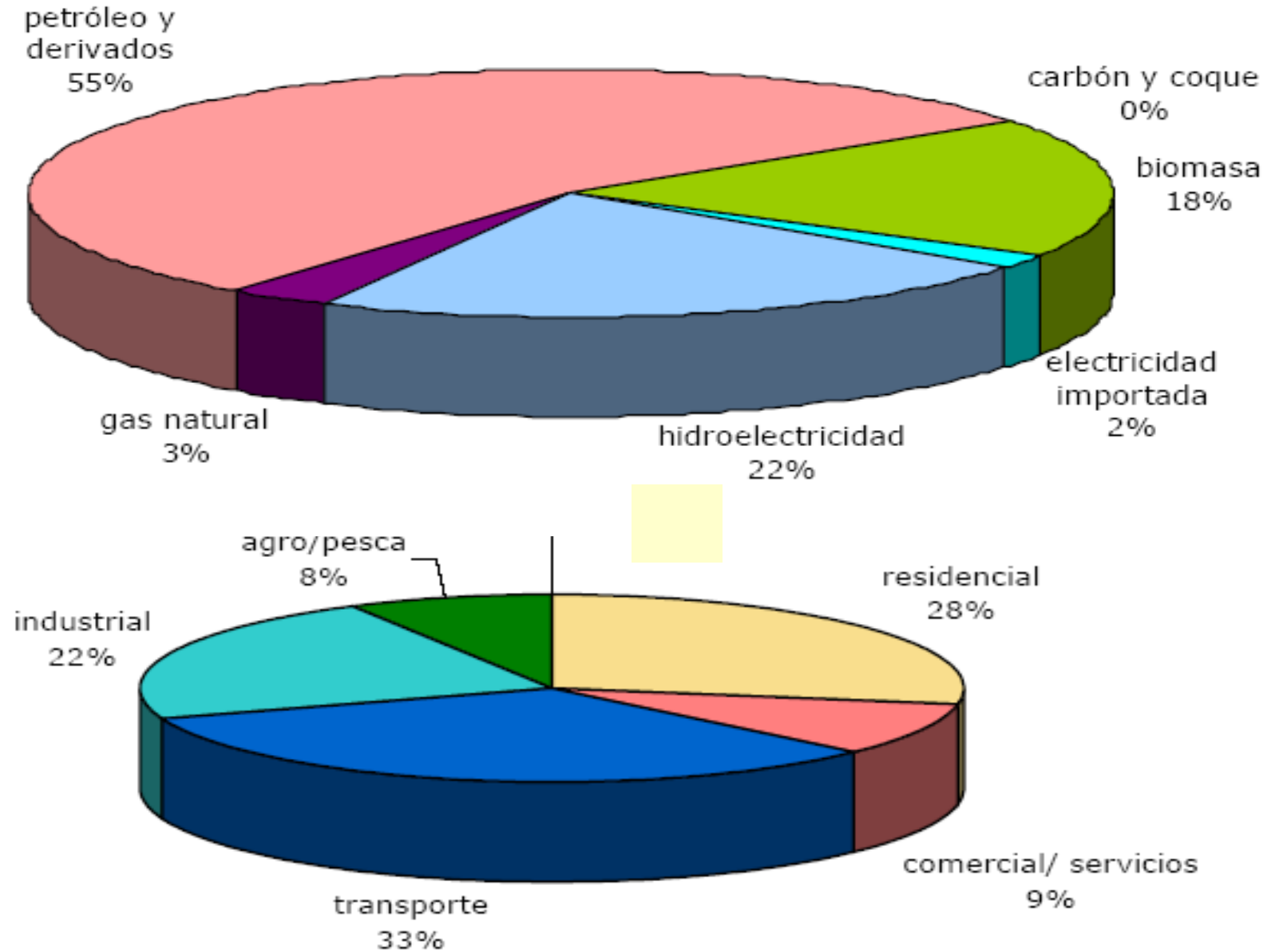
**Baterías de Ni-MH, litio y celdas de
combustible**

Facultad de Ingeniería

**Núcleo Interdisciplinario de Ingeniería
Electroquímica**

Universidad de la República

El escenario energético en Uruguay



1

DEPARTAMENTOS DE URUGUAY

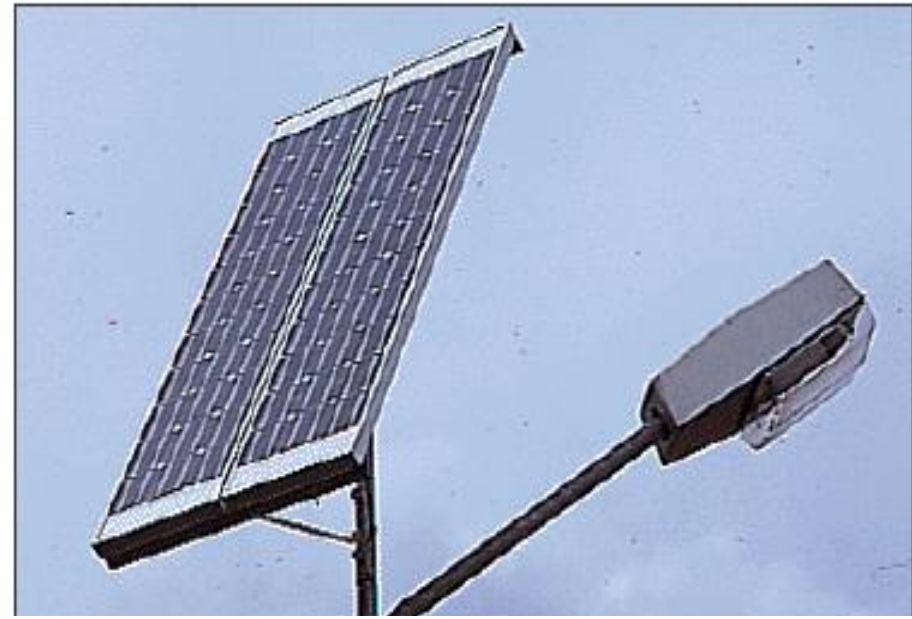
El escenario energético en Uruguay



1 *Energía Solar*

El Sol proporciona prácticamente toda la energía que utiliza la naturaleza. En una central solar, la luz del Sol incide sobre espejos orientables (**helióstatos**) y se refleja en convergencia hacia una **caldera**, en la que el agua se transforma en vapor. Este vapor mueve una **turbina** y, mediante un **generador**, se produce energía eléctrica que un **transformador** se encarga de hacer llegar a la red eléctrica.

El vapor, tras pasar por la turbina, se dirige al **condensador**, donde se convierte en agua líquida. Luego, una **bomba** impulsa el agua de nuevo hasta la caldera.

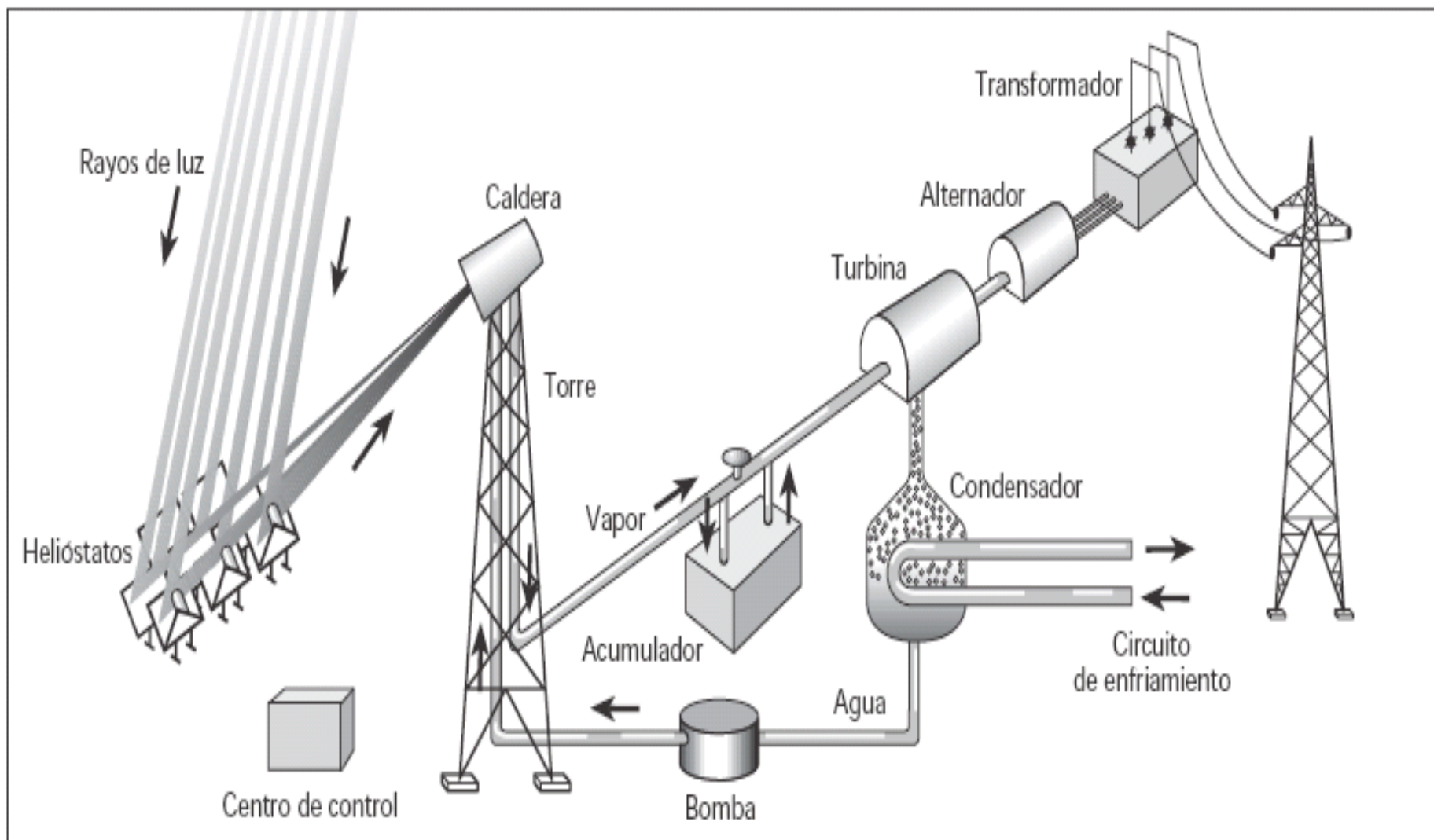


Panel fotovoltaico adosado a una farola. La energía solar es una energía limpia; no contamina.



1

Energía Solar



Esquema del funcionamiento de una central de energía solar.

1 *Energía Eólica*

La energía del viento también puede ser aprovechada para producir electricidad. Es una energía limpia, pero tiene un inconveniente importante: no hay demasiadas regiones en las que el viento sople con fuerza de manera continuada (**intermitencia**).

El principio de funcionamiento es parecido al de otras centrales eléctricas: el viento mueve unas turbinas (**aerogeneradores**) y un generador produce la corriente eléctrica.



Molinos eólicos en Gran Canaria.



1 *Energía Hidroeléctrica*

Maqueta de una central hidroeléctrica.

En el caso de las centrales hidroeléctricas, hay que construir un pantano y un salto de agua para que la misma, en su caída, mueva unas turbinas y un generador produzca la energía eléctrica deseada.

La construcción de centrales hidroeléctricas a menudo ha tenido un fuerte impacto en el ecosistema, ya que en ocasiones pueblos enteros pueden quedar sumergidos bajo las aguas de un pantano con abandono de hogares cercanos.



1 *Energía de las mareas*

El nivel del agua del mar asciende y desciende periódicamente debido a la atracción que la Luna y el Sol sobre el océano. Este movimiento de las aguas puede ser aprovechado para producir energía útil en aquellas zonas en las que sea considerable la variación en el nivel entre la pleamar y la bajamar.



Central maremotriz de Rance, en Saint-Malo, Francia.

1 *Energía de biomasa*

Los restos de seres vivos también pueden constituir una fuente de energía útil. Los excrementos del ganado, los desechos de cultivos, etc. pueden aprovecharse como abono y como productor de biocombustibles. Además, pueden ser quemados y producir gases, como metano, que se pueden emplear como combustible.



Panicum virgatum, una planta resistente empleada para producir biocombustibles. La gran variedad de fuentes de biomasa para la conversión en productos energéticos hace que también sean diversas las soluciones tecnológicas aplicables. El material lignocelulósico (residuo maderero y paja), soja, maíz, etc. es una de las principales fuentes potenciales para la producción de biodiesel a medio plazo.

1 *Energía geotérmica*

La energía geotérmica, que se obtiene mediante yacimientos de agua caliente a altas temperaturas, se usa para la generación de electricidad y calor. La energía geotérmica de baja temperatura se usa en la calefacción directa de viviendas, plantas industriales e invernaderos o puede usarse en bombas de calor reduciendo la demanda de energía.

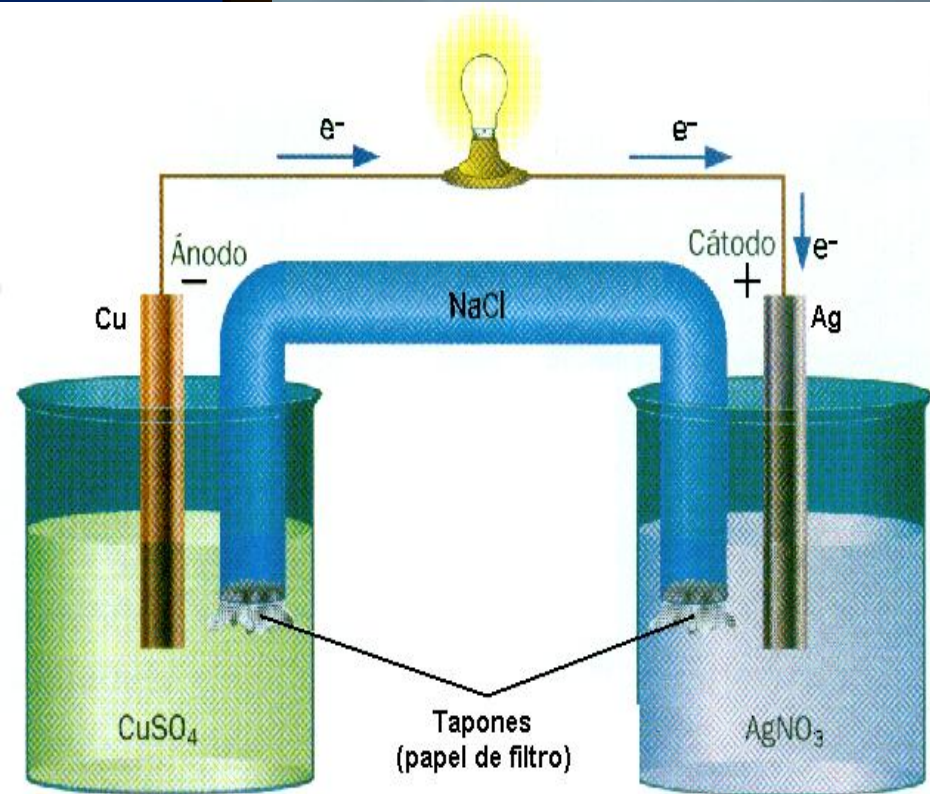
El agua subterránea de temperaturas medias se utiliza para la producción de electricidad.



1 *Energía electroquímica*

Una **pila eléctrica** es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas. Sus elementos constituyentes deben renovarse, puesto que sus características resultan alteradas durante el mismo. Se trata de un generador primario. Esta energía resulta accesible mediante dos terminales que tiene la pila, llamados polos, electrodos o bornes. Uno de ellos es el polo negativo (reacción de oxidación) y el otro es el polo positivo (reducción).

La estructura fundamental de una pila consiste en dos electrodos, metálicos en muchos casos, introducidos en una disolución conductora de la electricidad o electrolito.



1

Pilas y baterías (arreglo de pilas)

La pila es un generador portátil de energía eléctrica (energía distribuida) obtenida mediante la transformación de energía química de los compuestos constituyentes en electricidad de corriente continua.

Existen muchos tipos de pilas que se pueden clasificar inicialmente en dos grandes grupos:

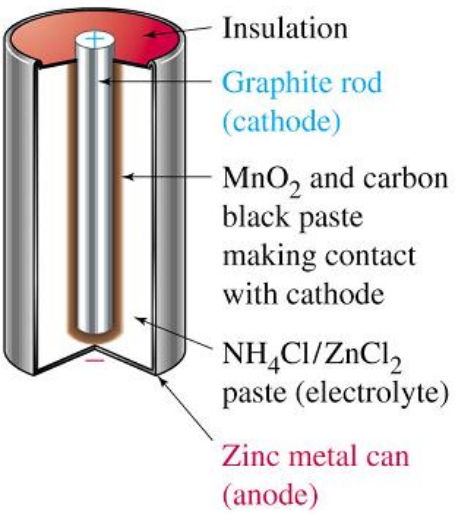
Primarias o pilas que una vez agotadas no es posible recuperar el estado de carga.

Secundarias o recargables, en las que la transformación de la energía química en eléctrica es reversible, por lo que se pueden recargar. Por tanto la cantidad de residuos generados es mucho menor.

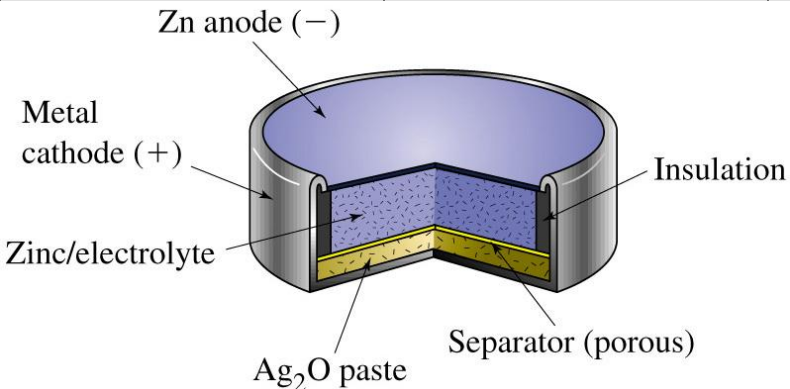
Su categoría se señala con letras que normalmente vienen impresas en las pilas. Las pilas y baterías como residuos son producidos normalmente en los hogares, comercios, talleres, industrias y prácticamente en cualquier sector de actividad de nuestra sociedad. La mayoría de las pilas y baterías contienen sustancias que hacen que, una vez estos productos llegan al final de su vida útil, se conviertan en residuos peligrosos, entre ellos se encuentran mercurio, plomo y cadmio.

1

Clasificación de las pilas según sus aplicaciones.



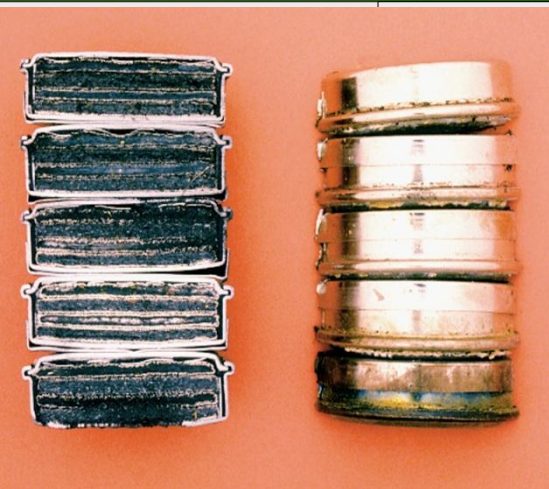
Tipo de pila		Uso	Comentario
Comunes		General	Gran mayoría en el mercado
Zinc carbón		General	
Alcalina de manganeso		General	
Primarias	Óxido de mercurio	Aparatos auditivos y equipos fotográficos.	
	Óxido de plata	Calculadoras, relojes electrónicos y cámaras fotográficas .	
	Cinc-aire	Aparatos auditivo.	Se desarrolló para sustituir a la pila de óxido mercúrico utilizada en los audífonos.
Botón	Litio	Relojes y equipos fotográficos, sistemas de soporte de memoria, aplicaciones industriales y militares.	



Tipo de pila

Uso

Comentario



Níquel-Cadmio

Herramientas electro-
portátiles, cámaras de
video, teléfonos celulares,
dispositivos de seguridad,
iluminación de
emergencia, equipos
médicos. También en
satélites que están en la
órbita de la Tierra.

Más común y más
usadas: Cerca del 80 %
de las baterías
recargables son de níquel
cadmio (Ni-Cd). Pueden
recargarse cientos de
veces, lenta o muy
rápidamente.

litio-ion

productos de alta
tecnología: terminales
para computadoras laptop
y teléfonos celulares,
donde lo importante es el
tamaño pequeño, alta
capacidad de energía con
baja tasa de descarga.

Es la tecnología más
nueva que ha incorporado
la industria de pilas. El
proceso de recarga es
considerablemente más
complicado que el de las
Ni-Cd o Ni-MH, y requiere
un sistema de recarga
mucho más caro.

**Secundarias
(recargables)**

níquel-hidruro metálico

productos donde son
importantes una
capacidad de energía alta
o un tamaño físico
pequeño. (computadoras
laptop, celulares y
videocámaras).

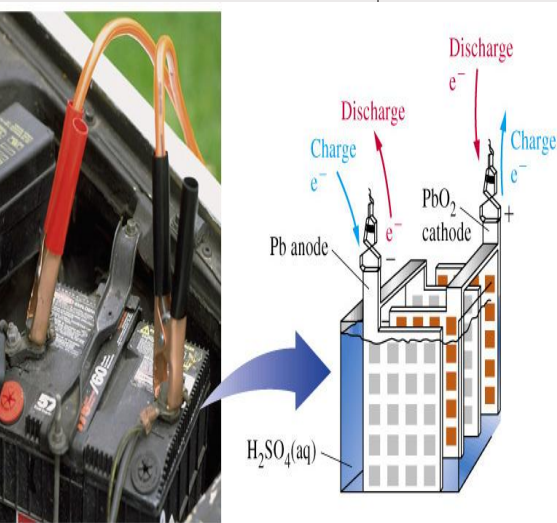


Plomo ácido selladas

Electro-portátiles,
juguetes, luces de
emergencia, suministro de
energía continuo para
telecomunicaciones y
sistemas de alarmas,
sistemas solares, etc.

Alcalinas recargables

Sólo compiten con las
NiCd en aplicaciones de
bajo consumo (laptops y
notebooks, celulares)



2

ELECTROQUÍMICA: LA CIENCIA DE LAS INTERFASES ELECTRIFICADAS

INTRODUCCIÓN

El origen de esta Ciencia se remonta a las civilizaciones de Medio Oriente. El apogeo de los grandes imperios se debió en buena medida a importantes avances en Ciencia y Tecnología (sobre todo Astronomía, Geometría y Química).

Galvani encontró un hecho experimental, estimulando con metales los nervios de las ranas sin fuente de electricidad electrostática para producir movimientos musculares; llamó a esto “electricidad animal”, vinculada con los fenómenos bioelectroquímicos que gobiernan el funcionamiento del cuerpo humano.

INTRODUCCIÓN



Catorce años después, en una carta fechada el 20 de marzo de 1800 y dirigida al presidente de la Royal Society of London, el físico italiano Alessandro Volta anuncia a la comunidad científica internacional la invención de su “pila eléctrica”, un dispositivo que podría revolucionar los conceptos de “fuentes de energía”.

Ese evento es tomado como el renacimiento de una nueva disciplina: la Electroquímica.

DEFINICIÓN



A partir de 1949 en que realiza su primer Congreso el *Comité International de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique* (renombrado en 1971 como *International Society of Electrochemistry*) se plantearon diversas problemáticas, entre ellas la propia definición de esta ciencia y de sus campos de aplicación.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada ha definido en el año 1974 a la Electroquímica como la ciencia interdisciplinaria que estudia los procesos que definen a las *interfases electrificadas*.

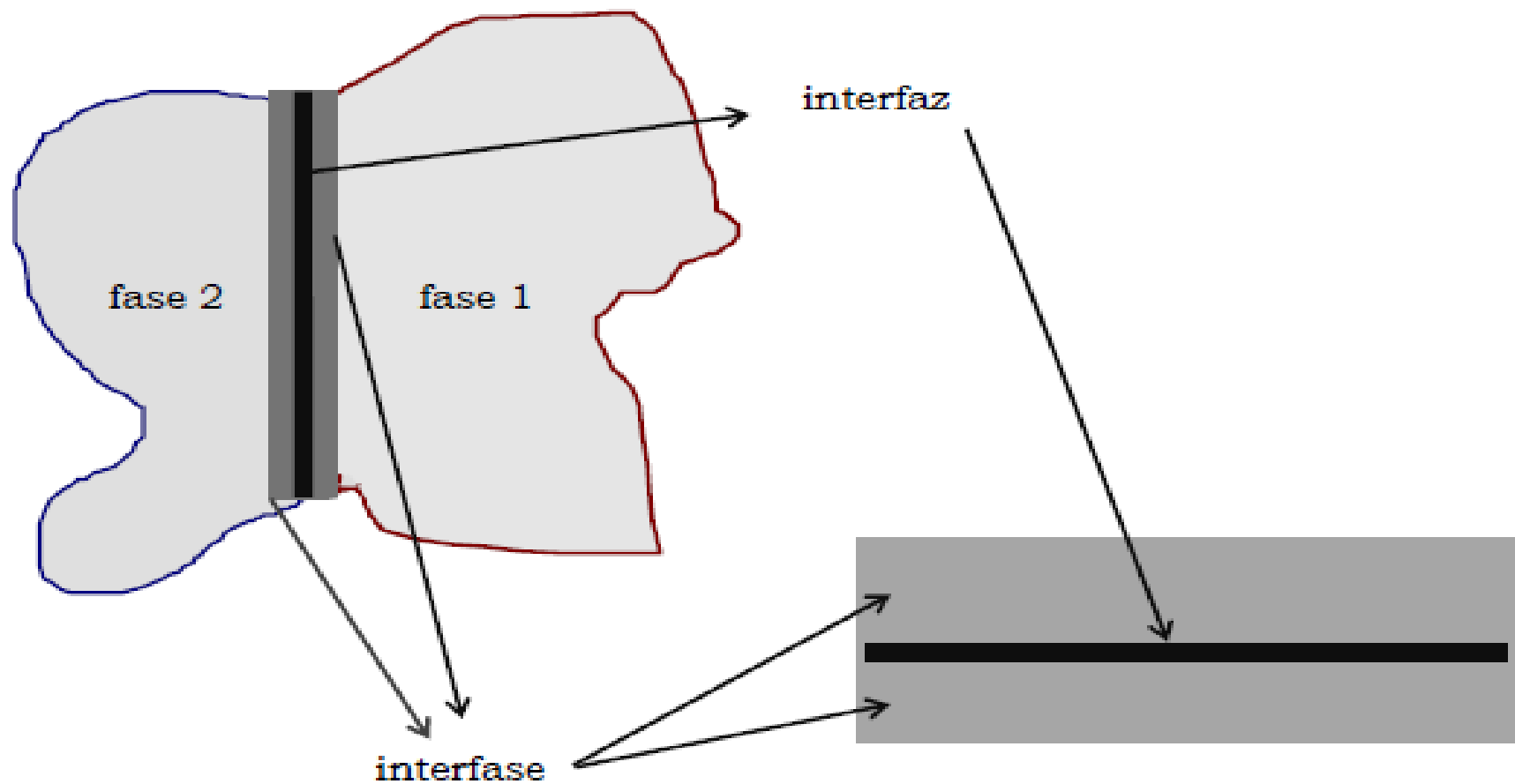
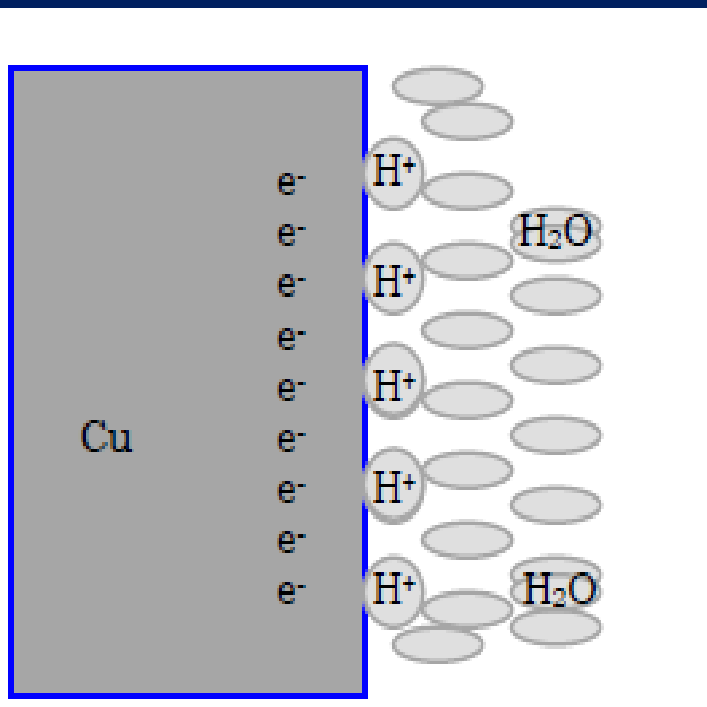


Figura 1. El esquema de la izquierda muestra la representación vertical de la formación física de una interfaz y de una interfase a partir de dos medios, fase 1 y fase 2. El esquema de la derecha lo muestra longitudinalmente sin las fases correspondientes.

2

ELECTROQUÍMICA: LA CIENCIA DE LAS INTERFASES ELECTRIFICADAS



Se plantea una interfase Pt/ H_2SO_4 :



interfase electrificada

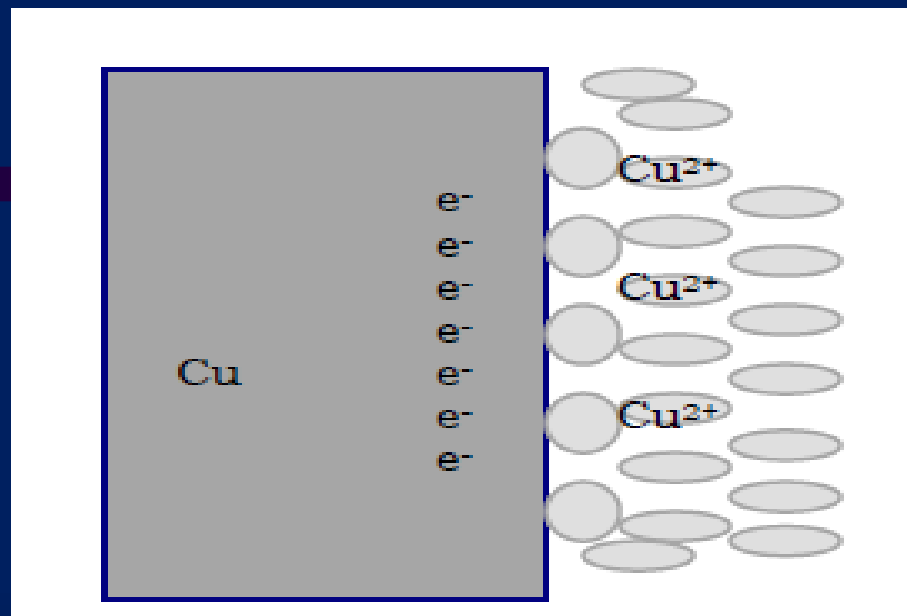
Se plantea una interfase Cu/ Cu^{2+} :



electrodo

2

ELECTROQUÍMICA: LA CIENCIA DE LAS INTERFASES ELECTRIFICADAS



La interfase Cu/Cu²⁺ queda definida por dos reacciones espontáneas; la oxidación de cobre metálico a iones cúprico y por otro lado la reducción de los iones cúprico disueltos para dar cobre metálico.

La separación de cargas originada define una diferencia de potencial, cuyo valor queda establecido por la naturaleza y concentración de las especies disueltas. Cuando estas reacciones electroquímicas son espontáneas la interfase adquiere la categoría de un **electrodo**.

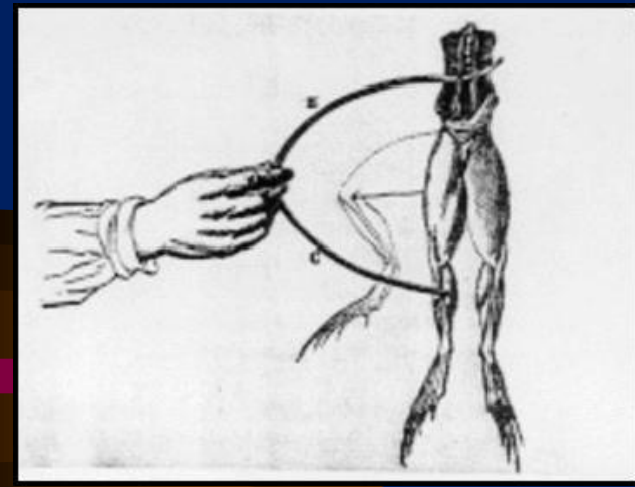
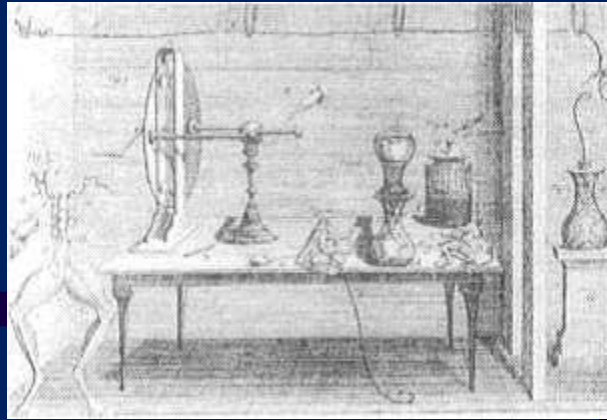
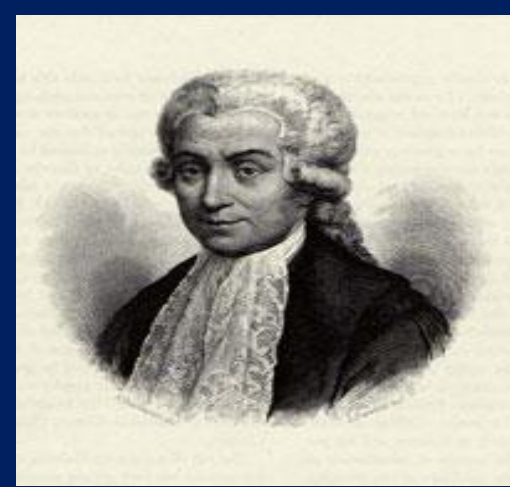
Sistemas Electroquímicos

Reacciones electroquímicas para producir electricidad

Reacciones electroquímicas en cortocircuito (corrosión)

Suministro de electricidad para producir reacciones electroquímicas





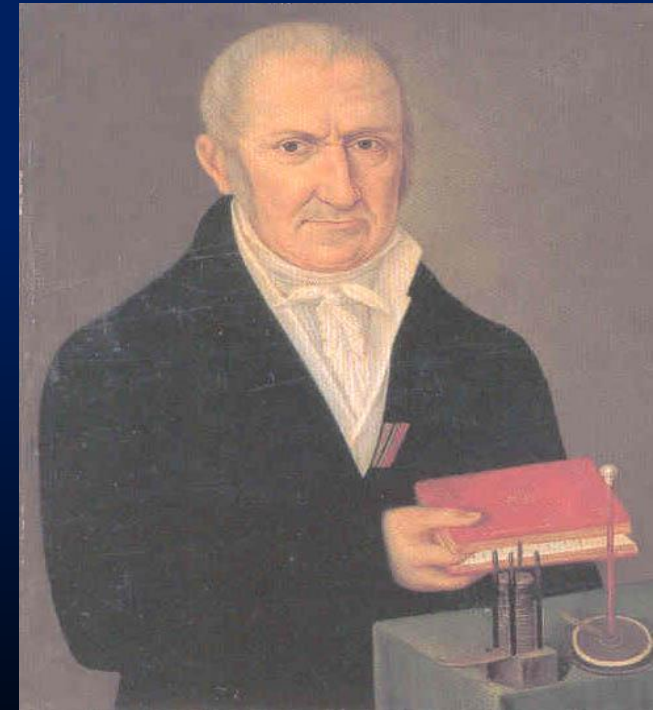
Luigi Galvani (1737-1798)

El trabajo que más fama tuvo en la Europa occidental está relacionado con la corriente eléctrica.

Galvani había comprobado previamente que un anca de rana podía experimentar contracciones cuando se colgaba de un hilo de latón con un contrapeso de acero.

A partir de los experimentos de Galvani, se comprobó que el efecto era debido a la presencia de los dos metales y que poniendo en contacto esos dos metales, u otros, se podía obtener una corriente eléctrica.

Volta fue un físico italiano que se interesó e investigó uno de los fenómenos más famosos en su época: la electricidad. En 1779 se le asignó la cátedra de la Universidad de Pavía donde prosiguió sus trabajos sobre la electricidad. Inventó el condensador y fue elegido integrante de la Royal Society de Londres. Su mayor desarrollo fue la preparación de la primera pila de plata/cinc



Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta
(1745-1827)

2 REACCIONES ELECTROQUIMICAS.

Reacción química de oxidación-reducción: Aquélla en la que ocurre una transferencia de electrones desde un sistema al otro.



Esta reacción se forma por dos semirreacciones electroquímicas:

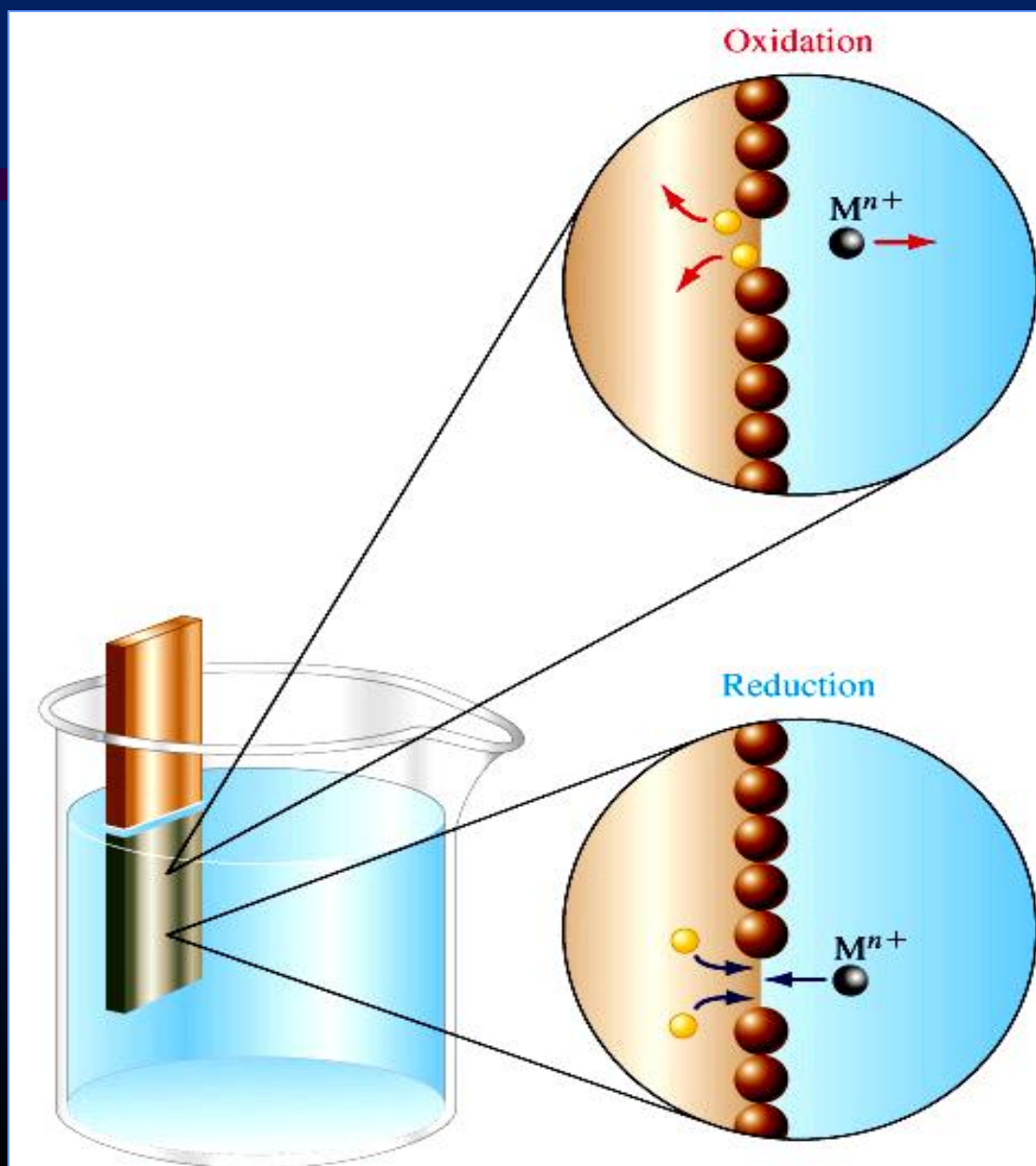
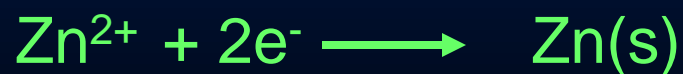


Intervienen dos pares conjugados $\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} \\ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \end{array} \right.$

2

REACCIONES ELECTROQUIMICAS.

En circuito abierto
(situación de reposo)
ocurre la siguiente
situación en el mismo
electrodo y
simultáneamente:



2

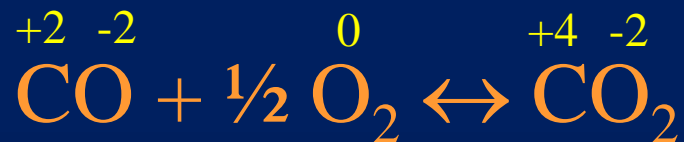
REACCIONES ELECTROQUIMICAS.



¿Cómo poner de manifiesto la transferencia electrónica?

Mediante los números de oxidación

A cada elemento se le asigna un estado de oxidación:



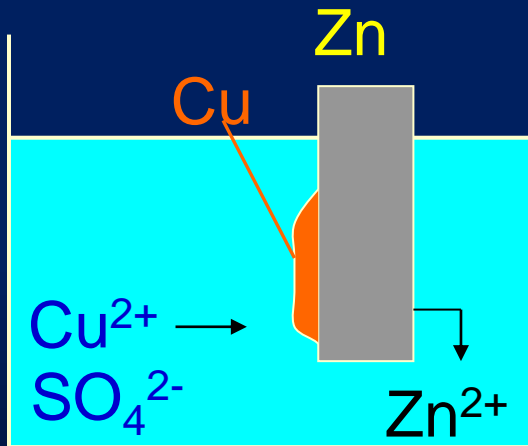
Una reacción será redox si hay cambios en dichos estados en la misma fase sólida o líquida.

Ventajas {
.....Proporciona un mecanismo para reconocer reacciones electroquímicas o redox
.....Ayuda a ajustar reacciones electroquímicas o redox

2

PILAS GALVÁNICAS.

Sistemas electroquímicos: Aquéllos en los que ocurren reacciones de transferencia de electrones.



Reacción por contacto directo.
Así no es un dispositivo útil para generar corriente eléctrica.

Pila electroquímica: Dispositivo en el que se produce una corriente eléctrica (flujo de e^- a través de un circuito) gracias a una reacción espontánea (**pila galvánica**).

2 PILAS GALVÁNICAS.

Funcionamiento de las celdas galvánicas

- Cualquier reacción electroquímica espontánea puede servir como fuente de energía en una celda galvánica. Los e^- producidos en el electrodo donde ocurre la oxidación, se transfieren al electrodo donde ocurre la reducción por cables y se consumen.
- El flujo de e^- produce un potencial eléctrico, que podemos medir en un circuito externo. El potencial depende de la naturaleza de las semirreacciones y la concentración de las especies implicadas.

2

PILAS GALVÁNICAS.

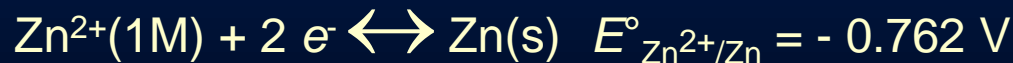
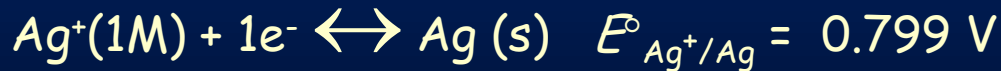
El diagrama de la celda como simplicidad de la escritura de una pila:

- La reacción de electrorreducción se escribe a la derecha y será el electrodo positivo.
- La reacción de electrooxidación se escribe a la izquierda y será el electrodo negativo.
- La unión entre la fases se representa por una barra inclinada a la derecha /.
- La unión entre las dos medias celdas, que se hace mediante el uso de un puente salino se representa por // cuando el mismo se encuentra minimizado, sino por una barra punteada solamente.
- Cuando se tienen especies disueltas y solubles se separan solo por comas ,.

2 PILAS GALVÁNICAS.

Cálculo de potenciales: $\text{Cu}^{2+}(1\text{M}) + 2 e^- \leftrightarrow \text{Cu}(s)$ $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = ?$

Los potenciales estándar de las semireacciones se obtienen a partir de una lista de potenciales que fueron medidos previamente. Por convención se escriben como reducción para poder comparar el comportamiento de cada semi-reacción en un sentido único de reacción. Los potenciales que aparecen en las tablas son los potenciales estándar para la semi-reacción de reducción en ese estado normal o tipo o estandar (E°_{red}):



Para obtener el potencial estándar de una semi-reacción de oxidación, sólo es necesario cambiar el signo del potencial de la tabla.

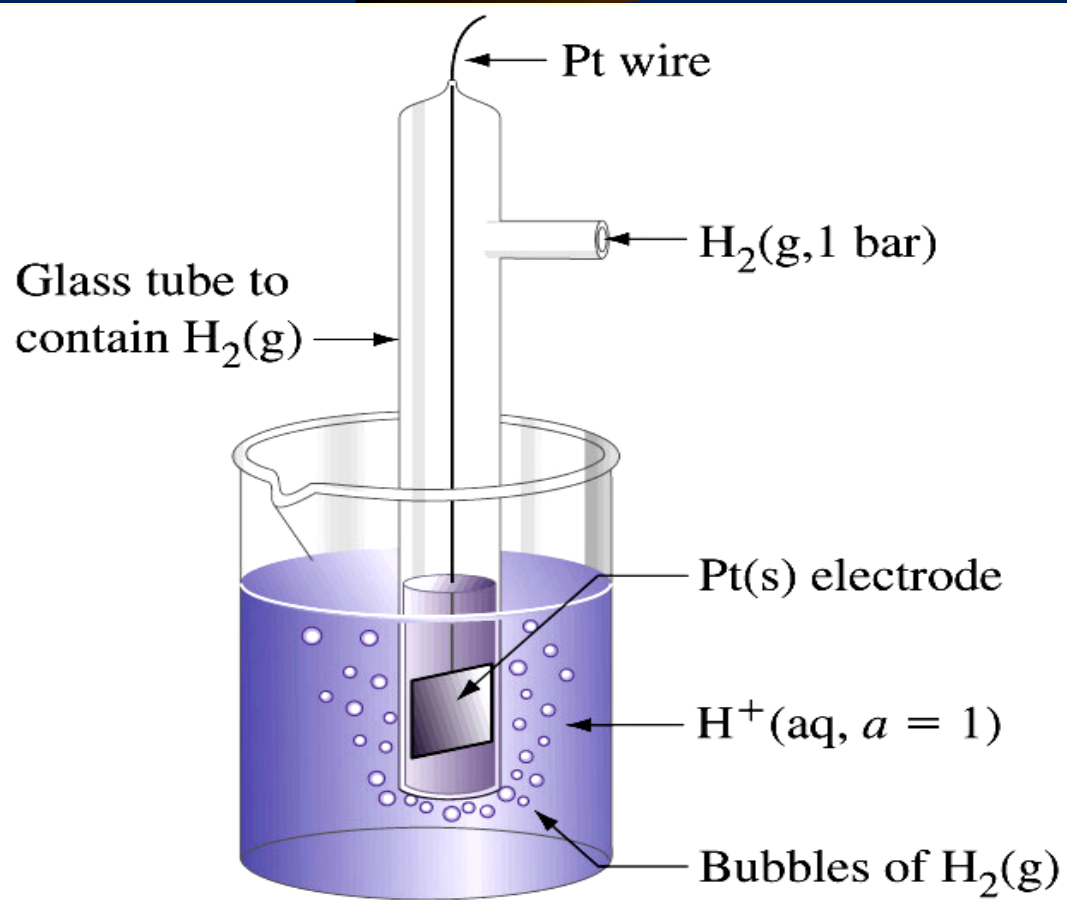
2

El electrodo estándar de hidrógeno

Los potenciales estándar se comparan todos por convención con el electrodo de hidrógeno/hidrogenión en el estado estandar



Por simplicidad se puede escribir un diagrama de semi-celda para evitar dibujos



Potenciales estándar de reducción a 25°C

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

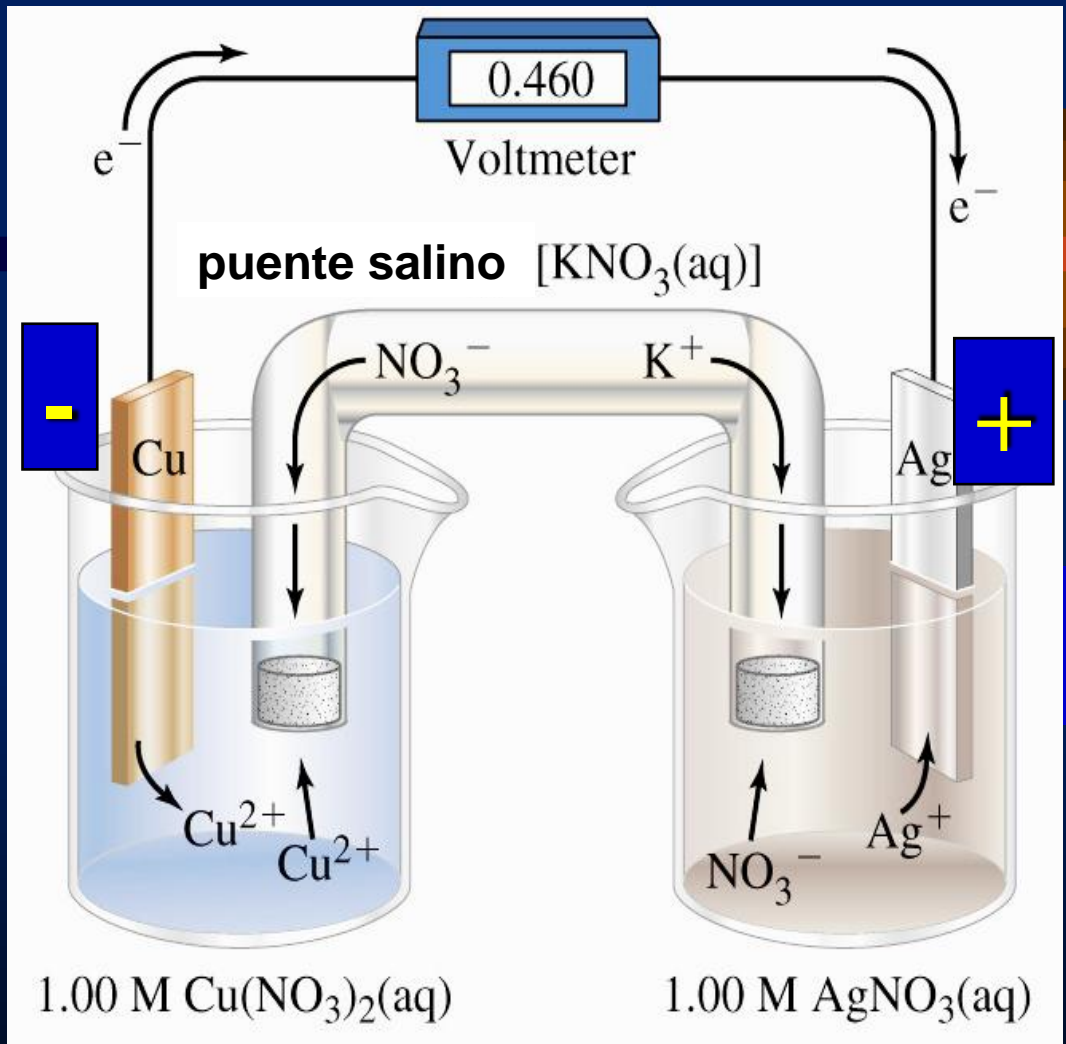
Reduction Half-Reaction	E°, V
Acidic solution	
$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	+2.866
$O_3(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2.075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-}(aq)$	+2.01
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	+1.763
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	+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

Potenciales estándar de reducción a 25°C

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

Reduction Half-Reaction	E°, V
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.125
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.137
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.440
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.763
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.676
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.356
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.713
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.84
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.924
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.040
Basic solution	
$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+1.246
$\text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.890
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.401
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0.828

2 PILAS GALVÁNICAS.



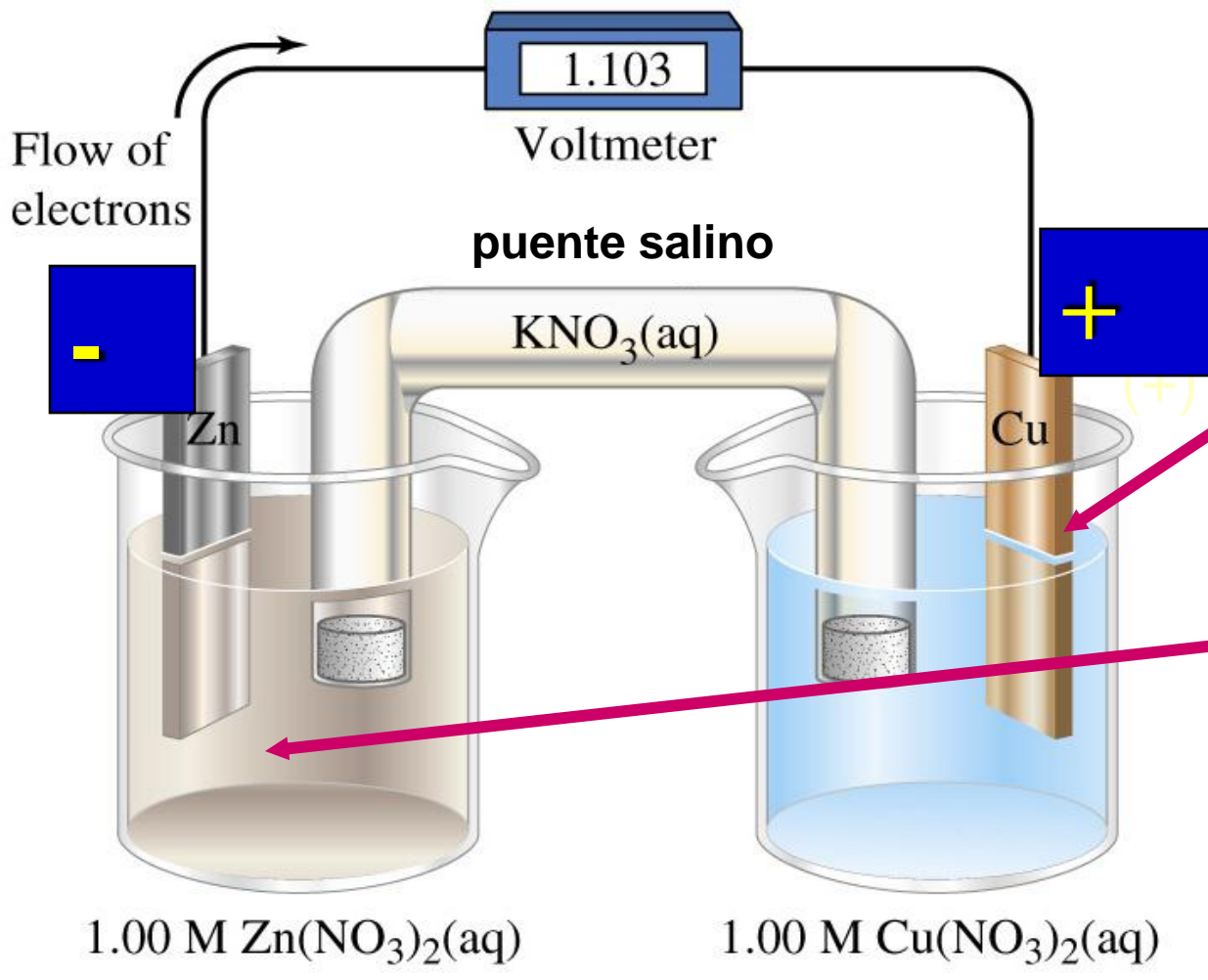
$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
electrooxidación

$\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$
electrorreducción

reacción química total $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$

Diagrama de celda $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{++}(\text{ac})||\text{Ag}^+(\text{ac})|\text{Ag(s)}$

Pila Daniell



Los iones Cu^{2+} se reducen a átomos de Cu.

Los átomos de Zn se oxidan a iones Zn^{2+}



John Frederic Daniell
(1790-1845)

$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
electrooxidación

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$
electrorreducción

reacción química total $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \leftrightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

Diagrama de celda

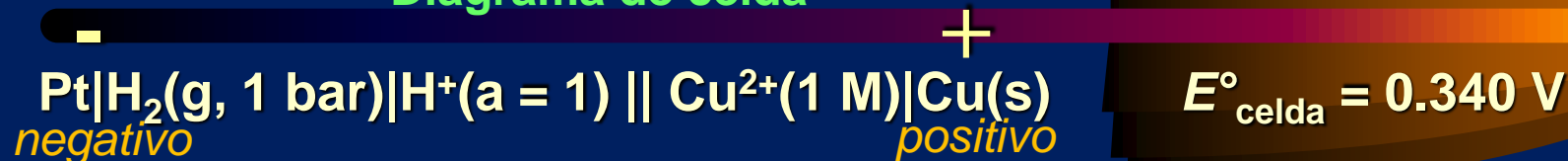
$\text{Zn (s)} \mid \text{Zn}^{2+} (1 \text{ M}) \parallel \text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) \mid \text{Cu (s)}$

3

POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN PILAS

Conocido el potencial de la celda es posible calcular el potencial estándar deseado usando la comparación con el electrodo de hidrógeno:

Diagrama de celda

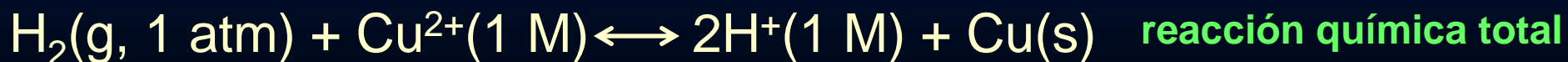


$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{reducción}} - E^\circ_{\text{oxidación}}$$

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$0.340 \text{ V} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - 0 \text{ V}$$

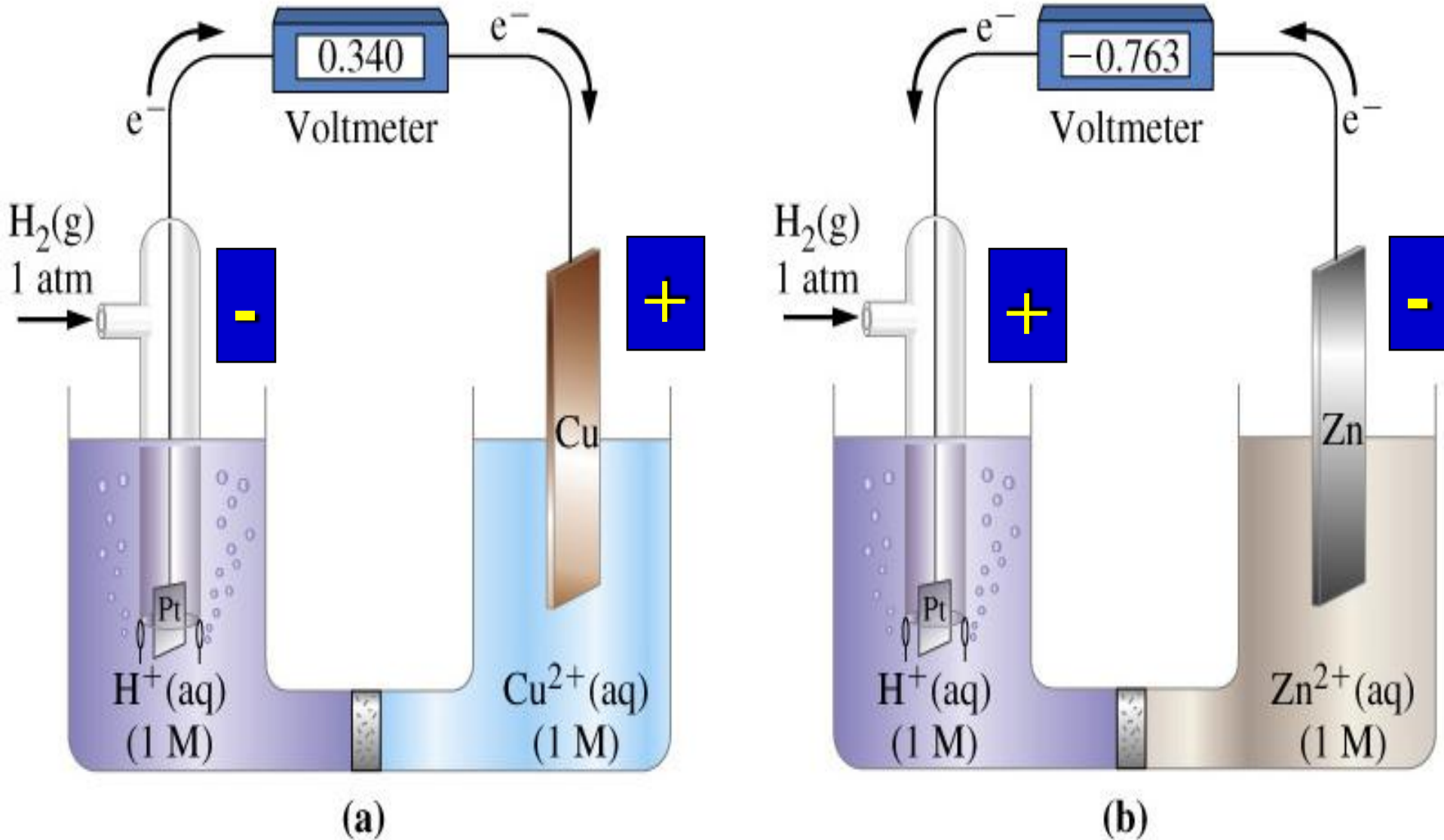
$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.340 \text{ V}$$



$$E^\circ_{\text{celda}} = 0.340 \text{ V}$$

3

Medida directa del potencial estándar de una semi-reacción se realiza utilizando siempre un electrodo de hidrógeno como comparación:



3

POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN PILAS

Potencial oxidante y reductor

- ♣ Las especies que se reducen son los *agentes oxidantes* (están en la columna de arriba en la tabla de los potenciales estandar o normales E°_{red})
- ♠ Un *agente oxidante "fuerte"* es el que tiene una atracción fuerte por los electrones, y puede oxidar fácilmente a otras especies.
- ♥ Cuanto más positivo sea el valor de E°_{red} , más fuerte es el agente oxidante, es decir se encuentra a mayor potencial. En la tabla, la fuerza oxidante aumenta a medida que descendemos en la columna de la izquierda (El Flúor y el ozono son oxidantes fuertes).
- ♥ Todos poseen potenciales de reducción positivos indicando que la reacción es muy favorable, todo se encuentran por encima del hidrógeno.

3

POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO EN PILAS

Potencial oxidante y reductor

- ◆ Cuanto más negativo sea el valor de E°_{red} más fuerte es el agente reductor. En la tabla, la fuerza de los agentes reductores aumenta a medida que descendemos en la columna (el ión Li^+ es el agente reductor más fuerte y todos ellos tienen signo negativo).
- ◆ Todas estas especies que son buenos agentes reductores poseen valores de potenciales de reducción negativos y por debajo del sistema del hidrógeno. Eso indica que la reacción favorable es la contraria, esto es la oxidación.

Espontaneidad de la celda y su reacción asociada

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{reduc}} - E^{\circ}_{\text{oxid}}$$

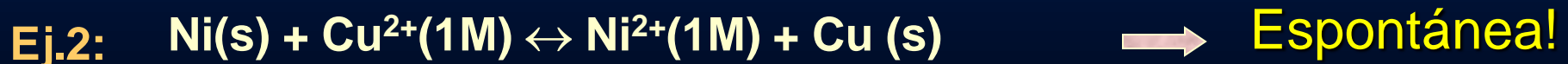
Cálculo de E°_{celda} a partir de E°_{red} y E°_{ox}

Si el potencial calculado para una reacción química total de la celda es una cantidad positiva, la reacción será espontánea. Si el potencial calculado es negativo la reacción no será espontánea.



$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{ox}} = (-0.762) - (-0.236) = -0.526 \text{ V}$$

Puesto que $E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.236 \text{ V}$ y $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.762 \text{ V}$



$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{ox}} = 0.339 - (-0.236) = +0.575 \text{ V}$$

Puesto que $E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.236 \text{ V}$ y $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.339 \text{ V}$

4

DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

La relación entre el potencial estándar, E° y el cambio de energía libre estándar, ΔG° viene dado por una derivación de la expresión del Teorema de Trabajo y Energía. El teorema aplicado al caso de sistemas eléctricos establece que:

El trabajo eléctrico, W , realizado por la fuerza resultante (en ausencia de fuerzas no conservativas) aplicada a una partícula es igual al cambio que experimenta la energía cinética, K , de dicha partícula.

$$W = \Delta K$$

Si hay fuerzas no conservativas como acumulación de energía elástica o disipación de energía plástica, la energía interna, ΔU , se incrementa según:

$$\Delta U = W - \Delta K$$

4

DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

En este caso el circuito que se arma en la celda implica el pasaje de electrones en forma cíclica por lo que la energía se conserva en todo momento (siempre y cuando los instrumentos sean ideales), por lo que: $\Delta U = 0$

$$0 = W - \Delta K$$

Además, la energía eléctrica es el producto de la carga, q , por la diferencia de potencial, que como tenemos tabulados los valores estandar, E°

$$W = q E^\circ$$

Pero la carga del electrón es negativa e igual a $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ y como tenemos todas las propiedades de la Termoquímica en calidad extensiva (por mol o gramo de sustancia) multiplicamos por el número de Avogadro de electrones, N_A

$$W = -e N_A E^\circ$$

4

DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

$$W = -e N_A E^0$$

Pero el producto $e N_A$ vale $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 6.02 \cdot 10^{23} \text{ electrones/mol} = 96487 \text{ C/mol}$

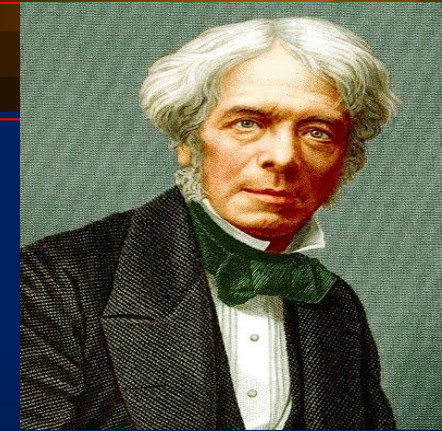
F = constante de Faraday 96487 C/mol

$$W = -FE^0$$

Si se transfieren n electrones por mol de sustancia se deberá escribir:

$$W = -nFE^0$$

Donde n = nº de moles de e- transferidos en la reacción



Michael Faraday
(1791-1867)

Volviendo al Teorema de Trabajo-cambio de Energía, la energía cinética de los electrones en un circuito cerrado queda confinada a la transformación de sustancia, la cual se mide por el cambio de Energía libre de Gibbs, ΔG^0 y no por energía cinética libre, así que se cumplirá:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

4

DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

Relaciones entre E° y ΔG° con la Constante de Equilibrio K_{eq}

La relación entre el E° y la K_{eq} viene dada por la expresión de Van't Hoff de equilibrio químico ($\Delta G = 0$)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = 0$$

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$ pero $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ entonces $-RT \ln K_{eq} = -nFE^\circ_{celda}$

$$E^\circ_{celda} = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

Si estamos fuera del equilibrio químico (ΔG diferente de 0) se cumple que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$-nFE_{celda} = -nFE^\circ_{celda} + RT \ln Q$$

$$E_{celda} = E^\circ_{celda} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

4

DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Ecuación de Nernst

Si lo convertimos a \log_{10} y calculamos las constantes a 25°C, obtengo la ecuación de Nernst original:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{celda}} - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

Si $Q > 1$ ===== $E < E^{\circ}$

Si $Q = 1$ ===== $E = E^{\circ}$

Si $Q < 1$ ===== $E > E^{\circ}$



1920

Premio Nobel de Química

“En reconocimiento a su trabajo en termodinámica electroquímica”.



Walther Hermann Nernst

(1864-1941)

4

DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

Cálculo del potencial de la Pila Daniell fuera de condiciones normales por medio de la Ecuación de Nernst

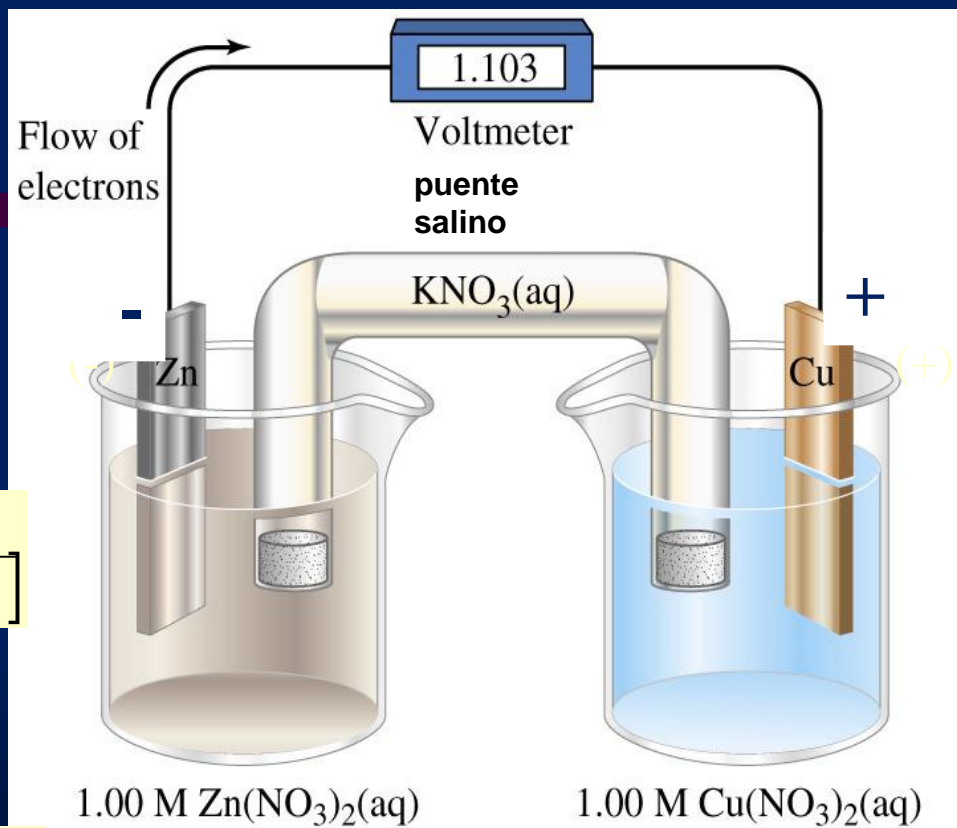


$$E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}-\text{ENH})} = E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}-\text{ENH})} - \frac{0.0592}{2} \log \left[\frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \right]$$



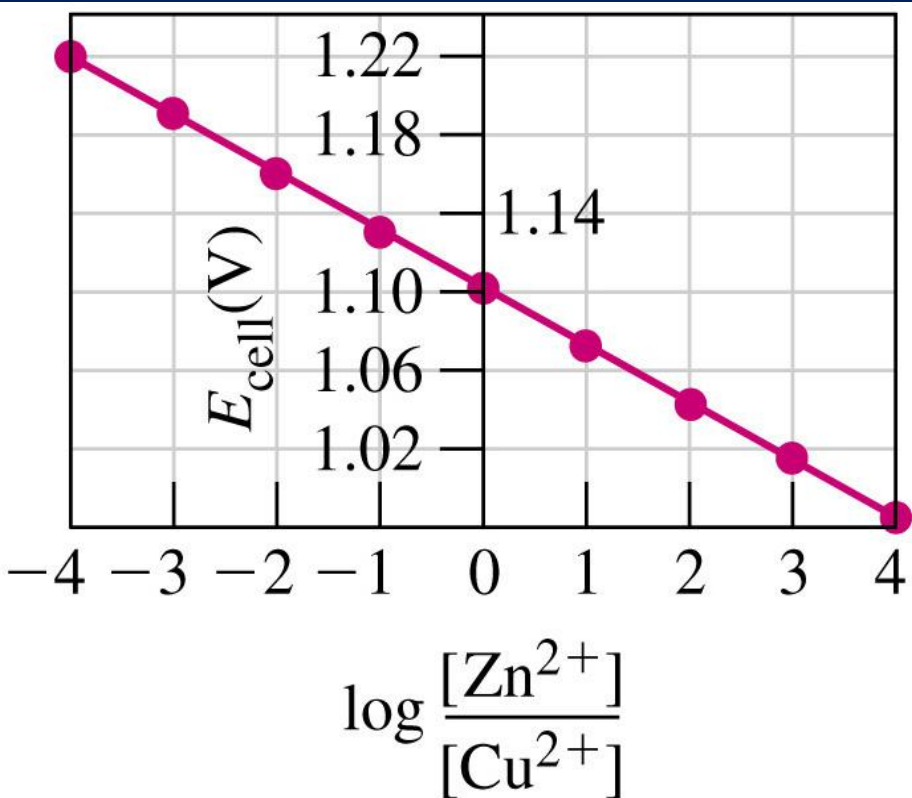
$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}-\text{ENH})} = E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}-\text{ENH})} - \frac{0.0592}{2} \log \left[\frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \right]$$

$$E_{\text{Celda Daniell}} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}-\text{ENH})} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}-\text{ENH})}$$



$$E_{\text{Celda Daniell}} = E^{\circ}_{(Cu^{2+}/Cu-ENH)} + \frac{0.0592}{2} \log [Cu^{2+}] - E^{\circ}_{(Zn^{2+}/Zn-ENH)} - \frac{0.0592}{2} \log [Zn^{2+}]$$

$$E_{\text{Celda Daniell}} = E^{\circ}_{(Cu^{2+}/Cu-ENH)} - E^{\circ}_{(Zn^{2+}/Zn-ENH)} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$



$$E_{\text{Celda Daniell}} = 1.103 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

El potencial aumentará si aumenta la concentración de los reactivos Cu^{2+} o disminuye la de productos Zn^{2+} .

4

DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

Si las concentraciones de Cu^{2+} y Zn^{2+} son iguales;

$$E_{\text{Celda Daniell}} = 1.103 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1.103\text{V}$$

De todas formas en cualquier caso de concentraciones se debe considerar la relación;

$$\Delta G = -nFE$$

Por lo que, para que la pila funcione (reacción espontánea) se deberá cumplir que: $E > 0$

Asimismo en condiciones estandar;

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

la pila funcionará si: $E^\circ > 0$

4

DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

$$\Delta G = - n F E$$

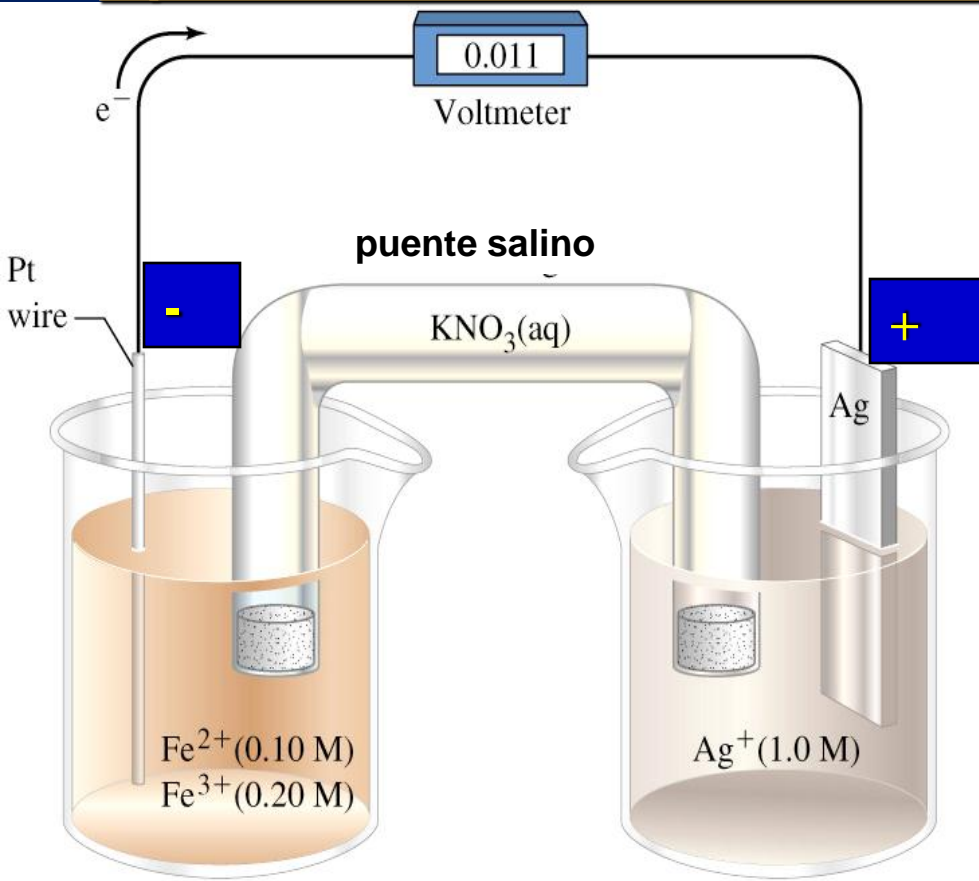
- **Reacción espontánea:** $\Delta G < 0 \Rightarrow E > 0$
- **Reacción no espontánea:** $\Delta G > 0 \Rightarrow E < 0$
(la reacción espontánea será la inversa)
- **Equilibrio:** $\Delta G = 0 \Rightarrow E = 0$
(no se produce energía eléctrica; hay equilibrio químico y la pila se agotó)

Notar que a diferencia de ΔG que es una propiedad extensiva (depende de la masa), E es una propiedad intensiva y no depende del tamaño del electrodo

4

DEPENDENCIA DEL POTENCIAL CON LAS CONCENTRACIONES. ECUACIÓN DE NERNST.

Aplicación de la ecuación de Nernst para determinar E



$$E_{\text{celda}} = E_{\text{celda}}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{celda}}^{\circ} - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Ag}^+]}$$

$$E_{\text{celda}} = 0.029 \text{ V} - 0.018 \text{ V} = 0.011 \text{ V}$$

Diagrama de celda $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}(0.20 \text{ M}), \text{Fe}^{2+}(0.10 \text{ M}) || \text{Ag}^+(1.0 \text{ M}) | \text{Ag}(s)$

reacción química total $\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + \text{Ag}^+(\text{ac}) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{Ag}(s)$

5

Utilización de la ecuación de Nernst para determinar la concentración de iones (analítico).

Podemos determinar la concentraciones de alguna de las especies solubles o gases involucrados mediante la ecuación de Nernst, si conocemos el E de la celda o de semi-celda.

Para ello es útil clasificar a los electrodos según esa dependencia del potencial E con la concentración o presión parcial de gases.

Clasificación de electrodos

5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de primera clase

(reactividad entre el metal y su catión metálico)



$$E_{(M^{+n}/M-ENH)} = E^0_{(M^{+n}/M-ENH)} + (RT/nF) \ln(a_{M^{+n}}/a_M)$$

- Ejemplos electrodo de plata



$$E_{(Ag^{+}/Ag-ENH)} = E^0_{(Ag^{+}/Ag-ENH)} + (RT/F) \ln(a_{Ag^{+}})$$

Entonces los electrodos de primera clase quedan dependientes de la concentración del catión metálico

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

5

- Ejemplos electrodo de cobre



$$E^0_{(\text{Cu}^{++}/\text{Cu-ENH})} = 0.339 \text{ V}$$

$$E_{(\text{Cu}^{++}/\text{Cu-ENH})} = E^0_{(\text{Cu}^{++}/\text{Cu-ENH})} + (RT/2F) \ln(a_{\text{Cu}^{++}})$$



CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

5

- electrodo de hierro



$$E^0_{(\text{Fe}^{+++}/\text{Fe-ENH})} = -0.042 \text{ V}$$

$$E_{(\text{Fe}^{+++}/\text{Fe-ENH})} = E^0_{(\text{Fe}^{+++}/\text{Fe-ENH})} + (RT/3F) \ln(a_{\text{Fe}^{+++}})$$

- electrodo de hierro



$$E^0_{(\text{Fe}^{++}/\text{Fe-ENH})} = -0.440 \text{ V}$$

$$E_{(\text{Fe}^{++}/\text{Fe-ENH})} = E^0_{(\text{Fe}^{++}/\text{Fe-ENH})} + (RT/2F) \ln(a_{\text{Fe}^{++}})$$

5

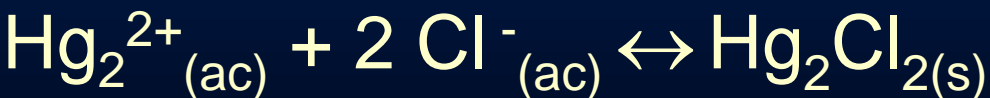
Electrodos de segunda clase

(reactividad entre el metal, una sal formada y su anión)

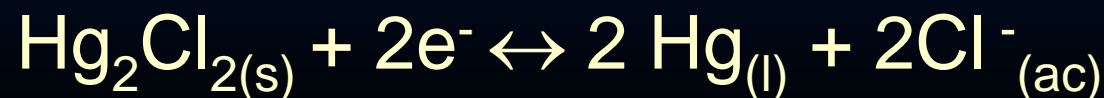
Ejemplos -----electrodo de mercurio/cloruro mercurioso



pero en presencia de Cl^{-} en el agua se forma un precipitado de cloruro mercurioso



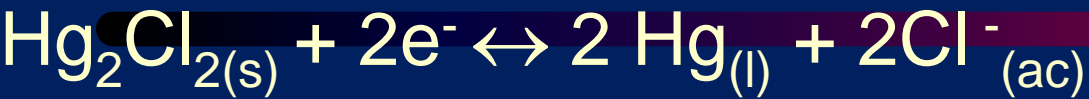
por lo que reorganizando ambas reacciones resulta:



CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

5

Ejemplos

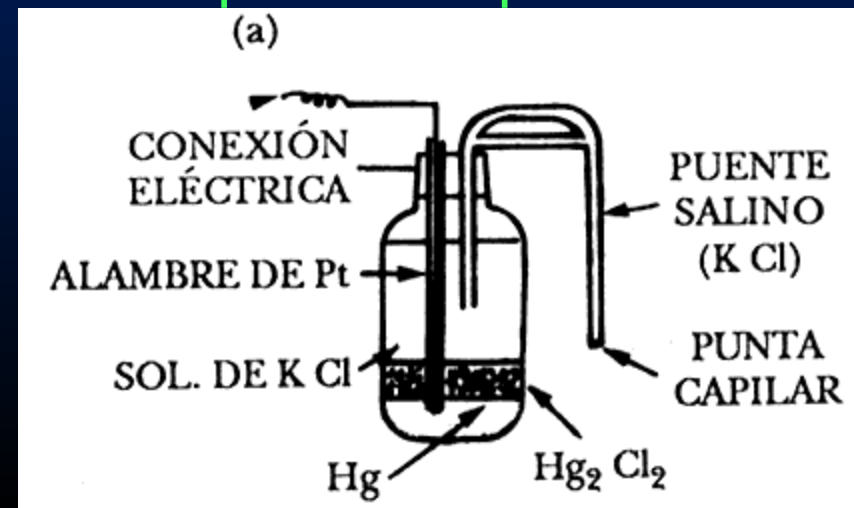


Esta reacción tiene la siguiente ecuación de Nernst asociada

$$E_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg-ENH})} = E^0_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg-ENH})} - (RT/2F) \ln(a_{\text{Cl}^-})^2$$

Entonces los electrodos de segunda clase quedan dependientes de la concentración del anión

$$E^0_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg-ENH})} = 0.236 \text{ V}$$



5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de segunda clase

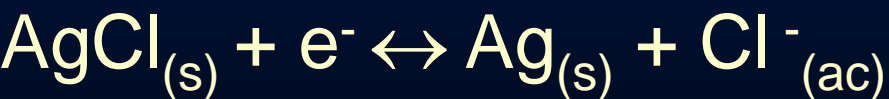
Ejemplos -----electrodo de plata/cloruro de plata



pero en presencia de Cl-

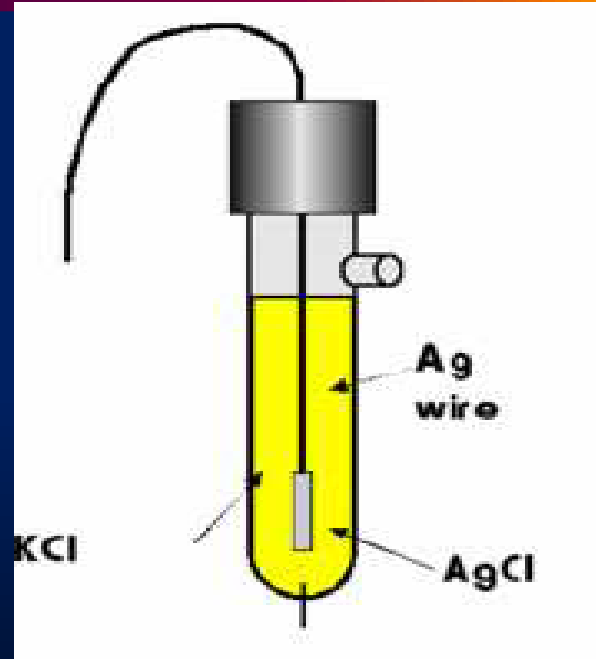


por lo que rearreglando resulta:



$$E^0_{(\text{AgCl}/\text{Ag-ENH})} = 0.222 \text{ V}$$

$$E_{(\text{AgCl}/\text{Ag-ENH})} = E^0_{(\text{AgCl}/\text{Ag-ENH})} - (RT/F) \ln(a_{\text{Cl}^-})$$



5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de tercera clase

Combinación de equilibrios para lograr reversibilidad no alcanzada de entrada

(reactividad entre un metal, una sal mezclada con otra de otro metal y su catión metálico)

Ejemplos -----electrodo de cinc/ión calcio



$$E_{(\text{Zn}/\text{Ca}^{++}\text{-ENH})} = E^0_{(\text{Zn}/\text{Ca}^{++}\text{-ENH})} + (RT/2F) \ln(a_{\text{Ca}^{++}})$$

$$E^0_{(\text{Zn}/\text{Ca}^{++}\text{-ENH})} = -2.822 \text{ V}$$

5

Electrodos de tercera clase

Ejemplos -----electrodo de cinc/ión calcio

Se puede lograr el mismo resultado de otra manera:



$$E_{(\text{Zn}/\text{Ca}^{++} - \text{ENH})} = E^0_{(\text{Zn}/\text{Ca}^{++} - \text{ENH})} + (RT/2F) \ln(a_{\text{Ca}^{++}})$$

Entonces los electrodos de tercera clase quedan dependientes de la concentración del catión metálico pero de otro metal diferente del inicial

5

Electrodos de tercera clase

Ejemplos -----electrodo de cinc/ión magnesio

Se puede lograr el mismo resultado de otra manera:



$$E_{(\text{Zn}/\text{Mg}^{++} - \text{ENH})} = E^0_{(\text{Zn}/\text{Mg}^{++} - \text{ENH})} + (RT/2F) \ln(a_{\text{Mg}^{++}})$$

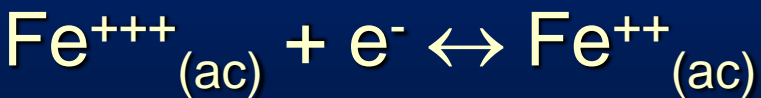
$$E^0_{(\text{Zn}/\text{Mg}^{++} - \text{ENH})} = -2.354 \text{ V}$$

5

Electrodos de cuarta clase

Primer Tipo

Pt/Fe⁺³, Fe⁺² (de especies redox disueltas)



$$E_{(\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}-\text{ENH})} = E^0_{(\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}-\text{ENH})} + (RT/F) \ln(a_{\text{Fe}^{+++}}/a_{\text{Fe}^{++}})$$

$$E^0_{(\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}-\text{ENH})} = 0.770 \text{ V}$$

Electrodos de cuarta clase

Primer Tipo

Pt/As⁺⁵,As⁺³ (de especies redox disueltas)



$$E_{(\text{As}^{+5}/\text{As}^{+3}\text{-ENH})} = E^0_{(\text{As}^{+5}/\text{As}^{+3}\text{-ENH})} + (RT/2F) \ln(a_{\text{As}^{+5}}/a_{\text{As}^{+3}})$$

$$E^0_{(\text{As}^{+5}/\text{As}^{+3}\text{-ENH})} = 0.559 \text{ V}$$

Electrodos de cuarta clase

Primer Tipo

Pt/MnO₄⁻, Mn⁺² (variante de especies redox complejas)



$$E_{(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2} - \text{ENH})} = E^0_{(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2} - \text{ENH})} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^8 a_{\text{MnO}_4^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^4 a_{\text{Mn}^{+2}}}$$

$$E^0_{(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2} - \text{ENH})} = 1.521 \text{ V}$$

Electrodos de cuarta clase

Primer Tipo

Pt/Cr₂O₇⁻², Cr⁺³ (variante de especies redox complejas)



$$E_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} - \text{ENH})} = E^0_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} - \text{ENH})} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^{14} a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^7 a_{\text{Cr}^{3+}}}$$

$$E^0_{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} - \text{ENH})} = 1.330 \text{ V}$$

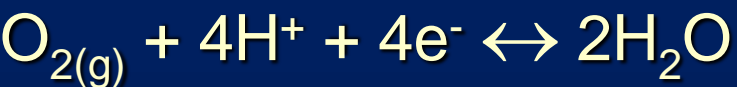
5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de cuarta clase o electrodos redox

Segundo Tipo

Pt/O₂, H₂O, H⁺ (electrodos de gases)



$$E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}-\text{ENH})} = E^0_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}-\text{ENH})} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^4 p_{\text{O}_2}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

$$E^0_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}-\text{ENH})} = 1.299 \text{ V}$$

5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de cuarta clase o electrodos redox

Segundo Tipo

Pt/H₂,H⁺ (electrodos de gases)



$$E_{(\text{H}_2/\text{H}^+ - \text{ENH})} = E^0_{(\text{H}_2/\text{H}^+ - \text{ENH})} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{(\text{a}_{\text{H}^+})^2}$$

$$E^0_{(\text{H}_2/\text{H}^+ - \text{ENH})} = 0 \text{ V}$$

5

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Electrodos de cuarta clase o electrodos redox

Segundo Tipo

Pt/Cl₂,Cl⁻ (electrodos de gases)



$$E_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^- \text{-ENH})} = E^0_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^- \text{-ENH})} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{(a_{\text{Cl}^-})^2}$$

$$E^0_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^- \text{-ENH})} = 1.358 \text{ V}$$