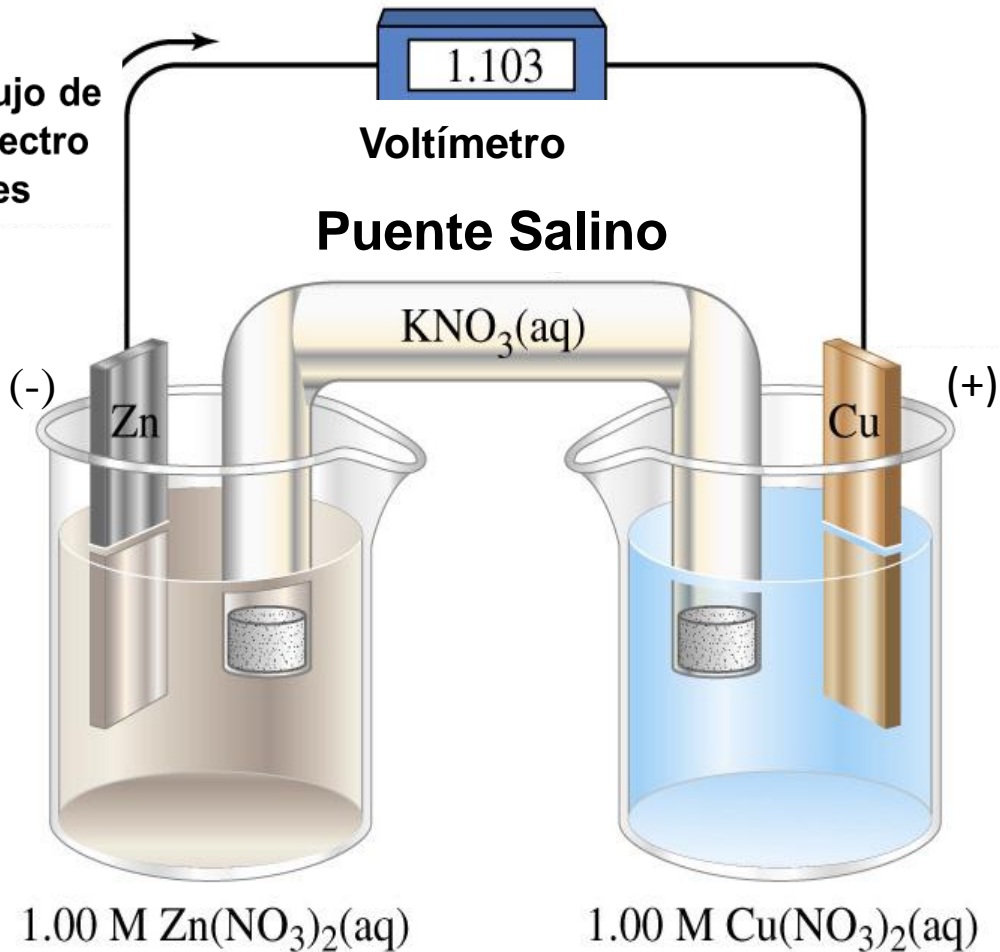


Potencial de circuito abierto en pilas

La corriente eléctrica fluye debido a una diferencia de potencial entre los dos electrodos, llamado **potencial de circuito abierto** (E). No está acorde a las unidades (voltios) llamarle **fuerza electromotriz** ya que es una diferencia de potencial y no una fuerza (newtons). Además no es motriz porque se mide en **circuito abierto**.



Fuerza impulsora

$$E \longleftrightarrow \Delta G$$

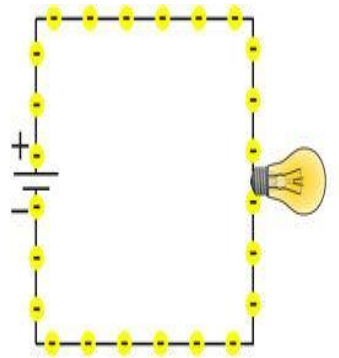
$$\Delta G = W_{\text{elec}} = -q \cdot E$$

$$q = n F ; F = 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

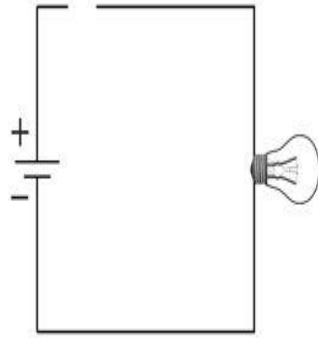
$$\Delta G = -n F E$$

Ecuación de Gibbs

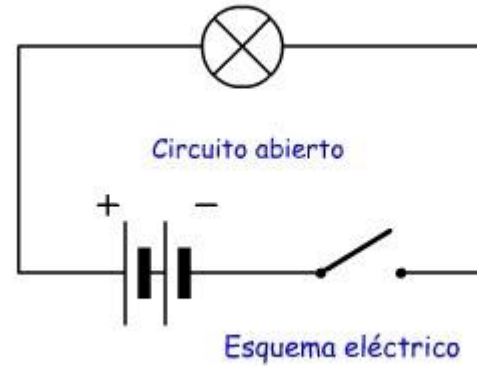
Medida de potencial en circuito abierto en pilas



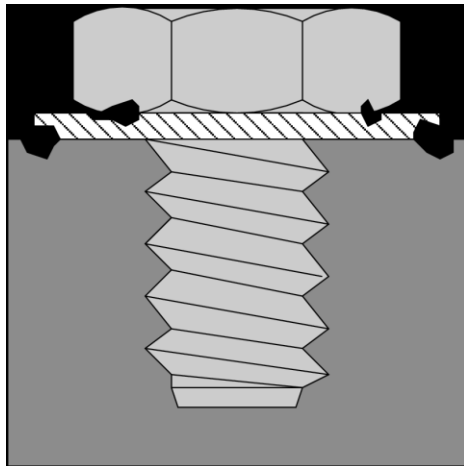
Circuito Cerrado



circuito abierto

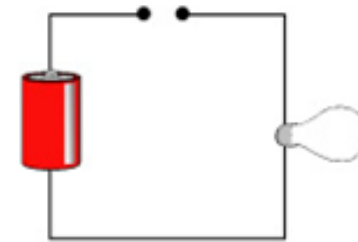


Circuito Abierto (el interruptor está Apagado)



Corto-circuito

Unión directa de metales entre si, produciendo corrientes internas de un metal al otro. producen corrosión galvánica

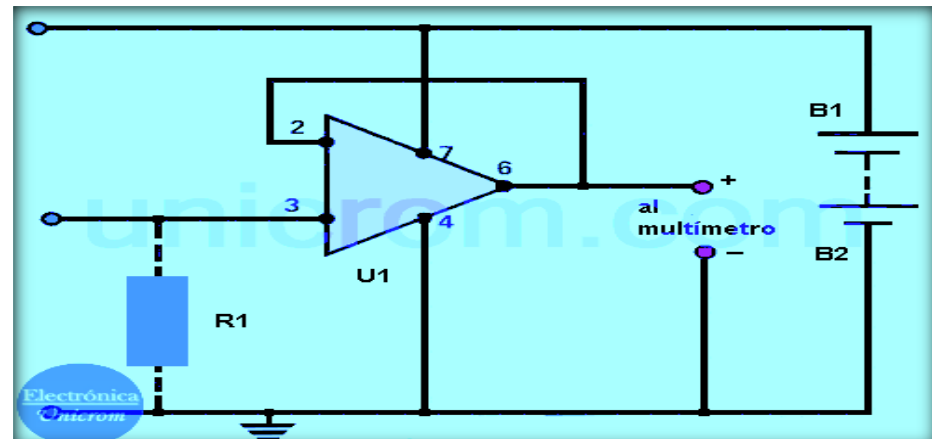


$$I = F \frac{dn}{dt}$$

Medida de potencial en circuito abierto en pilas

La medición o seguimiento del potencial de un **electrodo indicador** (el que se quiere medir, a la derecha del esquema de la celda) en una pila galvánica se realiza mediante el registro de la diferencia de potencial de dicho electrodo medido contra un **electrodo de referencia** (el que se pone a la izquierda del diagrama) cuando la corriente circulante es nula o prácticamente nula.

Para lograr esa condición se requiere de un voltímetro especial de medida, un **voltímetro electrónico de alta impedancia (alta resistencia total)**. Ese voltímetro obliga a la celda a permanecer en condiciones de circuito abierto imponiendo una resistencia muy alta (virtualmente infinita) de forma tal que la corriente que circule por el circuito sea prácticamente nula. Los valores que se consiguen con los equipos actuales son resistencias del orden del **$M\Omega$ ($10^6 - 10^8 \Omega$)** y las corrientes asociadas del orden de los **pA ($10^{-12} A$)**.



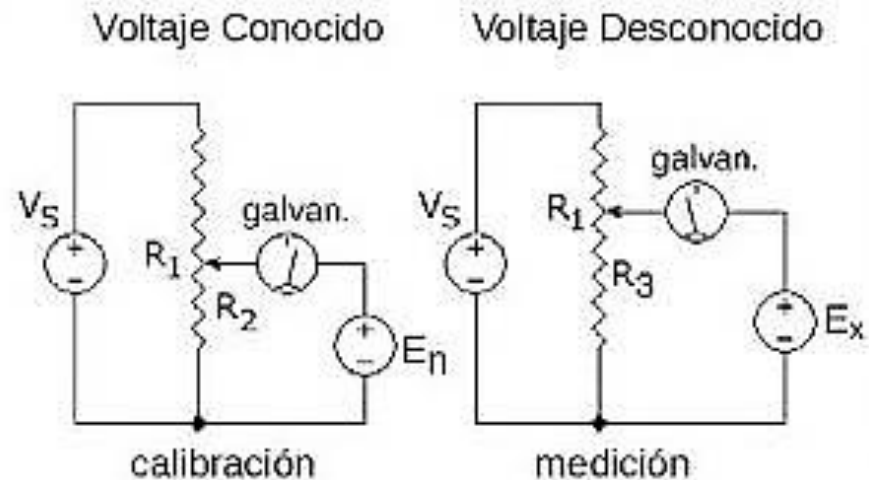
Método de compensación de Poggendorff

Existen metodologías de medida antiguas en las cuales se compensa exactamente el potencial del electrodo o de la pila, aplicando un potencial externo similar al de nuestro sistema. Como en principio este valor no lo conocemos, ensayamos aplicando por defecto y exceso un potencial hasta que los mismos se igualen. El instrumento que utiliza esta metodología se conoce como **potenciómetro**.

Un **potenciómetro** permite medir la diferencia de potencial del par electródico en el punto de equilibrio de la celda formada, es decir, sin flujo neto de corriente a través de la misma. Esto se consigue con el circuito de la Figura, que permite emplear el **método por compensación de Poggendorff**.

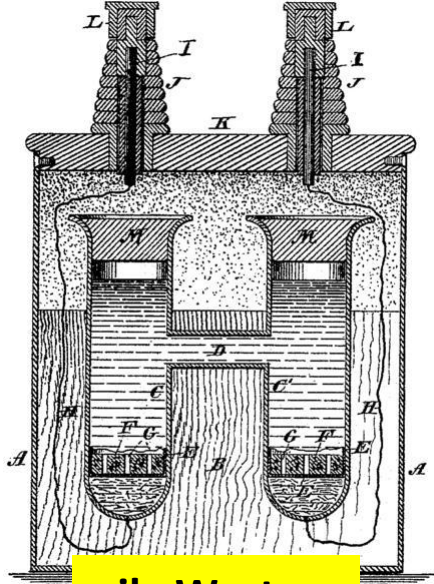


Galvanómetro es un amperímetro que permite medidas negativas y positivas de corriente o deflexiones en ambos sentidos.



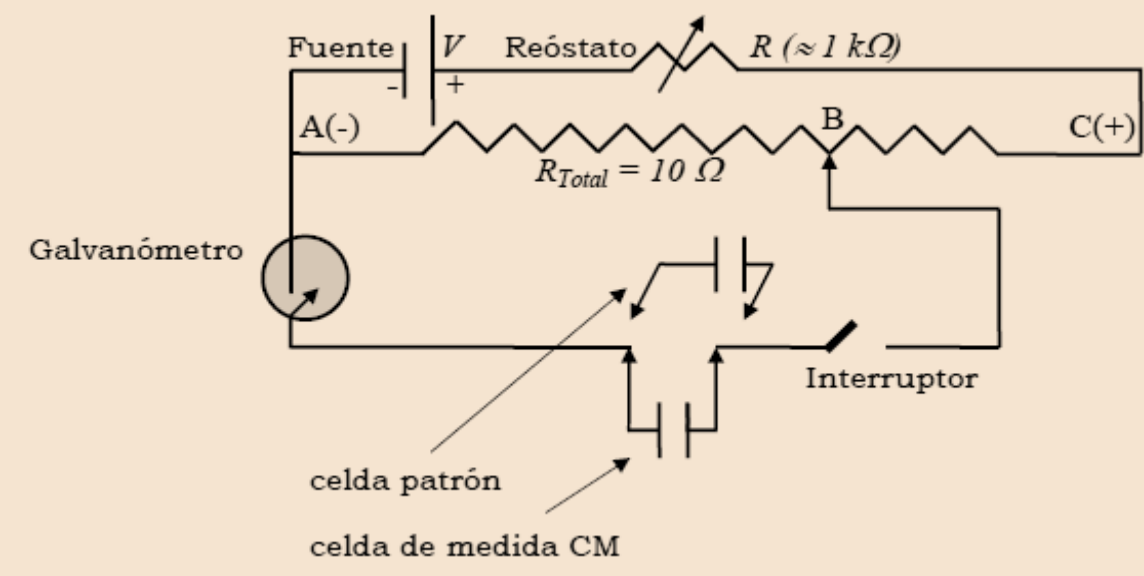
Pilas Patrón. Método de Poggendorff

A la diferencia de potencial de la celda se le opone la de una fuente de corriente continua (V), cuya diferencia de potencial se regula por medio de un reóstato R. La misma se equilibra por medio de la resistencia variable de hilo de platino A(-) C(+) que se aplica a la celda de medida (CM). El galvanómetro (G) indicará el punto en el que se anule el pasaje de corriente desde cualquiera de los dos sentidos indicando el equilibrio del puente potenciométrico. El hilo de platino se calibra mediante una pila patrón primario, de potencial conocido, como la **pila Weston** con la cual se patroniza el potenciómetro.



pila Weston

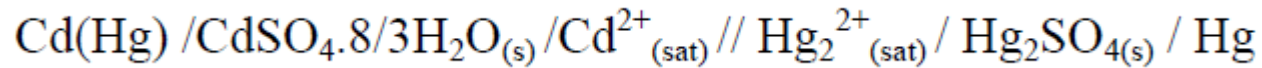
Una vez calibrada la resistencia de platino con la pila patrón se puede realizar un balance para el puente con la celda y establecer una relación entre la resistencia y la diferencia de potencial en los dos casos para el galvanómetro sin deflexión (valor nulo de corriente).



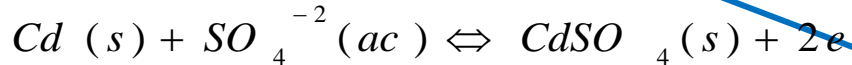
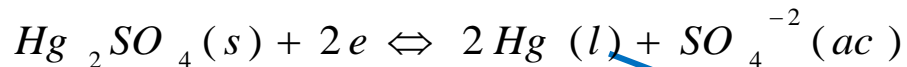
Medida de potencial en circuito abierto en pilas

Una celda patrón es aquella que puede reproducir con exactitud una diferencia de potencial con cuatro cifras significativas, mantener ese valor durante la experiencia (y por sobretodo durante toda la vida de la pila) y con un bajo coeficiente de temperatura. Las celdas patrón más conocidas son la **Weston** y la Clark.

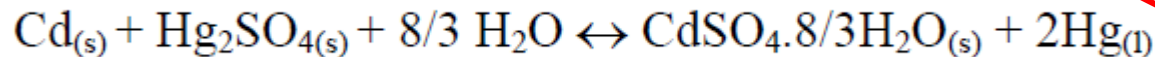
El diagrama de la **pila de Weston** es el siguiente:



Esta celda galvánica tiene de acuerdo al diagrama las reacciones electroquímicas:



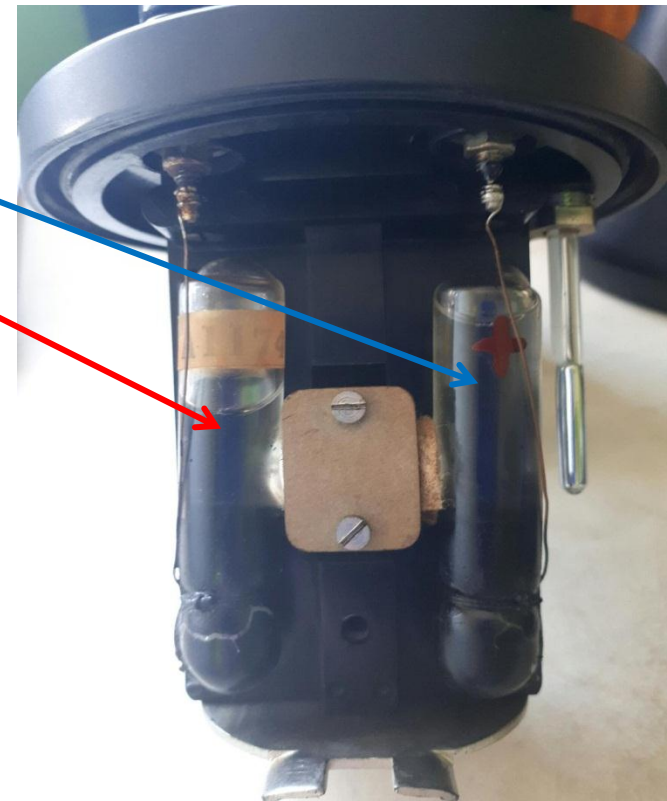
y la reacción química:



La presencia de los sólidos de sulfato mercurioso y de cadmio hace que se mantenga la condición de saturación, por lo que el potencial no variará durante la experiencia.

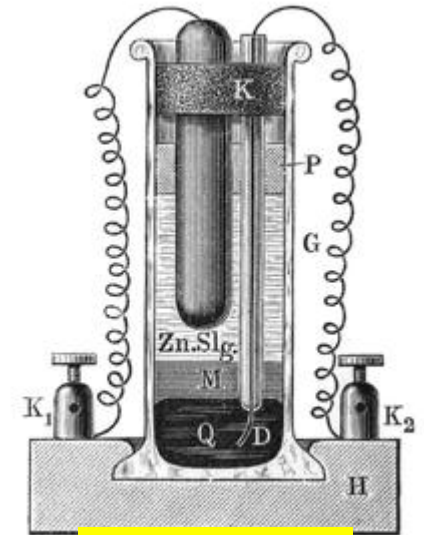
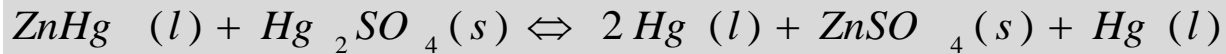
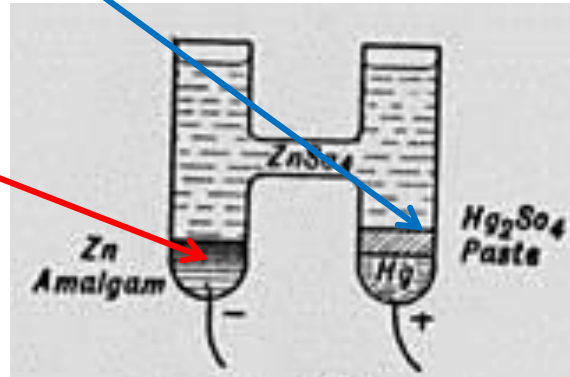
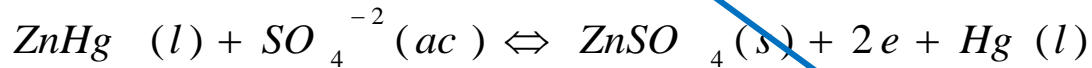
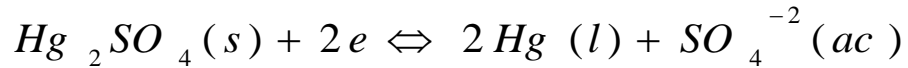
Se conoce además, que entre 5 y 50°C el potencial referido a la temperatura de 25°C vale:

$$E = 1.01840 - 4.93 \cdot 10^{-3} (t - 25) - 8.0 \cdot 10^{-7} (t - 25)^2$$

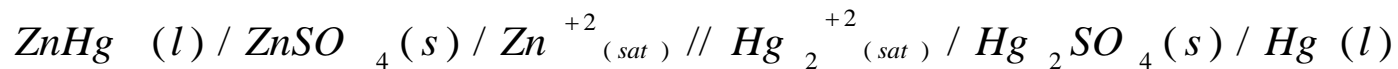


Medida de potencial en circuito abierto en pilas

También se puede utilizar la **Celda Clark** cuya diferencia de potencial a 20°C es 1.4334 V, en la que en lugar de utilizarse un electrodo de Cd(Hg)/CdSO₄ se usa uno de Zn(Hg)/ZnSO₄.



Celda Clark



Potencial de circuito abierto en pilas

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

Ecuación de Gibbs

- Reacción espontánea: $\Delta G < 0 \Rightarrow E > 0$
- Reacción no espontánea: $\Delta G > 0 \Rightarrow E < 0$

(corolario ; la reacción espontánea será la inversa)

- Equilibrio químico: $\Delta G = 0 \Rightarrow E = 0$

no se produce energía eléctrica pues hay equilibrio químico entre reactivos y productos y a su vez igualdad de potencial eléctrico entre las especies de la reducción y de la oxidación.

E es una propiedad intensiva (no depende de la cantidad de sustancia)

ΔG es una propiedad extensiva (si depende de la cantidad de sustancia)

El potencial de la pila se calcula como:

$$E^0_{\text{pila}} = E^0(\text{reducción}) - E^0(\text{oxidación})$$

Para que funcione la pila (reacción espontánea): $E^0 > 0$

Revisión ECUACIÓN DE NERNST.

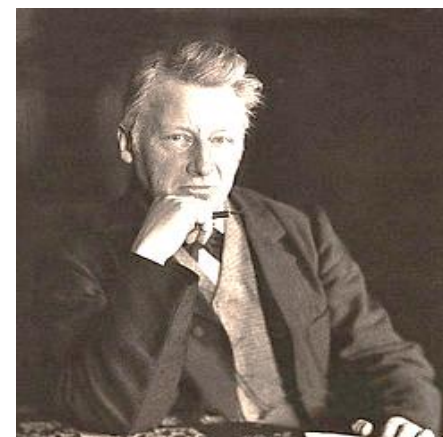
Si las condiciones no son estándar ¿cuánto vale el potencial ?

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{Ecuación de Van't Hoff}$$

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

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

$$-n F E = -n F E^\circ + RT \ln Q$$



Jacobus Van 't Hoff
30 de agosto de 1852-
1 de marzo de 1911
Premio Nobel de Química 1901

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

Ecuación de Nernst

$$\ln 10 = 2.303 \equiv M \rightarrow \ln x = M \log x$$

Constante de Neper

A 25°C :

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

APLICACIONES DE LA ECUACIÓN DE NERNST.

a) Obtención de constantes de equilibrio de reacciones electroquímicas

En el equilibrio: $E = 0$ y $Q = K_{\text{eq}}$

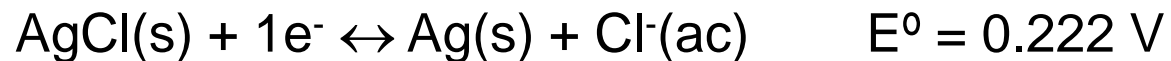
$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q \quad ; \quad 0 = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log K_{\text{eq}}$$

$$K_{\text{eq}} = 10^{\left(\frac{n E^{\circ}}{0.0592} \right)} \quad (\text{a } 25^{\circ} \text{ C})$$

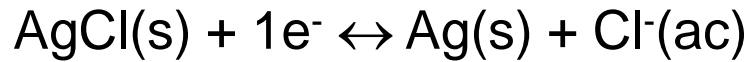
b) Determinación de productos de solubilidad de compuestos.

Se usa cuando se conocen los potenciales de dos semirreacciones que combinadas dan el equilibrio de solubilidad buscado.

Sabiendo que:



Podemos combinarlas de esta manera para dar el equilibrio de solubilidad de cloruro de plata y determinarlo con los valores dados de potenciales standard.



$$E^\circ = 0.222 - 0.799 = -0.577 \text{ V}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q \quad \Rightarrow \quad 0 = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log K_{\text{ps}} \quad K_{\text{ps}} = 10^{\left(\frac{n E^\circ}{0.0592} \right)}$$

$$K_{\text{ps}} = 10^{\left[\frac{1 \cdot (-0.577)}{0.0592} \right]} = 1.8 \cdot 10^{-10} = K_{\text{PS (AgCl)}}$$

Propiedades de un sistema termodinámico.

En un sistema termodinámico cualquiera, el número de parámetros intensivos que pueden variar independientemente constituye el número de *grados de libertad termodinámicos*.

Las ecuaciones de estado correspondientes a un sistema termodinámico están siempre conectadas entre sí a través de la *relación de Gibbs-Duhem*.

Esta ecuación describe la relación entre los cambios en el potencial químico o electroquímico (*propiedades molares parciales*) de los componentes de un sistema.

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad \longrightarrow \quad dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

La diferencial total de la energía libre (expresión analítica de la diferencial de una función de estado) se desarrolla en términos de sus variables naturales (por lo menos una térmica y una mecánica)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i$$

pero si se comienza desde el **primer principio** se ve que las variables que aparecen en la energía interna son el **volumen** y la **entropía**.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

Transformada de Legendre

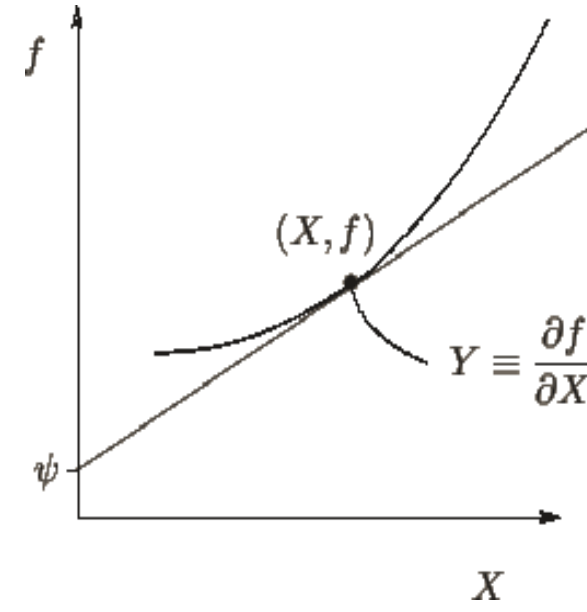
Dos funciones diferenciables f y g son una **transformada de Legendre** si cada una de sus derivadas primeras son función inversa de la otra.

Si se traza la tangente a la curva y se calcula la derivada en ese punto se puede demostrar:

$$Y = \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right) = \frac{f - \Psi}{X - 0} \longrightarrow \Psi = f - \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right) X$$

Con este tratamiento se realiza el cambio de variables independientes de una función a otra que cumpla con tener derivadas primeras continuas y segundas distintas de cero.

Geométricamente la idea es reemplazar la relación $f(X)$ proveyendo, además de la pendiente Y de la curva, la ordenada al origen Ψ de la recta tangente a la curva $f(X)$. Así como la relación $f(X)$ caracteriza todos los pares ordenados (X, f) que satisfacen dicha relación, los pares ordenados (Y, Ψ) se corresponden con todas las rectas tangentes a la curva $f(X)$. De este modo, la relación $\Psi(Y)$ (**transformada de Legendre**) es equivalente a la $f(X)$, por lo que puede considerarse como una relación fundamental equivalente.



Adrien-Marie Legendre
18 de setiembre de 1752–
10 de enero de 1833

Potenciales termodinámicos.

La transformada de Legendre nos permite pasar de un **potencial termodinámico** dependiente de **variables extensivas** a otra función dependiente de **variables intensivas conjugadas**.

$$U = U(S, V) \quad \longrightarrow \quad dU = TdS - pdV$$

*Si quiero pasar de; $S \rightarrow T$ defino una nueva función que permita anular la dependencia anterior, por ej.

$$F \equiv U - TS$$

Función de Energía de Helmholtz

$$dF \equiv dU - TdS - SdT$$

$$dF = -pdV - SdT$$

*Si quiero pasar de; $V \rightarrow p$ defino una nueva función que permita anular la dependencia anterior, por ej.

$$H \equiv U + pV$$

Función Entalpia de Onnes

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp$$



Hermann von Helmholtz
31 de agosto de 1821-
8 de setiembre de 1894



Heike Kamerlingh Onnes
21 de setiembre de 1853-
21 de febrero de 1926
Premio Nobel de Fisica 1913

Potenciales termodinámicos.

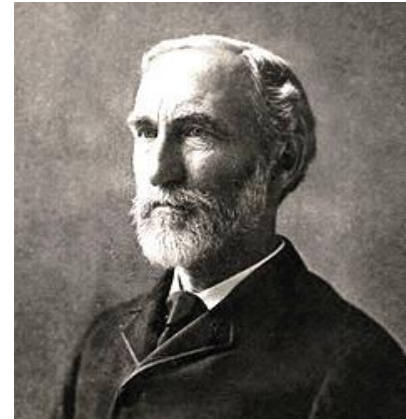
*Si quiero pasar ambas variables extensivas; $V \rightarrow p$ y $S \rightarrow T$ (intensivas conjugadas) defino una nueva función que permita anular la dependencia anterior, por ej.

$$G \equiv U + pV - TS \quad \text{Función Energía libre de Gibbs}$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$



Josiah Willard Gibbs
11 de febrero de 1839-
28 de abril de 1903

Pero si recordamos la expresión analítica de la función de estado a n constante

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT$$

Se cumplirá:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = -S$$

Para la función de estado considerando i componentes:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i$$

Sustituyendo las dos primeras derivadas parciales por dos de las magnitudes derivadas de la transformación de Legendre, la cual es equivalente a las **Relaciones de Maxwell de la Termodinámica** (Teorema de Schwarz de las derivadas segundas cruzadas), obtenemos;

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i$$

Y considerando la definición de potencial químico; μ_i

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$



James Clerk Maxwell
13 de junio de 1831-
5 de noviembre de 1879

Ecuación de Gibbs-Duhem

Se puede considerar por otro lado, la definición de la **Función G de Gibbs** descrita antes en términos diferenciales:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

Y comparando con la relación anterior de **dG**;

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

se deduce que:

$$\sum_i n_i d\mu_i - Vdp + SdT = 0$$

Ecuación de Gibbs-Duhem

Trabajando isobárica e isotérmicamente se obtiene:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$



Pierre Duhem
9 de junio de 1861-
14 de setiembre de 1916

El significado de la ecuación es que el potencial químico de uno de los componentes no puede ser variado independiente del potencial químico del resto de los componentes del sistema.

Lo mismo se aplicaría al resto de las propiedades molares parciales.

Ecuación de Gibbs-Duhem

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

1.- Caso de un electrolito binario A⁺B⁻:

$$n_A d\mu_A = -n_B d\mu_B$$

Para soluciones reales se cumple:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i + RT \ln C_i^o$$

$$n_A (RT d \ln \gamma_A + RT d \ln C_A) = -n_B (RT d \ln \gamma_B + RT d \ln C_B)$$

Pero: $d \ln C_i = dC_i / C_i$ y: $C_i = n_i / V$

$$(C_A RT d \ln \gamma_A + RT d C_A) = -(C_B RT d \ln \gamma_B + RT d C_B)$$

Reordenando:

$$C_A d \ln \gamma_A + dC_A = -C_B d \ln \gamma_B - dC_B$$

$$dC_A + dC_B = -C_B d \ln \gamma_B - C_A d \ln \gamma_A$$

Ecuación de Gibbs-Duhem

$$dC_A + dC_B = -C_B d \ln \gamma_B - C_A d \ln \gamma_A$$

a.- Si las soluciones fueran ideales,

$$\gamma_i = 1$$

$$dC_A + dC_B = 0$$

Se concluye que en un electrolito binario no se puede modificar la concentración del catión sin realizar el proceso contrario en el anión (**Electroneutralidad**).

b.- Si las soluciones no fueran ideales,

$$dC_A + dC_B = -C_B d \ln \gamma_B - C_A d \ln \gamma_A$$

Se concluye que en un electrolito la modificación de la concentración del catión, además ir acompañada del proceso contrario en la concentración del anión, debe balancearse con su coeficiente de actividad.

2.- Caso de una mezcla de dos electrolitos binarios A^+B^- y C^+D^- :

$$dC_1 + dC_2 = -C_1 d \ln \gamma_1 - C_2 d \ln \gamma_2$$

1= A^+B^-

2= C^+D^-

a.- Pero si las soluciones fueran ideales, $\gamma_i = 1$

$$dC_1 = -dC_2$$

Se concluye que en una mezcla de electrolito binarios ideales no se puede aumentar la concentración de uno sin disminuir la del otro.

b.- Si las soluciones no fueran ideales,

$$dC_1 + C_1 d \ln \gamma_1 = -C_2 d \ln \gamma_2 - dC_2 \quad \text{Pero dividiendo por } dC_1;$$

$$1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln C_1} = \frac{-C_2 d \ln \gamma_2 - dC_2}{dC_1}$$

Por comodidad nos conviene considerar **fracciones molares**, x_i , en lugar de concentraciones; $x_1 + x_2 = 1$ o como es lo mismo $d(x_1 + x_2) = 0$

$$1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln x_1} = \frac{-x_2 d \ln \gamma_2 - dx_2}{-dx_2} = \frac{d \ln \gamma_2}{d \ln x_2} + 1$$

$$\frac{d \ln \gamma_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln \gamma_2}{d \ln x_2}$$

Ecuación de Duhem-Margules
isobárica e isotérmica

Es decir, que si en una región (p.e. $x_1 \rightarrow 1$ y $x_2 \rightarrow 0$) la pendiente del doble logaritmo del coeficiente de actividad es constante e igual a la del otro compuesto.

En el límite de mezcla ideal ha de ser la unidad. Estos límites dan lugar a las leyes de Raoult $x_1 \rightarrow 1$ y Henry $x_2 \rightarrow 0$, respectivamente.

TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

Primer principio de la Termodinámica en celdas galvánicas.

$$dU = \delta Q - \delta W \quad \text{Primer Principio de la Termodinámica}$$
$$\delta W = p \, dV$$

si el trabajo es unicamente de expansión-compresión $dU = \delta Q - p \, dV$

Si además existe trabajo eléctrico $\delta W = p \, dV + (dn_e) F (E)$

Sustituyendo en el primer principio $dU = \delta Q - p \, dV - dn_e F (E)$

Y en ausencia de exp.-comp. se obtiene finalmente: $dU = \delta Q - dn_e F (E)$

Además, se puede calcular la entalpía; $dH = dU + Vdp$

$$dH = \delta Q + V \, dp - dn_e F (E) \quad \longrightarrow \quad dH = \delta Q - dn_e F (E)$$

isobáricamente (o en ausencia de trabajo de exp-comp.)
coincide con energía interna

Segundo principio de la Termodinámica en celdas galvánicas.

$$dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$$

Corolario del segundo principio de la Termodinámica

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} - p dV - dn_e F (E) \quad \text{sustituyendo en el primer principio}$$

$$dU = TdS - p dV - dn_e F (E) \quad \text{cuando trabaja reversiblemente}$$

Si el proceso no se lleva a cabo reversiblemente debo considerar que existe una componente irreversible adicional no compensada por el sistema. Entonces la entropía total será mayor que el calor reversible por unidad de temperatura dada por el Segundo Principio. Se debe introducir;

$$dS > \delta Q/T \quad \text{ya que:} \quad dS = d_{\text{rev}} S + d_{\text{irrev}} S \quad \text{producción de entropía irreversible}$$

El balance de calor total (δQ) será el irreversiblemente producido o **calor no compensado** ($\delta Q'$) junto al **calor reversiblemente intercambiado** (δQ_{rev}).

Cumplíndose que $\delta Q' = TdS - \delta Q$ indicando que el calor irreversible se debe al proceso en si mismo.

O sea que la producción de entropía es igual al cambio de calor no compensado por unidad de temperatura

$$d_{\text{irrev}} S = \delta Q'/T$$

Producción de entropía en un sistema químico

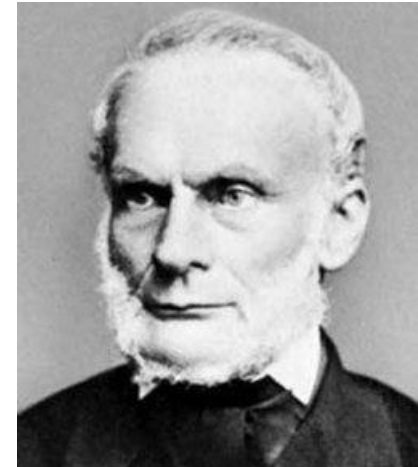
Se demuestra que el calor totalmente involucrado es: $\delta Q = TdS + \Delta G d\xi$

Siendo ξ el grado de avance de la reacción galvánica entre 0 y 1, mostrando la irreversibilidad del proceso. Además, el calor total del proceso se calcula como el cambio de entropía de formación de productos con reactivos a la temperatura de trabajo. De la contribución de los dos calores el reversible y el no compensado se cumple: $\delta Q' = -\Delta G d\xi$

Por lo que la producción de entropía correspondiente será: $d_{\text{irrev}}S = -(\Delta G/T) d\xi$

La entropía se produce en procesos irreversibles y en general se evitan para ir reduciendo pérdidas de calor. Fue introducida en 1824 por Carnot y luego Clausius en 1854 le asignó la propiedad de producir entropía. Para un sistema cerrado denotado por N se cumple;

$$N = \Delta S - \int \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{si } N=0 \text{ el proceso es reversible.}$$



Rudolf Julius Emmanuel Clausius
2 de enero de 1822-
24 de agosto de 1888

La entropía es producida en procesos irreversibles:

- 1.- Flujo de calor a través de una resistencia térmica
- 2.- Flujo de un fluido a través de una resistencia como en la expansión libre isentálpica del **Efecto Joule-Thomson** (al comprimirse el gas causa aumento de temperatura, o la expansión del gas causa un enfriamiento)

- 3.- Difusión química
- 4.- Reacciones químicas y electroquímicas irreversibles
- 5.- Calentamiento por Efecto Joule disipativo en conducción eléctrica
- 6.- Fricción entre superficies sólidas
- 7.- Viscosidad de fluidos dentro de un sistema y vórtices

Producción de entropía en un sistema electroquímico

El balance, en el caso de un trabajo eléctrico, establece el cálculo del calor no compensado en una pila como:

$$\delta Q' = - \Delta G d\xi - dn_e F E$$

O como es lo mismo: $\delta Q' = - [\Delta G/n + F E] dn_e$ pues $d\xi = dn_e/n$

Escribiendo el flujo de n_e cargas como **corriente eléctrica**, I , el calor no compensado será:

$$\delta Q' = - [\Delta G/n + F E] (I/F)dt \quad \text{pues } I = F(dn_e/dt)$$

El término entre corchetes nos hace definir **el cambio de energía libre electroquímica**, $\Delta \bar{G}$, por lo que el calor no compensado y la entropía irreversible en la pila serán:

$$\delta Q' = - (\Delta \bar{G}) (I/nF) dt \quad \text{pues } \Delta \bar{G} = \Delta G + n F (E)$$

$$d_{\text{irrev}} S = \delta Q'/T = - (\Delta \bar{G}/T) (I/nF) dt$$

TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

Relación entre propiedades termodinámicas y eléctricas en sistemas electroquímicos productores de energía.

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

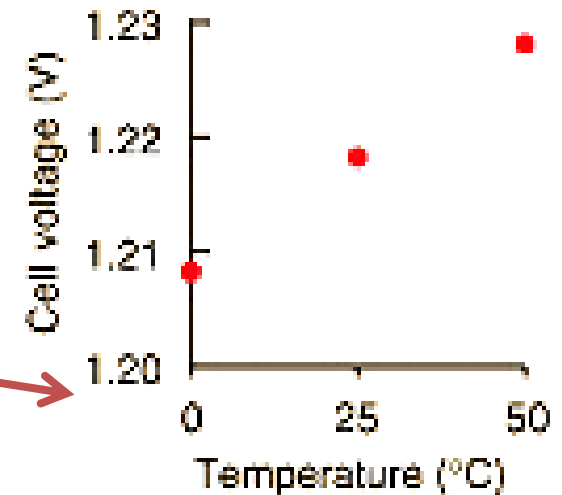
Ecuación de Gibbs

Por la primera ley de Maxwell de la Termodinámica se cumple que:

$\Delta S = - (\partial \Delta G / \partial T)_p$ entonces sustituyendo el valor de ΔG con la ecuación de Gibbs se obtiene:

$$\Delta S = nF (\partial E / \partial T)_p$$

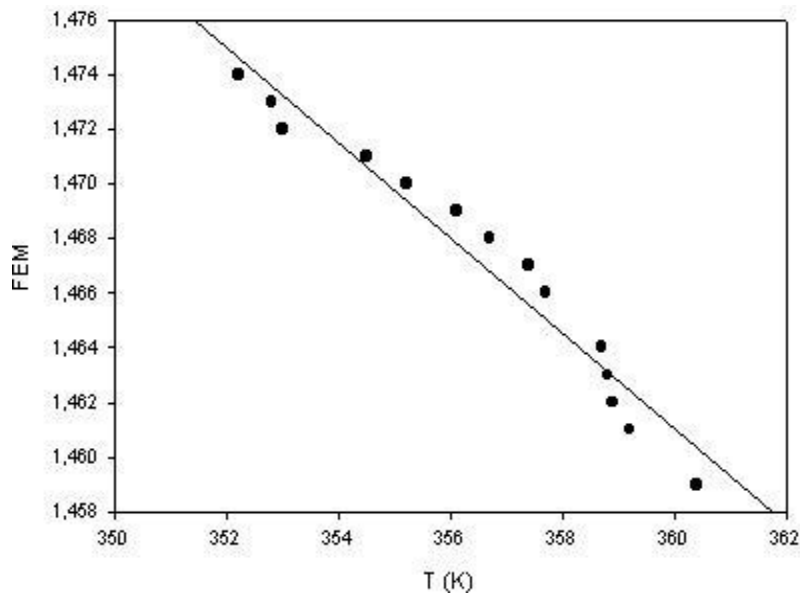
Al tomar diferentes datos de potencial de la pila E en función de la temperatura, podemos graficar y de la pendiente de la curva obtener $(\partial E / \partial T)_p$ y por ende el cambio de entropía reversible ΔS



For ion concentrations
 $Zn^{2+} 10^{-5} M, Cu^{2+} 0.1 M$

TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

Pendiente de la curva



Muchas pilas no muestran una sola pendiente debido al cambio de la naturaleza de las especies.

En otros casos no hay cambio alguno en el rango pequeño de trabajo de temperaturas.

En el caso de metales el aumento de temperatura produce la formación de óxidos diferentes que cambian la entropía.

En otros casos se pueden encontrar cambios de signo de la pendiente.

Si la pendiente es negativa se encuentra una **entropía negativa o sintropía**, lo que significa que el sistema absorbe energía del ambiente para seguir funcionando.

La **sintropía** es un concepto contrario a la entropía; tiende al orden y a la estabilidad en los sistemas abiertos. Se refiere a la energía importada y ahorrada por el sistema (energía que extrajo de su medio externo), para su sobrevivencia, estabilidad y mejora de su organización interna.

TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

Relación entre propiedades termodinámicas y eléctricas en sistemas electroquímicos productores de energía.

Por la **Ecuación de Gibbs –Helmholz** se cumple que: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Y considerando que: $\Delta G = -n F E$ y $\Delta S = nF (\partial E/\partial T)_p$

Al substituir obtenemos que:

$$\Delta H = n F [T(\partial E/\partial T)_p - E]$$

Una **entalpía** es generalmente negativa ya que el potencial **E** es positivo para que la pila funcione espontáneamente y los términos entrópicos son comúnmente pequeños frente a los entálpicos. Debido a ello los entrópicos son despreciables por mas signos positivo que tengan o temperaturas altas.

Las pendientes de potencial con temperatura, $(\partial E/\partial T)_p$ pueden ser a lo sumo del orden de 10^{-4} V/K, y aunque la temperatura de trabajo sea 1000°C , son pequeños frente al valor del potencial de trabajo.